

大尺寸 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO/17Ni}$ 型金属陶瓷惰性阳极的制备

张 雷^{1,2}, 李志友¹, 周科朝¹, 刘建元¹, 李 劼², 赖延清²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究以 PVA 为主要成分的粘结剂体系的热分解特性对大尺寸粉末压坯脱脂行为的影响, 发现 PVA 的不均匀热分解是造成大尺寸粉末压坯脱脂失效的原因之一, 开发一种具有稳定热分解反应特性的新型粘结剂体系, 实现大尺寸粉末压坯的无缺陷热脱脂; 研究烧结气氛、金属相的添加对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}$ 致密化行为的影响。结果表明: N_2 气氛烧结及加入 Ni 可有效提高 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}$ 陶瓷基体的烧结致密度, 1 350 °C 时于 N_2 气氛中烧结的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO/5Ni}$ 型金属陶瓷材料的相对密度达到 97.28%。采用优化工艺实现 d 120 mm×140 mm 深杯状 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO/17Ni}$ 金属陶瓷惰性阳极脱脂预烧坯的烧结, 所得烧结坯平均相对密度为 95.21%。

关键词: $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO/17Ni}$; 金属陶瓷; 惰性阳极; 热脱脂

中图分类号: TF 124.1

文献标识码: A

Preparation of large scale $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO/17Ni}$ type inert anode for aluminium electrolysis

ZHANG Lei^{1,2}, LI Zhi-you¹, ZHOU Ke-chao¹, LIU Jian-yuan¹, LI Jie², LAI Yan-qing²

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The thermal burnout behavior of PVA was investigated; the failure of the large scale green body occurred in debinder process was mainly conducted by the unstable thermal decomposition of PVA. The new binder system with stable thermal decomposition character was gained and successfully applied in the thermal debinder process of the large scale inert anode samples. The influence of the sintering atmosphere and the addition of Ni on the densification of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}$ based ceramic were studied. The results show that N_2 atmosphere and the addition of Ni can increase the sintered density of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}$. The relative density of 97.28% for $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO/5Ni}$ is obtained when the samples were sintered at 1 350 °C for 2 h in N_2 atmosphere. The deep cup shape inert anode sample, with $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO/17Ni}$ and the green dimension of d 120 mm×140 mm, is gained by the optimized process, and its average relative density reaches 95.21%.

Key words: $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO/xNi}$; cermet; inert anode; thermal debinder

现行的 Hall-Heroult 槽铝过程发生于 940~960 °C 的腐蚀性极强的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔体中, 由于采用消耗式碳素阳极, 该工艺不仅消耗大量优质碳素材料, 排放大量温室效应气体 CO_2 和致癌性碳氟化合物等, 造成严重的环境污染, 而且在铝电解过程中, 需要不断

更换阳极碳块, 导致电解生产不稳定。此外, 采用碳素阳极也是现行铝电解工艺的高能耗、高成本等问题的主要原因, 而惰性阳极因能解决上述问题而成为铝业界和材料界的研究热点^[1-4]。铝电解复杂的工况条件对惰性阳极材料提出以下的基本性能要求: 1) 抗高

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(2005CB623703); 中南大学博士后科学基金资助项目

收稿日期: 2007-04-25; **修订日期:** 2007-10-08

通讯作者: 张 雷, 博士; 电话: 0731-8836264; E-mail: fmgzhang@163.com

温电解质熔盐的腐蚀, 在 Na_3AlF_6 - Al_2O_3 熔体中的溶解度小; 2) 能够抵抗新生态氧的氧化渗蚀; 3) 具有良好的导电性, 电阻率与现行碳素阳极可比; 4) 机械强度高, 韧性好不易脆裂并具有良好的抗热震性能; 5) 容易加工成型, 易于与金属导体连接; 6) 原料易得, 造价低廉^[3, 5]。近年来, 金属陶瓷被看作是最有前途的惰性阳极材料, 该材料兼顾陶瓷的良好耐腐蚀、抗氧化性能和合金的良好导电性, 改善了单质陶瓷阳极的抗热震性能及其与阳极导杆的连接性能。目前研究最广泛的金属陶瓷惰性阳极材料是以 NiFe_2O_4 尖晶石型氧化物陶瓷为基体的复合材料体系。大量研究^[2, 6-7]表明, 该材料体系具有较强的抗蚀性, 但 NiFe_2O_4 的导电性较差, 无法达到作为惰性阳极材料所必需的导电性能要求, 因此, 通过添加具有良好导电性的金属组元如 Cu 和 Ni, 在改善材料韧性的同时提高材料的导电性能^[8]。

