

BaO 掺杂对 10NiO-NiFe₂O₄ 复合陶瓷烧结致密化的影响

何汉兵, 黄伯云, 李志友, 周科朝

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 利用冷压—烧结技术制备 BaO 掺杂的 10NiO-NiFe₂O₄ 复合陶瓷, 研究 BaO 掺杂量及烧结温度对 10NiO-NiFe₂O₄ 复合陶瓷物相组成、显微结构及致密度的影响。结果表明: 当 BaO 掺杂量(质量分数)为 0~4%时, 烧结样品中主要含 NiO 和 NiFe₂O₄, BaO 与 10NiO-NiFe₂O₄ 陶瓷组分反应并形成瞬时液相 BaFe₂O₄ 和 Ba₂Fe₂O₅, 且 Ba²⁺ 固溶到基体中, 促进致密化烧结, 降低了烧结致密化温度; 1 250 °C 烧结时, 1% BaO 掺杂样品的相对密度最大, 达到 98.90%, 比未掺杂样品的相对密度提高 6.27%; 但当 BaO 掺杂量为 2%和 4%时, 陶瓷样品相对密度基本不变。

关键词: 10NiO-NiFe₂O₄ 复合陶瓷; BaO 掺杂; 惰性阳极; 铝电解; 致密化

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

Effect of BaO doping on densification of 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics

HE Han-bing, HUANG Bai-yun, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The BaO doped 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics were prepared with the cold isostatic pressing-sintering process, the effects of BaO contents and sintering temperatures on the phase composition, microstructure and density of 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics were studied. The results show that the samples are mainly consisted of NiO and NiFe₂O₄ when content of BaO is in the range of 0~4%, BaO reacts with the component of 10NiO-NiFe₂O₄ ceramics and forms low melting point phase BaFe₂O₄ and Ba₂Fe₂O₅, and Ba²⁺ dissolves into the ceramic base, which is important to accelerate the sintering densification and reduce densification temperature. When sintered at 1 250 °C, the samples doped with 1% BaO have the maximum relative density 98.90%, which increases 6.27% compared with that of the undoped samples. However, when the BaO content is 2% and 4%, the relative density of 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics sample basically has no change.

Key words: 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics; BaO doping; inert anode; aluminum electrolysis; densification

目前, 炭阳极铝电解存在电能消耗高(13 200~15 000 kW·h/t)、优质碳消耗大(500~600 kg/t)、环境污染严重、成本高、生产不稳定等问题^[1-4], 而采用惰性阳极具有节能减排的作用。NiFe₂O₄ 基金属陶瓷兼有陶瓷(抗腐蚀和氧化)和金属(良好的导电性和抗热震性)的优点, 被认为是最有潜力的惰性阳极材料之一。但

该材料烧结致密化温度过高, 添加烧结助剂能够基本解决低温烧结致密化问题。

席锦会等^[5-7]对 NiFe₂O₄ 基陶瓷掺杂 TiO₂, MnO₂ 和 V₂O₅, 经研究发现: 当 TiO₂ 掺杂量为 1%时, 其空隙率最低达到 3.6%; 掺杂 MnO₂ 试样的密度比纯铁酸镍陶瓷的密度有很大提高, 气孔率大大减小, 当掺杂

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(2005CB623703); 国家自然科学基金创新团队基金资助项目(50474051)

收稿日期: 2007-09-04; **修订日期:** 2008-03-21

通讯作者: 何汉兵, 博士研究生; 电话: 0731-8830464; E-mail: hehanbinghbb@163.com

量为1.5%时,其气孔率达到最小值20.73%;对 NiFe_2O_4 基陶瓷掺杂 V_2O_5 ,样品的密度和体积收缩率随着添加剂 V_2O_5 含量的增加而增加,其最大值分别出现在掺杂量为1%和1.5%处。MEER等^[8]的研究表明,CaO添加有利于Mg-Zn铁氧体的烧结致密化。赖延清等^[9]的研究表明,添加CaO能显著提高10NiO-NiFe₂O₄陶瓷的致密度,在1200℃烧结时,添加2%CaO样品的相对密度最大,达到98.75%。OLIVEIRA等^[10-11]的研究表明,掺杂体积分数5%的BaO或CaO能得到高致密度和良好力学性能的铝矽酸盐陶瓷,他们认为这是形成了足够多的液相所致,但随着BaO含量的增加,空隙率增大,力学性能也变差。

