文章编号: 1004-0609(2014)09-2360-06

## 电流密度对铝电解 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷惰性 阳极腐蚀的影响

田忠良,张 腾,魏琛娟,赖延清,李 劼

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要:在 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>熔体中,研究电流密度对 22(Ni+Cu)/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO)金属陶瓷惰性阳极腐 蚀速率的影响,并分析腐蚀后阳极的微观结构。结果表明,随着电流密度的升高,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基金属陶瓷惰性阳极 腐蚀从以化学溶解腐蚀为主逐渐转变为以电化学腐蚀为主,腐蚀率先降低而后增大。当电流密度从 1.0 A/cm<sup>2</sup> 增 大至 1.6 A/cm<sup>2</sup> 时,阳极年腐蚀率从 1.22 cm/a 降低至 0.137 cm/a;进一步提高电流密度至 4.0 A/cm<sup>2</sup> 时,阳极年腐 蚀率增大到 4.96 cm/a。

关键词: 铝电解; 惰性阳极; NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基金属陶瓷; 电流密度; 腐蚀 中图分类号: TF821 文献标志码: A

# Effect of current density on corrosion of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> based cermet inert anode for aluminum electrolysis

TIAN Zhong-liang, ZHANG Teng, WEI Chen-juan, LAI Yan-qing, LI Jie

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The effect of the current density on the corrosion rate of  $22(Ni+Cu)/(NiFe_2O_4-10NiO)$  cermet inert anode in Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melt was studied, and the microstructure of the inert anode tested was also analyzed. The results indicate that with the increase of current density, the factor which is mainly in charge of the corrosion rate of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> based cermet is changed from the chemical dissolution to the electrochemical corrosion, the corrosion rate of anode decreases first and then increases. When the current density increases from 1.0 A/cm<sup>2</sup> to 1.6 A/cm<sup>2</sup>, the yearly corrosion rate decreases from 1.22 cm/a to 0.137 cm/a, but when the current density increases further, such as up to 4.0 A/cm<sup>2</sup>, the yearly corrosion rate increases to 4.96 cm/a.

Key words: aluminum electrolysis; inert anode; NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> based cermet; current density; corrosion

惰性阳极在铝电解工业中的应用将有望消除温室 气体 CO<sub>2</sub>和致癌物质 CF<sub>n</sub>与沥青烟气的排放,并降低 能耗,成为国际铝业界和材料界的研究焦点<sup>[1]</sup>。美国 能源部与美国铝业公司、Argon 实验室等给予了巨大 关注与投入。近 10 年来,国内东北大学、中南大学和 中国铝业公司等单位也针对惰性阳极材料进行了大量 研究,并认为 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷是一种具有应用前 景的材料,但其电解腐蚀性能仍然有待进一步提 高<sup>[2-3]</sup>。

为降低铝电解惰性阳极电解条件下的腐蚀速率,

研究者们一方面通过优化材料组成与制备工艺,以提高材料本身的抗腐蚀能力<sup>[4-6]</sup>;而另一方面,通过调整电解工艺参数,改善材料的服役环境,降低电解状态下阳极的腐蚀速率<sup>[7-10]</sup>。特别是近几年来,具有更强氧化铝溶解能力的含 KF 或 K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>电解质引起了研究者们的注意,YANG 等<sup>[9]</sup>和王家伟等<sup>[10-11]</sup>研究了Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>(KF)-AlF<sub>3</sub>熔体的物理化学性质,以及惰性阳极在该类熔体中的电解腐蚀行为。但是,在该类含 KF 或 K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>的电解质熔体中,阳极电流密度对NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷惰性阳极腐蚀行为的影响尚未见

收稿日期: 2014-01-08; 修订日期: 2014-05-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51222403);国家高技术研究发展计划资助项目(2008AA030503)