目前国内惰性阳极材料的开发主要集中在实验室规模的小型惰性阳极试样的制备和电解实验, 本文作者致力于大尺寸深杯状 NiFe_2O_4 -10NiO/17Ni 型金属陶瓷惰性阳极材料的开发, 研究大尺寸粉末压坯的脱脂行为, 以及 Ni 的添加和烧结气氛对 NiFe_2O_4 -10NiO/ x Ni 型金属陶瓷材料烧结行为的影响, 并探索制备外形尺寸为 $d 100 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ 的惰性阳极试样的工艺优化问题。

1 实验

1.1 实验原料

实验用原料 NiO 为甘肃金昌镍钴研究设计院生产, 纯度大于 99.0%, 平均粒度 $1.5 \mu\text{m}$; Fe_2O_3 为分析纯, 纯度大于 99.0%; 电解镍粉纯度 99.99%。选用湖南湘维科技公司的 PVA(17-99H) 产品作为粘结剂。

1.2 实验设备

实验设备主要如下: ZSQ 真空烧结炉; SGQ 管式高温气氛炉; CPM-BP 行星球磨机; WE-300C 液压式万能试验机; 日本理学 Rigaku 3014 型 X 射线衍射仪; Sirion200 场发射扫描电镜; XJP-6A 实验金相显微镜和 ZA-4 金相摄影仪。

1.3 NiFe_2O_4 陶瓷粉体的制备

陶瓷粉末的制备是制取优良性能的金属陶瓷材料的先决条件, 实验采用高温固相合成法制备了 NiFe_2O_4 陶瓷基体粉末。将 NiO 和 Fe_2O_3 按一定配比经球磨混

合后, 1200°C 下煅烧 2 h 于高温电炉内得到黑色的 NiFe_2O_4 -10NiO 粉末, 煅烧过程中主要发生如下反应^[9-10]:



采用 X 射线衍射仪对所得粉末进行物相成分分析。粉末的 XRD 谱如图 1 所示。由图可知, 合成产物为尖晶石型化合物, 无杂质相的存在。

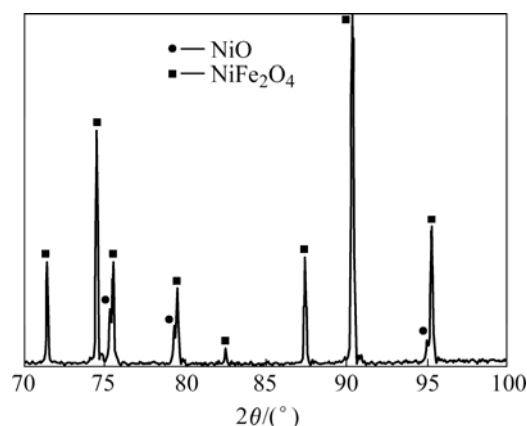


图 1 NiFe_2O_4 -10NiO 粉末的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of NiFe_2O_4 -10NiO powder