本文作者在确定10NiO-NiFe₂O₄为金属陶瓷惰性阳极的最佳陶瓷相组成的基础上,添加不同含量的BaO粉末,采用冷压—烧结技术制备10NiO-NiFe₂O₄复合陶瓷,研究BaO掺杂量及烧结温度对材料物相组成、显微结构和致密度的影响,并探讨NiFe₂O₄基金属陶瓷的致密化烧结机理。

1 实验

1.1 试样制备

按质量分数为38.68%和61.32%分别称取 Fe_2O_3 粉末(分析纯)和NiO粉末(分析纯),经球磨混合均匀并干燥后,装入刚玉坩锅置于电阻炉中在空气气氛下于1200℃煅烧6h,得到10NiO-NiFe₂O₄陶瓷粉体,其粉末的XRD谱如图1所示。分别加入0,0.5%,1.0%,2.0%和4.0%(质量分数)的BaO粉末(分析纯)于预先制备的10NiO-NiFe₂O₄陶瓷粉体中。加入分散剂和粘结

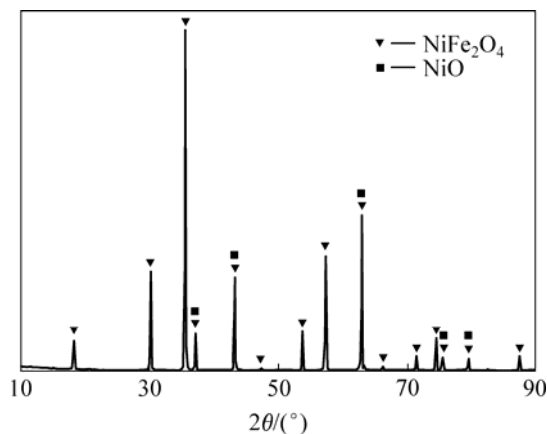


图1 10NiO-NiFe₂O₄陶瓷XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics

剂于不锈钢球磨罐中二次球磨150min,混合粉末干燥后在200MPa压力下双向压制成型为 $d 20\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的生坯,坯体在含有一定氧分压的 N_2 气氛中,按一定升温制度在1150~1250℃烧结4h,得到最终烧结样品。

1.2 性能检测

采用日本理学Rigaku3014型X射线衍射仪对所合成的10NiO-NiFe₂O₄粉末以及所制备的复合陶瓷试样进行物相分析。采用JSM25600LV型扫描电镜仪对复合陶瓷试样进行显微组织和微观形貌分析。采用石蜡法(ASTM C373288 (1999)测定复合陶瓷的相对密度和孔隙率。

2 结果与讨论

2.1 BaO掺杂10NiO-NiFe₂O₄复合陶瓷的物相组成

在1200和1250℃下掺杂4%BaO(质量分数)10NiO-NiFe₂O₄复合陶瓷的XRD谱分别如图2和3所示。从图2和图3可以看出,在氮气气氛下烧结的陶瓷样品主要含NiO和NiFe₂O₄两相,陶瓷基体相结晶完好,BaO的加入没有明显改变NiFe₂O₄或NiO的物相组成。

2.2 BaO掺杂量和烧结温度对10NiO-NiFe₂O₄复合陶瓷相对密度的影响

在1150~1250℃时烧结得到不同BaO掺杂量的10NiO-NiFe₂O₄复合陶瓷材料的相对密度如表1和图4所示。从表1和图4可以看出,烧结所得BaO掺杂

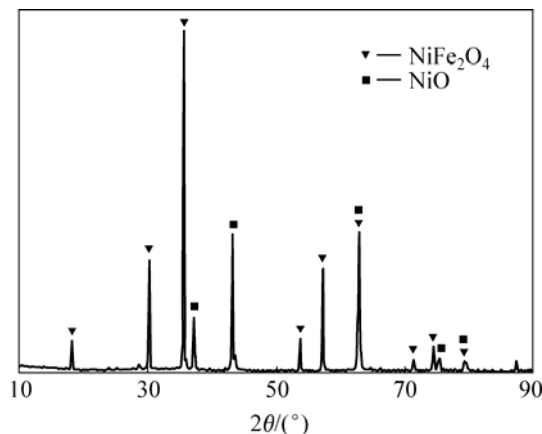


图2 1200℃掺杂4%BaO的10NiO-NiFe₂O₄复合陶瓷的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of 4% BaO-doped 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics at 1200℃

