

Yb₂O₃ 或 Y₂O₃ 掺杂 Cu-(NiFe₂O₄-10NiO) 惰性阳极的导电性和耐蚀性

陶玉强, 刘建元, 李志友, 周科朝, 谭占秋

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 在氧分压约为 100 Pa 的氮气氛围下烧结制备了掺杂 Y₂O₃、Yb₂O₃ 的 10Cu-(NiFe₂O₄-10NiO) 金属陶瓷, 并对其进行导电性能测试和 10 h (Na₃AlF₆-Al₂O₃ 体系中) 铝电解实验。采用 XRD、SEM 和 EDS 分析稀土氧化物以及其与陶瓷基体反应产物的分布, 考查电解实验后材料表层显微结构变化尤其是金属相的流失情况, 评价稀土氧化物的添加对金属陶瓷电解初期腐蚀行为的影响。结果表明: 掺杂稀土氧化物均使 NiO 相呈连通迹象, 掺杂 Yb₂O₃ 金属陶瓷晶粒较未掺杂的粗大, 其与陶瓷相反应生成物成点线状分布于 NiFe₂O₄ 相晶界, Y₂O₃ 与陶瓷相反应生成物则分布于 NiO 与 NiFe₂O₄ 相间; 所制备材料具有半导体特征, 随着稀土氧化物的掺杂, 材料导电性呈下降趋势; 掺杂稀土氧化物尤其是 Yb₂O₃ 有利于提高材料的耐蚀性能。

关键词: 铁酸镍; 导电性; 耐蚀性; 稀土氧化物

中图分类号: TF 821

文献标志码: A

Conductivity and corrosion resistance of 10Cu-(NiFe₂O₄-10NiO) inert anode doped Yb₂O₃ or Y₂O₃

TAO Yu-qiang, LIU Jian-yuan, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao, TAN Zhan-qiu

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

Abstract: 10Cu-(NiFe₂O₄-10NiO) cermets doped Y₂O₃, Yb₂O₃ were prepared by sintering in the nitrogen atmosphere with oxygen partial pressure of about 100 Pa. The electronic conductivity of cermets was tested and 10 h (Na₃AlF₆-Al₂O₃ system) aluminum experiments were carried out. The distributions of rare earth oxides and the reaction products with ceramic matrix were analyzed by XRD, SEM and EDS. The effects of rare earth oxides on the corrosion resistance of cermets were evaluated by the change of microstructure of the anode surface after electrolysis, particularly the loss of metal phase. The results show that the NiO phase became more continuous after doping. The grains coarsen after doped Yb₂O₃ than undoped and the reaction products phase distributes in the NiFe₂O₄ grains boundary in the term of point line. However, the reaction product of Y₂O₃ and ceramics phase distributes in the NiO and the NiFe₂O₄ grain boundary. The prepared material has semiconductor characteristics and the electronic conductivity decreases with the rare earth oxides doping. Rare earth oxides doping help to improve the corrosion resistance of materials, particular Yb₂O₃.

Key words: NiFe₂O₄; conductivity; corrosion resistance; rare-earth oxide

20 世纪 80 年代中期以来, Cu 和(或)Ni 为金属相的 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷被认为是比较有前景的候选

惰性阳极或非消耗性阳极材料, 金属相的作用主要是提高材料的导电性和抗热震性^[1-2]。尽管 NiFe₂O₄ 在冰

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2008AA030501); 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资助项目(50721003)

收稿日期: 2010-08-25; 修订日期: 2010-10-02

通信作者: 周科朝, 教授, 博士; 电话: 0731-88830464; E-mail: zhoulk2@csu.edu.cn

晶石- Al_2O_3 熔体中的溶解度低、高温化学稳定性高,但惰性是相对的,消耗则不可避免。金属陶瓷的溶解主要是由于金属相的浸出和陶瓷的化学溶解,腐蚀产物通过还原反应进入阴极金属产物中^[3]。电解过程中,金属相优先陶瓷相腐蚀溶解,主要腐蚀机制为氧化溶解^[1]和直接阳极溶解^[4]。如果金属相在电解初期快速溶解流失,则在阳极表面将会持续形成多孔无金属层,而不形成稳定耐蚀的氧化物层^[4-5]。

考虑到金属相颗粒分布于陶瓷相晶界或相界区域,通过强化陶瓷基体的烧结尤其陶瓷相晶界和相界结构,将有利于阻断金属相的溶解通道,促进表面耐蚀层的形成,从而降低材料的耐蚀速率。通常采用添加氧化物烧结助剂的方法来加强陶瓷基体的烧结,众多研究证实这是一条行之有效的方法。姚广春团队在 NiFe_2O_4 -15NiO 陶瓷中分别尝试添加一定量的 MnO_2 ^[6]、 TiO_2 ^[7]和 V_2O_5 ^[8]等氧化物,由于烧结体密度的提高,材料的耐蚀性能都有不同程度的改善。加入0.5%~4%(质量分数)CaO,在相同的烧结条件下, NiFe_2O_4 -10NiO 复合陶瓷烧结密度的提高超过20%^[9],但对于相对密度基本相同的烧结体而言,添加CaO材料在电解过程中电解质渗透和晶界侵蚀加剧,材料的腐蚀速率高于不加CaO的材料^[10]。在 NiFe_2O_4 基金属陶瓷方面,HE等^[11-12]的研究显示,添加1%BaO可以显著提高Cu/ NiFe_2O_4 -10NiO 金属陶瓷和Cu/ NiFe_2O_4 -10NiO 金属陶瓷的烧结密度和电导率,进一步研究显示,材料电导率的提高主要是由于烧结相对密度的上升,但材料的耐蚀性能,尤其金属相腐蚀的抑制没有达到预期效果。

