

纤维/ NiFe_2O_4 复合陶瓷惰性阳极的制备及性能

马 佳, 姚广春, 曹卓坤, 华中胜, 王 磊, 鲍 丽, 张志刚

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 以高温固相合成法, 采用两步烧结法制备镀铜碳纤维增强的纤维/ NiFe_2O_4 复合陶瓷惰性阳极, 即先以 NiO 、 Fe_2O_3 、微量 V_2O_5 和 MnO_2 为原料制备 NiFe_2O_4 尖晶石基体材料, 然后以该 NiFe_2O_4 尖晶石基体材料和镀铜碳纤维为原料, 采用冷压烧结法制备纤维/ NiFe_2O_4 复合陶瓷惰性阳极。研究镀铜碳纤维添加量对 NiFe_2O_4 复合陶瓷惰性阳极体积密度、气孔率和抗弯强度的影响。结果表明: 添加镀铜碳纤维可以显著改善 NiFe_2O_4 复合陶瓷材料的性能, 当镀铜碳纤维添加量为3%(质量分数)时, 其体积密度比不添加镀铜碳纤维试样的体积密度提高约12%, 其抗弯强度比不添加镀铜碳纤维的提高约22%。

关键词: 纤维/ NiFe_2O_4 复合陶瓷; 惰性阳极; 镀铜碳纤维; 两步烧结; 体积密度; 抗弯强度

中图分类号: TF 125.4

文献标识码: A

Preparation and properties of fiber/ NiFe_2O_4 composite ceramic inert anodes

MA Jia, YAO Guang-chun, CAO Zhuo-kun, HUA Zhong-sheng, WANG Lei, BAO Li, ZHANG Zhi-gang

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

Abstract: Two-step sintering process was adopted to prepare fiber/ NiFe_2O_4 composite ceramic inert anodes with copper-coated carbon fiber by solid-state reaction. NiFe_2O_4 spinel matrix material was prepared first using NiO , Fe_2O_3 , trace V_2O_5 and MnO_2 as raw materials. Then, fiber/ NiFe_2O_4 composite ceramic inert anodes were prepared by cold pressing with sintering method using the above NiFe_2O_4 spinel matrix material and copper-coated carbon fiber as raw materials. The effects of addition of copper-coated carbon fiber on the bulk density, porosity and bending strength were studied. The results show that, the addition of copper-coated carbon fiber can significantly improve the properties of NiFe_2O_4 composite ceramic. The bulk density of the samples is improved by about 12% and the bending strength of samples is improved by about 22% with 3%(mass fraction) copper-coated carbon fiber.

Key words: fiber/ NiFe_2O_4 composite ceramic; inert anodes; copper-coated carbon fiber; two-step sintering; bulk density; bending strength

自1886年霍尔-赫鲁特法发明以来, 该方法已被用于生产几乎全部的商业用铝。尽管这一方法的许多工艺参数已经得到优化, 但其基本特点仍然是使用碳阳极。由于在碳阳极制作过程中会产生大量沥青烟气, 电解过程中, 阳极上析出的氧气与碳阳极发生反应, 生成大量的 CO_2 和 CO 气体, 同时阳极碳还会在发生阳

极效应时与电解液中的氟反应生成 CF_4 和 C_2F_6 气体, 这些气体排入大气中, 对环境造成严重污染。此外, 采用消耗式碳阳极在铝电解过程中需要不断更换阳极碳块, 从而导致电解生产不稳定, 并增加了劳动强度。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^[1-7]。

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50834001)

收稿日期: 2008-11-04; 修订日期: 2009-03-04

通讯作者: 姚广春, 教授; 电话: 024-83686462; E-mail: muking222@yahoo.cn, gcyao@mail.neu.edu.cn

NiFe_2O_4 尖晶石基复合陶瓷材料具备良好的化学惰性、高温稳定性和耐腐蚀性能,被作为惰性阳极的首选基体材料^[8-9]。陶瓷材料具有高强度、高硬度、耐磨损、耐高温和耐腐蚀性能,将其作为高温高性能材料具有广泛的应用前景,但由于其脆性行为,应用范围受到很大的限制。纤维增强是改善陶瓷脆性及强化陶瓷复合材料的有效途径之一^[10-11]。因此,本文作者首次以高温固相合成法制备了纤维/ NiFe_2O_4 复合陶瓷惰性阳极,考察镀铜碳纤维添加量对 NiFe_2O_4 陶瓷惰性阳极性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料如下: Fe_2O_3 (分析纯,Fe含量为(质量分数,%)69.8%~70.1%,粒度为0.5 μm ~1.0 μm); NiO (工业级,Ni含量不小于74%,粒度为0.5 μm ~1.0 μm); MnO_2 (分析纯,纯度不小于97.5%); V_2O_5 (分析纯,纯度不小于90.0%);碳纤维由沈阳安科公司提供(其SEM像如图1所示)。碳纤维直径7 μm ,对碳纤维进行电镀,镀层厚度为1.4 μm ^[12],电镀后碳纤维的形貌如图2所示。