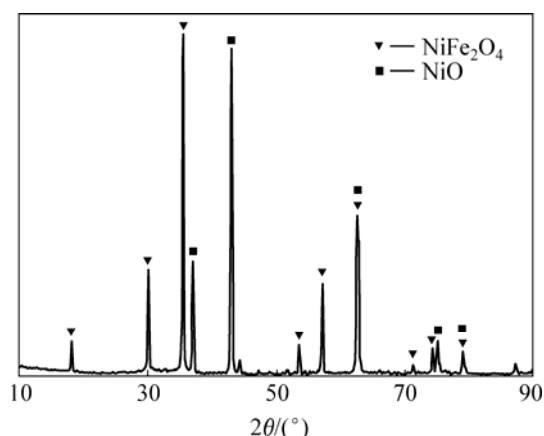


图 3 1250 °C 掺杂 4%BaO 的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of BaO-doped 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics at 1250 °C

表 1 不同温度烧结所得 BaO 掺杂 10NiO-NiFe₂O₄ 复合陶瓷的相对密度

Table 1 Relative density of BaO doped 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics sintered at different temperatures

w(BaO)/%	Relative density/%		
	1150 °C	1200 °C	1250 °C
0	79.36	92.62	92.63
0.5	92.38	97.35	97.45
1	91.49	98.24	98.90
2	91.34	97.62	95.65
4	92.01	97.08	96.97

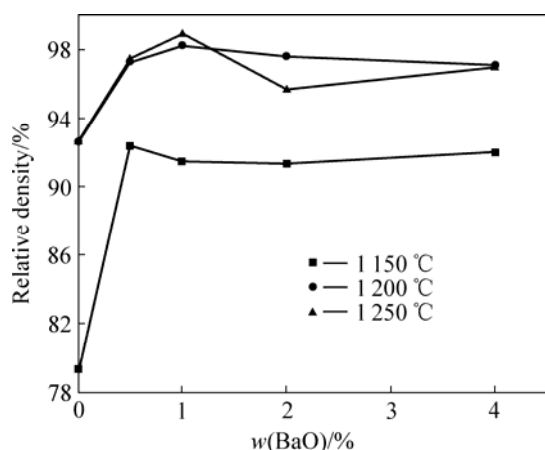


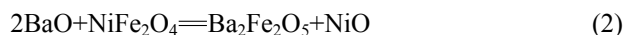
图 4 不同温度烧结所得 BaO 掺杂 10NiO-NiFe₂O₄ 复合陶瓷相对密度随 BaO 掺杂量的变化曲线

Fig.4 Changing curves of relative density with BaO content of BaO-doped 10NiO-NiFe₂O₄ ceramics sintered at different temperatures

样品与相同烧结温度下的未掺杂样品比较, 其相对密度均得到明显提高; 如 BaO 含量为 1% 时, 在 1150, 1200 和 1250 °C 温度下, 相对密度分别达到 91.49%, 98.24% 和 98.90%, 比未掺杂样品分别提高 12.13%, 5.62% 和 6.27%。但继续提高 BaO 含量对致密度影响不大。

在 10NiO-NiFe₂O₄ 陶瓷中, 由于各组分氧化物的熔点均高于烧结温度, 其烧结过程应属于固相烧结。固相烧结过程中物质传输本身较慢, 而 10NiO-NiFe₂O₄ 陶瓷以扩散传质为主, 晶体中的空位及缺陷为传质和烧结的动力源^[12-13]。在较低烧结温度下, 如 1200 和 1250 °C 时, 仅靠体相扩散或晶界扩散不能提供强大的烧结驱动力, 导致致密化速率较慢, 致密化程度不高, 相对密度较低。

为了探讨 BaO 的助烧致密化机理, 本文作者利用 10NiO-NiFe₂O₄ 陶瓷与纯氧化钡进行界面烧结, 烧结后取界面样品进行 X 射线衍射分析(见图 5), 发现氧化钡与 10NiO-NiFe₂O₄ 陶瓷中的 NiFe₂O₄ 发生反应生成低熔点产物 BaFe₂O₄ 和 Ba₂Fe₂O₅, 烧结初期是一个瞬时液相烧结过程; 通过双层界面 Ba 元素线扫描分析(见图 6)发现, Ba 元素贯穿整个界面层, 说明 Ba²⁺ 活性较高, 能够与陶瓷进行反应。反应如下^[14]:



反应(1)和(2)的产物 BaFe₂O₄ 和 Ba₂Fe₂O₅ 熔点都低于 1150 °C, 因此, 在所选定的烧结温度下, 由于新相 BaFe₂O₄ 和 Ba₂Fe₂O₅ 的形成并产生瞬时液相, 使烧结过程出现液相烧结的特征。而产生的少量易流动的 BaFe₂O₄ 和 Ba₂Fe₂O₅ 液相作为烧结过程传质的载体相, 发生粘性流动, 加速了物质迁移, 促进烧结颈及晶界的产生, 使致密化速率加快。

在烧结初级阶段, 样品中产生液相, 液相分散在 NiO 和 NiFe₂O₄ 表面, 由于液相表面张力而产生毛细管力, 在毛细管力作用下, 固相颗粒发生较大的流动, 使颗粒互相靠拢, 重新排列, 改善了颗粒堆积状况, 促进致密化过程, 提高压坯的致密度^[15-18]。

BaO 作为第二相的引入, 使大量的 Ba²⁺ 嵌入到陶瓷基体中促进了烧结致密化。从图 5 和图 6 可以看出, 在陶瓷基体相 NiFe₂O₄ 和 NiO 中都存在 Ba 元素。当 Ba²⁺ 进入到陶瓷基体相晶格时, 诱发了严重的晶格畸变, 增加晶格缺陷, 从而活化了晶格, 促进了质点扩散, 故可降低烧结致密化温度, 使固相烧结阶段扩散加快。

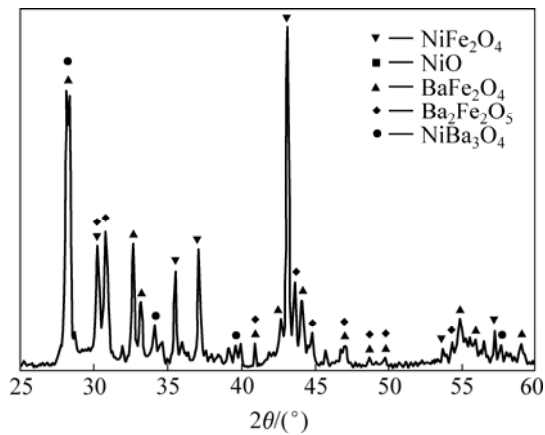


图 5 陶瓷与氧化钡界面层的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of interface of BaO and 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics

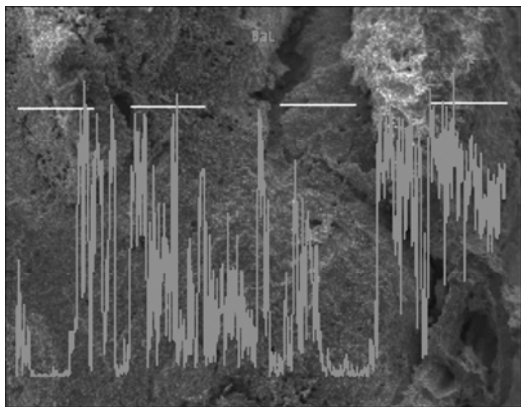


图 6 10NiO-NiFe₂O₄ 陶瓷与纯氧化钡界面 SEM 像及界面 Ba 元素线扫描曲线

Fig.6 SEM image and line scanning curves of Ba on interface of 10NiO-NiFe₂O₄ and BaO

加入的 BaO 除产生液相外, 还分布在 10NiO-NiFe₂O₄ 陶瓷晶界处, 如图 7 所示。对分布在 10NiO-NiFe₂O₄ 陶瓷晶界处的白色物质经过能谱分析, 发现该物质可能是固溶了少量陶瓷基体的 BaO, 该 BaO 能防止陶瓷晶粒在长大过程中由于烧结颈的形成而产生大量的孔隙(如图 8 所示), 其孔隙数量大大减少, 达到了提高陶瓷致密度的目的。