通信作者:赖延清,教授,博士;电话: 0731-88830649; E-mail: 13975808172@126.com

报道。

然而,于先进等<sup>[12-13]</sup>对 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基惰性阳极在工 业铝电解质中的腐蚀行为的研究表明,阳极电流密度 对铝电解惰性阳极的电解腐蚀行为具有极大影响,且 电流密度增大,阳极腐蚀速率先降低后升高,在电流 密度为 2.00 A/cm<sup>2</sup>时,其腐蚀率较小。尽管王化章 等<sup>[14]</sup>对 SnO<sub>2</sub> 基惰性阳极的研究结果也支持这一变化 趋势,但阳极腐蚀率相对较低时对应的电流密度为 0.5 A/cm<sup>2</sup>。所以,合适的电流密度应受阳极材料与电解 质组成的影响。

因此,需要研究含 KF 或 K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>的电解质中电流 密度对阳极腐蚀速率的影响,以期为铝电解用 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷惰性阳极技术开发提供指导。本文作者在 阳极组分选择以及 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub> 熔体物理化 学性质的基础上,以组成为 22(Ni+Cu)/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO)的金属陶瓷为惰性阳极,在 870 ℃的 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>熔体中,研究电流密度 为1.0~4.0 A/cm<sup>2</sup>时,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基金属陶瓷惰性阳极电 解腐蚀性能,以确定该电解质组成下合适的阳极电流 密度,为研究进一步提供依据。

## 1 实验

## 1.1 阳极制备

根据文献[15]所述方法制备实验所需的圆柱状 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷惰性阳极:实验所用试剂 NiO、 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni 和 Cu 均为分析纯;NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO 粉体合 成在 1200 ℃的空气气氛中进行;球磨过程以乙醇为分 散剂;等静压成型后的 22(Ni+Cu)/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO)金 属陶瓷试样生坯在严格控制氧分压的 1350 ℃惰性气 氛中进行烧结。

### 1.2 电解实验

电解实验所采用的电解质中 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均为分析纯试剂,AlF<sub>3</sub> 为工业纯试剂。实验所 采用模拟电解槽结构如图 1 所示。由底部带孔的刚玉 坩埚与石墨坩埚组成。电解前往模拟槽内加入一定量 的原铝,以确保阴极面积的稳定;NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶 瓷惰性阳极随电解质同时升温;通电前采用热电偶直 接测定熔体温度并进行调整至 870 ℃;阳极浸入电解 质深度为 20 mm,电流密度按阳极底面积计,分别为 1.0、1.3、1.6、2.0、3.0 和 4.0 A/cm<sup>2</sup>;实验结束后, 极化状态下将阳极从电解质中提出,避免溶解在电解 质中的金属还原而腐蚀。



#### 图1 试验用电解槽

**Fig. 1** Schematic diagram of electrolytic cell: A—Stainless steel rod; B—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sleeve; C—Electrolyte sampling hole; D—Alumina plate; E—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucible; F—Graphite crucible; G—Cermet inert anode; H—Electrolyte; I—Metal aluminum; J—Graphite mechanical support

## 1.3 分析与检测

电解质中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量分析采用 ON 分析仪;利用 JSM-5600LV 型扫描电镜对电解前后 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属 陶瓷惰性阳进极行形貌分析,并采用 EDX-GENESIS 型能谱仪分析微区元素;采用直读光谱仪分析阴极铝 中杂质含量变化,并按照式(1)对阳极的电解年腐蚀率 进行计算:

$$V_{\rm loss} = 8760 \Delta m_{\rm c} \,/ (S_{\rm a} \rho_{\rm a} t) \tag{1}$$

式中:  $V_{\text{loss}}$ 为阳极电解年腐蚀率(cm/a);  $\Delta m_c$ 为电解后 阴极铝中新增阳极腐蚀组元的质量变化(g);  $S_a$ 为电解 时阳极浸入的表面积(cm<sup>2</sup>);  $\rho_a$ 为阳极的体积密度 (g/cm<sup>3</sup>); t为电解时间(h)。