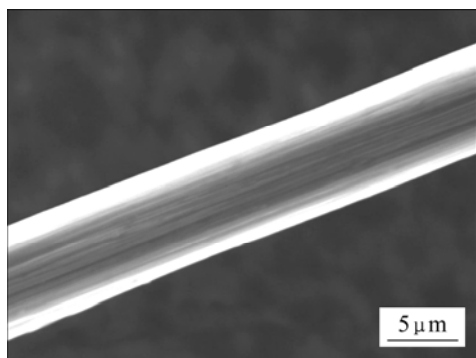


图1 碳纤维的SEM像

Fig.1 SEM image of carbon fiber

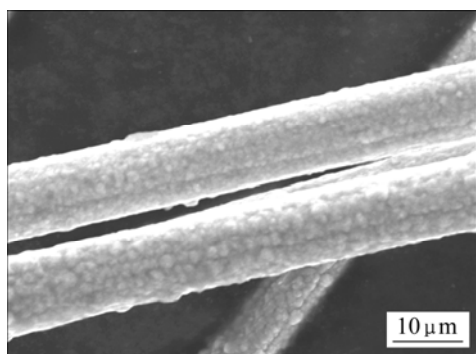


图2 镀铜碳纤维的SEM像

Fig.2 SEM image of copper-coated carbon fiber

1.2 实验设备

实验设备为:SD-1型振动研磨机;JJ-1型精密增力电动搅拌器;8411型电动震筛机;SSX-550型扫描电子显微镜;SX2-38-16气体保护高温箱式炉;YES-2000型数显式压力试验机和KQM-X4行星球磨机。

1.3 性能检测

采用Archimedes排水法测定试样的体积密度和气孔率;使用日本理学D/max2RB型X射线衍射仪测定衍射强度, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,管压为40 kV,管流为100 mA;使用三点法测量抗弯强度,所用实验仪器为美国INSTRON4206-006型电子机械试验机;使用日产SS-550型扫描电镜(SEM)观察试样断面形貌。

1.4 镀铜碳纤维增强 NiFe_2O_4 复合陶瓷惰性阳极的制备

1.4.1 NiFe_2O_4 尖晶石基体材料的制备

目前制备尖晶石的方法按原料状态的不同可大致分为如下3大类:固相法、液相法和气相法^[13]。液相法和气相法制作的尖晶石纯度高、理化性能好,但其工艺与设备较为复杂。考虑到制作电极对尖晶石原料需求量较大,故采用经济易行的高温固相合成法制备 NiFe_2O_4 尖晶石原料。基体材料 NiFe_2O_4 尖晶石的制备工艺流程图如图3所示。

配料过程如下:按合成 NiFe_2O_4 尖晶石化学计量比

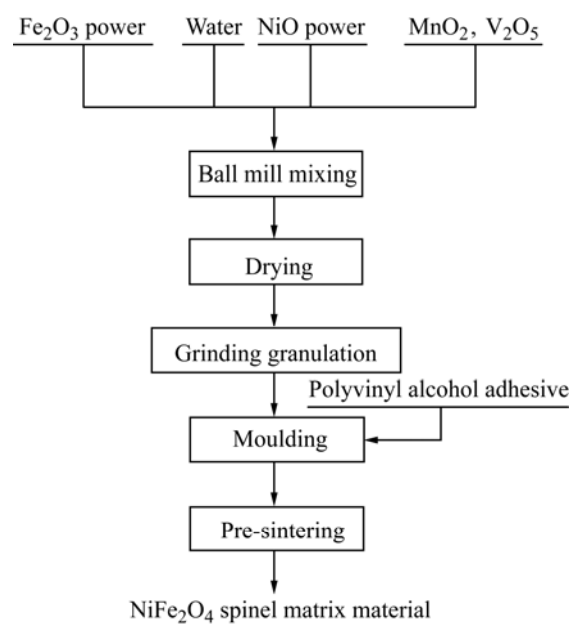


图3 NiFe_2O_4 尖晶石基体材料的工艺流程图

Fig.3 Flow chart of synthesizing NiFe_2O_4 spinel matrix material

计算,称取 NiO 和 Fe_2O_3 , 其中 NiO 过量 15%(质量分数),加入占 NiO 和 Fe_2O_3 总质量 1.5%的 MnO_2 和 1.0%的 V_2O_5 。