1.4 NiFe_2O_4 -10NiO 基金属陶瓷材料的制备

大尺寸深杯状 NiFe_2O_4 -10NiO/17Ni 型金属陶瓷惰性阳极的制备工艺流程见图 2。所得惰性阳极压坯经

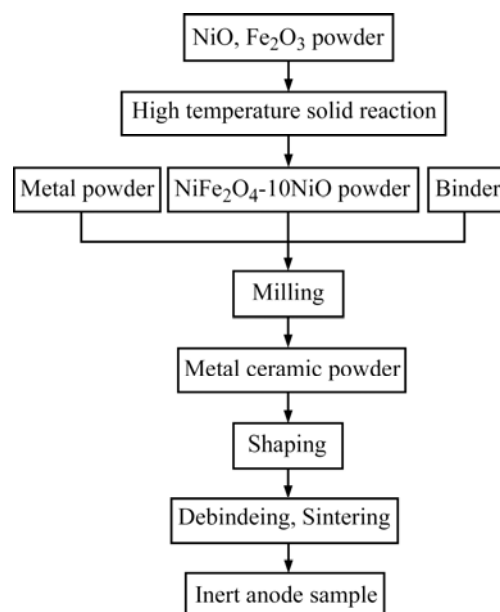


图 2 NiFe_2O_4 -10NiO/17Ni 基金属陶瓷惰性阳极的制备工艺流程

Fig.2 Preparation flow-sheet of NiFe_2O_4 -10NiO/17Ni based cermet inert anode

机加工后外形尺寸为 $d\ 120\ \text{mm} \times 140\ \text{mm}$, 阳极杯内孔为 $d\ 56\ \text{mm} \times 105\ \text{mm}$ 。阳极生坯在 SGQ 管式高温气氛炉内进行氮气保护脱脂-预烧, 最终脱脂-预烧温度为 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 。预烧坯在 ZSQ 真空烧结炉内进行最终烧结, 烧结温度 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$, 气氛为 $p(\text{O}_2)=10\sim40\ \text{Pa}$ 的 N_2 气氛。 NiFe_2O_4 陶瓷密度分析试样采用自制 $d\ 12\ \text{mm}$ 钢模, 于 WE-300C 液压式万能实验机上用 $100\ \text{MPa}$ 的压力压制而得, 压坯经过脱脂处理后, 分别采用真空、 N_2 气氛保护和空气 3 种气氛进行烧结。烧结使用 ZSQ 真空烧结炉, 温度控制工艺与大型阳极相同。

1.5 粘结剂的热脱脂行为

采用热重分析对粘结剂热脱脂行为进行了研究, 实验用 TA, SDT-Q600 型热分析仪分别对纯 PVA 和新型粘结剂进行热重分析 (Thermal gravimetric analyzer, TGA), 测试条件如下: 温度范围为 $378\sim1\ 000\ \text{K}$; 实验气氛为 N_2 , 气体流量为 $100\ \text{mL/min}$; 升温速率为 $2\ \text{K/min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 大尺寸惰性阳极粉末压坯的无缺陷脱脂

粉末压坯的脱脂和预烧是粉末冶金工艺中常见的、重要的工艺过程, 而大尺寸粉末坯件的脱脂一直是粉末冶金制品生产过程中的关键工艺和技术难点^[1]。在研究大尺寸深杯状 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/17\text{Ni}$ 型金属陶瓷材料压坯的脱脂过程中发现, 脱脂后的压坯存在严重缺陷, 主要表现为径向和周向的裂纹和表面龟裂, 结果如图 3 所示。

实验选用的粘结剂 PVA 是最常用的水溶性粘结剂, 具有热分解温度低、易脱出和残留少等特点, PVA 的热分解 TGA 分析(图 4)表明, PVA 的热脱脂表现出明显的三段性。温度在 $100\ ^\circ\text{C}$ 以下的质量损失通常被认为是 PVA 内水分的脱除, PVA 的热分解主要发生在 $200\sim500\ ^\circ\text{C}$ 的范围内, 该温度段内, PVA 发生两次质量损失反应, 而且 PVA 的热分解反应较为不稳定, 不同温度下, 其反应速率差异较大, 这种不均匀的热分解反应为压坯脱脂的工艺控制带来较大难度。粉末压坯的脱脂过程中, 粘结剂分解产物在小尺寸压坯中较容易排除, 而在大尺寸压坯中, 分解产物排除通道的形成需要有一个较长的过程, 同时坯件内部的热分解产物气体的扩散、排除的也距离较长, 分解产物气体将在坯件中形成一个由内到外的浓度梯度。对于 PVA

来说, 由于其热分解反应的非均匀性, 即使在较小的升温速率下, 其分解速率也将呈现出较大的波动性, 造成热分解产物气体在压坯内部产生气压波动, 导致压坯出现各种缺陷。

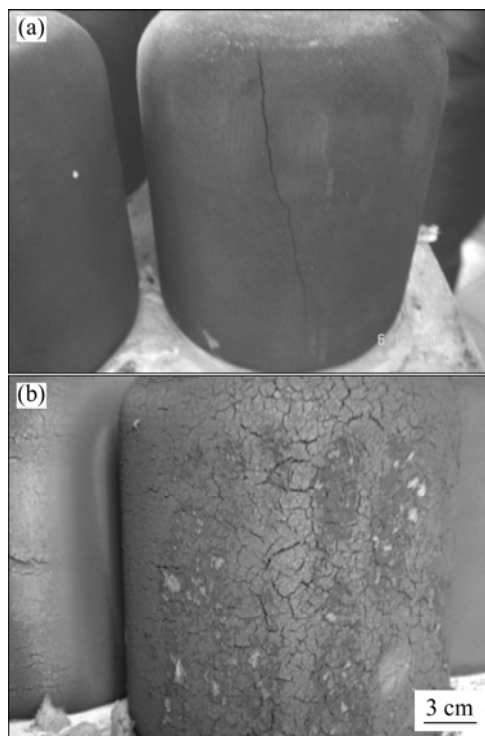


图 3 大型粉末压坯脱脂缺陷

Fig.3 Defects occurred in large green bodies debinding process: (a) Crack on green body surface; (b) Map cracking on surface of green body