## 2 结果与讨论

## 2.1 电解质中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的变化

研究结果表明<sup>[16-17]</sup>,电解质中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷惰性阳极的电解腐蚀速率影响极 大,并认为采用惰性阳极应在高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量下进行, 以降低阳极的腐蚀速率。因此,为避免电解质中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量变化对 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷惰性阳极腐蚀性能的 影响,对每次实验过程的电解质进行了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量分 析,其分析结果如表 1 所列。

Table 1       Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> contents in electrolyte at different current densities						
Electrolytic time/h	w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/%					
	1.0 A/cm <sup>2</sup>	1.3 A/cm <sup>2</sup>	1.6 A/cm <sup>2</sup>	2.0 A/cm <sup>2</sup>	3.0 A/cm <sup>2</sup>	4.0 A/cm <sup>2</sup>
0	5.21	5.20	5.20	5.21	5.21	5.21
5	5.11	5.15	5.00	5.04	5.11	5.08
10	4.98	5.04	5.05	4.95	5.15	4.92
Average value	5.10	5.13	5.08	5.07	5.15	5.07
Maximum fluctuation range	0.23	0.16	0.15	0.26	0.06	0.29

由表1中所列数据可知,当电流密度分别为1.0、1.3、1.6、2.0、3.0和4.0 A/cm<sup>2</sup>时,在持续时间为10h的电解过程中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的平均值分别为5.10%、5.13%、5.08%、5.07%、5.15%和5.07%,各个实验条件下Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量基本相同;而在相同电流密度条件下,电解前后电解质中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的波动也较小,各电流密度下的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量最大波动幅度均小于0.29%。由此可以认为,实验条件下电解过程电解质中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量基本恒定,阳极腐蚀速率主要受电流密度的影响。

#### 2.2 电流密度对阳极腐蚀速率的影响

表1 不同电流密度下电解质中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量

图 2 所示为 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基金属陶瓷惰性阳极在 870 ℃的 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔体中腐蚀速率 随电流密度的变化。图 2 中数据表明,随着阳极电流 密度的提高,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基金属陶瓷惰性阳极年腐蚀率 先降低而后增大:当电流密度从 1.0 A/cm<sup>2</sup>提高至 1.6 A/cm<sup>2</sup>时,阳极年腐蚀率从 1.22 cm/a 降低至 0.137 cm/a;随着电流密度进一步提高至 4.0 A/cm<sup>2</sup>,阳极年 腐蚀速率增大到 4.96 cm/a。这一实验结果的变化趋势 与文献[13–14]报道结果相类似,但对该变化关系有待



图 2 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基金属陶瓷阳极年腐蚀率随电流密度的变化 Fig. 2 Annual corrosion rates of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> based cermet anode versus current density

进行更深入的研究。

研究表明,由于 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷惰性阳极与 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub> 熔体接触,电解条件下阳极组元 (NiO)及其可能的离解产物(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 FeO)与熔体中的 氟化物(AlF<sub>3</sub> 或 K(Na)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>),以及与溶解进入熔体中 的金属 Al 之间可发生如下化学溶解:

$$3\text{NiO} + 2\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{K}_3\text{AlF}_6) = \\3\text{NiF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NaF}(\text{KF})$$
(2)

$$Fe_2O_3 + 2Na_3AlF_6(K_3AlF_6) =$$

$$2FeF_3 + Al_2O_3 + 6NaF(KF)$$
(3)

$$3\operatorname{NiO} + 2\operatorname{AlF}_3 = 3\operatorname{NiF}_2 + \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3 \tag{4}$$

$$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$$
(5)

当采用 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷惰性阳极时,溶解于 氟化物熔体中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在直流电作用下发生分解,在 阳极产生 O<sub>2</sub>,且新生态氧的产生量与电流密度大小密 切相关:

$$Al_2O_3 = 2Al + 3/2O_2 \uparrow \tag{6}$$

在较低电流密度下,如当电流密度为 1.0 A/cm<sup>2</sup> 甚至更低时,阳极新生态 O<sub>2</sub>的产生量相对较少,气体 在阳极与电解质接触的表面所占据的面积较小。此时, 浸入电解质中阳极表面的大部分被 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>熔体中氟化物如 AlF<sub>3</sub>或 K(Na)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>,以及 熔体中金属 Al 粒子所覆盖,溶解反应(2)~(5)发生机会 增多,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基金属陶瓷惰性阳极腐蚀相对较快。

