

Yb₂O₃ 掺杂对 15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO) 金属陶瓷性能的影响

何汉兵^{1,2}, 肖汉宁²

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 采用冷压-烧结技术制备 NiFe₂O₄-10NiO 基金属陶瓷材料; 通过对烧结体的显微结构和物相组成、电导率、电解试样的表层形貌、电解质和阴极铝的杂质增量等的分析检测, 研究 Yb₂O₃ 掺杂对 15(20Ni-Cu)/NiFe₂O₄-10NiO 金属陶瓷致密度、导电率和耐腐蚀性能的影响。结果表明: 1 300 °C 烧结的 0.5%Yb₂O₃-15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO) 金属陶瓷具有较好的性能, 相对密度为 98.53%, 960 °C 时的电导率为 53.06 S/cm, 电解腐蚀后金属腐蚀层厚度为 20~30 μm, 总杂质增量为 0.079 g。

关键词: 金属陶瓷; Yb₂O₃; 掺杂; 惰性阳极; 铝电解

中图分类号: TF 821

文献标志码: A

Effect of Yb₂O₃ doping on performances of 15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO) cermets

HE Han-bing¹, XIAO Han-ning²

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: NiFe₂O₄-10NiO based cermets were prepared with the cold isostatic pressing-sintering process. Based on the study of the microstructure and phase composition after sintering, electrical conductivity, surface morphology after electrolysis, impurity increment in electrolyte and cathode aluminum, the effects of Yb₂O₃ doping on relative density, electrical conductivity and corrosion resistance of 15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO) cermets were analyzed. The results show that the cermets of 0.5%Yb₂O₃-15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO) sintered at 1 300 °C has better properties: the relative density of 98.53%, the electrical conductivity at 960 °C of 53.06 S/cm, the thickness of metal corrosion layer of 20~30 μm after electrolysis, and the total impurity increment in electrolyte and aluminum of 0.079 g.

Key words: cermets; Yb₂O₃; doping; inert anode; aluminum electrolysis

NiFe₂O₄ 基金属陶瓷由于兼有陶瓷(抗腐蚀和氧化)和金属(良好的导电性和抗热震性)的优点, 被认为是最具潜力的惰性阳极材料之一^[1-8]。但该材料的烧结致密化、导电率和耐高温熔盐腐蚀性能都有待提高。

添加烧结助剂可以提高空位浓度梯度, 促进材料烧结致密化, 使材料在较低烧结温度下获得较高的致密度, 避免晶粒过分长大, 并可以减少陶瓷材料在制

备过程中烧结工艺的调控难度。目前研究较多的添加剂主要集中在 BaO^[5, 9-13]、CuO^[14]、MnO₂^[15]、TiO₂^[16]、V₂O₅^[17-18]和 CaO^[19-20]等金属氧化物, 这些添加剂能促进金属陶瓷的烧结致密化进程, 但它们往往会与基体相结合形成新相, 且富集在晶界处或在电解质中溶解度较大, 从而降低了金属陶瓷晶界的耐腐蚀性能。而添加 Yb₂O₃ 解决了以上的问题, 且国内外相关文献中

基金项目: 国家自然科学基金创新团队资助项目(50721003); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623703); 国家高技术研究发展计划资助项目(2008AA030501); 中央高校基本科研经费资助项目(201012200021)

收稿日期: 2010-03-11; 修订日期: 2010-07-27

通信作者: 何汉兵, 博士; 电话: 0731-88830216; E-mail: hehanbinghbb@163.com

未见报道。

本文作者通过热力学计算和相图发现, 掺杂的 Yb_2O_3 与阳极组元和电解质成分发生反应的可能性较小。因此, 在较佳金属陶瓷组成 ($15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$) 的基础上掺杂 Yb_2O_3 进行实验, 当添加不同含量的 Yb_2O_3 粉末后, 采用冷压-烧结技术制备了 $x\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ ($x=0.25\%, 0.5\%, 0.75\%, 1.0\%$, 质量分数) 金属陶瓷; 研究 Yb_2O_3 的掺杂量对材料致密度、导电率和腐蚀性能的影响。

