

# 纳米增韧 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 陶瓷惰性阳极烧结行为与性能的研究

张志刚, 姚广春, 罗洪杰, 张 啸, 马俊飞, 徐建荣

(东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

**摘 要:** 采用粉末冶金法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉增韧  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷铝电解惰性阳极, 研究了  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷惰性阳极烧结行为和材料性能的影响。通过线收缩和 SEM 对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷的烧结性能和显微结果进行分析。研究表明: 随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加, 烧结收缩程度逐渐增大, 烧结致密化开始温度和烧结初期活化能逐渐降低, 添加量为 40% 时试样从 900℃ 开始大幅度收缩, 烧结初期表观活化能下降到 291.43 kJ/mol。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷惰性阳极的体积密度、抗弯强度和断裂韧性随  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加均呈现先上升后下降的变化趋势, 气孔率和静态腐蚀率呈先下降后上升的趋势, 均在 30% 达到极值, 断裂韧性达到最大值  $3.12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 是未添加纳米粉试样的 2.14 倍。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的添加能够明显增强晶界结合强度, 降低陶瓷材料气孔率, 从而提高断裂表面能实现增韧作用。

**关 键 词:**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; 线收缩; 活化能; 断裂表面能; 增韧

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

## Sintering Behavior and Properties of $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ Ceramic Inert Anode Toughened by Adding $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ Nanopowder

ZHANG Zhi-Gang, YAO Guang-Chun, LUO Hong-Jie, ZHANG Xiao, MA Jun-Fei, XU Jian-Rong

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramic inert anode for aluminum electrolysis, strengthened by adding  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopowder, was prepared *via* powder metallurgy method. The effects of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopowder content on sintering behavior and properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramic inert anode were studied. Linear shrinkage and scanning electron microscope (SEM) were employed to characterize the sintering property and microstructure. The results show that the sintering shrinkage degree increases gradually as increase of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopowder content, while the sintering temperature and apparent activation energy of initial stage of sintering decrease. When nanopowder content is 40%, the sharp sintering shrinkage begins from 900℃ and the apparent activation energy of initial stage of sintering drops to 291.43 kJ/mol. Volume density, bending strength and fracture toughness are enhanced firstly and then decreased with the increase of nanopowder content, while the porosity and static corrosion rate display opposite tendency. The maximum value of fracture toughness is  $3.12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  with nanopowder content of 30%, which is 2.14 times that of without adding nanopowder. The toughening effect is realized by the elevated fracture surface energy, which is attributed to the enhanced grain boundary cohesive bond and the reduced porosity with addition of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopowder.

收稿日期: 2015-12-02; 收到修改稿日期: 2016-01-19

基金项目: 国家自然科学基金(51174060); 中央高校基本科研业务费专项基金(N140203004)

National Natural Science Foundation of China (51174060); Fundamental Research Funds for the Central Universities (N140203004)

作者简介: 张志刚(1983—), 男, 讲师. E-mail: zhangzg@smm.neu.edu.cn

**Key words:**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; linear shrinkage; activation energy; fracture surface energy; toughening

传统 Hall-Héroult 铝电解槽由于采用消耗式炭阳极而存在碳耗高和环境污染严重等问题。因此铝业界一直寻求高效率、低能耗、无污染(或少污染)的炼铝新工艺。采用惰性阳极能够避免炭阳极的使用,可解决现行铝电解工业的上述问题而成为铝业界研究的重大课题<sup>[1-3]</sup>。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基金属陶瓷惰性阳极不仅兼具  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷高温化学稳定性好、抗熔盐腐蚀能力强以及金属相的良好导电性等优点,抗热震性能及其与阳极导杆的连接性能明显得到改善,成为铝电解惰性阳极的首选材料<sup>[4-5]</sup>。

阳极材料致密度的提高,能有效增强阳极的耐腐蚀性能、导电性能和力学性能,提升阳极的使用寿命和产品铝纯度。目前  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基金属陶瓷惰性阳极金属相主要是 85Cu-15Ni 合金,熔点低于  $1200^\circ\text{C}$ ,而  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷体烧结致密化温度一般高于  $1300^\circ\text{C}$ ,因而高温烧结过程中金属相容易溢出或分布不均,降低阳极的综合性能。因此需要降低  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷体烧结致密化温度。目前研究主要是通过添加烧结助剂提高烧结驱动力,降低烧结致密化温度,提高材料综合性能。掺杂适量  $\text{CaO}$ <sup>[6]</sup>和  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[7]</sup>氧化物与陶瓷相生成低熔点相,使材料发生液相烧结,促进烧结致密化;添加适量  $\text{MnO}_2$ <sup>[8]</sup>、 $\text{BaO}$ <sup>[9]</sup>、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup>等氧化物固溶到陶瓷体或与陶瓷相发生反应,加大陶瓷相体的晶格畸变或显著提升陶瓷相体的空位浓度,促进烧结致密化。