随着阳极电流密度的增大,新生态 O<sub>2</sub>的量增加, 将占据阳极更多的表面积,从而减少溶解反应的发生, 降低阳极的腐蚀速率;同时,电解过程阳极表面除上 述溶解反应发生外,其阳极组元中耐蚀性能较弱的金 属相 Ni 和 Cu 可能发生如下反应:

$$Ni + [O] = NiO$$
(7)

$$2Cu + [O] = Cu_2O \tag{8}$$



随着阳极电流密度的增大,反应(7)和(8)发生,使 阳极表面物相组成中金属相 Ni 和 Cu 含量降低,并转 变为具有强抗腐蚀性能的氧化物如 NiO 和 CuO,从而 提高阳极的耐腐蚀能力,降低其电解腐蚀速率。如当 电流密度增加到 1.6 A/cm<sup>2</sup> 时,阳极年腐蚀率降低至 0.137 cm/a。此时,阳极以化学溶解腐蚀为主。

然而, 需要指出的是, 随着电流密度的进一步增

加,尽管新生态氧的量增加,阳极组元中会有更多金 属相 Ni 和 Cu 生成具有强抗蚀能力的氧化物。但电流 密度的增加,意味着相同时间内消耗更多的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 导致阳极区域熔体中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量过低,在电解质熔体 内局部形成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量梯度,提高了该区域内 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分解电压。有研究表明<sup>[18]</sup>,随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量降低, 其分解电压升高;在电解条件相同的情况下,反应(6) 的分解电压与反应(9)和(10)的分解电压相近,从而导 致3个反应分解电压之间的差值减少。因此,在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分解电压较低时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>优先发生分解反应,但随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的降低,分解电压的升高,反应(9)和(10) 更易发生:

 $3NiO + 2AlF_3 = 3NiF_3 + 3/2O_2 + 2Al$  (9)

 $Fe_2O_3 + 2AlF_3 = 2FeF_3 + 3/2O_2 + 2Al$  (10)

因此,在低 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量下,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷惰 性阳极表面局部发生电化学腐蚀。并且,电化学腐蚀 对阳极腐蚀速率的影响与化学腐蚀相比剧烈得多,从 而加快了阳极的腐蚀速率。如当电流密度由 1.6 A/cm<sup>2</sup> 进一步提高到 3.0 A/cm<sup>2</sup> 或 4.0 A/cm<sup>2</sup> 时,对应的阳极 年腐蚀率由 0.137 cm/a 增大到 1.70 cm/a 或 4.96 cm/a, 极大地降低了阳极使用寿命。而此时,阳极以电化学 腐蚀为主。

## 2.3 电流密度对阳极微观形貌的影响

为 进 一 步 研 究 电 流 密 度 对 22(Ni+Cu)/ (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO)金属陶瓷惰性腐蚀的影响,对电解后 的阳极进行微观形貌分析,结果如图 3 所示。图 3 中, 灰色区域为 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相,浅灰色区域为 NiO 相,颜色 最浅接近白色区域为金属相 Ni、Cu 或(Ni+Cu)合金相。

从图 3 可以看出,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷惰性阳极 电解后的表层腐蚀层厚度随着电流密度的增大,先减 小而后增大,并随电流密度的进一步提高,腐蚀层厚 度增加显著。这一变化规律与前面所提阳极的年腐蚀 速率的变化规律一致。如当电流密度为 1.0 A/cm<sup>2</sup>时, 阳极表面存在明显的腐蚀层(见图 3(a));当电流密度开 始增大(如电流密度为 1.6 A/cm<sup>2</sup>)时,阳极表层区域与 本体相比没有明显的差异(见图 3(b));但当电流密度 进一步增大时,阳极腐蚀加剧,表层腐蚀层厚度明显 增加,特别是当电流密度达到 4.0 A/cm<sup>2</sup>时,阳极腐蚀 相当严重,表面出现剥离和脱落现象(见图 3(f)和(g))。