混料过程如下:将配好的料放入装有钢球研磨体的球磨罐内。由于球磨罐转速较高,原料粒度较细,为了使组元分布更均匀,避免混合料中细粉在球磨罐中飞扬,采用湿混,介质为去离子水,采用 KQM-X4 行星球磨机混料 2 h。

烘干过程如下:混料均匀后,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干。烘干的目的是使物料中的水分尽量完全除掉,避免物料在烧结中由于水分的蒸发而在坯体中留下较多的气孔,影响烧结体的致密度和性能。

研磨过程如下:将烘干的块状料研磨后,通过孔径为 0.250 mm 的标准筛筛分造粒。筛分的目的是促使原料粉体具有较狭窄的粒级分布范围,对陶瓷中晶粒的细化和分布均匀化有一定作用,同时提高原料粉体在后续成型工艺的塑性变形能力,最终对材料性能的稳定和提高有十分重要的意义。

成型过程如下:压制成型是使松装的粉末在压模内经受一定的压力后,成为具有一定尺寸、形状、密度和强度的压坯。成型时压力越大,颗粒间接触越紧密,粉末体中孔隙越少。这样在烧结过程中物质的扩散路径减小,有利于烧结的进行。但成型压力过大时,内应力也会增大,坯体在烧结过程中易开裂,增大废品的机率。本试验在常温、 60 MPa 下冷压成型,加入 5%聚乙烯醇作为粘结剂,试样尺寸为 $d\ 35\text{ mm}\times x\text{ mm}$;

预烧结过程如下:烧结是决定陶瓷制品显微结构和综合性能的关键工序,烧结过程中压坯经历一系列的物理化学变化,使得烧结坯的粉末颗粒之间发生粘结,烧结体的强度增加、密度提高、气孔率降低。本试验预烧结温度为 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$,保温 6 h。

1.4.2 纤维增强 NiFe_2O_4 复合陶瓷惰性阳极的制备
惰性阳极的制备工艺流程图如图 4 所示。

破碎筛分过程如下:将预烧结得到的 NiFe_2O_4 尖晶石基体材料进行破碎并筛分成粗颗粒、中颗粒和细粉 3 个级别的骨料。

粒度级配过程如下:粗颗粒、中颗粒和细颗粒配合起来使用,目的是使原料能有较高的堆积密度和较小的空隙率。本试验试样尺寸为 $70\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times x\text{ mm}$,颗粒粒径范围分别为 $0.297\sim 0.420\text{ mm}$ 、 $0.074\sim 0.104\text{ mm}$ 和小于 0.074 mm 。

混料过程如下:将述粒度级配后的 NiFe_2O_4 尖晶石基体材料总质量为基准,加入 1%~3%的镀铜碳纤

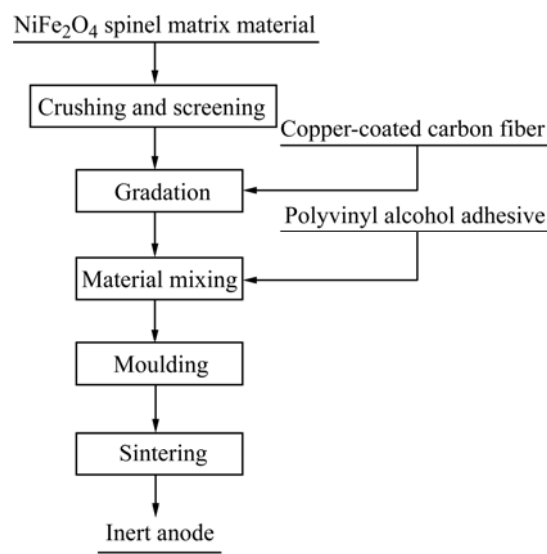


图4 惰性阳极制备工艺流程图

Fig.4 Flow chart of preparing inert anodes

维,长度为 5 mm ,然后加入 5%聚乙烯醇作为粘结剂,进行混料。

成型过程如下:将混合均匀的物料在常温、 200 MPa 下冷压成型。

烧结过程如下:将成型后的试样放入烧结炉中,在氮气保护下 $1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结,保温 6 h,制成纤维/ NiFe_2O_4 复合陶瓷惰性阳极。

2 结果与讨论

2.1 预烧结和二次烧结试样的物相组成

预烧结 NiFe_2O_4 基体材料 XRD 分析结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, Fe_2O_3 和 NiO 没有反应完全,