若增强相与基体材质相同,既能起到增强效果,又可避免氧化物掺杂给产品铝引入新的杂质问题,那对推动  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极的工业应用具有重要意义。纳米粉比表面积大,烧结活性强,能明显降低烧结致密化温度,在相对较低的温度下就能烧结充分获得高致密度材料。因此,粉末冶金法制备高温氧化物陶瓷时,将原料纳米化或者添加纳米粉,增加反应烧结活性,促进烧结,是获得高性能陶瓷的一种途径。基于这一理论,作者前期初步研究了  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷惰性阳极烧结致密度和冲击韧性的影响<sup>[11]</sup>,发现添加  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉可使阳极气孔率下降,冲击韧性增强,提示添加纳米粉增韧  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷惰性阳极具备可行性。然而,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷惰性阳极烧结行为的影响尚有待深入探索。

本研究在前期研究基础上,通过线收缩研究  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷烧结行为的影响,为优化烧结工艺,改善阳极性能的研究提供

理论指导,并研究纳米粉添加量对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷综合性能的影响和增韧作用机制。

## 1 实验方法

### 1.1 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 纳米粉的制备

根据前期研究成果<sup>[12]</sup>,采用低温固相反应法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉。先将反应物  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}$  和分散剂  $\text{NaCl}$  分别放入球磨罐中球磨研细,增加反应物的反应活性;按  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}$  摩尔比为 2:1:6 称取原料和占总质量 20wt% 的分散剂  $\text{NaCl}$  置于陶瓷研钵中,充分混合,均匀用力研磨 15 min 得到棕褐色块状前驱体;然后将前驱体在  $800^\circ\text{C}$  下煅烧保温 1 h 后洗涤、干燥得到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉。

### 1.2 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 陶瓷惰性阳极的制备

采用粉末冶金法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷惰性阳极材料。先以氧化亚镍( $\text{NiO}$ )和氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )为原料,添加 1wt% $\text{MnO}_2$  和 0.5wt% $\text{V}_2\text{O}_5$  氧化物添加剂,经过球磨混合、干燥、60 MPa 下模压成型得到  $\phi 100$  mm 圆柱形生坯,在  $1000^\circ\text{C}$  高温烧结保温 6 h 得到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  尖晶石基体材料;然后破碎,筛分成不同粒度范围颗粒,按照不同粒度级配方案进行混料、干燥、200 MPa 下模压成型,最后在  $1350^\circ\text{C}$  二次烧结 6 h 得到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷惰性阳极。前期研究结果表明<sup>[13]</sup>,根据最紧密堆积原理,粒度级配时主颗粒、填充颗粒和细粉料的质量比为 42%:18%:40% 时组合效果最好,堆积密度最大。在本实验中,细粉料由粒径  $<74 \mu\text{m}$  的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  尖晶石颗粒和低温固相反应制备得到的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉组成,具体粒度级配设计如表 1 所示。

### 1.3 分析表征方法

采用荷兰 PANalytical X'Pert Pro 型粉末 X 射线衍射仪和美国 FEI Tecnai G<sup>2</sup>20 型透射电子显微镜对

表 1 粒度级配设计表  
Table 1 Design of particle gradation

Main granule (500–355 $\mu\text{m}$ )	Filler granule (105–74 $\mu\text{m}$ )	Fine granule ( $<74 \mu\text{m}$ )	Nanopowder (30–65 nm)
		40wt%	0
		30wt%	10wt%
42wt%	18wt%	20wt%	20wt%
		10wt%	30wt%
		0	40wt%

纳米粉进行物相和形貌分析; 采用德国 Netzsch 402PC 型热膨胀仪测量试样烧结过程中线收缩; 采用阿基米德排水法测定试样的体积密度和气孔率; 采用美国 Instron 4206-006 型电子万能材料试验机进行力学性能测试(三点法测量抗弯强度、SENB 法测量断裂韧性); 采用失重法测定阳极在熔融冰晶石电解质中的静态腐蚀率; 采用日本 SHIMADZU SSX-550 型扫描电子显微镜进行微观组织形貌分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 纳米粉的表征

图 1 为低温固相反应法制备得到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的 XRD 和 TEM 照片。从图 1(a) XRD 图谱可知, 样品的衍射峰位置和强度均与  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  标准卡片 XRD 图谱相一致, 说明得到的样品物相单一, 没有杂质, 结晶度好。图 1(b) TEM 照片表明,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  颗粒呈多面体型, 粒径分布在 30~65 nm 之间。

### 2.2 纳米粉添加量对线收缩和致密度的影响

烧结过程中试样的线收缩过程在一定程度上可以表征材料烧结过程中密度的变化趋势, 能够反

映材料的烧结行为。图 2 为添加不同量  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的阳极试样在以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  恒定升温速率从室温升至  $1300^\circ\text{C}$  烧结时的线收缩变化。从图中可以看到, 所有试样在  $800^\circ\text{C}$  前收缩率均小于 1%, 几乎不收缩, 说明在  $800^\circ\text{C}$  前烧结致密化未发生;  $800^\circ\text{C}$  后试样缓慢收缩, 收缩程度随  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加而逐渐增大; 试样大幅度收缩的开始温度随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加而逐渐降低, 不添加  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉试样开始大幅度收缩的温度在  $1100^\circ\text{C}$  左右, 而添加 40wt%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉试样则降低到  $900^\circ\text{C}$  左右。说明纳米粉的添加有利于降低烧结开始的温度, 在相对较低的温度下烧结致密化就可进行, 从而可以有效降低试样烧结温度。Pamu 等<sup>[14]</sup>研究了  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4(\text{ZST})$  纳米颗粒对亚微米级 ZST 颗粒烧结制备 ZST 陶瓷的影响, 发现 ZST 纳米颗粒的添加能够明显改善陶瓷材料的密度和降低烧结温度, 说明纳米颗粒的添加能有效降低烧结温度, 与本研究结果相一致。