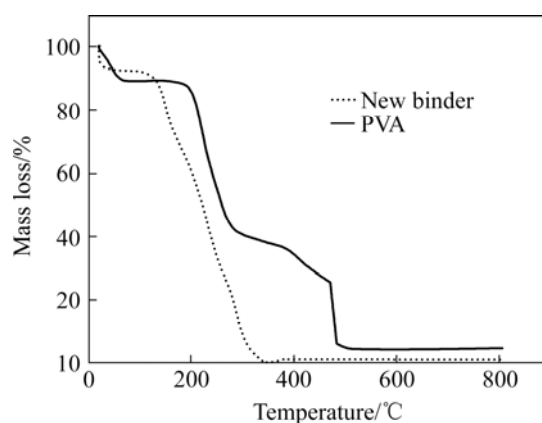


图 4 氮气气氛中热脱脂粘结剂的质量损失

Fig.4 Mass loss of binder burnout in N_2 atmosphere

本文作者通过对 PVA 进行改性的研究, 开发一种以 PVA 为主要成分的新型粘结剂体系, 该粘结剂在不牺牲 PVA 原有优良粘结特性的情况下, 使其热分解特性得到较大的改善。图 4 表明, 新型粘结剂的热脱脂

过程在 400 ℃ 前基本完成, 热重曲线表现出均匀的下降趋势, 说明新型粘结剂在整个脱脂过程中, 热分解反应稳定, 分解速率波动较小, 新型粘结剂的这种特性有利于对脱脂工艺的控制。

实验采用多段升温 and 保温的方式对采用新型粘结剂所制备的 $d\ 120\ \text{mm}\times 140\ \text{mm}$ 惰性阳极压坯进行脱脂预烧, 工艺示意曲线见图 5, 脱脂阶段平均升温速率为 0.28 ℃/min。实验所得试样实物图见图 6, 所得脱脂预烧样品质量完好, 没有明显的裂纹、开裂、分层和龟裂等缺陷产生。

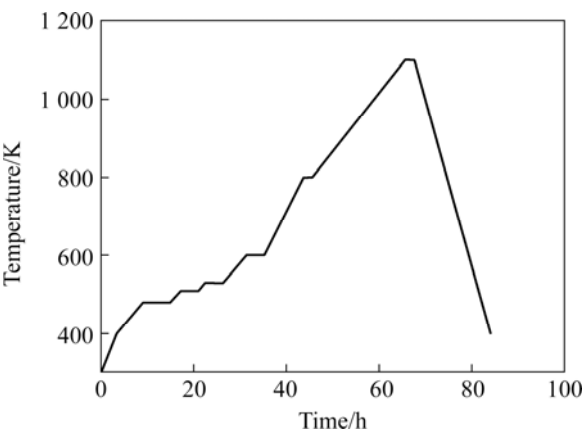


图 5 大尺寸惰性阳极压坯脱脂-预烧工艺曲线

Fig.5 Curves of debinding-preheating technique for large inert anode green body

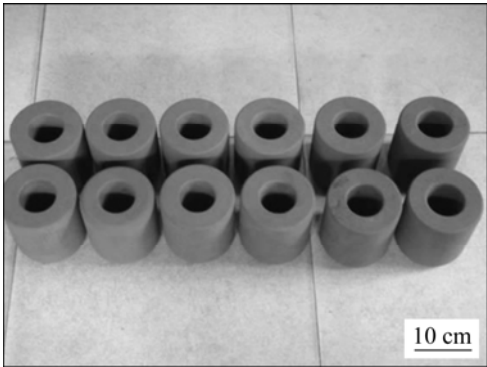


图 6 $d\ 120\ \text{mm}\times 140\ \text{mm}$ $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/17\text{Ni}$ 惰性阳极压坯脱脂预烧样品的实物像

Fig.6 Photo of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/17\text{Ni}$ inert anode green body ($d\ 120\ \text{mm}\times 140\ \text{mm}$) after non-defects debinding and pre-sintering process

2.2 $d\ 120\ \text{mm}\times 140\ \text{mm}$ 深杯状金属陶瓷惰性阳极的烧结行为

2.2.1 烧结气氛和温度对 NiFe_2O_4 致密化的影响

气氛对 NiFe_2O_4 烧结的影响方面, WEYAND 和

RAY 等^[12-13]的研究表明, NiFe_2O_4 的最佳烧结氧分压为 20 Pa; 前期的研究^[14-15]发现, NiFe_2O_4 在还原性气氛下易发生离解反应而还原成金属 Ni、Fe 及 Ni-Fe 合金, 而对含 Ni 的镍铁氧体复合粉末体系进行烧结时, 要保证最终物相中金属 Ni 的组分, 须注意 Ni 的氧化问题, 因而在烧结 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 型金属陶瓷材料时存在镍铁氧体离解和 Ni 氧化之间的矛盾。