添加 Y_2O_3 使Cu相颗粒形貌在陶瓷基体内由球形转变成网状分布,材料的强度、抗热震性能和导电性能均得到了显著的提高,当 Y_2O_3 添加量(质量分数)为2.7%时,材料的电导率高达83.3S/cm,WANG和LI^[13]的研究认为,该稀土氧化物的添加改善Cu相与陶瓷基体的润湿性,使材料的烧结得以增强。在一个以Fe-Ni为金属相、 FeAl_2O_4 为陶瓷相的金属陶瓷体系中, Sm_2O_3 添加使烧结密度提高17.3%,1000℃时电导率提高34.0%,电解腐蚀速率降低48.2%^[14]。稀土氧化物的添加对提高材料的导电和耐蚀性能显示了可喜的效果,然而,他们就稀土氧化物对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷导电和耐蚀性能的影响的评价是建立在烧结体相对密度不对等的状态下,其中包含了孔隙的影响。

本文作者尝试在以10%(质量分数)Cu为金属添加物的 NiFe_2O_4 -10NiO 金属陶瓷中分别添加三价稀土氧化物 Y_2O_3 或 Yb_2O_3 ,通过调节烧结制度获得近似相等的相对密度;重点研究稀土氧化物及其与陶瓷基体

反应产物的分布形貌,并探讨其形成机理;在相对密度近似相等的条件下,更客观地评估稀土掺杂对金属陶瓷的导电性及其在钠冰晶石熔盐体系(Na_3AlF_6 - Al_2O_3 熔盐体系)中的耐腐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的制备

NiFe_2O_4 -10NiO 复合陶瓷粉末采用商业化学试剂制备。 NiO (77.64% Ni) 和 Fe_2O_3 (99.60%) 按比例配料后在装载 ZrO_2 球、容量为1000 mL的聚氨酯罐中球磨10 h,以无水乙醇作为分散剂。干燥后混合粉末在1200℃下空气中煅烧6 h,对合成粉末进行24 h滚动球磨破碎,然后与Cu粉(99.6%, 8.78 μm)和稀土氧化物(99.5%, 2~4 μm)继续混合4 h,添加1% PVA作为粘结剂。 NiFe_2O_4 -10NiO 与Cu的质量比为9:1,稀土氧化物的含量(质量分数)分别为0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%和3.0%,少量混合物添加10%稀土氧化物以作物相分析。金属陶瓷混合粉末压制成柱状(d 20 mm $\times$ 40 mm),压制压力为200 MPa,经脱脂后样品在1275℃或1300℃下烧结,烧结气氛为弱氮气(初始氧分压约为100 Pa)。

1.2 电解实验

图1所示为实验电解槽结构示意图。初始加入电解质($\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 2.3$) 350 g,含5% CaF_2 和7.43% Al_2O_3 。预先加入68 g铝作阴极。阳极试样表面进行预打磨抛光,去除约0.5 mm厚的表层。阳极一端底面中心钻直径10 mm、深度约15 mm的孔,直径8 mm的316不锈钢插入该孔,用本研究室开发的高温导电胶进行阳极与导杆的连接。预先装配的电解槽放在井式电阻炉内加热至960℃进行电解。阳极与阴极间距为3 mm,阳极电流密度为1.0 A/cm²(根据底面面积进行计算)。通电前,提取少量电解质熔体进行杂质含量分析。基于80%的阴极电流效率,每30 min补加一次 Al_2O_3 。电解结束后,对阳极不同部位切割取样进行检测。从冷却的电解槽中收集电解质(经破碎并混合处理)和阴极金属进行杂质含量分析。

1.3 材料检测

采用费氏激光粒度分析仪(MICRO-PLVS, England)测量陶瓷和金属粉末的粒度;采用阿基米德排水法测烧结样品的密度,测量之前用细砂纸对样品进行表面打磨,并经超声波清洗;采用X射线衍射仪

进行物相组成分析(Philips PW1390, Cu K_α 射线); 采用传统的四端电极直流法测试材料在空气中的高温导电性; 烧结和电解后样品采用扫描电镜(SEM)(JSM-6360LV, JEOL)进行微观组织分析, 样品检测前采用金刚石研磨膏进行抛光; 采用能谱分析仪(EDS)对元素分布进行分析。