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, 并将坩锅置于电阻炉中在空气气氛下于 $1\,200\,^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h, 得到 $\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO}$ 陶瓷粉体。分别加入 0、0.25%、0.5%、0.75% 和 1.0% (质量分数) Yb_2O_3 的分析纯粉末于预先制备的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO}$ 陶瓷粉体中。加入金属粉末 20Ni-Cu、分散剂和粘结剂于不锈钢球磨罐中二次球磨 150 min, 混合粉末干燥后在 200 MPa 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 $1\,300\,^\circ\text{C}$ 烧结 4 h, 得到最终烧结样品。

1.2 性能检测

采用 XJP-6A 型金相显微镜及 JSM-6360LV 型扫描电镜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; 采用四端电极法测试复合陶瓷在空气气氛中的电阻率, 测试温度范围为 $25\sim 1\,100\,^\circ\text{C}$ 。电解实验所用电解质的组成为 $78.07\%\text{Na}_3\text{AlF}_6-9.5\%\text{AlF}_3-5.0\%\text{CaF}_2-7.43\%\text{Al}_2\text{O}_3$, 电解质分子比 C_R (电解质中 NaF 与 AlF_3 的摩尔比) 为 2.3、初晶温度为 $947\,^\circ\text{C}$ 、电解温度为 $960\,^\circ\text{C}$ 、圆柱形阳极底部面积为 $2.5\,\text{cm}^2$ 、电流密度为 $1.0\,\text{A}/\text{cm}^2$; 采用 Philips8424 TW2424 型 X 射线荧光分析 (XRF) 仪检测电解质和原铝中的杂质含量。

2 结果与讨论

2.1 Yb_2O_3 掺杂量对 $15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 金属陶瓷烧结致密度的影响

图 1 所示为在 $1\,300\,^\circ\text{C}$ 烧结的 $x\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-}$

$\text{Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 金属陶瓷样品的相对密度。从图 1 可以看出: $15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 、 $0.25\%\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 、 $0.5\%\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 、 $0.75\%\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 和 $1.0\%\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 的相对密度分别为 96.57%、96.93%、98.53%、98.32% 和 98.13%, 说明随着掺杂量的增大, 金属陶瓷样品的致密度呈先增大后减小的趋势, 当掺杂量为 0.5% Yb_2O_3 时, 相对密度最大, 其最大值为 98.53%。

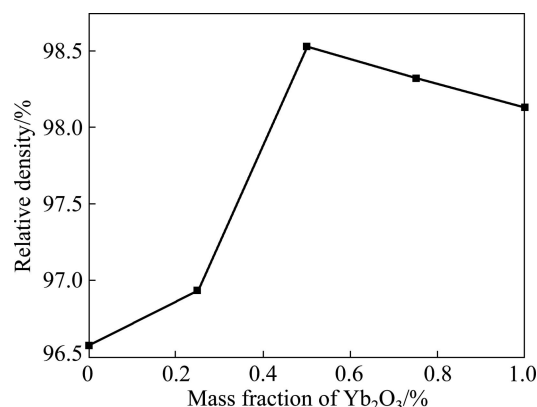
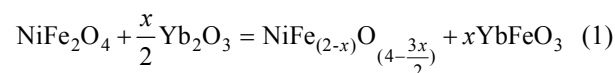


图 1 在 $1\,300\,^\circ\text{C}$ 烧结的 $x\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 金属陶瓷的相对密度

Fig.1 Relative density of $x\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ cermet sintered at $1\,300\,^\circ\text{C}$

图 2 所示为在 $1\,300\,^\circ\text{C}$ 烧结的 $x\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 金属陶瓷的金相照片。从图 2 可以看出: 随着掺杂量的增多, 孔隙率先减小后增大, 且当掺杂量为 0.5% Yb_2O_3 时, 孔隙率最小; 因此, 其致密度变化关系应该是先增大后减小, 在 0.5% Yb_2O_3 时致密度最大。说明随着掺杂量的增大, 掺杂的 Yb_2O_3 会与 NiFe_2O_4 反应生成的 YbFeO_3 相 (见图 3), 同时形成 Fe 和 O 空位 (见式 (1)), 增加了体系的点缺陷浓度, 提高了体系的自由能, 有利于烧结过程中原子的体积扩散, 加速了物质的传质过程, 从而促进了材料的烧结致密化过程, 提高了致密度; 但掺杂量较大后 (掺杂量大于 0.5%), 其形成的 Fe 和 O 空位过多, 对 NiFe_2O_4 相的结构稳定性产生影响, 故其致密度反而降低, 该结论与图 1 所示的烧结致密度一致。



