

文章编号: 1004-0609(2004)04-0591-05

## Ni-Fe-Cu 惰性金属阳极的抗氧化和耐蚀性能<sup>①</sup>

石忠宁, 徐君莉, 邱竹贤, 舒芳霞  
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**摘 要:** 对 Ni-Fe-Cu 合金的抗氧化和耐熔盐腐蚀性能进行了研究。结果显示, 该合金的氧化动力学曲线符合抛物线规则。静态电解质中的溶解腐蚀速率随温度的增高和 NaF 与 AlF<sub>3</sub> 的摩尔分子比的降低而增大。在不同电解条件下, 组成为 NaF-AlF<sub>3</sub>-NaCl-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的电解质体系中电解时, 该阳极周围产生大量气泡, 槽电压在 3.6~4.2 之间波动, 阳极的电解极化腐蚀速率随电解质中氧化铝浓度的增高、温度的降低而减小, 产品铝的纯度达到 97%~98%。

**关键词:** 惰性金属阳极; Ni-Fe-Cu 合金; 低温铝电解; 氧化; 熔盐冰晶石腐蚀

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

## Anti-oxidation and anti-corrosion properties of Ni-Fe-Cu inert metal anodes

SHI Zhong-ning, XU Jun-li, QIU Zhu-xian, SHU Fang-xia

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** The anti-oxidation and anti-corrosion properties in molten cryolite of Ni-Fe-Cu alloys were studied. The results indicate that the oxidation kinetic curves follow the parabolic law. The dissolution rate in static melt increases with increasing temperature and decreasing cryolite ratio of NaF/AlF<sub>3</sub>. When electrolysis test was conducted in molten salts consisting of NaF-AlF<sub>3</sub>-NaCl-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under different conditions, abundant gas bubble evolved around the used anode and the cell voltage fluctuated from 3.6 V to 4.2 V. The polarization corrosion rate decreases with increasing concentration of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in melts and decreasing temperature. The purity of aluminum product is 97%~98%.

**Key words:** inert metal anodes; Ni-Fe-Cu alloy; low temperature aluminum electrolysis; oxidation; molten-cryolite corrosion

以往铝电解惰性阳极研究的重点和热点是金属陶瓷, 目前对合金阳极的研究已逐渐引起重视。虽然陶瓷阳极的研究取得了一定进展, 但尚未工业化成功应用, 主要是因为金属陶瓷表现出陶瓷的缺陷: 抗热震性差, 与电源连接困难等问题难以彻底解决<sup>[1-2]</sup>, 合金阳极则能够克服陶瓷阳极的这些缺陷。国外对合金阳极已进行了少量研究, 但效果并不十分理想。Hryn 等研究了 Cu-Al、Ni-Al 合金阳极<sup>[3-4]</sup>; Sekhar 和 Beck 等研究了 Ni-6Al-10Cu-

11Fe-3Zn 系合金阳极<sup>[5-7]</sup>, 添加铝和锌能形成良好的氧化物及其复合物, 但它们在冰晶石熔盐中易溶解, 腐蚀速率过快。单一金属铜、镍、铬、银和钨在铝电解槽的生产环境中也不能满足要求<sup>[8]</sup>。

惰性金属阳极工作时, 其表面析出的氧气会与金属基体反应生成相应的氧化物, 该氧化物与基体金属的粘附性、致密性、导电性及其在冰晶石熔盐中的稳定性是否良好就决定了该合金材料是否适用于铝电解工业应用。由于氧化镍、氧化铁、氧化锌

① 基金项目: 国家重点基础研究与发展规划资助项目(G1999064903); 国家 863 计划资助项目(2001AA33501)

收稿日期: 2003-07-11; 修订日期: 2003-11-24

作者简介: 石忠宁(1975-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 石忠宁, 博士研究生; 电话: 024-83680245; E-mail: znshi@163.com

等金属氧化物或复合氧化物在冰晶石熔盐中溶解度相对较小, 故常为惰性阳极选用材料。

本文作者选用相应氧化物在冰晶石中溶解度相对较低的 Ni-Fe-Cu 合金做阳极, 对其抗氧化和耐熔盐腐蚀性能进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 阳极试样制作