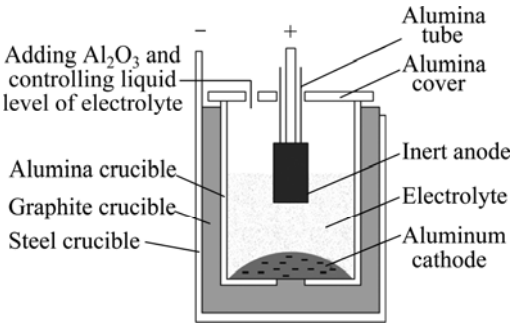


图 1 电解槽结构示意图
Fig.1 Schematic structure of electrolysis cell

2 结果与讨论

2.1 烧结样品微观组织

图 2 所示为 1 300 ℃ 烧结的未掺杂与掺杂 2.0% 稀土氧化物样品抛光后的微观形貌。从图 2 中可以看出, 未掺杂试样中 NiFe_2O_4 相的晶界区含有亮色的金属相和灰色 NiO 相, 该两种物相没有形成连通网络的迹象, 残留的气孔主要分布在多相界面区, NiFe_2O_4 相颗粒内部含有少量球形气孔。添加 2.0% Yb_2O_3 样品中 NiFe_2O_4 相和 NiO 相颗粒尺寸有所增大, NiO 相颗粒沿 NiFe_2O_4 相晶界连接的迹象加强, NiFe_2O_4 相的晶界清晰、变得平直。在 NiO 相颗粒内部、及其与 NiFe_2O_4 相的界面区、 NiFe_2O_4 相晶界区出现较金属相衬度更高的物质。该物质在 NiO 相颗粒边角处、及其与 NiFe_2O_4 相的界面区的尺寸到达微米级, 并在 NiFe_2O_4 相晶界区以粒状均匀分布, 有连成线的迹象。添加 2.0% Y_2O_3 的样品(见图 2(c))出现衬度介于 NiO 相和金属相之间的第四种物质, 该物质大多与 NiO 连接在一起, 与未掺杂样品一样, NiFe_2O_4 相晶界模糊, 没有新物质析出。

表 1 所列图 2 中各物相的 EDS 分析结果。第四和第五种物质被证实含有较多的稀土元素。金属相中含有一定的 Fe、Ni 和 O, NiO 相中含一定的 Fe 元素。

图 3 所示为部分样品的 XRD 谱。对于添加稀土氧化物的样品, 除含有 Cu 相、 NiO 和 NiFe_2O_4 相外, Yb_2O_3 和 Y_2O_3 掺杂样品分别有一个含稀土的复合氧化

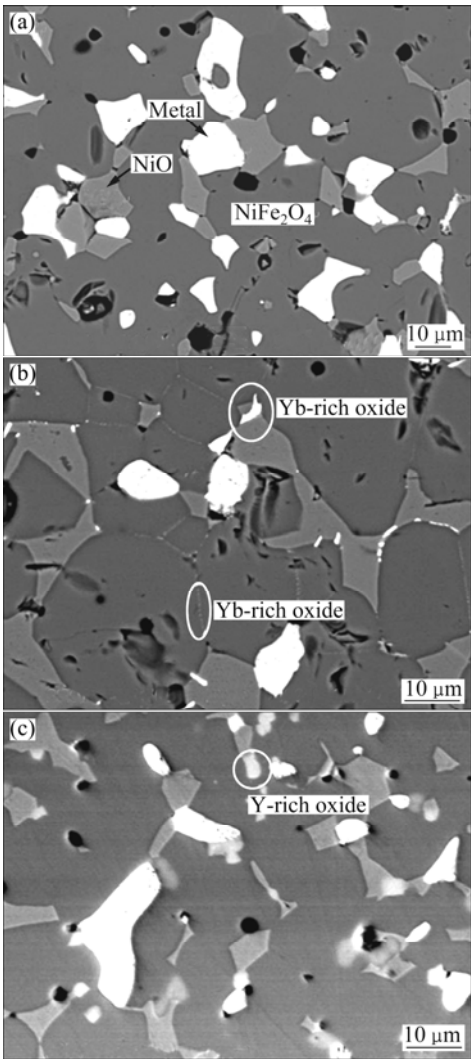


图 2 1 300 ℃ 烧结样品的 SEM(背散射电子)像
Fig.2 SEM (backscattering) images of anode samples sintered at 1 300 ℃: (a) Un-doped; (b) With 2.0% Yb_2O_3 ; (c) With 2.0% Y_2O_3

表 1 图 2 中各物相的 EDS 结果
Table 1 EDS results of individual phases in Fig.2 (molar fraction, %)

Individual phase	Cu	Ni	Fe	O	Yb or Y
Metal	87.75	4.99	5.67	1.60	—
NiO	1.96	41.74	9.97	46.33	—
NiFe_2O_4	1.02	14.73	32.58	51.67	—
Yb-rich phase	—	8.47	23.78	58.06	9.69
Y-rich phase	1.71	7.30	23.96	54.21	12.81

