

# Study on Electrolytic Corrosion Behavior and Mechanism of Nano Toughened $\Phi 100$ mm Cylindrical $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ Based Inert Anode

Zhigang Zhang, Jianrong Xu, Hongjie Luo, Guangchun Yao

School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang Liaoning  
Email: [zhangzg@smm.neu.edu.cn](mailto:zhangzg@smm.neu.edu.cn)

Received: Feb. 10<sup>th</sup>, 2015; accepted: Feb. 24<sup>th</sup>, 2015; published: Mar. 3<sup>rd</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Nano toughened  $\Phi 100$  mm cylindrical  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  based inert anodes was prepared by powder metallurgy two-step sintering method. The electrolytic corrosion behavior and mechanism of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  based inert anodes were investigated by 10 h electrolysis experiment. The results show that the cell voltage keeps relatively stable, which is attributed to the good high temperature stability of nano toughened cylindrical  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  based inert anode as well as the adequate high-temperature strength and conductivity of the solid state sintered connection between metal rod and inert anode. The electrolyzed inert anode has not undergone cracking or swelling, showing a suitable thermal shock resistance and corrosion resistance. The corrosion resistance should be enhanced for the purity of product aluminum was 98.02%, where the main impurities were Fe, Ni and Cu. The enhanced grain boundary bonding strength and decreased porosity, derived from the adding of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopowder, can reduce the probability of electrolyte infiltration into the anode inside. As a result, the corrosion resistance of nano toughened  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  based inert anodes has been improved effectively.

## Keywords

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , Inert Anode, Electrolysis, Corrosion

---

# 纳米增韧 $\Phi 100$ mm 圆柱形 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 基惰性阳极的电解腐蚀行为研究

张志刚, 徐建荣, 罗洪杰, 姚广春

东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳

Email: [zhangzg@smm.neu.edu.cn](mailto:zhangzg@smm.neu.edu.cn)

收稿日期: 2015年2月10日; 录用日期: 2015年2月24日; 发布日期: 2015年3月3日

## 摘要

采用粉末冶金两步烧结法制备纳米增韧  $\Phi 100$  mm 圆柱形  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极, 通过 10 h 电解实验研究其电解腐蚀行为与机理。研究表明纳米增韧  $\Phi 100$  mm 圆柱形  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极高温稳定性好, 金属导杆和惰性阳极通过固相烧结扩散连接具备足够的高温强度和导电性能, 电解过程中槽电压保持相对稳定。电解 10 h 后阳极没有发生开裂、肿胀、表面起层等现象, 表现出较好的抗热震性能和耐腐蚀性能; 产品铝纯度为 98.02%, 其中杂质主要为 Fe、Ni 和 Cu, 耐腐蚀性能需要进一步提升。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的添加能够有效地增强阳极材料的晶界结合强度和降低气孔率, 降低电解质组成渗入阳极内部几率, 从而有效提高  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极的耐熔盐腐蚀能力。

## 关键词

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 惰性阳极, 电解, 腐蚀

## 1. 引言

现行铝电解槽由于采用消耗式碳素阳极而存在碳耗高、环境污染严重等问题。高效率、低能耗、无严重污染的铝电解工艺是现代铝电解工业不断追求的目标, 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]-[3]。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极具有高温化学稳定性好、抗熔盐腐蚀能力强等优点而成为铝电解惰性阳极的首选材料[3] [4], 但其脆性大, 抗热震性能不足[5], 暂不能满足铝电解工艺的要求, 至今无法在铝电解工业中应用。

针对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极存在的上述问题, 研究者们通过不同增韧方式以期改善阳极的韧性和抗热震性, 如颗粒增韧[6]、纤维增韧[7] [8]等, 均取得一定效果。作者前期通过添加  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉增韧  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极, 研究表明粒度级配过程中添加 30% 纳米粉制备得到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极材料的断裂韧性为  $3.12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 一次热震强度保持率达到 86.36%, 分别是未添加纳米粉试样的 2.14 和 1.33 倍, 增韧效果明显[9]。

目前关于  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉增韧  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极的电解腐蚀行为研究缺乏报道。本实验基于前期研究成果制备纳米增韧  $\Phi 100$  mm 圆柱形  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极, 通过电解实验研究其电解腐蚀行为并揭示电解腐蚀机理, 为完善  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极的腐蚀理论提供数据参考。