然而, BaO 含量并非越高越好。由表 1 可看出, BaO 掺杂量为 2%和 4%样品的相对密度并非最高, 与 BaO 掺杂量为 1%的样品相对密度相比反而略有下降。而且从材料的耐腐蚀性能方面考虑, BaO 掺杂量也不宜过高。

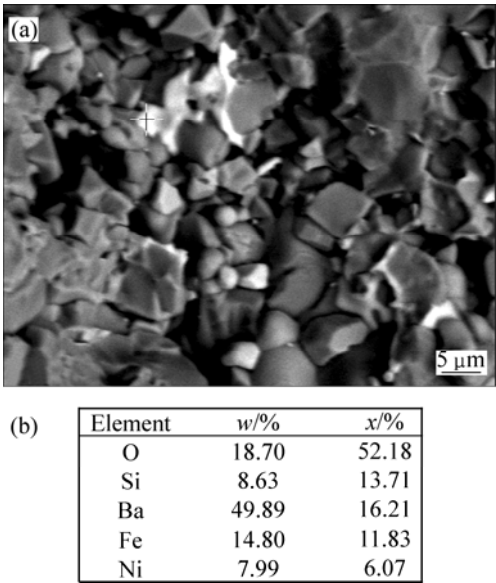


图 7 掺杂 BaO(2%)的 10NiO-NiFe₂O₄ 陶瓷 SEM 像及相应微区元素 EDS 分析结果

Fig.7 SEM image(a) of BaO doped 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics and corresponding element EDS analysis results(b)

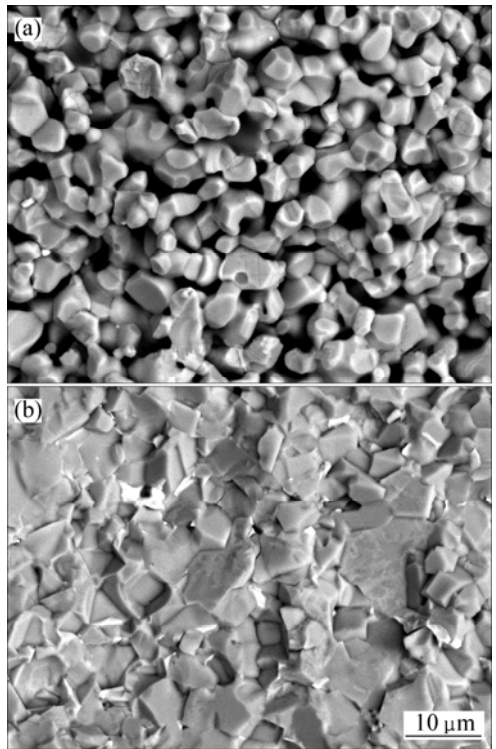


图 8 1 200 °C 烧结陶瓷的 SEM 像

Fig.8 SEM images of composite ceramics sintered at 1 200 °C: (a) Undoped ceramic; (b) 2% BaO-doped ceramic

3 结论

1) 掺杂少量 BaO 未对 10NiO-NiFe₂O₄ 陶瓷的物

相组成产生显著影响,烧结后经X射线衍射分析发现,样品主要由NiO和NiFe₂O₄两相组成。BaO在烧结过程中与陶瓷组分反应生成低熔点瞬时液相BaFe₂O₄和Ba₂Fe₂O₅,且Ba²⁺固溶到基体中降低烧结致密化温度,提高陶瓷烧结致密度。

2) BaO掺杂对10NiO-NiFe₂O₄复合陶瓷具有明显的助烧作用。当BaO掺杂量为1%时,其助烧效果最好,在1250℃烧结可使10NiO-NiFe₂O₄复合陶瓷相对密度达到98.90%,较相同温度烧结出的未掺杂BaO的10NiO-NiFe₂O₄陶瓷相对密度提高6.27%。

3) 在BaO掺杂10NiO-NiFe₂O₄复合陶瓷材料中,Ba元素分布均匀,部分固熔于10NiO-NiFe₂O₄陶瓷晶界处,减少10NiO-NiFe₂O₄陶瓷的孔隙数量,提高陶瓷材料烧结致密度。