2.2 Yb_2O_3 掺杂量对 $15(\text{Cu-20Ni})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 金属陶瓷导电性能的影响

图 4 所示为在 $1\,300\,^\circ\text{C}$ 烧结的不同 Yb_2O_3 掺杂量

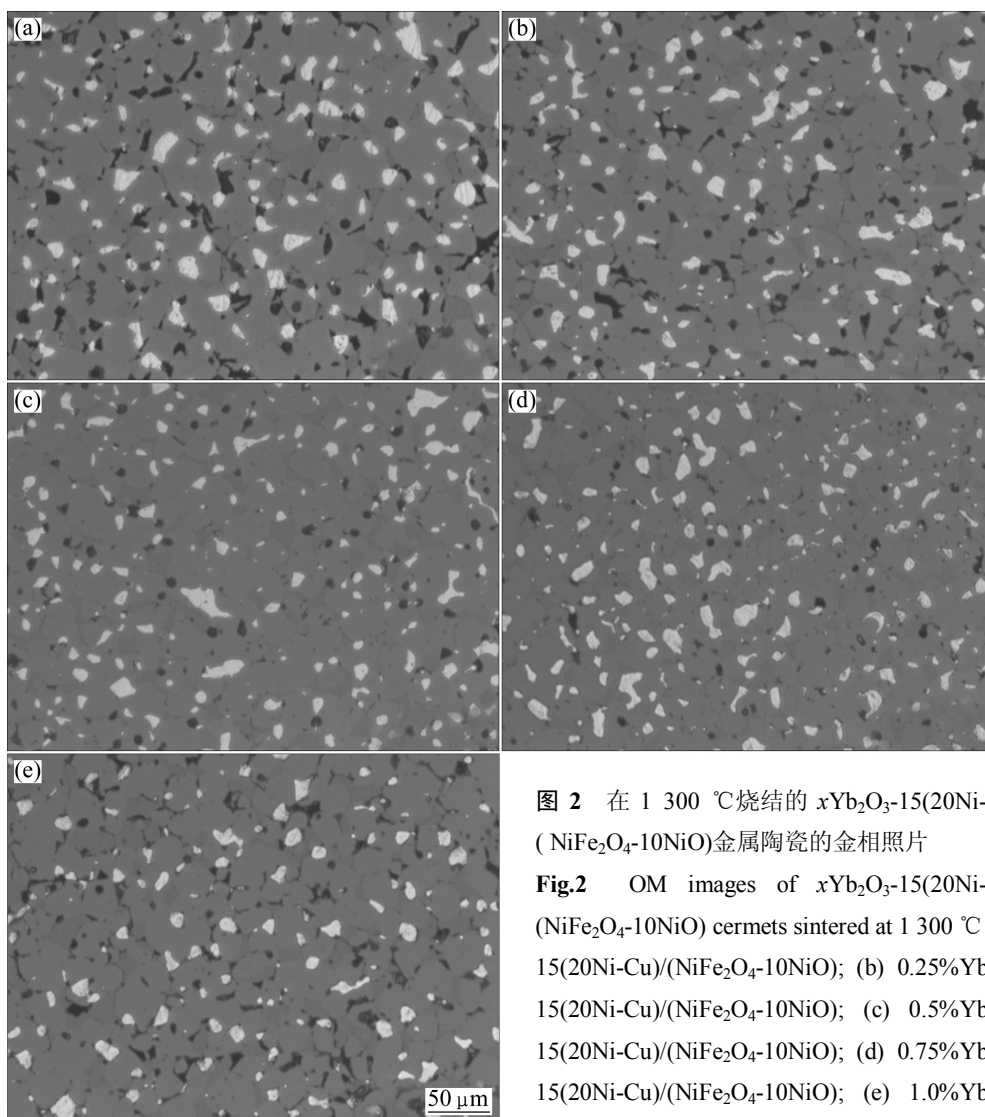


图 2 在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的 $x\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 金属陶瓷的金相照片