阳极材料选用粒度小于 74  $\mu\text{m}$  的分析纯试剂铜粉、镍粉和还原铁粉。合金成分中镍、铜、铁的质量比按 58: 22: 20 混合, 球磨 24 h 后, 在 600 MPa 下冷压成型, 然后在通入氩气保护的硅碳棒炉中, 在 1 125  $^{\circ}\text{C}$  下烧结。烧结后阳极试样规格为  $d$  40.50 mm  $\times$  14.05 mm。采用排水法测得其表观密度为 8.52 g/cm<sup>3</sup>。

### 1.2 冰晶石熔盐中的静态溶解腐蚀实验

为了测定试样在静态熔盐电解质中的溶解腐蚀速率, 截取规格为 4 mm  $\times$  8 mm  $\times$  20 mm 的合金阳极试样 4 块, 分别在 750  $^{\circ}\text{C}$  和 800  $^{\circ}\text{C}$  且 NaF/AlF<sub>3</sub> 摩尔分子比为 1.5 和 1.8 的电解质中浸蚀。电解质的其余组成为 10.0% NaCl、5.0% CaF<sub>2</sub>、3.0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。溶解腐蚀实验在电阻炉内进行。试样放于石墨坩埚中, 使其最大表面积与电解质接触, 恒温浸蚀 72h 后, 取出试样, 待其冷却后, 在 65  $^{\circ}\text{C}$ 、30% 的 AlCl<sub>3</sub> 溶液中浸洗残余电解质。

### 1.3 金属阳极氧化实验

准备规格为 4 mm  $\times$  8 mm  $\times$  20 mm 的试样 3 块, 用 700# 水砂纸磨光, 用酒精和丙酮清洗, 干燥后在管状电阻炉进行氧化实验。实验前, 对悬吊用的 Ni-Cr 丝在相同的条件下进行预氧化校正。采用岛津 AY120 型热天平连续称量, 氧化实验分别在 600  $^{\circ}\text{C}$ 、800  $^{\circ}\text{C}$  的静态空气和 800  $^{\circ}\text{C}$  流量为 0.25 m<sup>3</sup>/h 的氧气中进行。用 XRD 分析氧化产物。

### 1.4 金属阳极电解实验

电解用阳极规格为 32.50 mm  $\times$  20.00 mm  $\times$  10.50 mm。金属阳极通过不锈钢导杆与电源连接, 导杆用氧化铝刚玉做保护管以延长其使用寿命。电解在加有绝缘侧壁以提高阴极电流密度的石墨坩埚内进行, 电解实验装置如图 1 所示。3 次实验均采用相同的电流密度、NaF/AlF<sub>3</sub> 摩尔分子比和极间距, 它们分别为 1.0 A/cm<sup>2</sup>、1.8 和 2.5 cm。电解温

度和氧化铝质量分数不同。电解质组成 NaF-AlF<sub>3</sub>-10% NaCl-5% CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 实验原料中 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为工业产品, 其余均为分析纯试剂, 所有化学药品均烘焙干燥。在实验过程中每间隔 30 min 加入定量氧化铝, 以保证氧化铝浓度在一定范围内稳定。电解时, 每隔 5 min 记录一次槽电压。

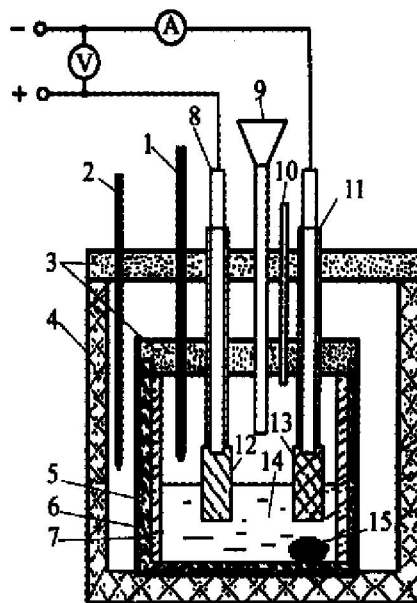


图 1 Ni-Fe-Cu 阳极电解装置图

Fig. 1 Schematic diagram of electrolysis cell installed with Ni-Fe-Cu anode

- 1—Measuring thermocouple;
- 2—Temperature controlling thermocouple;
- 3—Lids; 4—Furnace; 5—Iron crucible;
- 6—Graphite crucible; 7—Insulation wall; 8—Anode rod;
- 9—Alumina feeder pipe; 10—Vent pipe;
- 11—Cathode rod; 12—Anode; 13—Cathode;
- 14—Electrolyte; 15—Liquid aluminum

