

## CaO掺杂Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO)金属陶瓷致密化及力学性能\*

田忠良<sup>1,2</sup>, 赖延清<sup>1</sup>, 张刚<sup>1</sup>, 李劼<sup>1</sup>, 周科朝<sup>2</sup>

(1. 中南大学材料科学与工程博士后流动站, 长沙 410083; 2. 中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:**采用冷压—烧结技术制备了CaO掺杂的Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO)金属陶瓷,研究了掺杂CaO的不同金属相Cu含量的Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO)金属陶瓷相对密度及力学性能。试验结果表明:在1200℃的烧结温度下,金属相含量为5%、10%和17%的2%CaO掺杂样品的相对密度分别为97.63%、96.10%和95.05%,比未掺杂CaO材料的相对密度提高约15%,且与未掺杂CaO材料在1250℃烧结时所获试样致密度相接近。当材料致密度一致时,掺杂2%CaO对Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO)金属陶瓷的抗弯强度及抗热震性能的影响较小。

**关键词:**Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO)金属陶瓷;CaO掺杂;致密度;力学性能;铝电解

中图分类号:TF125.4\*2;TG148 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2010)04-0038-05

### Study on the Densification and Mechanical Properties of Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO) Cermets Doped with CaO

TIAN Zhong-liang, LAI Yan-qing, ZHANG Gang, et al.

(Post-doctoral Research Center of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO) cermets doped with CaO were fabricated by cold pressing-sintering, and their relative densities and mechanical properties were studied. The results showed that the relative densities of Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO) cermets containing Cu 5%, 10% and 17%, which were sintered at 1200℃ and doped with 2% CaO (mass fractions), were 97.63%, 96.10% and 95.05% respectively. Compared with the cermet of undoped with CaO at the same condition, the relative density of Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO) cermet of doped CaO was improved about 15%, which was close to the cermet of undoped with CaO sintered at 1250℃. The effect on the bending strength and thermal shock resistance of Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO) cermet doped with 2% CaO was less when their relative densities were near.

**Key words:** Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO) cermets; CaO doping; relative density; mechanical properties; aluminum electrolysis

开发基于惰性电极(惰性阳极及可润湿性阴极)的铝电解新技术,是实现铝电解工业节能、降耗与增效的重要途径之一。但作为铝电解应用的惰性

阳极材料,除需具备高温下强耐电解质腐蚀和耐新生态氧作用外,还需良好导电性、力学性能和机械加工性能等<sup>[1]</sup>。经过数十年的研究,金属陶瓷,特别

\* 收稿日期:2009-12-16;修回日期:2010-02-04

基金项目:国家高技术发展研究计划项目(2008AA030503);国家重点基础研究发展规划项目(2005CB623703)

作者简介:田忠良(1973-),男,湖南沅江人,副教授,博士,研究方向:轻金属冶金。E-mail:tianzhongliang@126.com。

是 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷,由于兼具金属良好的导电性和陶瓷的强耐腐蚀性、热稳定性及化学稳定性,而成为具有较好应用前景的惰性阳极材料<sup>[2,3]</sup>。

但是,前期的研究表明<sup>[4]</sup>,金属陶瓷惰性阳极过低的致密度,使电解过程中阳极由于电解质的渗透而产生肿胀或开裂,也将降低其导电性能和机械性能。提高烧结温度有利于 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基金属陶瓷的致密化,但过高的烧结温度导致金属相逸出或分布不均,晶粒粗大,降低力学性能和抗热震性能<sup>[5]</sup>。

提高材料致密化程度的方法很多,其中,添加烧结助剂由于提高烧结驱动力,在较低烧结温度下获得高致密度、细晶粒的材料,提高材料综合性能,常常为广大研究者所采用。A. Ghosh<sup>[6]</sup> 研究表明:添加质量分数(下同)为 0.5% ~ 1.0% 的 ZnO 可有效加速 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的致密化过程。S. Ritwik 等<sup>[7]</sup> 通过添加 1.0% 的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,使 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的致密化烧结温度降低 100℃。为改善 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的烧结性能,焦万丽等<sup>[8]</sup> 通过添加 1.0% 的 TiO<sub>2</sub> 粉末,获得了显著效果。而席锦会等<sup>[9]</sup> 通过添加 MnO<sub>2</sub> 不仅提高了 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷的致密度,而且细化晶粒,提高了材料的抗弯强度和抗热震性能。可见,添加剂的存在对材料的烧结过程和显微组织有很大影响,受到广泛关注。