Fig.2 OM images of $x\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ cermet sintered at $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$: (a) $15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$; (b) $0.25\%\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$; (c) $0.5\%\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$; (d) $0.75\%\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$; (e) $1.0\%\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$

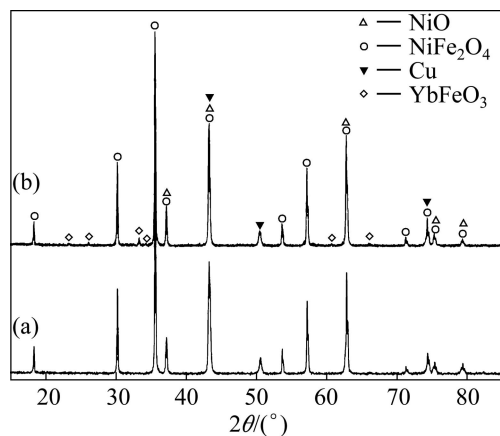


图 3 在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的未掺杂与掺杂 $0.5\%\text{Yb}_2\text{O}_3$ 样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of different samples sintered at $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$: (a) Without Yb_2O_3 ; (b) With $0.5\%\text{Yb}_2\text{O}_3$

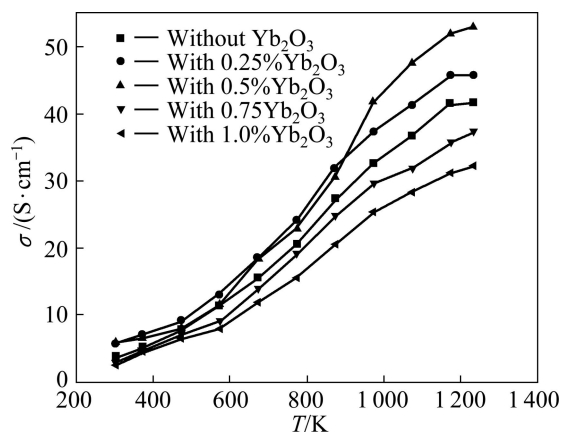


图 4 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的 $x\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 金属陶瓷在不同温度下的电导率

Fig.4 Electrical conductivity measured at various temperatures for $x\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ cermet sintered at $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

的 15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)金属陶瓷样品在不同测试温度下的电导率。由图 4 可以看出: 对于每个样品, 随着温度的提高, 其导电性能都得到了不同程度的提高, 呈现半导体导电特性; 当 Yb₂O₃ 的掺杂量分别为 0.25%、0.5%、0.75%和 1.0%时, 960 ℃时金属陶瓷的电导率分别为 45.81、53.06、37.35 和 32.28 S/cm。相比未掺杂样品的电导率 41.58 S/cm, 掺杂少量 Yb₂O₃ (0.25%和 0.5%)后, 其金属陶瓷的电导率得到了较大的提高, 比未掺杂样品的电导率分别提高了 4.23 和 11.48 S/cm; 但掺杂过多的 Yb₂O₃ 后(0.75%和 1.0%), 其金属陶瓷电导率均有所下降, 比未掺杂样品的电导率分别降低了 4.23 和 9.30 S/cm。

金属陶瓷的导电性能由金属相与陶瓷基体相两者共同决定, 当金属相的含量与分布状态基本相同时, 陶瓷与金属相的界面结合及陶瓷基体相导电性能的变化决定体系的导电性能。当掺杂 Yb₂O₃ 后, 陶瓷与金属相的界面均形成了 YbFeO₃ 新相, 其界面结合较为紧密。但是, 当 Yb₂O₃ 的掺杂量较少(0.25%和 0.5%)时, 陶瓷基体形成了较适宜的 Fe 和 O 空位, 所以, 导电性能得到了提高; 而当 Yb₂O₃ 的掺杂过多(0.75%和 1.0%)时, 陶瓷基体形成了大量的 Fe 和 O 空位, 导致 NiFe_(2-x)O_(4-3x/2)较多, 其基体很不稳定, 极易分解形成 Ni 和 Fe 的氧化物, 因此, 其导电性能降低。