物相(YbFeO_3 、 YFeO_3), 未发现稀土与 Ni 的复合氧化物。

与添加 Yb_2O_3 后 NiO 颗粒聚集连接相似, Y_2O_3

的掺杂显著改变了烧结体的显微形貌(见图4)。NiO相颗粒变小,形状更不规则,分布更均匀,有连接成网络的迹象。

根据 Fe_2O_3 - Yb_2O_3 相图^[15],二者之间只生成一个中间化合物 YbFeO_3 ,且 YbFeO_3 与 Fe_2O_3 在 1 460 附近存在一个共晶反应, Yb_2O_3 在固相 Fe_2O_3 中没有明显的溶解度。 YbFeO_3 相的生成可能是 NiFe_2O_4 分别

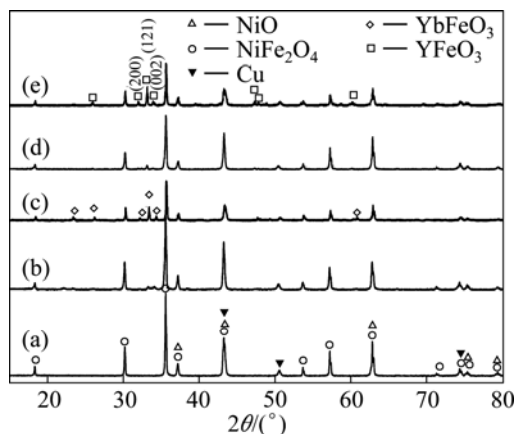


图3 部分 1 300 烧结样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of samples sintered at 1 300 : (a) Un-doped; (b) With 3.0% Yb_2O_3 ; (c) With 10% Yb_2O_3 ; (d) With 3.0% Y_2O_3 ; (e) With 10% Y_2O_3

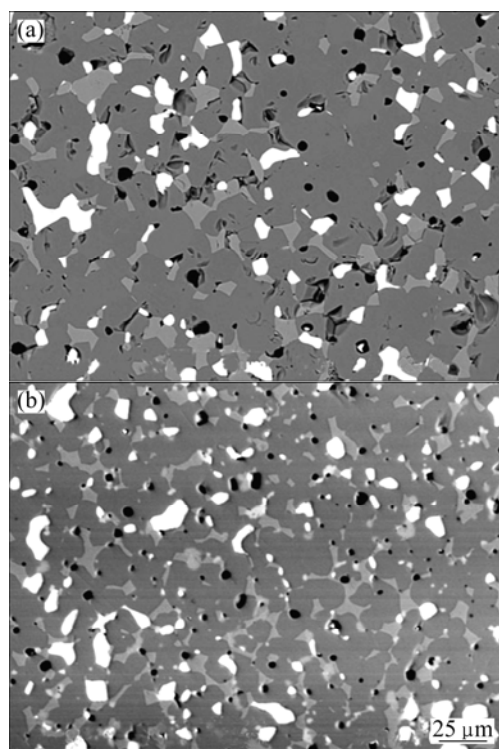


图4 1 275 烧结样品的 SEM 像

Fig.4 SEM images of anode samples sintered at 1 275 : (a) Un-doped; (b) With 2.0% Y_2O_3

与 Yb_2O_3 通过下列反应产生的:



从图 2(b)中 YbFeO_3 相的形貌与分布来看,本文作者存在一些疑问:1) 为何 YbFeO_3 相颗粒在与 NiO 相相邻区的尺寸较大达到微米级,而在 NiFe_2O_4 相晶界区均匀弥散分布?2) 如果烧结时 YbFeO_3 相颗粒在 NiFe_2O_4 相晶界区均匀弥散分布, NiFe_2O_4 相晶界的迁移将受到 YbFeO_3 相颗粒的钉扎,不利于孔洞的消除和 NiFe_2O_4 相晶粒的长大,为何添加 Yb_2O_3 的样品具有烧结程度更高的显微组织(低的空隙含量、大的陶瓷相晶粒尺寸、平直的晶/相界结构)?基于这些疑问,本文作者有一个猜想。高温下 Yb_2O_3 及其反应物在 NiFe_2O_4 相中有一定的溶解度,而在 NiO 中几乎不溶解。当 Yb_2O_3 的添加量适度时,烧结过程中,与 NiO 相相邻的 Yb_2O_3 与 NiFe_2O_4 原位反应生成 YbFeO_3 ,与 NiFe_2O_4 邻近的 Yb_2O_3 与 NiFe_2O_4 的反应物可溶解进入 NiFe_2O_4 晶格,冷却时再以 YbFeO_3 相的形式在晶界弥散析出。

Fe - Fe_2O_3 - Y_2O_3 体系在 1 200 时的等温截面相图^[15]却显示 Y 与 Fe 的复合氧化物有 YFeO_3 、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 和 YFe_2O_4 等化合物,由于陶瓷基体中同时含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,以上 3 种化合物均有可能出现。但由于 Fe^{3+} 含量较高,因此生成的 YFeO_3 较多,生成的 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 和 YFe_2O_4 较少,后两种化合物未在 XRD 谱中显现。由于 Y_2O_3 可以同时与 NiFe_2O_4 相和 NiO 相反反应,且反应产物与二者结合紧密,因此,反应产物钉扎了 NiFe_2O_4 相基体烧结颈长大和晶粒粗化过程中的 NiO 相的迁移,制约了 NiO 相颗粒聚集长大,并被 NiFe_2O_4 相驱赶而连接呈网络。