本文在前期研究确定 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO) 具有强耐腐蚀性能的基础上,以提高材料的密度和改善其力学性能为目的,通过向材料中掺杂 CaO,制备出不同金属 Cu 含量的 CaO - Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO) 金属陶瓷材料,研究 CaO 掺杂对材料致密化和力学性能的影响,以期为铝电解惰性阳极的开发提供参考。

## 1 试验

### 1.1 金属陶瓷材料试样制备

按比例分别称取 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末(分析纯)和 NiO 粉末(分析纯),经球磨混合均匀并干燥后,在空气气氛下于 1 200℃ 煅烧 6 h,得到 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO 陶瓷粉体。将分析纯 CaO、金属 Cu 粉与预先制备的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO 粉末按照一定比例进行配比,同时,加入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 Φ20 mm × 13 mm 和 6 mm × 5 mm × 42 mm 的生坯,坯体在一定氧分压的 N<sub>2</sub> 气氛中进行烧

结,得到最终烧结样品。

### 1.2 性能检测

采用 JSM - 6360LV 型扫描电镜和 EDX - GENESIS 型能谱仪对复合陶瓷分别进行显微组织和微区成分分析;采用石蜡法 (ASTM C373 - 88 (1999)) 测定复合陶瓷的孔隙率和致密度;采用三点弯曲法用 CSS - 44100 型电子万能试验机测试材料的抗弯强度。

试样抗热震性能采用抗热震循环次数的方法。试验时将常温试样 (Φ20 mm × 13 mm) 直接放入温度为 960℃ (与铝电解温度接近) 的炉膛并保温 30 min,迅速取出后于空气中冷却。如此急冷急热反复循环直至样品出现开裂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CaO 掺杂 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO) 金属陶瓷的致密化

前期研究结果表明:Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO) 金属陶瓷在 1 250℃ 温度下烧结时,表现出相对好的烧结性能;而掺杂有 2% CaO 的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO 复合陶瓷,在烧结温度为 1 200℃ 时具有好的烧结性能。因此,本研究对 CaO 掺杂 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO) 金属陶瓷分别在 1 200℃ 和 1 250℃ 下进行烧结,其相应材料的致密度见表 1、表 2。

表 1 1 200℃ 烧结温度下 CaO 掺杂 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO) 金属陶瓷相对密度

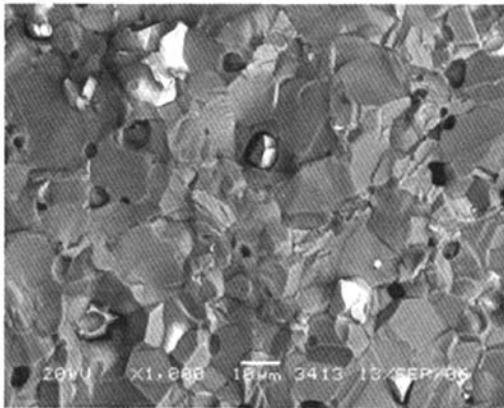
试样成分	体积密度 /g · cm <sup>-3</sup>	孔隙率 /%	相对密度 /%
5Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	4.63	17.17	82.83
10Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	4.68	18.09	81.91
17Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	4.77	18.73	81.27
2CaO - 5Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	5.39	2.37	97.63
2CaO - 10Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	5.56	3.90	96.10
2CaO - 17Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	5.35	4.95	95.05

从表 1 可以看出:烧结温度为 1 200℃ 时,2% CaO 的添加使 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO) 金属陶瓷相对密度提高显著。金属相含量分别为 5%、10% 和 17% 的 2% CaO 掺杂样品相对密度分别为 97.63%、96.10% 和 95.05%,而未掺杂样品其相对密度分别只有 82.83%、81.91% 和 81.27%,分别提高了约

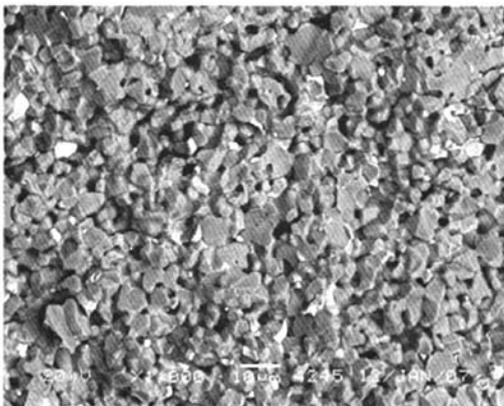
15%。与1 250℃烧结出的 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷相比,其相对密度96.70%、95.25%和94.31%(表2)也都有所提高。但是,当烧结温度为1 250℃时,掺杂2% CaO的 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)与未掺杂时的相对密度基本一致。