## 2 结果与讨论

### 2.1 静态腐蚀结果

用分析天平(精度 0.1 mg)称重并测量腐蚀后试样的几何尺寸, 发现阳极尺寸在测量误差范围内无明显变化, 可认为其反应总表面积  $s$  为常数。阳极腐蚀的平均速率计算公式为

$$\omega = \frac{\Delta w}{\rho \cdot s \cdot t} \quad (1)$$

式中  $\omega$ —腐蚀速率, cm/h;  $\rho$ —阳极的表观密度, g/cm<sup>3</sup>;  $\Delta w$ —质量变化量, g;  $s$ —阳极反应表面积, cm<sup>2</sup>;  $t$ —电解反应时间, h。

根据实验结果, 由上式计算得, 在 750  $^{\circ}\text{C}$  和 800  $^{\circ}\text{C}$ 、NaF/AlF<sub>3</sub> 摩尔分子比为 1.5 时, 腐蚀速率分别为  $1.39 \times 10^{-4}$  cm/h 和  $1.95 \times 10^{-4}$  cm/h;

NaF/AlF<sub>3</sub> 摩尔分子比为 1.8 时, 腐蚀速率分别为  $1.02 \times 10^{-4}$  cm/h 和  $1.30 \times 10^{-4}$  cm/h。电解质的 NaF/AlF<sub>3</sub> 摩尔分子比和温度均对其腐蚀速率有很大影响。温度较高时, 活性金属合金元素向表面扩散速度增大, 加快溶解腐蚀。而 AlF<sub>3</sub> 的影响机理比较复杂, 与电解质成分结构密切相关。