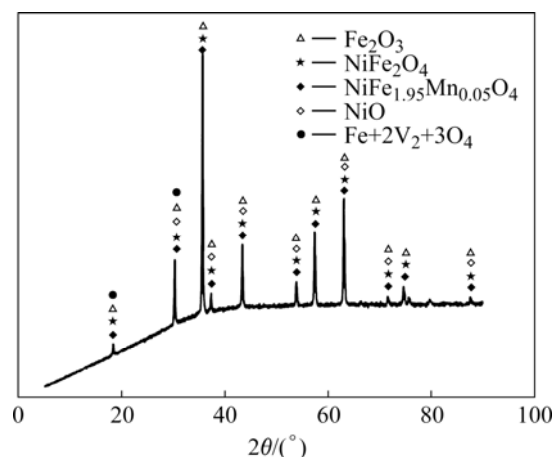


图5 预烧结 NiFe_2O_4 基体材料的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of pre-sintered NiFe_2O_4 matrix material

留有一定的二次烧结活性, 并且预烧结时烧结体出现一定程度的收缩, 可以减少二次烧结时产生收缩而引起开裂与变形。 MnO_2 中的金属阳离子 Mn^{4+} 进入尖晶石结构中的八面体间隙, 取代 Fe^{3+} 的16d位置, Ni^{2+} 仍占据四面体的8a位置, 氧占据32e位置, $\text{Fd}3m$ 空间群保持不变, 形成固溶体 $\text{NiFe}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ 。 Mn^{4+} 取代低价 Fe^{3+} , 造成晶格中出现阳离子空位缺陷, 固相烧结过程中物质的扩散系数与相关的缺陷浓度呈正比。由于扩散系数的增大加速了气孔的消除, 从而有利于烧结, 可提高试样的密度、线收缩率、降低试样的气孔率、腐蚀率和扩散活化能。 V_2O_5 和部分 Fe_2O_3 反应生成 $\text{Fe}+2\text{V}_2+3\text{O}_4$, 可以显著地改善试样的抗腐蚀能力。

二次烧结 NiFe_2O_4 基体材料的XRD分析结果如图6所示。比较图5和6可以看出: 预烧结和二次烧结的衍射峰几乎完全对应, 两者的区别仅是图6中比图5少了 Fe_2O_3 。于先进等^[14]对 NiFe_2O_4 的合成进行了详细研究。结果表明: 在温度为1 150 K、保温为6 h和 NiO 过量1.57%条件下, 合成试样中 NiFe_2O_4 占98%。张刚等^[15]也对 NiFe_2O_4 的合成做了详细研究。结果表明: 在温度为980 °C时, 合成试样中 NiFe_2O_4 含量不小于99%。本试验预烧结温度为1 000 °C、保温为6 h和 NiO 过量15%, 合成 NiFe_2O_4 后, 剩余微量 Fe_2O_3 。故在1 300 °C、保温6 h进行二次烧结时, 理论上剩余的 Fe_2O_3 与 NiO 可以完全反应。

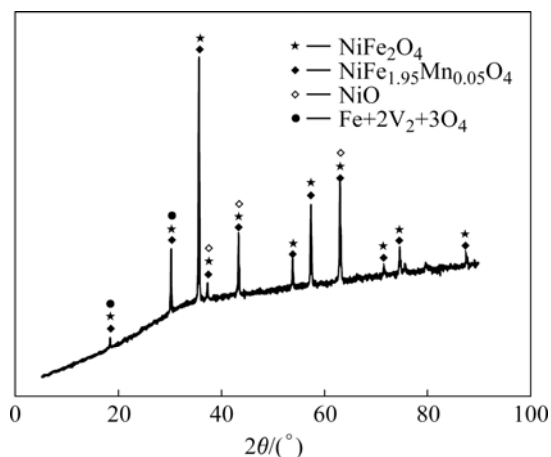


图6 二次烧结 NiFe_2O_4 惰性阳极XRD谱

Fig.6 XRD patterns of second sintered NiFe_2O_4 inert anodes

2.2 添加镀铜碳纤维对试样体积密度和气孔率的影响

图7所示为添加不同含量镀铜碳纤维对试样密度和气孔率的影响。由图7可知, 随着镀铜碳纤维含量的

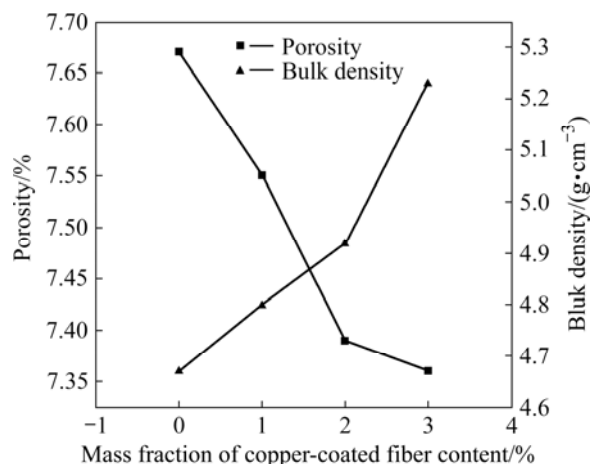


图7 添加不同含量镀铜碳纤维对试样密度和气孔率的影响

Fig.7 Effects of content of copper-coated carbon fiber on bulk density and porosity of samples