表 2 为图 2 所示添加不同  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉制备得到的阳极试样在  $1300^\circ\text{C}$  时的线收缩。从表中能够看出, 试样的线收缩随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加而增大, 在 40wt% 时达到 -10.41% (“-” 表示试样收缩), 几乎是不添加  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉阳极试样的 2 倍, 说明  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的添加有利于试样在烧结过程中的收缩。图 3 为  $1350^\circ\text{C}$  烧结时纳米粉添加量对陶瓷阳极材料体积密度与气孔率的影响。随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加, 试样的体积密度逐渐增加, 气孔率逐渐减小, 在 30wt% 时分别达到极值, 体积密度达到最大值  $4.86\text{ g}/\text{cm}^3$ , 气孔率达到最小值 3.5wt%; 随后体积密度有所减小, 气孔率有所增大, 在 40wt% 时分别为  $4.81\text{ g}/\text{cm}^3$  和 4.1%。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的加入, 粒度级配过程中粒度范围组分由三

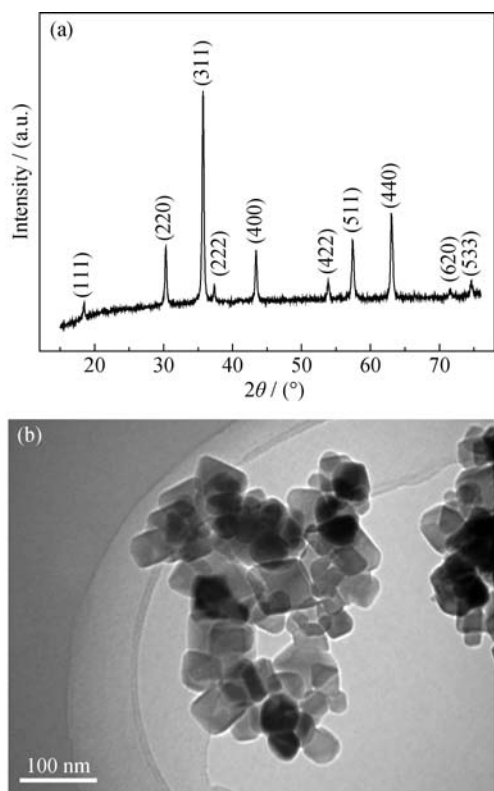


图 1 低温固相反应制备得到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的 XRD 图谱(a) 和 TEM 照片(b)

Fig. 1 XRD pattern (a) and TEM image (b) of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopowders prepared by low temperature solid-state reaction

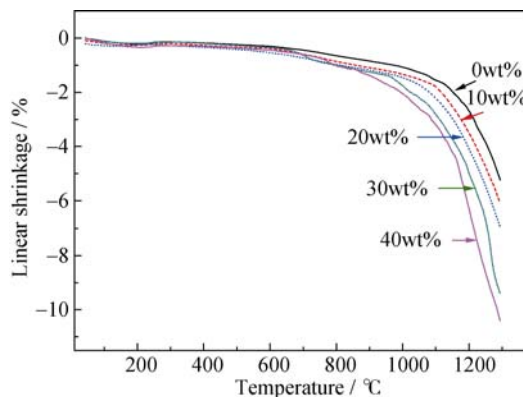


图 2 纳米粉添加量对阳极试样线收缩的影响

Fig. 2 Effect of nanopowder content on linear shrinkage of inert anodes as a function of temperature

表 2 不同纳米粉添加量试样 1300℃时的线收缩

Table 2 Linear shrinkage of samples prepared by adding different amount of nanopowders at 1300℃

Nanopowder content/wt %	0	10	20	30	40
Linear shrinkage/%	-5.23	-6.09	-6.93	-9.41	-10.41