## 2.2 氧化结果与讨论

合金阳极试样的氧化增重曲线随时间变化关系如图 2 和 3 所示。由图 2 可知, 氧化曲线随时间变化呈抛物线关系, 说明合金氧化时能形成致密的氧化物保护膜。

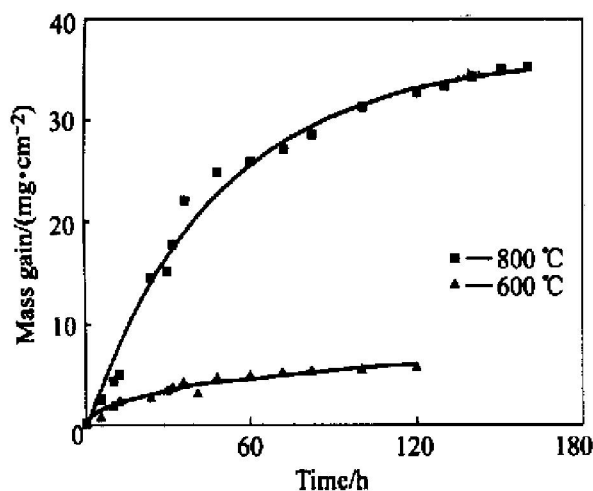


图 2 NiFeCu 合金在空气中的氧化动力学曲线

Fig. 2 Oxidation kinetic curves of NiFeCu alloys in air

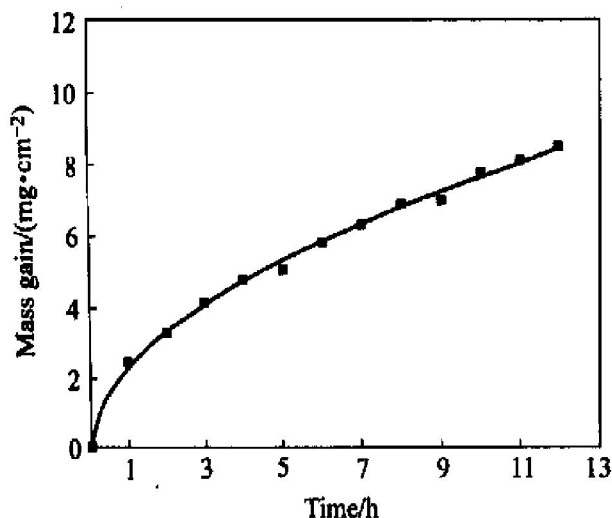


图 3 NiFeCu 合金在氧气氛中的氧化动力学曲线

Fig. 3 Oxidation kinetic curve of NiFeCu alloy at 800 °C in flowing oxygen of 0.25 m<sup>3</sup>/h

由图 2 知, 在 600 °C 的空气中, NiFeCu 合金经过 120 h 的氧化后质量增加为 5.23 mg/cm<sup>2</sup>, 而

在 800 °C 时其质量增加达到 32.7 mg/cm<sup>2</sup>。这说明温度的增高加快了氧化反应的速度。在 800 °C 的空气中, 氧化 12 h 后, 其质量增加为 5.1 mg/cm<sup>2</sup>, 而在 800 °C 的氧气中氧化 12 h 后, 其质量增加为 8.62 mg/cm<sup>2</sup>。显然, 纯氧气氛明显加速氧化反应速度。

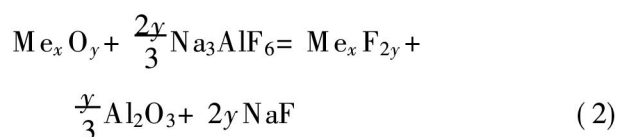
X 射线衍射分析发现氧化膜由 3 种金属组元的氧化物及其复合氧化物组成的混合物 NiO、CuO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 组成, 如图 4 所示。NiO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在电解质中溶解度较小, 均能较好抵抗电解质腐蚀, 这正是铝电解惰性阳极所需的<sup>[9~11]</sup>。其抗氧化性能比 Haugsud 认为可用作铝电解的金属阳极 Cu-Ni 合金好<sup>[12, 13]</sup>。

## 2.3 电解腐蚀与讨论

电解试验的槽电压与时间的变化关系如图 5 所示。

电解实验发现, 刚开始槽电压较高, 经过一段时间后, 槽电压逐渐下降, 最后在相对稳定的范围内变化。尽管槽电压高出理论分解电压 1.2~2.2V<sup>[14]</sup>, 但与目前工业槽电压相近甚至更低。其原因是金属阳极从室温下降到电解液中, 在阳极表面形成冷结壳, 电阻增大使阳极表面电压降增大。随着电解的不断进行, 结壳溶解, 阳极表面电压降减小, 不断产生的铝溶解在电解质中, 使电解质的电导率增大, 电压降变小, 槽电压回落。

在低氧化铝浓度下开始电解时, 阳极产生的气泡小而多, 并沿阳极表面往外逸出, 槽电压比较正常, 阳极的腐蚀速率由式(1)计算。图 5(a) 所示为 800 °C、2.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 条件下电解时的槽电压变化曲线, 阳极的腐蚀速率为  $6.30 \times 10^{-4}$  cm/h; 图 5(b) 所示为 900 °C、2.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 条件下电解时的槽电压变化曲线, 阳极的腐蚀速率为  $8.60 \times 10^{-4}$  cm/h; 图 5(c) 所示为 800 °C、3.0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 条件下电解时的槽电压变化曲线, 阳极的腐蚀速率为  $5.71 \times 10^{-4}$  cm/h。从上述结果看, 在相同氧化铝浓度下电解时, 温度越高, 阳极腐蚀速率越快; 在相同温度下电解时, 氧化铝浓度越高, 阳极腐蚀速率越小。其原因是氧化铝浓度增加使得反应式(2)平衡向左移动, 阳极表面氧化膜(Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)的溶解得到一定程度抑制。