2.3 Yb₂O₃ 的掺杂量对 xYb₂O₃-15(Cu-20Ni)/(NiFe₂O₄-10NiO)基金属陶瓷腐蚀性能的影响

图 5 所示为在 1 300 ℃烧结的 xYb₂O₃-15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)金属陶瓷电解腐蚀后其底部和心部的 SEM 像。从图 5 可以看出: 未掺杂样品的金属腐蚀层厚度为 50 μm, 当 Yb₂O₃ 的掺杂量分别为 0.25%、0.5%、0.75% 和 1.0%时, 其金属腐蚀层厚度分别为 20~50、20~30、200 和 200 μm, 且掺杂量为

1.0%时, 其阳极腐蚀层出现分层和裂纹现象。这说明当 Yb₂O₃ 的掺杂量为 0~0.5%时, 随着掺杂量的增大, 其金属腐蚀层厚度依次减小, 抗熔盐腐蚀性能逐渐提高, 这可能是因为 在 1 233 K 电解温度下, Yb₂O₃ 与电解质中溶解的原铝和电解质中的氟化铝反应的吉布斯自由能变分别为 184.43 和 2.73 kJ/mol, 反应可能性较小, 故耐腐蚀性能提高。而当 Yb₂O₃ 的掺杂量为 0.5%~1.0%时, 随着掺杂量的增大, 其金属腐蚀层厚度依次增大, 说明其抗熔盐腐蚀性能逐渐降低, 这可能是由于 Yb₂O₃ 的掺杂量较大, 其形成的 Fe 和 O 空位过多, 对 NiFe₂O₄ 相的结构稳定性产生影响, 故耐腐蚀性能降低。

表 1 所列为 xYb₂O₃-15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)金属陶瓷阳极电解腐蚀后的总杂质增量。从表 1 可以看出: 15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)金属陶瓷添加 0.25%和 0.5%的 Yb₂O₃ 后提高了其阳极耐熔盐腐蚀性能, 但添加较多的 Yb₂O₃(0.75%和 1.0%)将降低其阳极耐熔盐的腐蚀性能。表 2 所列为金属陶瓷电解后电解质和阴极铝液中阳极腐蚀元素的增量。由表 2 可以看出: 电解质和阴极铝液中的各杂质增量都呈现先减小后增大的趋势, 在样品 0.5%Yb₂O₃-15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)中达到最小值。

表 1 xYb₂O₃-15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)金属陶瓷阳极的总杂质增量

Table 1 Net increments of impurity of xYb₂O₃-15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO) anode

Mass fraction of Yb ₂ O ₃ /%	Increment in electrolyte/g	Increment in aluminum/g	Total increment /g
0	0.081	0.009	0.09
0.25	0.073	0.008	0.081
0.5	0.072	0.007	0.079
0.75	0.247	0.335	0.582
1.0	0.255	0.745	1.00

表 2 xYb₂O₃-15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)金属陶瓷电解后电解质和阴极铝液中阳极腐蚀元素的增量

Table 2 Net increments of elements from xYb₂O₃-15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO) anode distributed in electrolyte and aluminum cathode

Sample	Increment in electrolyte /g				Increment in cathode /g			
	Cu	Fe	Ni	Yb	Cu	Fe	Ni	Yb
15%(20Ni-Cu)/(NiFe ₂ O ₄ -10NiO)	0.017	0.043	0.021	—	0.001	0.007	0.001	—
0.25%Yb ₂ O ₃ -15(20Ni-Cu)/(NiFe ₂ O ₄ -10NiO)	0.012	0.033	0.025	0.003	0.001	0.005	0.002	<0.001
0.5%Yb ₂ O ₃ -15(20Ni-Cu)/(NiFe ₂ O ₄ -10NiO)	0.013	0.031	0.025	0.003	0.001	0.005	0.001	<0.001
0.75%Yb ₂ O ₃ -15(20Ni-Cu)/(NiFe ₂ O ₄ -10NiO)	0.051	0.125	0.058	0.003	0.029	0.210	0.096	<0.001
1.0%Yb ₂ O ₃ -15(20Ni-Cu)/(NiFe ₂ O ₄ -10NiO)	0.074	0.119	0.059	0.003	0.138	0.489	0.118	<0.001