本文采用不同烧结气氛和温度对纯 NiFe_2O_4 材料的烧结致密化进行研究, 所得数据见表 1。借鉴 WEYAND 和 RAY 等^[12-13]的研究结果, 并考虑到现有设备的对气氛的可控能力, 表中所示的 N_2 气氛为通过 N_2 与空气合理配比, 使氧分压值界于 10~40 Pa 间的气氛。

表 1 烧结气氛对 NiFe_2O_4 陶瓷致密度的影响

Table 1 Effect of sintering atmosphere on relative density of NiFe_2O_4

Sinter atmosphere	Sinter temperature/℃	Holding time/h	Relative density/%	Porosity/%	Vertical shrinking ratio/%
Air	1 100	4	66.10	33.90	—
Air	1 200	4	73.00	31.70	—
Air	1 250	4	82.31	17.69	8.63
Air	1 400	4	93.61	6.90	13.35
Air	1 500	4	93.25	6.80	13.25
N_2	1 200	4	90.30	9.70	11.76
N_2	1 250	4	93.20	6.80	14.28
N_2	1 300	4	92.21	7.79	12.36

实验表明, 同温度下 N_2 气氛烧结所得样品致密度均高于空气气氛所得结果, 同时不同气氛下样品的致密度都随着烧结温度的升高而升高。试样在 1 250 ℃ 烧结时, N_2 气氛中烧结所得致密度比空气中大 10 %, 与空气中 1 400 ℃ 烧结时样品的致密度相当。随着温度从 1 200 ℃ 升至 1 250 ℃, N_2 气氛下烧结试样的相对密度从 90.30% 增大到 93.20 %, 但继续升温至 1 300 ℃, 试样的致密度呈现下降趋势, 这种情况也存在于 NiFe_2O_4 的空气气氛烧结过程中, 当温度从 1 300 ℃ 升至 1 400 ℃ 时, NiFe_2O_4 的致密度从 82.31 % 升至 93.61 %, 提高近 11 %, 但温度上升至 1 500 ℃ 时, 试样的致密度有所下降。

烧结作为体系自由能降低的过程, 当烧结体内能量降到最低点时, 意味着引起烧结收缩的驱动力, 即表面能的降低与界面能的升高之间达到平衡, 此时烧结体内气孔以晶内闭孔和晶界夹角闭孔为主, 由于缺

乏必要的收缩驱动力, 气孔在平衡状态下是稳定的; 当温度继续上升, 系统内的平衡被打破, 在高温的作用下物质迁移的速率和迁移量增加, 而通常烧结后期的物质迁移机制为体积扩散和晶界扩散, 其结果是使晶粒发生长大, 但晶粒长大对致密化的作用是有限的, 晶粒长大主要通过晶界的减少来实现的, 晶粒长大的同时也造成小晶粒的消失, 并在其原有位置上残留下孔隙, 而且晶粒长大还使原来处于晶间的气孔成为主要的空位阱, 传质过程的结果是使晶间气孔长大。图7所示为不同烧结气氛和温度下 NiFe_2O_4 样品的显微形貌。图7(a)和(b)所示为空气烧结 1 400 °C 和 1 500 °C 的 NiFe_2O_4 样品的显微形貌, 可以看出后者的晶粒尺寸比前者增大近一倍, 而同样的情况也发生在图7(c)和(d)所示的 N_2 气氛烧结 1 250 °C 和 1 300 °C 的 NiFe_2O_4 样品中。分析表明, 选择合理的烧结温度, 适当控制晶粒长大现象, 对提高烧结体的致密度有较好的促进作用。

2.2.2 金属相的添加对 NiFe_2O_4 -10NiO 致密化的影响

表2所列为不同 Ni 含量 NiFe_2O_4 -10NiO/xNi 金属陶瓷分别在 1 250 和 1 350 °C 时 N_2 气氛中烧结所得的致密化数据。结果表明, Ni 的添加有利于提高 NiFe_2O_4 材料的烧结致密度, 1 350 °C 烧结所得试样的致密度测试结果显示, 加入 5%Ni 使材料的致密度由 94.22% 提高到 97.28%, 但是随 Ni 含量的继续增加, NiFe_2O_4 -10NiO/xNi 材料的致密度呈现明显的下降趋势, 同时