YFeO_3 相的生成是 Y_2O_3 与 Fe^{3+} 及氧反应的结果。它与 NiFe_2O_4 的反应式如下:

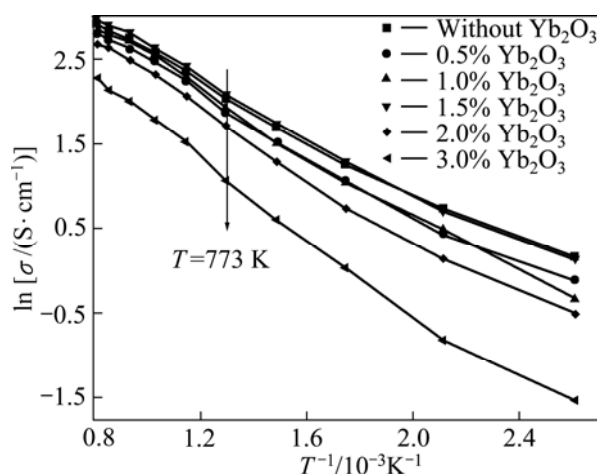
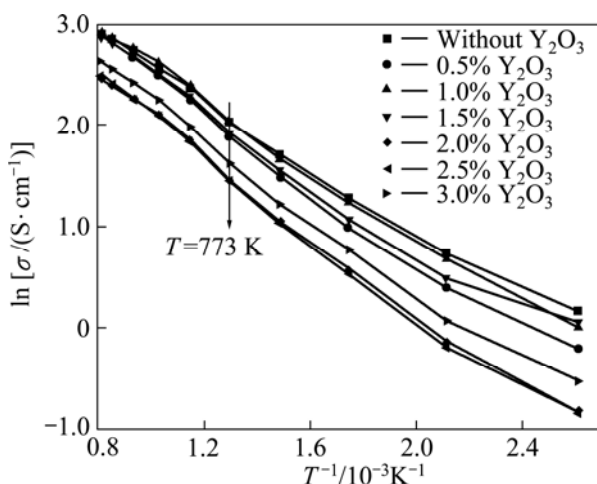


2.2 材料的导电性能

图 5 和图 6 所示分别为不同 Yb_2O_3 、 Y_2O_3 掺杂量样品的 $\ln\sigma-1/T$ 的关系曲线。由图可以看出,试样的导电率 σ 均随 T 的增加而增大,并符合 Arrhenius 公式的变化规律,如式(3)所示,呈现半导体导电特性。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (3)$$

式中: σ_0 是无穷高温度的导电率,近似为常数; E 是电子从一个离子跃迁至相邻离子产生电导时的激活能,eV; k 为 Boltzmann's 常数; T 为热力学温度,K。

图 5 Yb_2O_3 掺杂样品的 $\ln\sigma-1/T$ 的关系曲线Fig.5 Plots of $\ln\sigma$ vs $1/T$ for Yb_2O_3 doped samples图 6 Y_2O_3 掺杂样品的 $\ln\sigma-1/T$ 的关系曲线Fig.6 Plots of $\ln\sigma$ vs $1/T$ for Y_2O_3 doped samples

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的,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就决定了体系的导电性能。从图 5 和 6 可以看出,掺杂 Yb_2O_3 或 Y_2O_3 后材料的电导率均有一定程度的降低,掺杂使电导率降低可能是由于烧结过程中形成的低电导率相 YbFeO_3 和 YFeO_3 分布于晶界,使晶界电阻升高,降低了材料的晶界导电能力。

2.3 电解后表层微结构与成分表征

表 2 所列掺杂 Yb_2O_3 电解样品基本物理参数。材料样品的致密度基本相近,其电导率也在同一数量级。电解实验后的样品底部腐蚀情况如图 7 所示。由图 7 可以看出,未掺杂 Yb_2O_3 的样品电解后底部存在

一个厚度为 150~200 μm 不等的 Cu 损失层。该层从底部向样品内部依次可以分为 A、B、C 3 区,如图 7(a) 所示。A 和 B 两区都已没有金属相存在,且 A 区陶瓷相较致密,孔洞较少, B 区留有较多疏松的孔洞;而 C 区还有 Cu 残留,但这些 Cu 比样品内部原来的金属相要少,说明在电解过程中该区金属已经发生氧化、腐蚀而流失减少。样品腐蚀过程可能是,金属相优先溶解进入电解质而留下孔洞,即形成 B 区的形貌,随着电解的进行,电解质中溶解的 Al_2O_3 与阳极中的 NiO 反应形成 NiAl_2O_4 而沉积在孔洞处,从而降低了 A 区的孔隙,因此, A 区较 B 区致密^[16]。

表 2 掺杂 Yb_2O_3 电解样品基本物理参数Table 2 Properties of electrolyzed samples doped with Yb_2O_3

$w(\text{Yb}_2\text{O}_3)/\%$	Sintered temperature/ $^\circ\text{C}$	Relative density/%	Conductivity at 960 $^\circ\text{C}/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
0	1 300	95.20	19.16
0.5	1 275	95.88	17.02
1.0	1 300	93.33	18.77
1.5	1 275	95.71	18.26
2.0	1 300	94.57	13.71