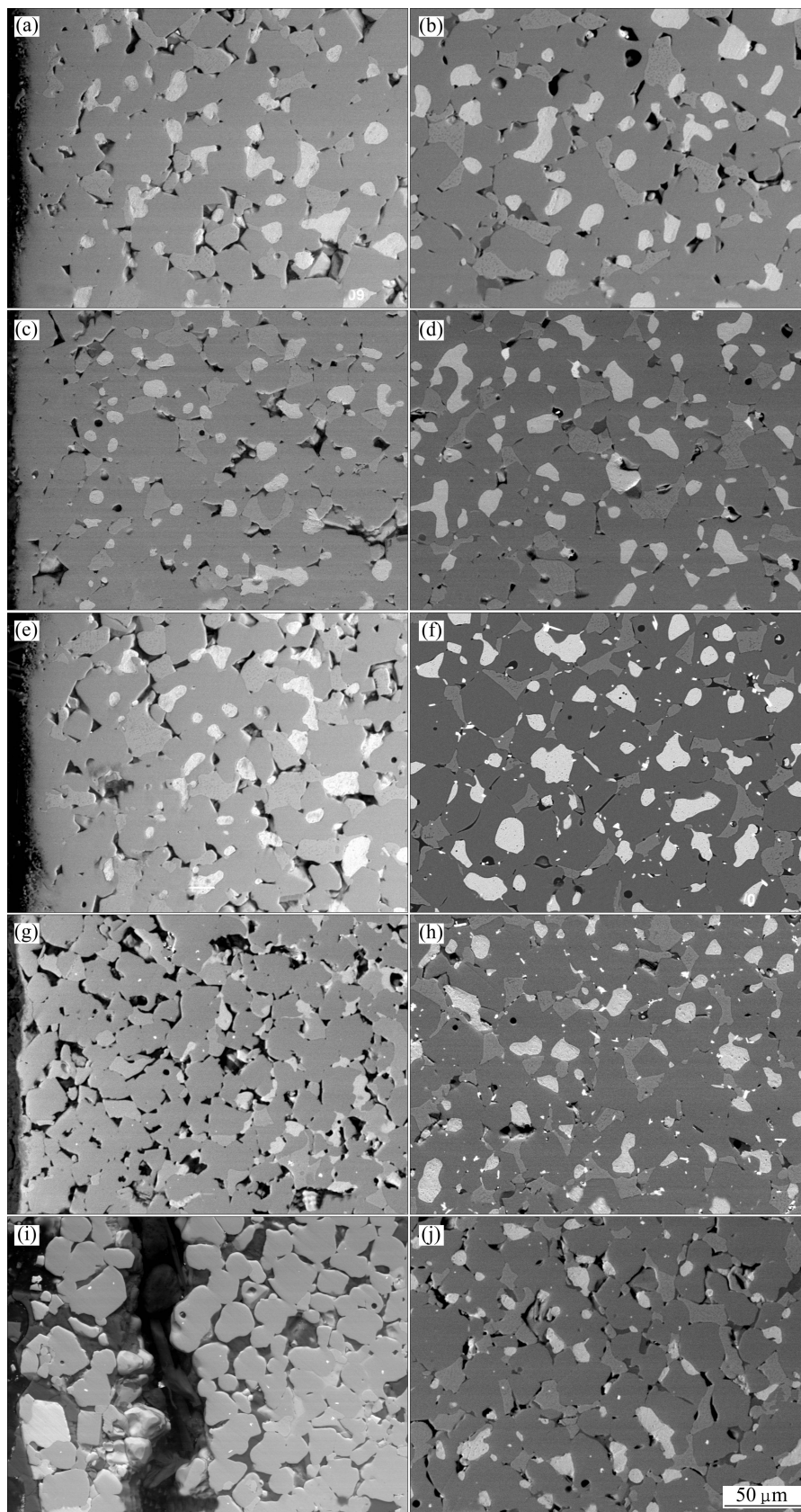


图 5 1300 °C 烧结的 $x\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ 金属陶瓷电解后其底部和心部的 SEM 像