由电流密度为 4.0 A/cm<sup>2</sup>时电解后的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基金 属陶瓷惰性阳极腐蚀区域内的能谱分析结果(见图 4) 可知,腐蚀区域内存在 F、Na、Al、K 和 O 等元素。 这表明电解过程除发生前文所述的化学溶解和电化学 腐蚀外,电解质可能进入阳极内部孔隙(这类孔隙可能 在阳极制备过程产生,也有可能是其他组元腐蚀后所 形成),甚至微观晶粒间隙中,形成所谓"电解质渗透" 和"晶间腐蚀",加剧材料腐蚀<sup>[19]</sup>。同时,这也意味着 提高材料致密度和降低易腐蚀组元含量,有利于消除 或抑制 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基金属陶瓷惰性阳极在电解过程中的 电解质渗透和晶间腐蚀,提高材料的耐腐蚀能力。



图 4 电流密度为 4.0 A/cm<sup>2</sup>时 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基金属陶瓷阳极的 SEM 像和 EDS 谱

Fig. 4 SEM image and EDS spectrum of cermet anode at current density of  $4.0 \text{ A/cm}^2$ 

## 3 结论

 随着电流密度的增大, 22(Ni+Cu)/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO)金属陶瓷惰性阳极在 870 ℃ Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>熔体中的腐蚀速率先降低而后增大。当 电流密度从 1.0 A/cm<sup>2</sup>增大到 1.6 A/cm<sup>2</sup>时, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷惰性阳极年腐蚀率从 1.22 cm/a 降低至 0.137 cm/a;随着电流密度进一步提高至 4.0 A/cm<sup>2</sup>, 阳极年腐蚀速率增大到 4.96 cm/a。

2) 低电流密度条件下,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷惰性 阳极电解腐蚀以化学溶解腐蚀为主;而随着电流密度 的增大,阳极的腐蚀逐渐转变为以电化学腐蚀为主。 提高材料致密度、降低易腐蚀组元含量,有利于降低 阳极的电解质渗透和晶间腐蚀,降低腐蚀速率。

### REFERENCES

[1] WELCH B J. Inert anodes-the status of the materials science, the opportunities they present and the challenges that need resolving

2009.

before commercial implementation[C]//Light Metals. Washington D C: TMS, 2009: 971–978.

- [2] PAWLEK R P. Inert anodes: An update[C]//Light Metals. Washington D C: TMS, 2008: 1039–1045.
- [3] LI Wang-xing, ZHANG Gang, LI Jie, LAI Yan-qing. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>based cermet inert anodes for aluminum electrolysis[J]. JOM, 2009, 61(5): 39–43.
- [4] LI Jie, DUAN Hua-nan, LAI Yan-qing, TIAN Zhong-liang, LIU Ye-xiang. Effect of NiO content on corrosion behavior of Ni-xNiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cermets in Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(6): 1180–1186.
- [5] 何汉兵. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO 基陶瓷的致密化、导电和腐蚀性能研究[D]. 长沙:中南大学, 2009.
   HE Han-bing. Densification, electrical conductivity and corrosion behavior of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO based ceramic anode for aluminum electrolysis[D]. Changsha: Central South University,
- [6] CHEN Duan, ZOU Zhong, TIAN Zhong-liang, XIN Peng-fei, LIU Kai, LAI Yan-qing, LI Jie. Effect of sintering atmosphere on the phase composition and mechanical properties of 5Ni/(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(1): 124–128.
- [7] 石忠宁, 徐君莉, 高炳亮, 邱竹贤. Cu-Ni-Al 惰性金属阳极铝 电解应用测试[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2003, 24(4): 361-364.