## 2. 实验方法

### 2.1. $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 基惰性阳极的制备

采用粉末冶金两步烧结法制备  $\Phi 100$  mm 圆柱形  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极。先以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$  和氧化物添加剂于  $1000^\circ\text{C}$  合成  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  尖晶石基体材料，经破碎、筛分成三种不同粒径分布的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  颗粒。二次混料过程中，添加质量分数为 17% (85Cu-15Ni) 二元合金和 8% 纳米粘结剂，余下 75% 尖晶石颗粒部分采用粒度级配，其中 42% 主颗粒 (1~0.42 mm)、18% 填充颗粒 (0.42~0.104 mm)、10% 细粉 (<0.104 mm) 和 30% 纳米粉 (<100 nm)。采用机械搅拌和超声波分散相结合方法将上述组成物料混合均匀后真空干燥，添加 4% PVA 粘结剂，采用双向轴压方式在 120 MPa 压制成  $\Phi 100$  mm 圆柱形生坯。

采用固相烧结连接  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极和金属导杆。将制备得到的阳极生坯正中央钻取一个  $\Phi 25 \times 25$  mm 圆柱形孔洞，插入底部稍大的  $\Phi 10$  mm 金属导杆，中间填充特殊组成物料并捣紧，最后在氩气保护气氛中于  $1150^\circ\text{C}$  烧结保温 6 h 得到连接金属导杆的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极试样。

### 2.2. 电解实验

电解时， $\Phi 100$  mm 圆柱形  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极与石墨阴极正对，电解产生的铝液平铺在石墨阴极表面充当阴极，与工业碳素阳极电解相类似，电解槽结构示意图如图 1 所示。

采用冰晶石- $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  电解质体系，具体组成为： $w(\text{冰晶石}) = 90\%$ ， $w(\text{CaF}_2) = 5\%$ ， $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5\%$ ，其中冰晶石分子比为 2.2。电解温度为  $960^\circ\text{C}$ ，阳极电流密度  $0.8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，极间距离为 3.0 cm，阳极浸入深度为 2.5 cm，电解时间为 10 h。电解过程定时补充电解质，按电流效率 80% 计算，每隔 20 min 加一次工业  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉。电解结束后，停止通电，然后将阳极缓慢提升至电解质上方，随炉冷却以防止因骤冷阳极开裂。通过数码相机和显微电镜观察其表面腐蚀后宏观形貌和区域元素分布分析，采用 ICP 测量产品铝中杂质元素含量以确定产品铝纯度。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 电解过程中槽电压分析

电解过程中整个电解槽处于红热状态，温度在  $960^\circ\text{C}$  左右，阳极周围电解质涌动剧烈，可见大量小气泡上浮逸出，这是阳极附近的氧离子从络合阴离子中挣脱出来放电析出  $\text{O}_2$  气泡。电解过程中槽电压随电解时间变化趋势图如图 2 所示。

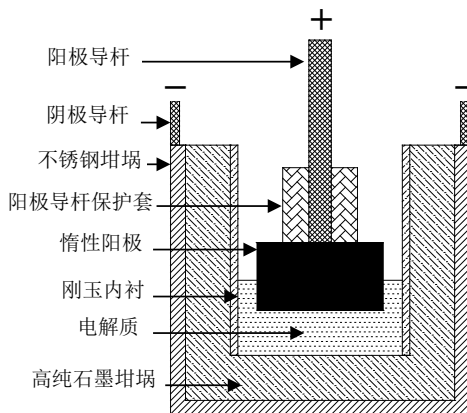
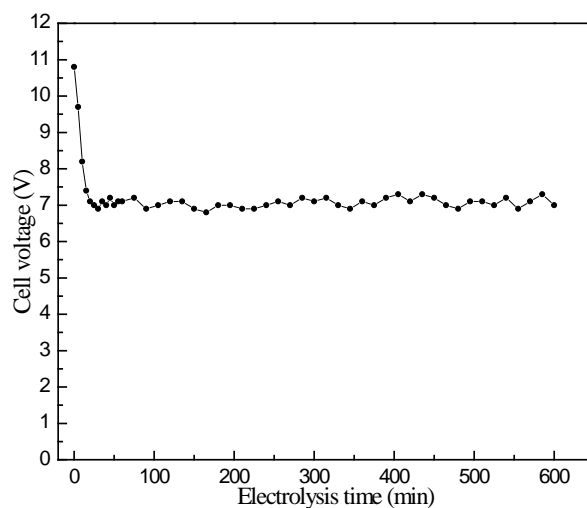