Fig.5 SEM images of $x\text{Yb}_2\text{O}_3-15(20\text{Ni-Cu})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ cermetes sintered at 1300 °C after electrolysis: (a) $x=0$, at bottom; (b) $x=0$, in center; (c) $x=0.25\%$, at bottom; (d) $x=0.25\%$, in center; (e) $x=0.5\%$, at bottom; (f) $x=0.5\%$, in center; (g) $x=0.75\%$, at bottom; (h) $x=0.75\%$, in center; (i) $x=1.0\%$, at bottom; (j) $x=1.0\%$, in center

3 结论

1) 在 1 300 °C 烧结的 $x\text{Yb}_2\text{O}_3$ -15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO) 金属陶瓷样品随着 Yb_2O_3 掺杂量的增大, 致密度呈先增大后减小的趋势, 当掺杂 0.5% Yb_2O_3 时, 金属陶瓷样品的相对密度最大(98.53%)。当未掺杂 Yb_2O_3 时, 其在 960 °C 的电导率为 41.58 S/cm; 当 Yb_2O_3 的掺杂量分别为 0.25%、0.5%、0.75%和 1.0% 时, 960 °C 时的电导率分别为 45.81、53.06、37.35 和 32.28 S/cm, 说明掺杂少量 Yb_2O_3 (0.25%和 0.5%)后, 金属陶瓷的电导率得到了较大的提高, 但 Yb_2O_3 的掺杂量(0.75%和 1.0%)过多后, 金属陶瓷的电导率均有所下降。

2) 当 Yb_2O_3 的掺杂量为 0~0.5%时, 随着掺杂量的增大, 其金属腐蚀层厚度依次减小, 其抗熔盐腐蚀性能得到提高; 而当 Yb_2O_3 的掺杂量为 0.5%~1.0%时, 随着掺杂量的增大, 其金属腐蚀层厚度依次增大, 说明其抗熔盐腐蚀性能逐渐降低。

3) 15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)、0.25% Yb_2O_3 -15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)、0.5% Yb_2O_3 -15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)、0.75% Yb_2O_3 -15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)和 1.0% Yb_2O_3 -15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)金属陶瓷电解腐蚀后总杂质增量分别为 0.09、0.081、0.079、0.583 和 1.0 g, 总杂质含量先下降后急剧上升, 说明 Yb_2O_3 的掺杂范围为 0.25%~0.5%时有利于 15(20Ni-Cu)/(NiFe₂O₄-10NiO)金属陶瓷腐蚀性能的提高。