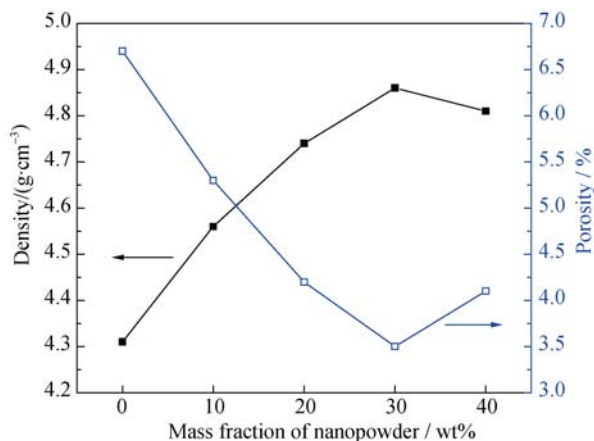


图 3 纳米粉添加量对阳极试样密度与气孔率的影响

Fig. 3 Effect of nanopowder content on density and porosity

种增加为四种, 根据矿物堆积原理, 组分越多, 堆积后相对密度越大, 空隙率越低。添加的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉越多, 越能充分填充大颗粒堆积留下的空隙, 模压成型后可以得到相对致密的生坯, 增加了颗粒间相互接触面积, 有利于固相烧结过程中扩散传质; 同时  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉具有较大的比表面积、丰富的晶界和极短的扩散距离, 表面活性很高, 烧结驱动力大, 并且随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的增多而逐步加大, 烧结速度加快, 促进了烧结, 造成同等烧结条件下试样的收缩率越大, 得到的阳极材料体积密度相应增大、气孔率相对减小。因此, 随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加, 阳极材料的体积密度逐渐增大、气孔率逐渐减小, 在添加量为 30wt% 时达到极值。当添加量达到 40wt% 时, 粒度级配时减少为三种组分, 堆积后相对密度有所减小, 同时  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉很难分散均匀而形成团聚, 烧结时这些团聚体之间的空气将难以排除, 而以孤立的或封闭的气泡形式保留在试样中, 增加了试样的气孔率。

### 2.3 纳米粉添加量对烧结初期活化能的影响

分子从常态转变为容易发生化学反应的活化状态所需要的能量称为活化能。反应的活化能越低, 活化分子数越多, 反应速率就越快。因此降低活化能会有效地促进反应的进行。烧结是一个复杂的过程, 在模拟烧结过程时不同烧结阶段运用不同的烧结模型。在本研究中, 根据烧结初期阶段的线收缩来计算烧结活化能, 采用 Bannister<sup>[15]</sup>提出的等温烧

结初期的表达式:

$$\frac{d}{dt}(\Delta L/L_0) = A_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) / (\Delta L/L_0)^m \quad (1)$$

其中:  $\Delta L/L_0$  为线收缩,  $t$  为时间,  $A_0$  为仅与材料参数和烧结机制相关的常数,  $Q$  为表观活化能,  $R$  为理想气体常数,  $T$  为热力学绝对温度,  $m$  为指数。当  $m=0$  时, 烧结物质迁移机制为粘性流动;  $m=1$  时, 为体积扩散;  $m=2$  时, 为晶界扩散。根据式(1), 在恒定升温速率烧结时, Culter 等<sup>[16]</sup>把式(1)演变为:

$$(\Delta L/L_0)/T = A_1 \exp\left[-\frac{Q}{(m+1)RT}\right] \quad (2)$$

其中  $A_1$  为常数, 两边同时取自然对数, 得到:

$$\ln[(\Delta L/L_0)/T] = -\frac{Q}{(m+1)R} \frac{1}{T} + \ln A_1 \quad (3)$$

在指数  $m$  值确定前提下,  $\ln[(\Delta L/L_0)/T]$  与  $1/T$  呈线性关系, 通过数据处理得到直线斜率  $a$  就可以计算出烧结初期的表观活化能  $Q = -(m+1)R \cdot a$ 。

Woolfrey 等<sup>[17]</sup>研究发现某一特定温度下的线收缩率  $(\Delta L/L_0)_T$  和升温速率  $C$  具有以下关系:

$$(\Delta L/L_0)_T = A_2 C^{\frac{1}{m+1}} \quad (4)$$

其中  $A_2$  为常数, 两边同时取自然对数, 得到:

$$\ln(\Delta L/L_0)_T = -\frac{\ln C}{m+1} + \ln A_2 \quad (5)$$

根据式(5), 通过作  $\ln(\Delta L/L_0)_T \sim \ln C$  线性关系图, 通过数据处理分析得到的直线斜率与  $-1/(m+1)$  相等, 即可得到  $m$  值。

采用 Netzsch 402PC 型热膨胀仪将不同  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量试样分别以 5、10 和 20 °C/min 的升温速率升温至 1300℃, 测量每个试样在升温过程中的线收缩。以不添加  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉试样的推导过程为例, 计算烧结初期活化能。

首先, 根据式(5)计算出  $m$  值大小。从线收缩数据中选择 1150℃、1175℃、1200℃、1225℃和 1250℃时试样的线收缩率  $\Delta L/L_0$ , 分别计算出  $\ln(\Delta L/L_0)_T$ , 然后作  $\ln(\Delta L/L_0)_T \sim \ln C$  ( $C=5, 10$  和 20) 关系图(图 4); 通过线性拟合得到 5 条直线的斜率, 求得平均值, 如表 3 所示。从表中数据可以得知, 直线斜率相差不大, 线性回归系数稳定且接近 1, 说明整个测试过程中数据重复性好, 稳定可靠。由  $-1/(m+1) = -0.358$  得到不添加  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉试样烧结过程中指数  $m=1.793$ 。

在指数  $m$  值确定的情况下, 依据式(3)对不同升温速率的试样分别作  $\ln[(\Delta L/L_0)/T] \sim 1/T$  的关系图, 选取在收缩阶段近似线性关系部分作图(图 5)。这主