Figure 1. Schematic figuration of electrolytic cell  
图 1. 电解槽结构示意图



**Figure 2.** Variation of cell voltage with electrolysis time  
**图 2.** 槽电压随电解时间变化示意图

从图中可以看到，电解初期槽电压较高，随后逐渐降低并保持相对稳定，在 6.8 V~7.3 V 之间波动，未出现剧烈变化。电解刚开始，由于阳极表面没有完全被熔融的电解质润湿，阳极与电解质之间的没有充分接触，电阻较大，槽电压相对较高。随着电解进行，电解质逐渐与阳极润湿，充分接触后电阻降低，槽电压降低，随后保持相对稳定，变化值很小，在 0.5 V 之内。电解过程中槽电压出现微小波动的主要原因有：1) 电解过程中，电解质体系导电能力的改变引起槽电压波动。电解质组成随电解质的不断挥发而改变，从而影响熔盐的导电能力；补充的电解质和氧化铝溶解吸热，造成电解质温度的降低，使其电导率降低，槽电压升高；2) 阳极上氧气气泡的沸腾溢出，造成电解质的波动，引起槽电压的微小变化；3) 电解过程中阴极产生的 Al 液粘附在阴极上，减小了阴阳极间距离，槽电压降低；调节极距时电极晃动引起槽电压波动。

整个电解过程中槽电压能保持较好的稳定性，表明所制备的纳米增韧  $\Phi 100$  mm 圆柱形  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极高温稳定性好，采用固相烧结扩散连接金属导杆和惰性阳极这种工艺具备可行性，连接处具备足够的高温强度和导电性能。

### 3.2. 电解后惰性阳极宏观形貌和区域成分分析

通过数码相机对电解前后  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极的宏观形貌进行观察，其结果如图 3 所示。电解后的阳极外观尺寸几乎没有变化，表面平整，棱角仍然分明，没有发生开裂、肿胀、表面起层和剥离等现象，表现出较好的抗热震性能和耐熔盐腐蚀性能。图 3(c) 中所示三相界面处腐蚀相对严重。为进一步研究腐蚀状况，对电解后阳极纵剖面表面部位和三相界面处进行显微形貌分析，如图 4 所示。从图中可以看到，阳极表面在电解后均形成大小不等的空腔、孔洞，说明阳极组元在电解过程中发生不同程度的腐蚀。对比图 4(a) 和 (b) 可以明显看到，阳极经过电解后在三相界面处的孔洞明显增多，说明三相界面处阳极的腐蚀明显加剧。三相界面处腐蚀相对严重的原因主要有：1) 该处是空气、电解质液体和阳极固体试样三相交汇处，在电解过程中阳极上产生的大量氧气从气、液界面上逸出，使得电解质涌动剧烈，液体的冲蚀作用加快了阳极在三相交汇处的腐蚀；2) 阳极新生的氧气氧化阳极表面的金属相，加剧金属相的腐蚀溶解；3) 电解质的搅动加快了阳极组元在电解质的传输速度，增大了阳极表面元素的浓度差，加快了三相界面处的腐蚀速率。

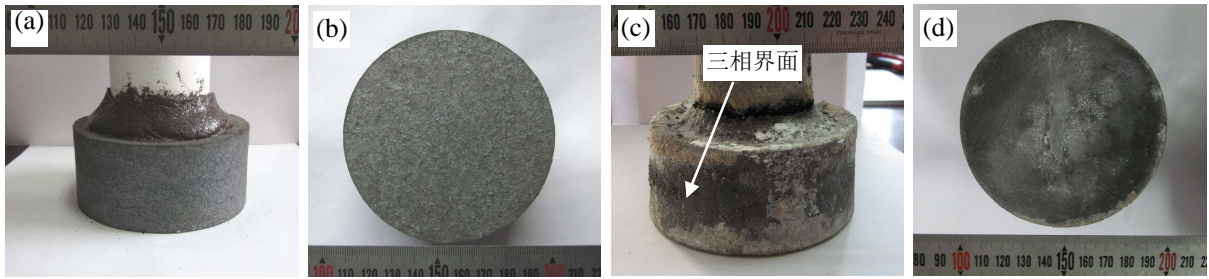


Figure 3. Real photos of inert anodes before and after electrolysis

图 3. 惰性阳极电解前后实物图：(a)和(b)为电解前，(c)和(d)为电解后

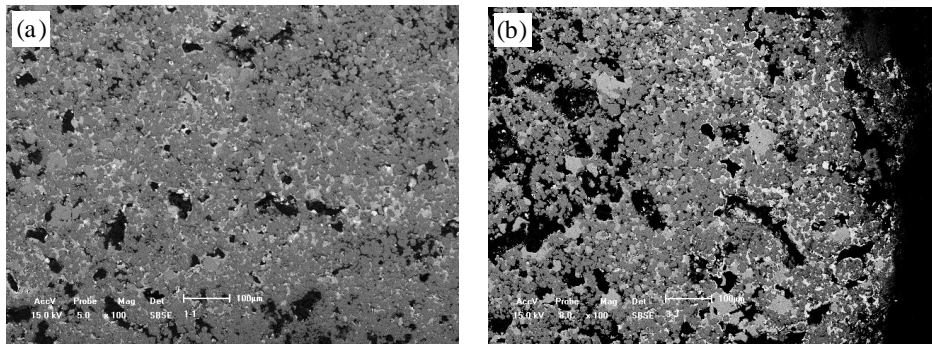


Figure 4. Microstructures of different parts of longitudinal section of inert anode after electrolysis