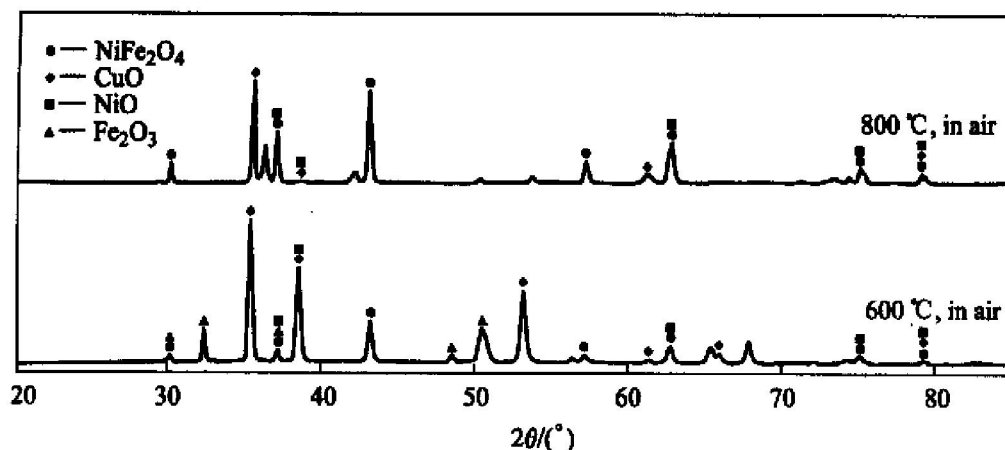


图 4 NiFeCu 合金氧化膜 X 射线衍射分析图

Fig. 4 XRD patterns of NiFeCu alloy oxide coating

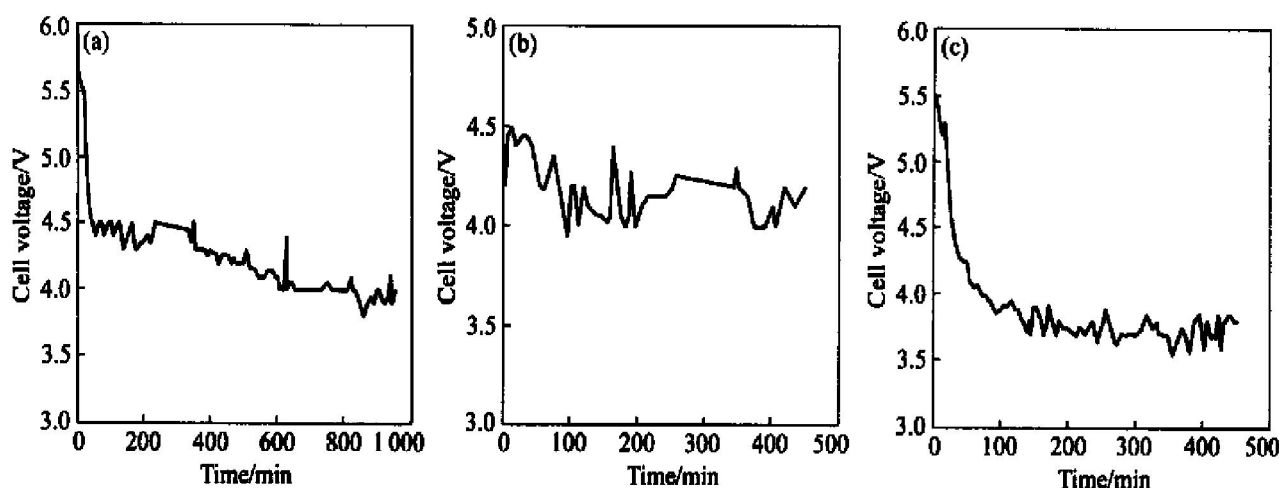


图 5 NiFeCu 阳极电解槽电压与时间的变化关系

Fig. 5 Fluctuation of cell voltage in electrolysis by NiFeCu anode  
(a)  $-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b)  $-900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (c)  $-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3.0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

在电解过程中, 阳极周围的电解液面偶尔有噼啪声, 可见火花伴随上冒气泡产生。其原因是阳极排放的氧气在电解质中涌动, 搅动整个电解质, 使部分氧扩散到阴极区, 与生成的阴极铝发生燃烧反应而产生火花。