与未掺杂样品相比,掺杂 0.5%、1.0%、1.5% Yb_2O_3 的样品则基本没有 Cu 损失层($< 30 \mu\text{m}$),试样底部与内部 Cu 的分布均匀一致(见图 7(b)~(d))。这可能是因为少量 YbFeO_3 相的生成,净化了晶界,改善了陶瓷相晶界结合状况,但并未使 NiFe_2O_4 相结构发生较大的变化,因而可以提高陶瓷晶界的耐熔盐腐蚀性能。

但掺杂 2.0% Yb_2O_3 的样品却有约 100 μm 的 Cu 损失及孔洞的出现,且底部出现了与未掺杂样品中的 Cu 相似的氧化或腐蚀的迹象(见图 7(e))。EDS 分析发现,图 7(e)最底层部分含有富集的 Yb 元素,这可能是因为掺杂 Yb_2O_3 的量过多时,由于 YbFeO_3 相的生成反应产生了空位浓度较高的 $\text{NiFe}_{(2-x)}\text{O}_{(4-3x/2)}$ 相,使尖晶石相的耐熔盐腐蚀能力下降,加速了 NiFe_2O_4 晶界的溶解腐蚀,使金属相出现氧化腐蚀;此外较多 YbFeO_3 相的产生会在 NiFe_2O_4 晶界形成均匀连通的膜,由于前者的耐熔盐腐蚀性能较后者的差,故该生成膜可能较易腐蚀而导致电解质渗入,从而加速陶瓷的晶界腐蚀。因此,过多掺杂 Yb_2O_3 不利于金属陶瓷材料耐腐蚀性能的提高。