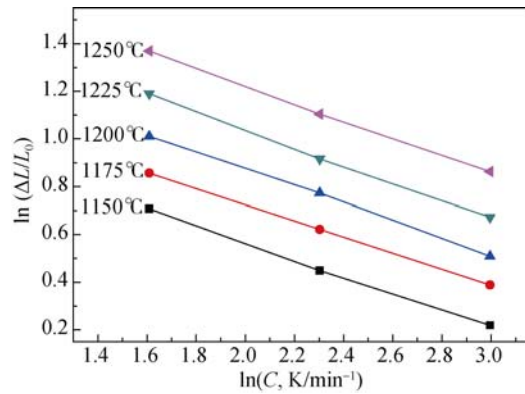


图 4 不添加 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉试样的  $\ln(\Delta L/L_0)_T \sim \ln C$  关系图  
Fig. 4  $\ln(\Delta L/L_0)_T$  versus  $\ln C$  for samples without nanopowders

表 3 不添加 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉试样在不同温度下的  $\ln(\Delta L/L_0)_T \sim \ln C$  拟合直线斜率和线性回归系数  
Table 3 Values of slope and linear regression coefficient (*R*) of relationship between  $\ln(\Delta L/L_0)_T$  and  $\ln C$  for samples without nanopowders under different temperatures

<i>T</i> /°C	1150	1175	1200	1225	1250	Average
$-1/(m+1)$	-0.352	-0.338	-0.362	-0.373	-0.365	-0.358
<i>R</i>	0.991	0.994	0.985	0.987	0.992	—

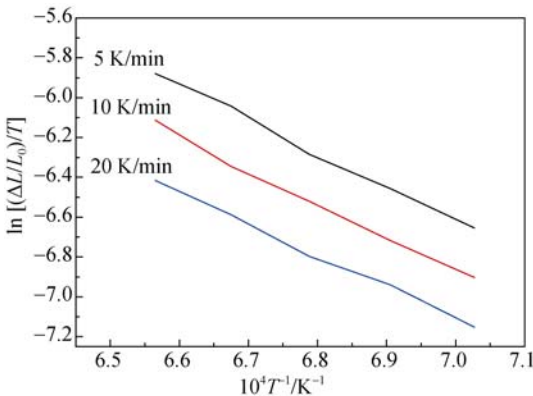


图 5 不添加 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉试样  $\ln[(\Delta L/L_0)/T] \sim 1/T$  关系图  
Fig. 5  $\ln[(\Delta L/L_0)/T]$  versus  $1/T$  relation graph for sample without nanopowders

要是在线性关系部分时, 烧结过程主要受一种烧结机制控制<sup>[18]</sup>, 可简化模型便于分析。

表 4 为图 5 中拟合直线斜率  $a$  和线性回归系数  $R$  值。所得拟合直线斜率最大绝对值仅是最小绝对值的 1.08 倍, 差别不大, 可以近似认为三条曲线属于平行关系, 表明不同升温速率下试样的收缩变化率相接近。线性回归系数稳定且接近 1, 说明数据重复性好, 稳定可靠。根据等式  $Q = -a(m+1)R$ , 其中  $a = -16595$ 、 $m = 1.793$ 、 $R = 8.314$ , 计算得到不添加 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉试样烧结初期的表观活化能  $Q$  等于 385.35 kJ/mol。

表 4 不添加 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉试样不同升温速率  $\ln[(\Delta L/L_0)/T] \sim 1/T$  曲线拟合直线斜率  $a$  和线性回归系数  $R$  值

Table 4 Values of slope (*a*) and linear regression coefficient (*R*) of relationship between  $\ln[(\Delta L/L_0)/T]$  and  $1/T$  for samples without nanopowders under different heating rates

Heating rate/(K·min <sup>-1</sup> )	5	10	20	Average
<i>a</i>	-16731	-17165	-15889	-16595
<i>R</i>	0.978	0.985	0.981	—

依照上述不添加 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉试样烧结初期阶段的表观活化能推导计算过程, 分别对添加 10wt%、20wt%、30wt%和 40wt%NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷惰性阳极试样烧结初期阶段的指数  $m$  值和表观活化能值进行推导计算, 结果如表 5 所示。从表 5 中可以发现, 随着 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉添加量的增加, 烧结初期指数  $m$  值和表观活化能  $Q$  逐渐减小, 说明 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉的添加能影响固相烧结物质传输方式, 降低烧结致密化开始温度, 在相对较低温度下烧结便可进行。

烧结是向低能状态过渡的过程, 烧结前颗粒系统具有的过剩表面能越高, 烧结活性越大, 烧结驱动力也越大, 烧结就越容易进行。由于纳米粉比表面积大、表面能高, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉的添加能有效提高烧结前颗粒系统整体表面能, 因而过剩表面能增大, 烧结过程中驱动力相应增大, 并且随着 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉添加量的增加而逐渐加大, 烧结更容易进行; 同时 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉活性极高, 在高温烧结过程中体系中的分子变成活化状态需要的能量明显降低, 同等条件下具有的活化分子数目明显增多, 并且随 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉添加量的增加而逐渐增多, 因而能有效降低整个体系表观活化能。因此, 表观活化能随 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉添加量的增加逐渐降低。纳米粉粒径小, 表面原子数量剧增, 具有的缺陷多, 为物质在晶体内部的迁移过程提供条件, 烧结过程中物质经由体积扩散的几率增大, 引起指数  $m$  值的减小。

表 5 不同 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉试样烧结初期的指数  $m$  和表观活化能  $Q$  值

Table 5 Values of exponent and apparent activation energy for samples with various contents of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders at the early-stage sintering