电解后收集的阴极产品铝用 EPM-810 型电子探针分析仪进行分析, 发现铝的纯度达到 97.5%~98.0%, 其中镍 < 0.81%, 铁 < 0.53%, 铜 < 0.77%。这说明 NiFeCu 合金作阳极时的电解铝质量好于 CuNiAl 合金作阳极时的电解铝质量<sup>[15]</sup>。此种阳极综合性能较佳, 可作为下一代新型铝电解金属阳极材料开发。

### 3 结论

1) 在静态电解质中, NiFeCu 合金阳极的溶解速率随温度的增高、 $\text{NaF}/\text{AlF}_3$  摩尔分子比的降

低而增大。合金在空气、氧气中氧化动力学曲线为抛物线规则, 能形成致密氧化物保护膜。

2) 较高的氧化铝浓度有利于减少阳极的腐蚀, 低温电解有利于发挥金属阳极的优越性。阳极在电解除化条件下的腐蚀速度大于它在静态电解质中的腐蚀速度。

3) NiFeCu 合金阳极电解过程平稳, 槽电压在 3.6~4.2 V 之间变动, 产品铝的纯度达到 97%~98%。

### REFERENCES

- [1] Sadoway D R. Inert anodes for the Hall-Héroult cell: the ultimate materials challenge[J]. JOM, 2001, 53(5): 34-35.
- [2] 秦庆伟, 赖延清, 张刚. 铝电解惰性阳极用 NiZn 铁氧体的固态合成[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13

- (3): 769 - 773.
- QIN Qing-wei, LAI Yan-qing, ZHANG Gang. Solid state reaction synthesis of  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel used as matrix of inert anodes in aluminium electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 769 - 773.
- [3] Hryn J N, Pellin M J. A dynamic inert metals anode [A]. Eckert C E. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1999. 377 - 381.
- [4] Hryn N, Sadoway D R. Cell testing of metal anode for aluminum electrolysis[A]. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1993. 475 - 483.
- [5] Sekhar J A, Liu J. Non-consumable anode materials[A]. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1998. 597 - 603.
- [6] Sekhar J A, Duruz J, Liu J. Stable Anodes for Aluminum Production Cells[P]. US5510008, 1996.
- [7] Beck T R. A non-consumable metal anode for production of aluminum with low temperature fluoride melts[A]. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1995. 355 - 360.
- [8] Djokic S S, Conwqy B E. Comparison of the behaviour of glassy carbon and some metals for use as nonconsumable anodes in alumina crylite melts[J]. J Appl Electrochem 1955, 25(2): 106 - 113.
- [9] Olsen E, Thonstad J. The behaviour of nickel ferrite cermet materials as inert anodes[A]. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1996. 249 - 257.
- [10] Lorentsen O A. Behaviour of nickel, iron and copper by application of inert anodes in aluminum production[D]. Trondheim: NTNU, 2000.
- [11] Chin P, Sides P J, Keller R. The transfer of nickel iron and copper from Hall cell melts into molten aluminum [J]. Can Met Quart, 1996, 35(1): 61 - 68.
- [12] Haugsud R. On the influence of non-protective CuO on high-temperature oxidation of Cu-rich Cu-Ni based alloys[J]. Oxidation of Metals, 1999, 53(5/6): 427 - 445.
- [13] Haugsud R. High-temperature oxidation of Ni-20% Cu from 700 °C to 1 000 °C[J]. Oxidation of Metals, 2001, 55(5/6): 571 - 583.
- [14] 邱竹贤. 铝电解理论及应用[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1998, 405.
- QIU Zhu-xian. Theory and Application of Aluminum Electrolysis[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1998, 405.
- [15] 石忠宁, 徐君莉, 高炳亮, 等. Cu-Ni-Al 惰性阳极铝电解应用测试[J]. 东北大学学报, 2003, 24(4): 361 - 364.
- SHI Zhong-ning, XU Jun-li, GAO Bing-liang. Cu-Ni-Al superalloy as inert anode for aluminum electrolysis [J]. Journal of Northeastern University, 2003, 24(4): 361 - 364.

(编辑 何学锋)