表 3 所列掺杂 Y_2O_3 电解样品基本物理参数。材料样品的致密度基本相近,其电导率也在同一数量级。

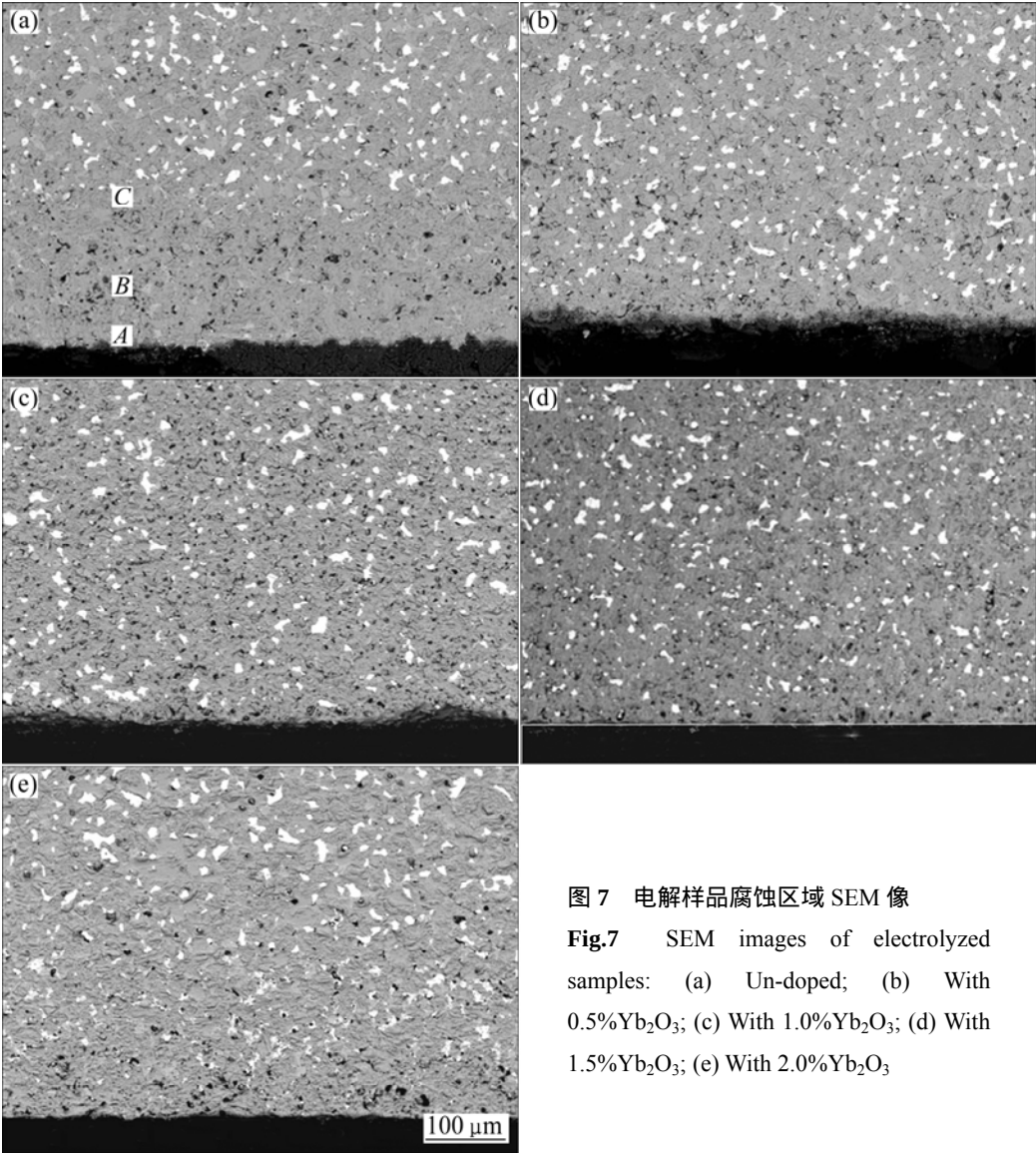


图 7 电解样品腐蚀区域 SEM 像

Fig.7 SEM images of electrolyzed samples: (a) Un-doped; (b) With 0.5%Yb₂O₃; (c) With 1.0%Yb₂O₃; (d) With 1.5%Yb₂O₃; (e) With 2.0%Yb₂O₃

表 3 掺杂 Y₂O₃ 电解样品的基本参数

Table 3 Properties of electrolyzed samples doped with Y ₂ O ₃			
w(Y ₂ O ₃)/%	Sintered temperature/	Relative density/%	Conductivity at 960 /(S·cm ⁻¹)
0	1 300	94.83	18.46
0.5	1 275	95.09	20.43
1.0	1 275	95.48	18.27
2.0	1 275	95.92	11.52

电解实验后的样品底部腐蚀情况如图 8 所示。由图 8 可以看出,未掺杂试样底部产生了一个深度约 200 μm 的 Cu 损失层,接近底部 70 μm 厚度范围内已基本没有金属相存在,并产生了疏松的孔洞;紧邻该层的样

品内部存在一个 130μm 的过渡层,过渡层内金属相体积已显著减少。0.5%与 1.5% Y₂O₃ 掺杂样品底部同样产生了约 100 μm 厚的无 Cu 层,陶瓷晶粒出现了溶解腐蚀的迹象。1.0% Y₂O₃ 与 2.0% Y₂O₃ 掺杂样品底部电解后 Cu 的氧化腐蚀较少,底部 Cu 损失层约 50 μm,但材料依然较致密,该成分材料表现出较好的耐腐蚀性能。

由图 4 可知,0.5% Y₂O₃ 掺杂样品的气孔发生了聚集长大,不利于材料的耐蚀性能;而 1.0% Y₂O₃ 与 2.0% Y₂O₃ 掺杂样品的晶粒生长均匀,晶界结合紧密,气孔较少,有利于材料耐腐蚀性能的提高。Y₂O₃ 掺杂主要是通过改变材料的烧结性能,对材料的微观结构进行调控,降低材料的孔隙度来提高材料的耐蚀性能。

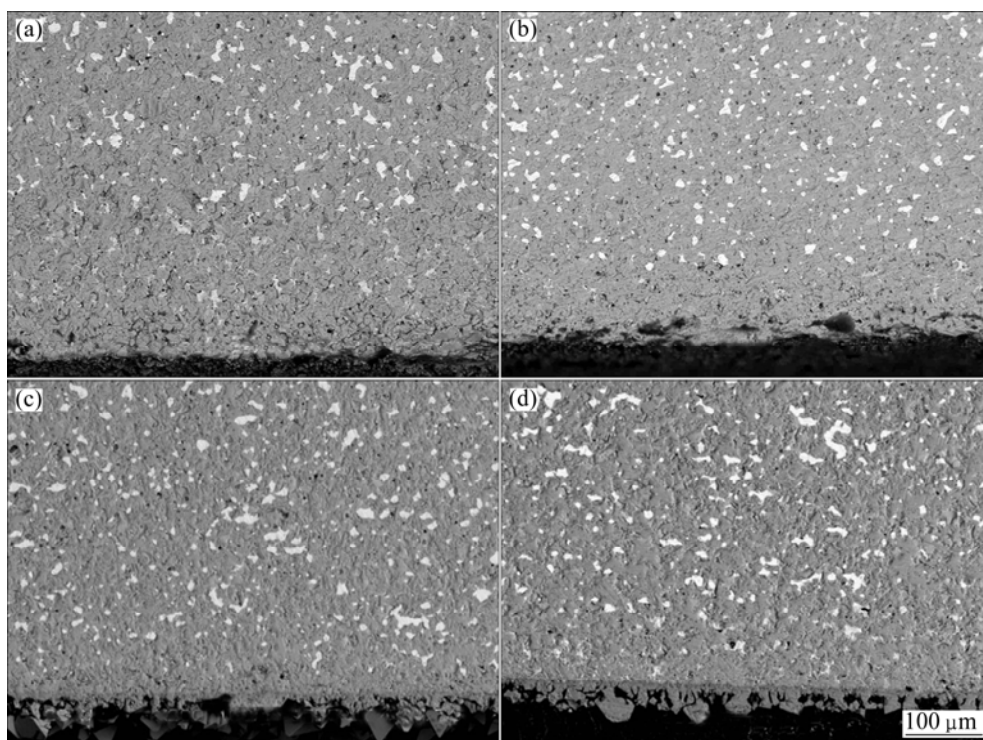


图 8 电解样品底部腐蚀区域的 SEM 像

Fig.8 SEM images of electrolyzed samples: (a) Un-doped; (b) With 0.5% Y_2O_3 ; (c) With 1.0% Y_2O_3 ; (d) With 2.0% Y_2O_3