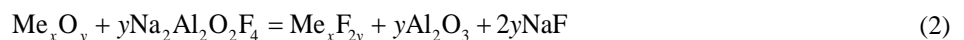
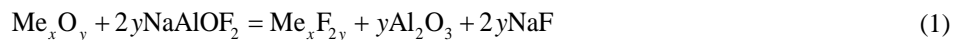
图 4. 阳极电解后纵剖面不同部位的微观形貌：(a) 底表面和(b) 三相界面处

通过化学分析，电解 10 h 得到产品铝纯度为 98.02%，其中杂质主要为 Fe、Ni 和 Cu，杂质含量分别为 1.04%、0.32% 和 0.55%，与工业电解铝产品纯度要求相比还有一定的差距，耐腐蚀性还需要进一步提高。与前期研究结果相比[10]，产品铝的纯度从 93%~94% 之间增长到 98.02%，说明通过添加  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉制备得到  $\Phi 100$  mm 圆柱形  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极的电解腐蚀性能有了明显提升。

### 3.3. 电解腐蚀机理研究

为考察阳极组成和电解质组元在阳极内部的分布状况，对 Ni、Fe、Cu、Na、Al、Ca 和 F 七种元素进行区域扫描，结果如图 5 所示。从图中可以发现，阳极表面 Ni、Fe、Cu 等元素明显减少，而阳极组元中不包含的 Na、Al、Ca、F 等元素在电解后的阳极表面存在，说明电解过程中阳极表面的陶瓷基体和金属相被熔盐腐蚀并进入电解质中，而电解质则通过阳极组元腐蚀留下的孔隙进入阳极，使阳极表面组成发生变化。

在本研究电解质组成下，熔体结构中主要含有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{AlF}_6^{3-}$ 、 $\text{AlF}_4^-$ 、 $\text{CaAlF}_6^-$  和  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{F}_z^{(2y+z-3x)-}$  等离子[11]。阳极浸入高温熔融电解质中，陶瓷组元  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiO}$  与电解质中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{CaAlF}_6^-$  和  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{F}_z^{(2y+z-3x)-}$  等离子发生化学反应，溶解进入电解质中，留下孔隙，电解质通过孔隙进入阳极内部继续溶解腐蚀陶瓷组元。同时，留下的孔隙致使添加的金属相 Cu 和 Ni 裸露并且与阳极上生成的氧接触发生氧化，生成的氧化物再次参与反应，加剧阳极整体的腐蚀。另外，由于 Al 电负性比 Fe、Ni 更小，溶解在电解质中的 Al 与阳极组分中的 NiO 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  发生化学反应，加剧阳极化学腐蚀。整个化学腐蚀反应可由式(1)~(6)表示。