REFERENCES

- [1] OLSEN E, THONSTAD J. The behaviour of nickel ferrite cermet materials as inert anodes[C]//HALE W. Light Metals 1996. Warrendale PA: TMS, 1996: 249-257.
- [2] 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.
- [3] LAI Yan-qing, TIAN Zhong-liang, LI Jie, YE Shao-long, LI Xin-zheng, LIU Ye-xiang. Results from 100 h electrolysis testing of NiFe₂O₄ based cermet as inert anode in aluminum reduction [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16: 970-974.
- [4] LI Jie, ZHANG Gang, LAI Yan-qing, ZHANG Yong, TIAN Zhong-liang. Densification and sintering dynamics of NiFe₂O₄-10NiO composites doped with CaO[J]. Journal of Central South University of Technology, 2007, 14(5): 629-632.
- [5] 何汉兵, 周科朝, 李志友. NiFe₂O₄ 基金属陶瓷惰性阳极的腐蚀研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(7): 359-364.
- HE Han-bing, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you. Progress in studies on corrosion of NiFe₂O₄ based cermet inert anodes[J]. Corrosion and Protection, 2008, 29(7): 359-364.
- [6] 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. Effect of atmosphere on densification in sintering nickel ferrite ceramic for aluminum electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(6): 1002-1006.
- [7] 焦万丽, 张 磊, 姚广春, 刘宜汉. NiFe₂O₄ 及添加 TiO₂ 的尖晶石的烧结过程[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(9): 1150-1153.
- JIAO Wan-li, ZHANG Lei, YAO Guang-chun, LIU Yi-han. Sintering process of NiFe₂O₄ spinel with and without TiO₂ adding[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(9): 1150-1153.
- [8] 席锦会, 姚广春, 刘宜汉. 添加物对镍铁尖晶石惰性阳极微观结构和性能的影响[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2005, 26: 574-577.
- XI Jin-hui, YAO Guang-chun, LIU Yi-han. Effect of additives on microstructure and properties of inert anode of NiFe₂O₄ spinel[J]. Journal of northeastern university: Natural science, 2005, 26: 574-577.
- [9] HE Han-bing, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, HUANG Bai-yun. Effect of BaO addition on electric conductivity of $x\text{Cu}$ /NiFe₂O₄-10NiO cermets[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(5): 1134-1138.
- [10] 何汉兵, 周科朝, 李志友, 黄伯云. 烧结温度对 1BaO-10NiO-NiFe₂O₄ 复合陶瓷导电性能的影响[J]. 功能材料, 2008, 39(9): 1462-1465.
- HE Han-bing, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, HUANG Bai-yun. Effect of sintering temperature on electric conductivity of 1BaO-10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics[J]. Functional Material, 2008, 39(9): 1462-1465.
- [11] 何汉兵, 黄伯云, 李志友, 周科朝. BaO 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, 2008, 18(5): 851-855.
- HE Han-bing, HUANG Bai-yun, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao. Effect of BaO doping on densification of 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(5): 851-855.
- [12] 何汉兵, 黄伯云, 李志友, 周科朝. BaO 掺杂对 10NiO-NiFe₂O₄ 复合陶瓷导电性能的影响[J]. 功能材料, 2009, 40(4): 635-638.
- HE Han-bing, HUANG Bai-yun, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao. Effect of BaO doping on electric conductivity of 10NiO-NiFe₂O₄ composite ceramics[J]. Functional Material, 2009, 40(4):

- 635-638.
- [13] HE Han-bing, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao, HUANG Bai-yun. Effect of BaO addition on the electrical conductivity of $x\text{Ni}/10\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ cermets[J]. Journal of Central South University of Technology, 2009, 16(5): 703-707.
- [14] 何汉兵, 周科朝, 李志友, 黄伯云. CuO 掺杂对 $10\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 复合陶瓷导电性能的影响[J]. 功能材料, 2008, 39(5): 757-760.
- HE Han-bing, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, HUANG Bai-yun. Effect of adding CuO on electric conductivity of $10\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ composite ceramics[J]. Functional Material, 2008, 39(5): 757-760.
- [15] 席锦会, 刘宜汉, 姚广春. MnO_2 对镍铁尖晶石惰性阳极材料性能的影响[J]. 功能材料, 2005, 36(3): 374-376.
- XI Jin-hui, LIU Yi-han, YAO Guang-chun. Effect of MnO_2 doping on properties of nickel ferrite as inert anode[J]. Functional Material, 2005, 36(3): 374-376.
- [16] XI Jin-hui, XIE Ying-jie, YAO Guang-chun, LIU Yi-han. Effect of additive on corrosion resistance of NiFe_2O_4 ceramics as inert anodes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18: 356-360.
- [17] 席锦会, 姚广春, 刘宜汉, 张晓明. V_2O_5 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. Effect of additive V_2O_5 on sintering mechanism and properties of nickel ferrite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(6): 683-687.
- [18] 席锦会, 姚广春, 刘宜汉, 张晓明. 五氧化二钒对铁酸镍基金属陶瓷惰性阳极导电行为的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(1): 34-38.
- XI Jin-hui, YAO Guang-chun, LIU Yi-han, ZHANG Xiao-ming. Effect of additive V_2O_5 on electrical conductivity of nickel ferrite based cermets[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(1): 34-38.
- [19] 赖延清, 张勇, 张刚, 李劼, 贺跃辉, 黄伯云, 刘业翔. CaO 掺杂对 $10\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 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 $10\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ composite ceramics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 1355-1360.
- [20] LI Jie, ZHANG Gang, LAI Yan-qing, ZHANG Yong, TIAN Zhong-liang. Densification and sintering dynamics of $10\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ composites doped with CaO [J]. Journal of Central South University of Technology, 2007, 14(5): 629-632.

(编辑 陈卫萍)