3 结论

1) 在 NiFe_2O_4 基金属陶瓷中掺杂稀土氧化物均使其中 NiO 相呈连通迹象, 所制备材料具有半导体特征, 但掺杂后由于晶界电阻提高, 使得材料导电性能呈下降趋势。

2) 掺杂 Yb_2O_3 金属陶瓷晶粒较未掺杂粗大, 其与陶瓷相反应生成物成点线状分布于 NiFe_2O_4 相晶界, 而 Y_2O_3 与陶瓷相反应生成物则分布于 NiO 与 NiFe_2O_4 相间。

3) 适当掺杂稀土氧化物有利于强化陶瓷相的相界, 降低材料的孔隙率, 从而阻碍电解质沿晶界和孔隙渗透腐蚀, 提高材料的耐蚀性能, 其中 Yb_2O_3 的影响效果尤其明显, 但掺杂量过多不利于金属陶瓷材料耐腐蚀性能的提高。

REFERENCES

- [1] GRAY P T. Corrosion and passivation of cermet inert anodes in cryolite-type electrolytes[C]//MILLER R E. Light Metals. Warrendale, PA: TMS, 1986: 309–320.
- [2] WEYAND J D, DEYOUNG D H, RAY S P, TARCZY G P, BAKER F W. Inert anodes for aluminium smelting[R]. Washington DC: Aluminium Company of America, 1986.
- [3] XIAO H, HOYLAND R, ROLSETH S, THONSTAD J. Studies on the corrosion and the behaviour of inert anodes in aluminium electrolysis[J]. Metall Mater Trans B, 1996, 27(2): 185–193.
- [4] OLSEN E, THONSTAD J. Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis: Part II: Material performance and long-term testing[J]. J Appl Electrochem, 1999, 29 (3): 301–311.
- [5] LAI Yan-qing, DUAN Hua-nan, LI Jie, SUN Xiao-gang, LIU Ye-xiang. On the corrosion behaviour of Ni-NiO- NiFe_2O_4 cermet as inert anodes in aluminium electrolysis[C]//KVANDER H. Light Metals. Warrendale, PA: TMS, 2005: 529–534.
- [6] 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 on properties of inert anode of NiFe_2O_4 spinel[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(3): 374–376.
- [7] 焦万丽, 张磊, 姚广春, 刘宜汉. NiFe_2O_4 及添加 TiO_2 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 NiFe_2O_4 spinel with and without TiO_2 adding[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(9): 1150–1153.
- [8] 席锦会, 姚广春, 刘宜汉, 张小明. 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. Effects 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.
- [9] 赖延清, 张勇, 张刚, 李劫, 贺跃辉, 黄伯云, 刘业翔. CaO 掺杂对 $10NiO-NiFe_2O_4$ 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 $10NiO-NiFe_2O_4$ composite ceramics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 1355–1360.
- [10] TIAN Zhong-liang, HUANG Li-feng, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang. Effect of additive CaO on corrosion resistance of $10NiO-NiFe_2O_4$ ceramics inert anodes for aluminium electrolysis[C]//DEYOUNG D H. Light Metals. Warrendale, PA: TMS, 2008: 1059–1063.
- [11] HE Han-bing, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, HUANG Bai-yun. Effect of BaO addition on electric conductivity of $xCu/10NiO-NiFe_2O_4$ cermets[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(5): 1134–1138.
- [12] HE Han-bing, LI Zhi-you, Zhou Ke-chao, HUANG Bai-yun. Effect of BaO addition on relative density and electric conductivity of $xNi/10NiO-NiFe_2O_4$ cermets[J]. J Cent South Univ Technol, 2009, 16(5): 703–707.
- [13] WANG Chuan-fu, LI Guo-xun. Influence of metal additives on the electrical conductivities of the oxide ceramics as an electrode material[J]. Rare Metals, 1993, 12(2): 126–130.
- [14] 张丽鹏, 于先进, 董云会, 李德刚, 李忠芳. Sm_2O_3 掺杂金属陶瓷惰性阳极的制备及性能研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(2): 190–194.
- ZHANG Li-peng, YU Xian-jin, DONG Yun-hui, LI De-gang, LI Zhong-fang. Properties of cermets inert anode with adding rare earth oxide[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(2): 190–194.
- [15] ROBERT S R, TAKI N, LAWRENCE P C. Phase diagrams for ceramists (volume IV)[M]. Ohio: American Ceramic Society, 1981: 44.
- [16] 何汉兵. $NiFe_2O_4-10NiO$ 基陶瓷的致密化、导电和腐蚀性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009: 133–135.
- HE Han-bing. Densification, electrical conductivity and corrosion behavior of $NiFe_2O_4-10NiO$ based ceramic anode for aluminum electrolysis[D]. Changsha: Central South University, 2009: 133–135.

(编辑 何学锋)