在 Ni 含量相同的情况下, 随温度从 1 250 °C 升高到 1 350 °C, 材料的致密度提高近 5%~7%。

表2 Ni 含量对 NiFe_2O_4 -10NiO/xNi 金属陶瓷的相对密度的影响

Table 2 Effect of Ni content on relative density of NiFe_2O_4 -10NiO/xNi cermets

x	Mean relative density/%	
	1 350 °C, 6 h, N_2	1 250 °C, 4 h, N_2
0	94.22	92.91
5	97.28	92.17
10	96.06	92.19
15	95.36	88.52
17	95.16	88.40

图8所示为 1 350 °C 时 N_2 气氛中烧结 NiFe_2O_4 -10NiO/xNi 样品断口的显微形貌, x 为 5、10、15 和 17 时, 通过对材料的晶粒度/相粒度进行测量发现, 其晶粒度/相粒度分别为 22.8、14.3、12.6 和 11.3 μm , 可见 Ni 粉末的加入对 NiFe_2O_4 -10NiO 基体晶粒长大的抑制作用相当明显。

2.2.3 大尺寸 NiFe_2O_4 -10NiO/17Ni 金属陶瓷坯的烧结

$\phi 120 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ 深杯状金属陶瓷惰性阳极脱脂-预烧坯的烧结是惰性阳极制备过程中的关键和难点。由于 NiFe_2O_4 -10NiO/17Ni 金属陶瓷系以镍铁氧体

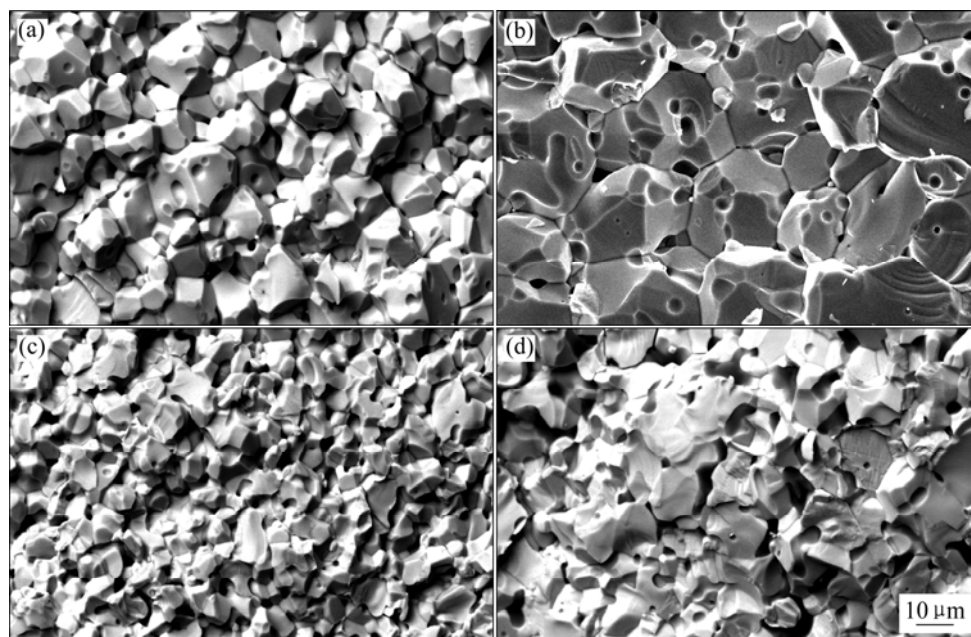


图7 不同气氛和温度下烧结 NiFe_2O_4 样品的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of NiFe_2O_4 samples sintered under different atmospheres and temperatures: (a) Air, 1 400 °C; (b) Air, 1 500 °C; (c) N_2 , 1 250 °C; (d) N_2 , 1 300 °C