表2 1 250℃烧结温度下 CaO 掺杂 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷相对密度

试样成分	体积密度 /g·cm <sup>-3</sup>	孔隙率 /%	相对密度 /%
5Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	5.41	3.30	96.70
10Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	5.44	4.75	95.25
17Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	5.54	5.69	94.31
2CaO - 5Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	5.26	4.64	95.36
2CaO - 10Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	5.37	4.65	95.35
2CaO - 17Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	5.49	5.05	94.95



(a) 2CaO - 17Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)



(b) 17Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)

图1 1 200℃下 CaO 掺杂 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷扫描电镜照片

图1所示为1 200℃烧结温度下所获 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷的 SEM,从图中可以看出,当掺杂有2% CaO时, Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷晶粒结合紧密,孔隙较少,相对于未掺杂金属陶瓷样品烧结收缩完成的更好。这主要是由于CaO在1 000℃下可与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应生成低熔点化合物Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,在1 200℃以下就可出现液相,这种液相作为烧结过程传质的载体相,加速了物质迁移,对材料中陶瓷相NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO具有助烧作用,从而加速材料的致密化。

同时,表1和表2中数据表明,金属相Cu的含量增加,金属陶瓷的相对密度都有不同程度的降低,主要是因为Cu与NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO陶瓷基体润湿性不好<sup>[10]</sup>,液态金属相在烧结过程中容易通过短程扩散导致金属颗粒团聚、长大,液态金属相在烧结过程中容易通过短程扩散导致金属颗粒团聚、长大,导致空间位阻的产生,阻碍了样品的致密化<sup>[11]</sup>。

## 2.2 CaO 掺杂 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷的抗弯强度

表3所列为不同温度下烧结获得金属相为Cu的掺杂与未掺杂CaO金属陶瓷的抗弯强度。表中数据表明,当烧结温度为1 200℃时,2% CaO掺杂Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷的抗弯强度较之未掺杂金属陶瓷有较大程度的提高,其中组成为2CaO - 17Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)的金属陶瓷抗弯强度达到158.73 MPa,而组成为17Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)的金属陶瓷抗弯强度仅有123.12 MPa。这主要是由于在相同烧结温度条件下,Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷中添加2% CaO,极大地提高了材料的相对密度,降低了材料孔隙率,而材料的强度和孔隙率有着密切的关系,且随着孔隙率的降低而增加<sup>[12,13]</sup>。

表3 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷抗弯强度

CaO 掺杂量 /%	金属相 Cu 含量 /%	不同烧结温度下样品抗弯强度 /MPa	
		1200℃	1250℃
0	5	101.13	120.66
	10	108.37	160.68
	17	123.12	163.37
2	5	147.11	146.16
	10	153.07	148.36
	17	158.73	174.09

此外,由表3 还可看出,在烧结温度为 1 250℃ 下获得的 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷材料的抗弯强度,其值与掺杂有 2% CaO 的 1 200℃ 烧结所获试样大致相当。结合材料的致密度可知,这两种条件下获得的试样孔隙率也大体相当。因此,材料中 CaO 的添加引起了材料孔隙率的变化而间接对金属陶瓷的强度产生影响。

### 2.3 CaO 掺杂 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷的抗热震性

作为铝电解用惰性阳极材料,其抗热震性能的好坏决定着阳极的使用寿命。利用抗热震循环次数方法所得 CaO - Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷抗热震循环性能测试结果见表4。从测试结果来看,2CaO - (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)复合陶瓷在经3次热震循环后便已破碎,材料抗热震循环性能较差。但是,掺杂有一定金属 Cu 后,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO 基金属陶瓷试样在经受10次热震循环后仍较完好,只有个别样品有细微的裂纹产生,且随着金属相含量的增加,金属陶瓷的抗热震性能也随之提高。

表4 CaO - (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)基金属陶瓷掺杂复合陶瓷的抗热震循环性能

试样成分	试样的裂纹演变情况									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2CaO - (NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	a	a	c	-	-	-	-	-	-	-
2CaO - 5Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	a	a	a	a	a	a	a	b	b	b
2CaO - 10Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
2CaO - 17Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
5Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b
10Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
17Cu/(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 10NiO)	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