增加, 试样体积密度逐渐增大而气孔率逐渐减小。其原因为, 制备 NiFe_2O_4 复合陶瓷材料的最终烧结温度为1 300 °C, 而铜的熔点为1 083.4 °C, 此时铜已经变为液态, 液相的出现使烧结方式由无镀铜碳纤维的固相烧结转变为液相烧结; 与固相烧结不同, 液相烧结时坯体致密化是在液体参与下完成的, 液相烧结过程是以表面张力为动力, 通过颗粒的重排和晶粒的长大等步骤完成的。液相与固相发生反应的烧结过程可分为如下3个阶段进行: 第一阶段是产生液相, 表面张力的作用导致微粒子进行密实排列; 第二阶段是烧结, 密度的增加则是靠固相的溶解和二次结晶。在这种情况下, 晶粒接触处被溶解, 导致晶粒中心相互靠近; 在第三阶段中, 由于再结晶和晶粒长大, 晶粒骨架形成^[16]。随着镀铜碳纤维含量的增加, 试样中的液相不断增多, 表面张力变大, 由于液相表面张力而产生毛细管力, 在毛细管力的作用下, 固体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, 促使致密化过程, 提高压坯的致密度, 体积密度由4.67g/cm³增加到5.23 g/cm³, 提高12%。图8所示为试样断面SEM像。由图8可看出, 随着镀铜碳纤维含量的增加, 晶粒尺寸逐渐增大, 由3~7 μm增长到20 μm左右, 当碳纤维含量3%时, 试样结构最为致密, 气孔最少。

2.3 添加镀铜碳纤维对试样抗弯强度的影响

图9所示为力学实验机压杆接触到试样产生压力后, 压杆位移与试样所承受压力的关系曲线, 称为位移与试验力关系曲线。由图9可以看出, 不添加镀铜碳

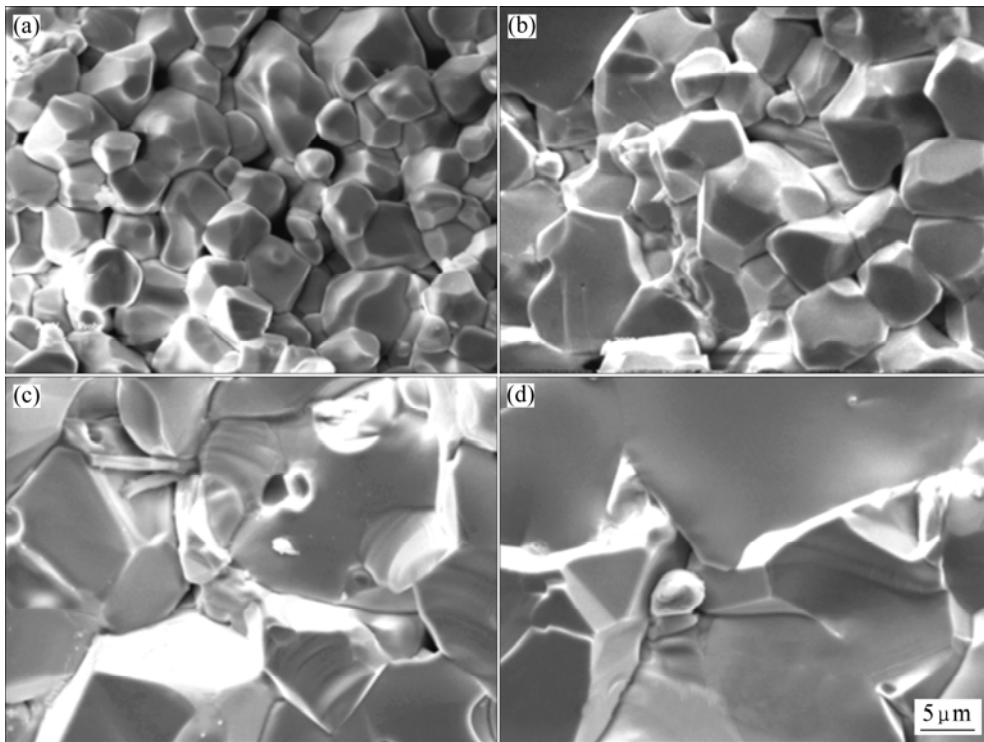


图8 不同含量镀铜碳纤维试样断面SEM像

Fig.8 SEM images of fracture sections of samples with different contents of copper-coated carbon fiber: (a) 0%; (b) 1%; (c) 2% (d) 3%