REFERENCES

- [1] PAWLEK R P. Inert anodes: an update[C]//Wolfgang Schneider Light Metals 2002. Warrendale PA, USA: TMS, 2002: 449-456.
- [2] LI Jie, LAI Yan-qing, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, LIU Ye-xiang. Preparation and preliminary testing of cermet inert anode for aluminum electrolysis[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(3): 663-670.
- [3] KENIRY J. The economics of inert anodes and wettable cathodes for aluminum reduction cells[J]. JOM, 2001, 53(5): 43-47.
- [4] SADOWAY D R. Inert anodes for the Hall-Héroult cell: The ultimate materials challenge[J]. JOM, 2001, 53(5): 34-35.
- [5] 席锦会, 姚广春, 刘宜汉, 谢英杰. 添加TiO₂对镍铁尖晶石惰性阳极材料性能的影响[J]. 功能材料, 2006, 37(8): 1242-1245. XI Jin-hui, YAO Guang-chun, LIU Yi-han, XIE Ying-jie. Study on properties of inert anode of NiFe₂O₄ spinel with TiO₂[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(8): 1242-1245.
- [6] 席锦会, 姚广春, 刘宜汉, 张晓明. 掺杂MnO₂对铁酸镍陶瓷惰性阳极性能的影响[J]. 过程工程学报, 2006, 6(3): 495-498. XI Jin-hui, YAO Guang-chun, LIU Yi-han, ZHANG Xiao-ming. Effect of MnO₂ doping on properties of nickel ferrite as inert anode[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(3): 495-498.
- [7] 席锦会, 姚广春, 刘宜汉, 张晓明. V₂O₅对镍铁尖晶石烧结机理及性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(6): 683-687. XI Jin-hui, YAO Guang-chun, LIU Yi-han, ZHANG Xiao-ming. Effects of additive V₂O₅ on sintering mechanism and properties of nickel ferrite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(6): 683-687.
- [8] van der MEER A B D. Mechanical strength of magnesium zinc ferrites for yoke rings[C]//HIROSHI W. Ferrite: Proceedings of International Conference. Tokyo: D Reidel Publishing Company, 1980: 301-305.
- [9] 赖延清, 张勇, 张刚, 李劫, 贺跃辉, 黄伯云, 刘业翔. CaO掺杂对10NiO-NiFe₂O₄复合陶瓷烧结致密化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(8): 1355-1360. LAI Yan-qing, ZHANG Yong, ZHANG Gang, LI Jie, HE Yue-hui, HUANG Bai-yun, LIU Ye-xiang. Effect of CaO doping on densification of 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 1355-1360.
- [10] OLIVEIRA M, FERREIRA J M F. Structural and mechanical characterization of MgO, CaO and BaO doped aluminosilicate ceramics[J]. Mater Sci Eng, 2003, 34: 35-44.
- [11] OLIVEIRA M, AGATHOPOULOS S, FERREIRA J M F. The influence of BaO additives on the reaction of Al₂O₃ ceramics with molten Al and Al-Si alloys[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 1441-1451.
- [12] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 1997. HUANG Pei-yun. Powder metallurgical principle[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industrial Press, 1997.
- [13] 叶瑞伦, 方永汉, 陆佩文. 无机材料物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1984. YE Rui-lun, FANG Yong-han, LU Pei-wen. Physical chemistry of inorganic materials[M]. Beijing: China Architecture and Building Press, 1984.
- [14] 张圣弼, 李道子. 相图-原理, 计算及在冶金中的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986. ZHANG Sheng-bi, LI Dai-zi. Phase diagram-principle, calculation and application in metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industrial Press, 1986.
- [15] 施剑林. 固相烧结(I)—气孔显微结构模型及热力学稳定性, 致密化方程[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(5): 499-513. SHI Jian-lin. Solid state sintering(I)—Pore micro structural model and thermodynamic stability, densification equations[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 1997, 25(5): 499-513.
- [16] 施剑林. 固相烧结(II)—粗化与致密化关系及物质传输途径[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(6): 657-668. SHI Jian-lin. Solid state sintering(II)—Relation between coarsening and densification and mass transport path[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1997, 25(6): 657-668.
- [17] COBLE R L. Sintering crystalline solids(I)—Intermediate and final state diffusion models[J]. Journal of Applied Physics, 1961, 32(5): 787-792.
- [18] COBLE R L. Sintering crystalline solids(II)—Experimental test of diffusion models in powder compacts[J]. Journal of Applied Physics, 1961, 32(5): 793-799.

(编辑 龙怀中)