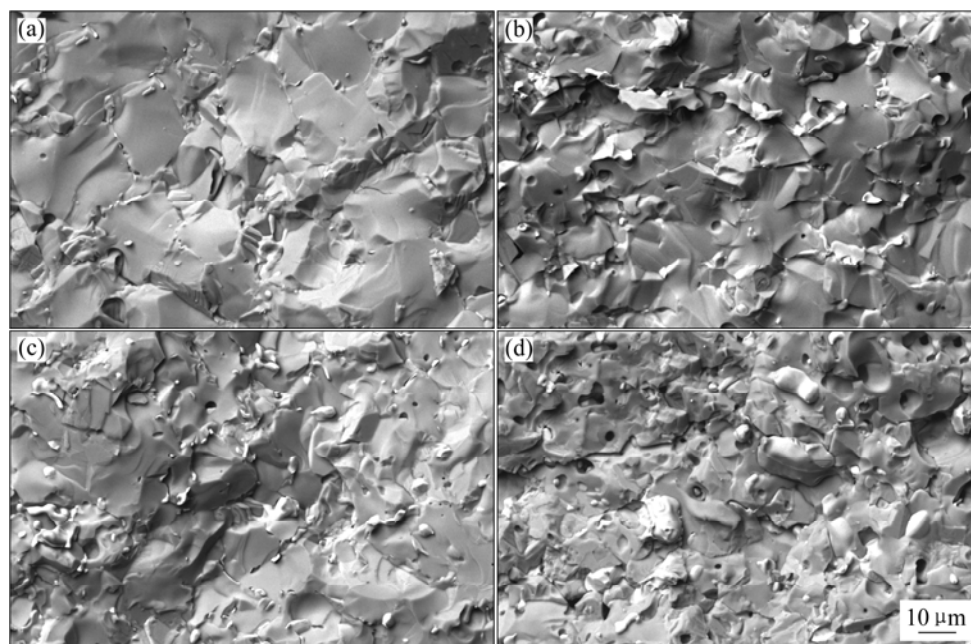


图 8 1350 °C 时 N_2 气氛中烧结 NiFe_2O_4 -10NiO/xNi 的显微组织

Fig.8 Microstructures of NiFe_2O_4 -10NiO/xNi sintered in N_2 at 1350 °C: (a) NiFe_2O_4 -10NiO/5Ni; (b) NiFe_2O_4 -10NiO/10Ni; (c) NiFe_2O_4 -10NiO/15Ni; (d) NiFe_2O_4 -10NiO/17Ni

为主要成分的复合材料体系, 镍铁氧体的烧结对气氛的敏感性较强, 要求在 20~40 Pa 的氧分压内进行烧结, 现行工艺中通过合理调配真空度和 N_2 气氛的充入量来获得所需气氛。对 NiFe_2O_4 -10NiO/17Ni 金属陶瓷大型预烧坯的烧结采用固相烧结来完成, 最终烧结温度 1350 °C, 保温 4 h。对烧结样品的外形尺寸变化的测试结果表明, 坯件在烧结过程中的实际体积收缩率达到 40%, 所得样品的平均相对密度为 95.21%。

NiFe_2O_4 -10NiO/17Ni 的 SEM 显微形貌如图 9 所示。图中表明, 金属 Ni(高亮组元)较为均匀地分布于陶瓷基体内部, 灰色物质为 NiFe_2O_4 , 基体的相颗粒尺寸分布于 10~30 μm 之间。过量的 NiO 基本以单相形式存在于 NiFe_2O_4 基体内部, 并沿 NiFe_2O_4 晶界分布。

3 结论

1) 获得一种以 PVA 为主要成分的新型粘结剂体系, 其在粉末压坯脱脂过程中的热分解反应稳定, 分解速率波动较小; 采用新型粘结剂, 结合优化的脱脂工艺制度实现了大尺寸粉末压坯的无缺陷热脱脂。