注:表中 a 表示无裂纹;b 表示放大镜下可见裂纹;c 表示碎裂;- 表示没有再进行。

试验结果表明:2% CaO 掺杂金属陶瓷具有良好的抗热震性能,金属相的引入提高了 2CaO - (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)复合陶瓷抵抗热应力的能力。根据 Hasselman 的抗热震理论<sup>[14]</sup>,材料在热冲击的情况下,其内部裂纹的形核、扩展与材料内积累的弹性应变能和裂纹断裂表面能有关。对于 2CaO - (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)复合陶瓷材料,金属相的加入使材料具有较高的断裂应力和抵抗热应力。其抵抗热应力因子  $R$ :

$$R = \frac{\sigma_f(1 - \mu)}{E\alpha}$$

式中: $\sigma_f$  为断裂应力, $E$  为弹性模量, $\alpha$  为线膨胀系数, $\mu$  为泊松比。

金属相的加入增加了裂纹形核和扩展的难度,还可提高所得金属陶瓷材料的热导率,降低了材料内部所产生的温度梯度,从而降低了材料的内热应力;此外,材料基体中的金属颗粒由于具有较好的塑性,可部分缓和材料基体中的残余强度和热应力,降低了使裂纹扩展所需的弹性能;而当裂纹开始扩展时,材料基体中的气孔、晶界、金属颗粒都对其具有阻碍作用,而其中又以金属颗粒对裂纹扩展的阻碍作用最为显著,且使材料具备了明显的增韧机制如裂纹桥架机制、裂纹偏转机制和裂纹分叉机制。上述综合原因使得 2% CaO 掺杂金属陶瓷材料具有较好的抗热震性能。

### 3 结论

(1) 在 1 200℃ 的烧结温度下,CaO 的添加能显著提高 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷相对密度,并且与未掺杂材料在 1 250℃ 烧结时所获试样致密度相接近。金属相含量为 5%、10% 和 17% 的 2% CaO 掺杂样品相对密度分别为 97.63%、96.10% 和 95.05%,比未掺杂 CaO 的材料相对密度提高约 15%。

(2) 在材料相对密度接近的情况下,掺杂 2% CaO 不会对 Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷的力学性能产生明显影响。尽管 CaO 的添加对材料的抗热震性能产生不利的作用,但由于金属相 Cu 的增韧效果明显,使 CaO - Cu/(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 10NiO)金属陶瓷具有良好抗热震性能。

#### 参考文献:

[1] Pawlek R P. Inert anodes: an update [A]. Schneider W. Light Metals 2002 [C]. Warreudale PA, USA: TMS, 2002. 449 - 456.  
 [2] Pawlek R P. Inert anodes for the primary aluminium industry: an update [A]. HalE W R. Light Metals 1996 [C]. Warreudale PA, USA: TMS, 1996. 243 - 248.  
 [3] Y. Q. Lai, H. N Duan, J. Li, X. G. Sun, and Y. X. Liu. On the corrosion behaviour of Ni - NiO - NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cermets as inert anodes in aluminium electrolysis [A]. In: H. Kvande, eds. Light Metals 2005 [C]. Warreudale PA:

- TMS, 2005. 529 - 534.
- [4] Weyand J D, Deyoung D H, Ray S P, et al. Inert anodes for aluminum smelting, DOE/CS/40158 220 [R]. Washington D C: Aluminum Company of America, 1986.
- [5] Lai Yanqing, Sun Xiaogang, Li Jie, et al. Densification of Ni - NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cermets for aluminum electrolysis [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 15(3): 666 - 670.
- [6] Ghosh A, Das S K, Biswas J R, et al. The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminum spinel [J]. Ceramics International, 2000, 26(6): 605 - 608.
- [7] Sarkar Ritwik, Das Samir Kumar, Banerjee Goutam. Effect of addition of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of reaction sintered MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinels [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(8): 1243 - 1250.
- [8] 焦万丽, 张磊, 姚广春, 等. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及添加 TiO<sub>2</sub> 的尖晶石的烧结过程 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(9): 1150 - 1153.
- [9] 席锦会, 刘宜汉, 姚广春. MnO<sub>2</sub> 对镍铁尖晶石型惰性阳极材料性能的影响 [J]. 功能材料, 2005, 3(36): 374 - 376.
- [10] 田忠良, 赖延清, 张刚, 等. 铝电解用 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Cu 金属陶瓷惰性阳极的制备 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1540 - 1545.
- [11] 徐明霞, 段仁官. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对 Y - TZP 陶瓷烧结及力学性能的影响 [J]. 硅酸盐通报, 1997, 16(4): 40 - 42.
- [12] Chou W B, Tuan W H, Chang S. Preparation of NiAl toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by vacuum hot pressing [J]. British Ceramic Transactions, 1996, 95(2): 71.
- [13] Junzo T, Toyohiko I. Effect of additives on magnetization of ferrites [A]. Hiroshi W. Ferrite: Proceedings of international conference [C]. Tokyo: D Reidel publishing company, 1980. 178 - 181.
- [14] W. D. 金格瑞, 等. 陶瓷导论 [M]. 北京: 中国建设工业出版社, 1982.