Nanopowder content /wt%	0	10	20	30	40
Exponent <i>m</i>	1.793	1.648	1.564	1.486	1.453
Apparent activation energy, <i>Q</i> /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	385.35	349.52	324.27	302.69	291.43

## 2.4 纳米粉添加量对阳极力学性能的影响

阳极材料必须具备良好的力学性能,抵抗各种冲击作用而不破坏。图 6 为不同  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量阳极试样的抗弯强度和断裂韧性值。从图中可以看到,随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加,阳极试样的抗弯强度和断裂韧性均表现出先上升后降低的趋势,与密度变化趋势相一致,在 30wt% 时分别达到最大值 42.47 MPa 和  $3.12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,分别是未添加  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉试样的 1.44 倍和 2.14 倍,增幅比较明显,特别是断裂韧性增幅更为明显,说明  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的添加起到增强增韧效果。

图 7 为不同  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量试样的断口 SEM 照片。粒度级配过程时,大颗粒和填充颗粒总量恒定在 60%,颗粒晶粒本身比较大,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米

粉添加量的增加对整体晶粒尺寸的细化作用不明显,大晶粒( $5\sim 15 \mu\text{m}$ )从数量和大小上都差不多,但是相对较小的晶粒( $<3 \mu\text{m}$ )却随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加而逐渐增加,均匀分布在大颗粒之间,断裂过程中裂纹扩展路径更曲折,成“Z”字形扩展,增加了断裂过程中能量的消耗,有利于力学性能的提升<sup>[19]</sup>。随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加,晶粒相互结合更加紧密,晶粒间结合强度明显增强。不添加  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的试样,晶粒相互结合不紧,晶粒就像直接堆积起来,晶粒间疏松,结合力弱,在断裂过程中,只需要相对较小的能量就能使裂纹沿着结合力弱的晶界延伸,最后导致试样断裂。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉加入后,烧结驱动力大,烧结后晶粒相互结合更紧密,结合力更强,在断裂过程中需要更大的能量才能使裂纹扩展断裂,试样的力学性能明显提升。

在本研究中,由于添加的纳米粉与基体材料成分一致,常见的第二相纳米颗粒增韧机理不适用,如钉扎理论、穿晶理论等。材料的显微结构是决定材料性能的最基本因素。根据标准断裂力学理论可以推导出材料的断裂韧性  $K_{\text{IC}}$  与材料的弹性模量  $E$ 、泊松比  $\nu$  以及断裂表面能  $\gamma_f$  存在以下关系<sup>[20]</sup>:

$$K_{\text{IC}} = \sqrt{\frac{E}{1-\nu^2}} \cdot 2\gamma_f \quad (6)$$

由于弹性模量和泊松比这两个参数都是非显微结构敏感参数,即使能够通过改变材料的显微结构来改变一下这两个参数的大小,但是对断裂韧性的

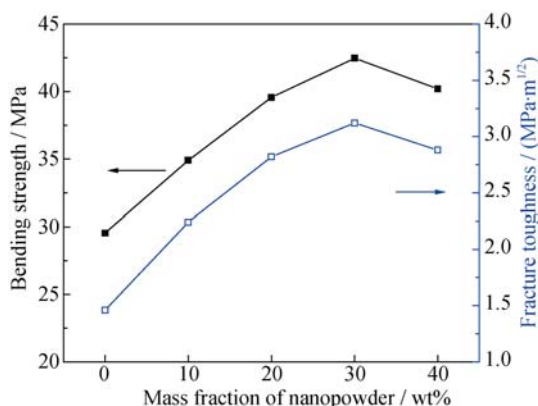


图 6 纳米粉添加量对抗弯强度和断裂韧性的影响

Fig. 6 Effect of nanopowder content on bending strength and fracture toughness

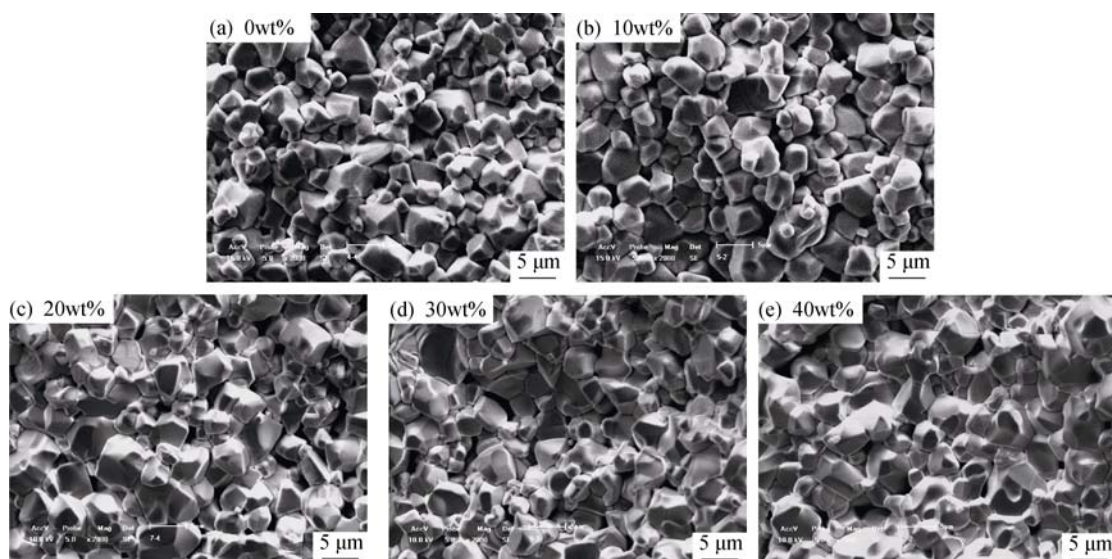


图 7 不同纳米粉添加量试样的断口 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of fracture surfaces of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramic inert anodes with various contents of nanopowder