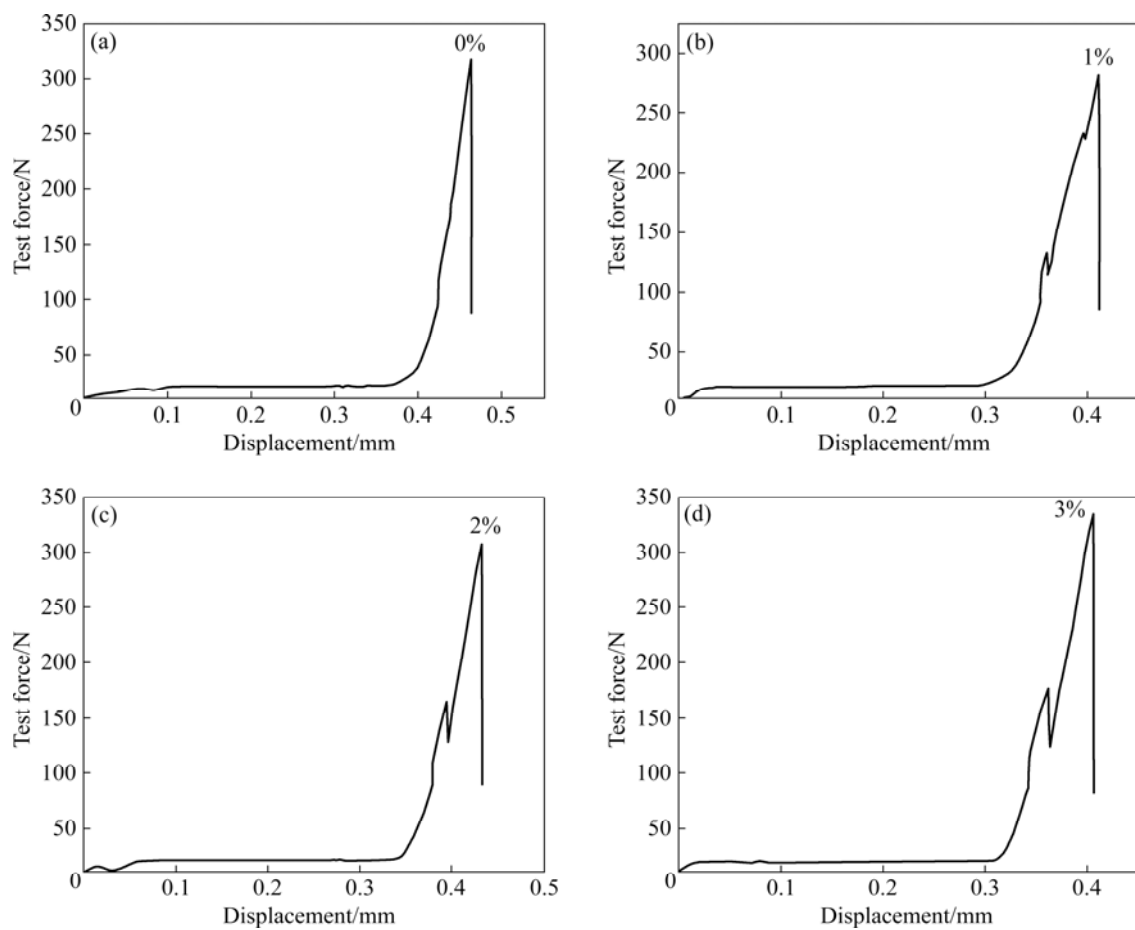


图9 不同含量镀铜碳纤维试样的位移与试验力的关系

Fig.9 Relationship between displacement and test force of samples with different contents of copper-coated carbon fiber