2) 烧结气氛对 NiFe_2O_4 材料烧结致密度有显著影响, N_2 气氛烧结更有利于获得较高的致密度。

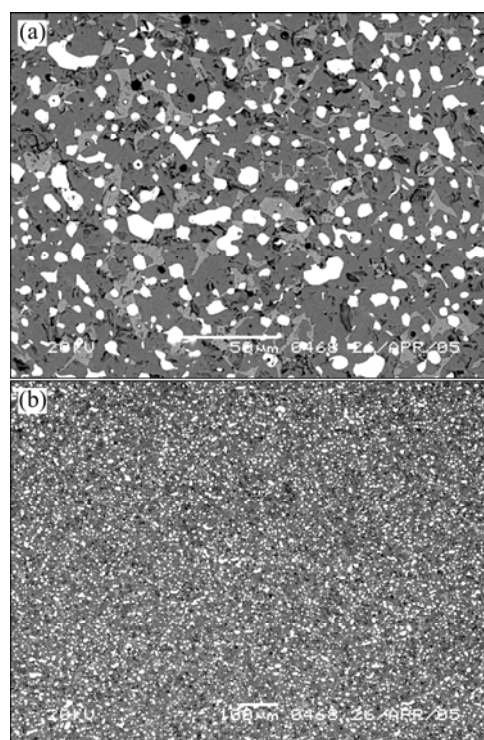


图 9 NiFe_2O_4 -10NiO/17Ni 的 SEM 显微形貌

Fig.9 SEM images of NiFe_2O_4 -10NiO/17Ni sintered in N_2 at 1350 °C for 4 h

3) Ni 的加入可有效地提高 NiFe_2O_4 -10NiO 陶瓷基体的烧结致密度, 1350 °C, N_2 气氛烧结的

NiFe₂O₄-10NiO/5Ni 型金属陶瓷材料获得 97.28% 的相对密度。

4) 采用优化工艺对 $d120\text{ mm}\times 140\text{ mm}$ 深杯状 NiFe₂O₄-10NiO/17Ni 金属陶瓷惰性阳极脱脂预烧坯进行烧结, 所得烧结坯平均相对密度为 95.21%。

REFERENCES

- [1] SADOWY D R. Inert anode for the Hall-Héroult cell: the ultimate materials challenge[J]. JOM, 2001, 53(5): 34–35.
- [2] PAWLEK R P. Inert anodes: An update[C]//Wolfgang Schneider. Light Metals 2002. Warreudale PA: TMS, 2002: 449–456.
- [3] MCLEOD A D, LIHRMAN J M, HAGGERTY J S. Selection and testing of inert anode materials for Hall cells[C]//Zabreznik R D. Light Metals 1987. Warreudale PA: TMS, 1987: 357–365.
- [4] 刘业翔. 铝电解惰性阳极与可湿润性阴极的研究与开发进展[J]. 轻金属, 2001(5): 26–29.
- LIU Ye-xiang. Progress of investigation and development on inert anodes and wettable cathodes in aluminum electrolysis[J]. Light Metals, 2001(5): 26–29.
- [5] PAWLEK R P. Inert anodes for the primary aluminium industry: An update[C]//HalE W R. Light Metals 1996. Warreudale PA: TMS, 1996: 243–248.
- [6] JENTOFTSEN T E, LORENTSEN O A, HAARBERG G M, THONSTAD J. Solubility of iron and nickel oxides in cryolite-alumina melts[C]//ANJER J L. Light Metals 2001. Warreudale PA: TMS, 2001: 455–461.
- [7] BENEDYK J C. Status report on inert anode technology for primary aluminum[C]//ANJER J L. Light Metals 2001. Warreudale PA: TMS, 2001: 36–37.
- [8] 杨建红, 王化章, 刘业翔, 谢新军. 铝电解用 NiO-NiFe₂O₄ 基金属陶瓷的制备与性能研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1993, 24(3): 326–331.
- YANG Jiang-hong, WANG Hua-zhang, LIU Ye-xiang XIE Xin-jun. The behavior and development of NiO-NiFe₂O₄ based cermets in aluminium reduction[J]. J Cent South Inst Min Metall, 1993, 24(3): 326–331.
- [9] ELWELL D, PARKER R, TINSLEY C J. The formation of nickel ferrite[J]. Solid State Communications, 1966, 4(1): 69–71.
- [10] FNOVEL O, VALENZUELA R. On the reaction kinetics of nickel ferrite from iron and nickel oxides[J]. Materials Research Bulletin, 1995, 30(3): 335–340.
- [11] 张雷, 李志友, 周科朝, 杨文杰, 张晓泳. 聚乙烯醇在镍氧体压坯中的脱脂行为[J]. 粉末冶金材料与工程, 2005, 10(6): 340–343.
- ZHANG Lei, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao, YANG Wen-jie, ZHANG Xiao-yong. Binder burnout behavior of the NiFe₂O₄ compacts containing PVA[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2005, 10(6): 340–343.
- [12] WEYAND J D, DEYOUNG D H, RAY S P, TARCY G P, BAKER F W. Inert anodes for aluminium smelting (Final Report) [R]. Washington D C. Aluminum Company of America, 1986.
- [13] WEYAND J D. Manufacturing processes used for the production of inert anodes[C]//MILLER R E. Light Metals 1986. Warreudale PA: TMS, 1986: 321–339.
- [14] 张雷, 周科朝, 李志友, 张晓泳. 气氛对 NiFe₂O₄ 陶瓷烧结致密化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(6): 1002–1006.
- ZHANG Lei, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, ZHANG Xiao-yong. The effect of atmosphere on the densification in sintering nickel ferrite ceramic for aluminum electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(6): 1002–1006.
- [15] ZHANG Lei, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao. Sintering of the NiFe₂O₄-10NiO/xNi cermet[J]. Journal of Central South University of Technology, 2006, 13(4): 332–336.

(编辑 龙怀中)