影响也是有限的。因此, 通过调整材料的显微结构来影响断裂表面能、实现材料的增韧作用是可行的。

在本研究中, 断裂表面能主要受晶界结合强度和气孔的影响。在本实验中, 从图 7 中 SEM 照片可以看出, 裂纹主要沿晶界扩展, 发生沿晶断裂, 说明晶界结合强度相对较弱。这种情况下, 断裂表面能主要由晶界结合强度决定。界面结合强度越高, 裂纹扩展过程中能够消耗更多的能量, 断裂表面能增加。随着纳米粉添加量的增加, 烧结后晶粒间结合更紧密, 从最初的晶粒类似颗粒堆积状况过渡到多个晶粒相互粘结聚集成块, 晶界结合强度明显上升, 断裂表面能明显增大。随着纳米粉添加量的增加, 小晶粒数量明显增多, 一定程度上减小了试样的平均晶粒尺寸, 增大晶界比例, 在断裂过程中裂纹扩展路径越曲折, 裂纹沿晶扩展方向在每个晶粒处的突然变化将导致局部应变能释放率的急剧减小, 同时增加裂纹扩展的表面积, 从而提高断裂表面能, 起到增韧效果<sup>[21]</sup>。材料中存在的气孔能够影响断裂表面能, 研究发现在气孔率不大于 20%~25% 的条件下, 断裂表面能随着气孔率的减小而呈指数增大<sup>[20]</sup>。随着纳米粉添加量的增加, 试样的气孔率逐渐减小, 断裂表面能逐步增大, 试样的韧性也增强。这也是阳极材料强度和断裂韧性与气孔率变化趋势相反的主要原因。

### 2.5 纳米粉添加量对阳极静态腐蚀率的影响

阳极材料需要具备良好的耐高温冰晶石熔盐腐蚀性能, 能够维持阳极的长期工作和不影响产品铝的品位。图 8 为  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  惰性阳极试样静态腐蚀率的影响。

从图 8 中可以看出, 静态腐蚀率随  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加先降低后上升, 与材料气孔率的变化趋势相一致, 在添加量为 30wt% 时具有最小值  $0.00085 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ , 静态年腐蚀率约为 1.5 cm。惰性阳极材料的气孔率对阳极的腐蚀率起着至关重要的影响<sup>[22]</sup>。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  惰性阳极存在的孔隙和微观晶粒间隙, 为高温电解质熔盐的渗透创造了条件, 形成“电解质渗透”和“晶间腐蚀”, 加剧阳极材料的腐蚀<sup>[23]</sup>。Nightingale 等<sup>[24]</sup>的研究结果表明镍铁尖晶石的腐蚀与晶界腐蚀密切相关, 增强晶界耐腐蚀能力能有效提高镍铁尖晶石的耐蚀性。试样气孔率越大, 表面气孔越多, 更多的高温熔盐进入气孔, 增大腐蚀面积, 加快腐蚀进度; 同时, 进入气孔的熔盐由于晶界结合相对较弱而腐蚀晶界, 通过被腐蚀的晶界进入到相邻的气孔中进一步腐蚀, 如此重复深入到阳极内部, 引起阳极膨胀, 造成阳极的部分开裂

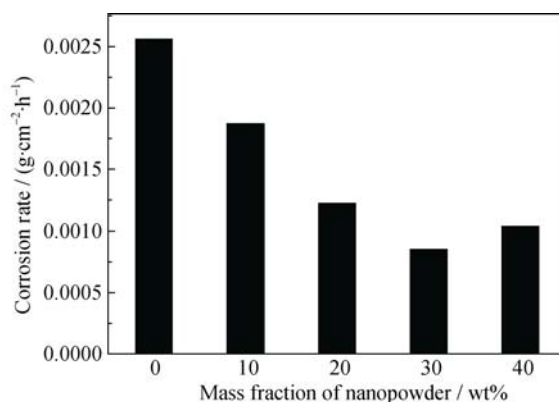


图 8 纳米粉添加量对阳极试样静态腐蚀率的影响

Fig. 8 Effect of nanopowder content on the static corrosion rate of inert anodes

和脱落。阳极部分的开裂和脱落又增加了高温熔盐腐蚀阳极的路径和面积, 进一步加大腐蚀的进行, 从而最终导致阳极整体的开裂或碎裂, 阳极无法继续使用。因此, 对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  惰性阳极而言, 降低气孔率、提高材料的致密度和增强晶界结合强度是提升耐腐蚀性的关键。适量  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的添加能够有效降低阳极材料的气孔率, 增强晶界结合强度, 从而明显提高  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  惰性阳极的耐腐蚀性能。