纤维的试样, 试验力随位移的增大而增大, 直至断裂; 添加1%镀铜碳纤维试样, 当位移达到0.361 mm时, 试验力由134.1 N突然下降到113.3 N, 波动幅度为20.7 N, 之后随着试验力的继续增大试样才断裂; 对于添加2%镀铜碳纤维试样, 当位移达到0.395 mm时, 试验力由165.8 N突然下降到127.5 N, 波动幅度为38.3 N, 之后随着试验力的继续增大试样才断裂; 对于添加3%镀铜碳纤维试样, 当位移达到0.362 mm时, 试验力由177.5 N突然下降到124.2 N, 波动幅度为53.3 N, 之后随着试验力的继续增大试样才断裂。其原因是由于固体材料在承受冲击时, 总吸收能力可以靠增加材料断裂过程中的裂纹和增大材料变形能力得以提高。因此, 在 NiFe_2O_4 陶瓷中添加镀铜碳纤维, 即为断裂过程引入了附加的能量吸收方式, 可以改善其抗冲击性能, 随着镀铜碳纤维含量的增加, 材料的韧性增强, 脆性降低。

图10所示为镀铜碳纤维含量对试样抗弯强度的影响。由图10可以看出, 试样的抗弯强度随着镀铜碳纤维含量的增加而增大, 由21.86 MPa增大到25.64 MPa, 提高近22%。高强度和高模量的纤维既能为基体分担大部分外加应力, 又可阻碍裂纹的扩展, 并能在局部纤维发生断裂时以“拔出功”的形式消耗部分能量, 起到提高断裂能并克服脆性的效果。图11所示为试样三点抗弯断口的SEM形貌。由图11可以看出, 纤维拔出后留下的孔洞和露头非常清晰, 明显的是纤维脱粘及拔出现象。这说明材料在冲击过程中纤维可以从基体中拔出, 而纤维的拔出需要外力做功, 产生能量的耗散, 使裂纹尖端应力松弛, 从而减缓了裂纹的扩展, 起到增韧作用, 其机理为纤维的脱粘和拔出效应^[17]。

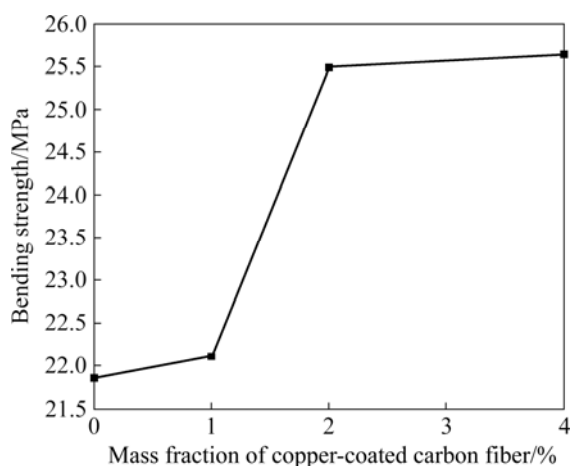


图10 镀铜碳纤维含量对试样抗弯强度的影响

Fig.10 Effect of copper-coated carbon fiber contents on bending strength of samples

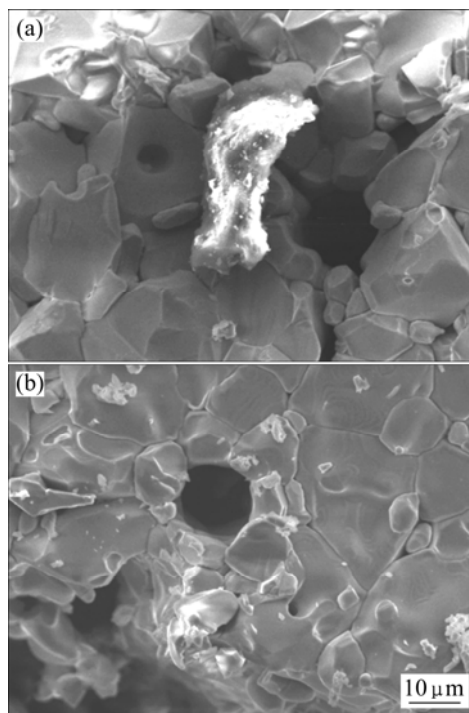


图11 含镀铜碳纤维试样断面SEM像

Fig.11 SEM images of fraction section of samples with copper-coated carbon fiber

3 结论

- 1) 铜碳纤维添加量(质量分数)为3%时, 试样体积密度最大, 比不添加镀铜碳纤维的密度提高约12%。
- 2) 镀铜碳纤维的加入使试样的抗弯强度略微增加, 镀铜碳纤维添加量为3%时, 试样抗弯强度比不添加镀铜碳纤维的提高约22%。
- 3) 向 NiFe_2O_4 陶瓷惰性阳极中添加镀铜碳纤维, 引入了附加的能量吸收方式, 显著提高了其抗冲击性能, 三点弯曲断口出现明显的纤维脱粘及拔出现象, 其增强机理为纤维的脱粘和拔出效应。

REFERENCES

- [1] OLSEN E, THONSTAD J. Nickel ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis: part I — material fabrication and preliminary testing[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(3): 293–299.
- [2] 李 劫, 王志刚, 赖延清, 刘 伟, 徐宇杰. 5 kA惰性阳极铝电解槽槽膛内形及热平衡[J]. 过程工程学报, 2008, 8(1): 54–58.
LI Jie, WANG Zhi-gang, LAI Yan-qing, LIU Wei, XU Yu-jie.