SHI Zhong-ning, XU Jun-li, GAO Bing-liang, QIU Zhu-xian. Cu-Ni-Al superalloy as inert metal anode for aluminum electrolysis[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2003, 24(4): 361–364.

[8] 赖延清,陈湘涛,秦庆伟,李 劼,刘业翔.NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基金属陶 瓷耐腐蚀因素分析及腐蚀率预测[J].中南大学学报:自然科 学版,2004,35(6):896-901.

LAI Yan-qing, CHEN Xiang-tao, QIN Qing-wei, LI Jie, LIU Ye-xiang. Corrosion analysis and corrosion rates prediction of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cermet inert anodes[J]. Journal of Central South University: Science And Technology, 2004, 35(6): 896–901.

- [9] YANG J H, GRACZYK D G, WUNSCH C, HRYN J N. Alumina solubility in KF-AlF<sub>3</sub>-based low-temperature electrolyte system [C]//Light Metals. Florida: TMS, 2007: 537–541.
- [10] 王家伟,赖延清,田忠良.金属陶瓷 5Cu/(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)在
   KF(K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔体中的电解腐蚀[J]. 材料与冶金学
   报, 2008, 7(2): 103-107.

WANG Jia-wei, LAI Yan-qing, TIAN Zhong-liang. Electrolytic

corrosion of 5Cu/(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) inert anode in KF(K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melt[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2008, 7(2): 103–107.

- [11] WANG Jia-wei, LAI Yan-qing, TIAN Zhong-liang. Temperature of primary crystallization in party of system Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub>[C]//Light Metals. New Orleans: TMS, 2008: 513–518.
- [12] 于先进,邱竹贤,杨百梅. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基惰性阳极在微型槽铝电 解中的腐蚀行为[J]. 中国稀土学报, 2004, 22: 294-296.
  YU Xian-jin, QIU Zhu-xian, YANG Bai-mei. Corrosion of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based inert anode in micro-cell of aluminum electrolysis[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22: 294-296.
- [13] 于先进,邱竹贤,金松哲. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基材料在 NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  熔盐中的腐蚀[J].中国腐蚀与防腐学报,2000,20(5):275-280.
  YU Xian-jin, QIU Zhu-xian, JIN Song-zhe. Corrosion of zinc ferrite in NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molten salts[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2000, 20(5): 275-280.
- [14] 王化章, THONSTAD J. 二氧化锡基惰性阳极耐腐蚀性研究
  [J]. 有色金属, 1990, 42(3): 54-59.
  WANG Hua-zhang, THONSTAD J. Study on corrosion behavior of SnO<sub>2</sub>-based inert anode[J]. Nonferrous Metals, 1990, 42(3): 54-59.
- [15] ZOU Zhong, WEI Chen-juan, TIAN Zhong-liang, LIU Kai, ZHANG Hong-liang, LAI Yan-qing, LI Jie. Effect of sintering atmosphere on phase composition and mechanical property of 5Cu/(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) cermet inert anodes for aluminum electrolysis[C]//Light Metals. Washington D C: TMS, 2011: 1135–1139.
- [16] WEYAND J D, DEYOUNG D H, RAY S P, TARCY J P, BAKER F W. Inert anodes for aluminium smelting[R]. Washington D C: Aluminum Company of America, 1986.
- [17] CHRISTINI R A, DAWLESS R K, RAY S P, WEIRAUCH D A Jr. Phase III: Advanced anodes and cathodes utilized in energy efficient aluminum production cells: USA, DE-FC07-98ID13666 [P]. 2001–11.
- [18] LAI Yan-qing, TIAN Zhong-liang, LI Jie, YE Shao-long, LIU Ye-xiang. Preliminary testing of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiO-Ni cermet as inert anode in Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub> melts[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(3): 654–658.
- [19] TRACY G P. Corrosion and passivation of cermet inert anodes in cryolite-type electrolyte[C]//Light Metals. Warreudale: TMS, 1986: 309–320.

(编辑 陈卫萍)