## 3 结论

1) 线收缩研究表明, 随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加, 烧结收缩程度逐渐增大, 烧结开始的温度逐渐降低, 烧结初期表观活化能逐渐降低, 可在相对较低温度下实现烧结致密化。

2)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷惰性阳极材料的性能研究表明, 随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量的增加, 陶瓷材料的体积密度、抗弯强度和断裂韧性先上升后下降, 气孔率和静态腐蚀率先下降后上升, 均在 30wt% 达到极值。添加量为 30wt% 阳极试样的断裂韧性是未添加  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉试样的 2.14 倍, 增韧效果明显。

3)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的添加能够促进烧结进行, 降低陶瓷材料气孔率, 增强晶界结合强度, 从而提高断裂表面能, 实现增韧作用。

## 参考文献:

- [1] KVANDÉ H, HAUPIN W. Inert anodes for al smelters: energy balances and environmental impact. *JOM*, 2001, **53**(5): 29–33.
- [2] EDWARDS L, RICHARDS N, KVANDÉ H. Inert anodes and other new al technologies-benefits, challenges, and impact on present technology. *JOM*, 2001, **53**(5): 48–50.
- [3] OLSEN E, THONSTAD J. Nickel ferrite as inert anodes in



- aluminum electrolysis: Part I Material fabrication and preliminary testing. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, **29**(3): 293–299.
- [4] HE H B, WANG Y, LONG J J, *et al.* Corrosion of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -10NiO-based cermet inert anodes for aluminium electrolysis. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, **23**(12): 3816–3821.
- [5] LI J, WANG Z G, LAI Y Q, *et al.* Effect of structural parameters on the thermal stress of a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -based cermet inert anode in aluminium electrolysis. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2007, **20**(2): 139–147.
- [6] LAI Y Q, HUANG L F, TIAN Z L, *et al.* Effect of CaO doping on corrosion resistance of  $\text{Cu}/(\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO})$  cermet inert anode for aluminum electrolysis. *Journal of Central South University of Technology*, 2008, **15**(6): 743–747.
- [7] DU J J, YAO G C, LIU Y H, *et al.* Influence of  $\text{V}_2\text{O}_5$  as an effective dopant on the sintering behavior and magnetic properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ferrite ceramics. *Ceramics International*, 2012, **38**(2): 1707–1711.
- [8] MA J, BAO L, YAO G C, *et al.* Effect of  $\text{MnO}_2$  addition on properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -based cermets. *Ceramics International*, 2011, **37**(8): 3381–3387.
- [9] HE H B, ZHOU K C, LI Z Y, *et al.* Effect of BaO addition on electric conductivity of  $x\text{Cu}/10\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$  cermets. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, **18**(5): 1134–1138.
- [10] GAN X P, LI Z Y, TAN Z Q, *et al.* Influence of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  addition on microstructure and corrosion resistance of  $10\text{Cu}/(10\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4)$  cermets. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, **19**(6): 1514–1519.
- [11] ZHANG Z G, LIU Y H, YAO G C, *et al.* Effect of Nanopowder Content on Properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Matrix Inert Anode for Aluminum Electrolysis. *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*, Orlando, 2012: 1381–1384.
- [12] ZHANG Z G, LIU Y H, YAO G C, *et al.* Solid-state reaction synthesis of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by optimizing the synthetic conditions. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2012, **45**: 122–129.
- [13] 席锦会. 两步烧结制备铝电解惰性阳极材料的研究. 沈阳: 东北大学博士学位论文, 2006.
- [14] PAMU D, LAKSHMI NARAYANA RAO G, JAMES RAJU K C. Enhanced microwave dielectric properties of  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$  ceramics with the addition of its own nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(1): 126–132.
- [15] BANNISTER M J. Shape sensitivity of initial sintering equations. *Journal of the American Ceramic Society*, 1968, **51**(10): 548–553.
- [16] KESKI J R, CUTLER I B. Initial sintering of  $\text{MnXO-Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 1968, **51**(8): 440–444.
- [17] WOOLFREY J L, BANNISTER M J. Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 1972, **55**(8): 390–394.
- [18] ZHANG T S, PETER H, HUANG H T, *et al.* Early-stage sintering mechanisms of Fe-doped  $\text{CeO}_2$ . *Journal of Materials Science*, 2002, **37**(5): 997–1003.
- [19] TAN H L, YANG W. Toughening mechanisms of nano-composite ceramics. *Mechanics of Materials*, 1998, **30**(2): 111–123.
- [20] 龚江宏. 陶瓷材料断裂力学. 北京: 清华大学出版社, 2011: 132–228.
- [21] LI Q G, WU C, WANG Z. Mechanical properties and microstructures of Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$  composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **636**: 20–23.
- [22] LIU B G, ZHANG L, ZHOU K C, *et al.* Electrical conductivity and molten salt corrosion behavior of spinel nickel ferrite. *Solid State Sciences*, 2011, **13**(8): 1483–1487.
- [23] TIAN Z L, ZHANG T, WEI C J, *et al.* Effect of current density on corrosion of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  based cermet inert anode for aluminum electrolysis. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, **24**(9): 2360–2365.
- [24] NIGHTINGALE S A, LONGBOTTOM R J, MONAGHAN B J. Corrosion of nickel ferrite refractory by  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  bath. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**(13/14): 2761–2765.