- Cell profile and heat balance of 5 kA inert anode aluminum reduction cell[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(1): 54–58.
- [3] KVANDE H. Inert electrodes in aluminum electrolysis cells [C]// WOLFGANG S. Light Metals. San Diego: The Minerals, Metals and Materials Society, 1999: 369–376.
- [4] SEKHAR J A, LIU J, DENG H. Graded non-consumable anode materials[C]// WELCH B. Light Metals. San Antonio: The Minerals, Metals and Materials Society, 1998: 597–603.
- [5] PAWLEK R P. Inert anodes for the primary aluminium industry[C]// HALE W. Light Metals. Anaheim: The Minerals, Metals and Materials Society, 1996: 243–248.
- [6] OLSEN E, THONSTAD J. Behaviour of nickel ferrite cermet materials as inert anodes[C]// HALE W. Light Metals. Anaheim: The Minerals, Metals and Materials Society, 1996: 249–257.
- [7] 席锦会, 姚广春, 刘宜汉, 张晓明. 掺杂 MnO_2 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 Jing-hui, YAO Guang-chun, LIU Yi-han, ZHANG Xiao-ming. Effect of MnO_2 doping on properties of nickel ferrite as inert anode[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(3): 495–498.
- [8] PAWLEK R P. Inert anodes: an update[C]// SCHNEIDER W. Light Metals 2002. Warrendale PA, USA: TMS, 2002: 449–456.
- [9] SADOWAY D R. Inert anodes for the Hall-Heroult cell: the ultimate materials challenge[J]. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2001, 53(5): 34–35.
- [10] 张淑婷, 姚广春, 刘宜汉. SiC 晶须增强 NiFe_2O_4 基惰性阳极材料烧结工艺研究[J]. 功能材料, 2005, 36(4): 569–571.
- ZHANG Shu-ting, YAO Guang-chun, LIU Yi-han. Study on sintering technique of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiC}_w$ used as matrix of inert anodes[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(4): 569–571.
- [11] 张淑婷, 姚广春. SiC 增强 NiFe_2O_4 复合材料的力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(9): 1589–1594.
- ZHANG Shu-ting, YAO Guang-chun. Mechanical properties of $\text{SiC}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(9): 1589–1594.
- [12] 曹卓坤. 碳纤维复合泡沫铝材料的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2007: 21–24.
- CAO Zhuo-kun. Research on aluminum foams stabilized by carbon fibers[D]. Shenyang: Northeastern University, 2007: 21–24.
- [13] 董文生, 王心葵, 彭少逸. 尖晶石的性质、制备及在催化中的应用[J]. 石油化工高等学校学报, 1996, 9(4): 10–14.
- DONG Wen-sheng, WANG Xing-kui, PENG Shao-yi. Preparation properties and use in catalysis of spinels[J]. Journal of Petrochemical Universities, 1996, 9(4): 10–14.
- [14] 于先进, 戴厚晨, 邱竹贤. NiFe_2O_4 基铝用惰性阳极的试制[J]. 沈阳黄金学院学报, 1996, 15(2): 120–124.
- YU Xian-jing, DAI Hou-chen, QIU Zhu-xian. Trial production of NiFe_2O_4 -based inert anodes in aluminium electrolysis[J]. Shenyang Institute of Gold Technonlgy, 1996, 15(2): 120–124.
- [15] 张刚, 赖延清, 田忠良, 秦庆伟, 李劫, 黎文献. 铝电解用 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的制备[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(4): 510–513.
- ZHANG Gang, LAI Yan-qing, TIAN Zhong-liang, QIN Qing-wei, LI Jie, LI Wen-xian. Preparation of nickel ferrite based cermets for aluminum electrolysis[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21(4): 510–513.
- [16] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 135–136.
- LI Rong-jiu. Ceramic-metal composite materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 135–136.
- [17] 作亚红. 纤维增强陶瓷基复合材料的强化、韧化机制[J]. 北京石油化工学院学报, 2003, 11(3): 34–37.
- WU Ya-hong. Strength and toughness of fiber rein-forced ceramic matrix composites[J]. Journal of Beijing Institute of Petro-chemical Technology, 2003, 11(3): 34–37.

(编辑 龙怀中)