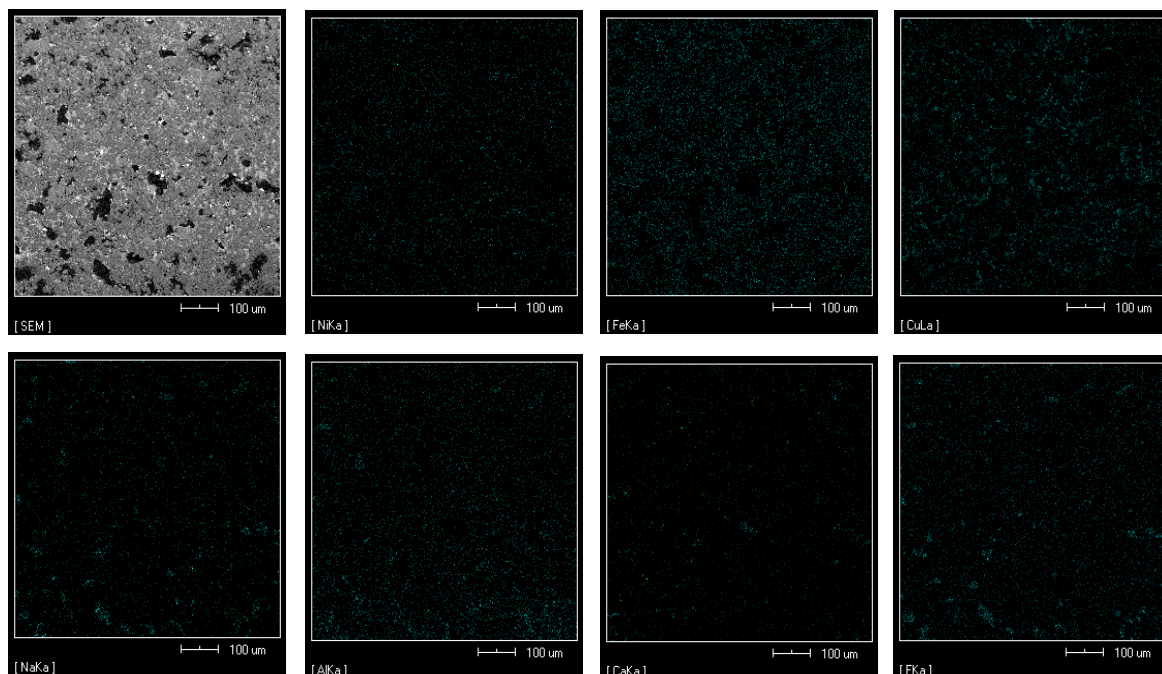
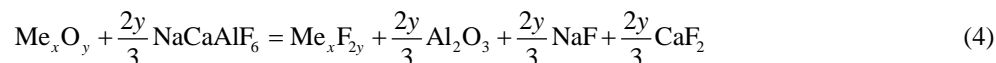
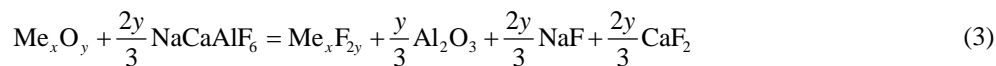


Figure 5. SEM and element distribution diagrams of inert anode surface after electrolysis

图 5. 电解后阳极表面微观形貌和元素分布图



在阳极试样的表面层中 Al、Ca 和 F 元素较多，而 Na 元素相对较少。这是因为在铝电解过程中， $\text{Na}^+$  的迁移数为 0.99，而  $\text{F}^-$  的迁移数很小，仅为 0.01； $\text{Al}^{3+}$  生成铝 - 氧 - 氟络合离子， $\text{Ca}^{2+}$  形成  $\text{CaAlF}_6^-$ ，迁移数也很小[11]。在电场的作用下， $\text{Na}^+$  向阴极区富集，因而在阳极区附近的电解质中， $\text{Na}^+$  的含量相对较低，大多是  $\text{AlF}_6^{3-}$ 、 $\text{AlF}_4^-$ 、 $\text{CaAlF}_6^-$  和  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{F}_z^{(2y+z-3x)-}$  离子，这些离子在阳极表面放电，并形成  $\text{CaF}_2$  和  $\text{AlF}_3$  等在阳极表面富集。因此在电解后阳极表层中 Al、Ca 和 F 元素较多，而 Na 元素相对较少。

通过对比图 5 中 Ni、Fe、Cu、Na、Al、Ca 和 F 这七种元素分布图可以得知，电解质组成主要分布在晶界、阳极内部本身存在的气孔和阳极组元溶解后留下的孔洞，而晶粒内部则很难看到电解质组成元素的存在。这说明电解腐蚀首先发生在缺陷比较多的晶界，随后沿晶界对晶粒进行进一步腐蚀。当电解质沿晶界进入阳极内部存在的气孔时，气孔能够容纳更多电解质，增大电解质侵蚀面积，加剧电解质对边缘晶界和晶粒的腐蚀，从而进一步增大阳极被腐蚀的几率。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的添加能够有效地增强晶界结合强度和降低气孔率，从而提高阳极的耐熔盐腐蚀能力。这也是纳米粉的添加为  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极性能提升的主要贡献之一。从这一方面来看，提高阳极晶界的耐腐蚀能力和降低气孔率对提高阳极整体的耐腐蚀性起着至关重要的作用。

## 4. 结论

1) 电解过程中槽电压保持相对稳定, 表明所制备的纳米增韧  $\Phi 100$  mm 圆柱形  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极高温稳定性好, 金属导杆和惰性阳极通过固相烧结扩散连接具备足够的高温强度和导电性能。

2) 电解 10 h 得到产品铝纯度为 98.02%, 表明纳米增韧  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极的电解腐蚀性能有了明显提升, 但还需要进一步提升以满足工业要求。

3) 电解质组成主要分布在晶界、阳极内部本身存在的气孔和阳极组元溶解后留下的孔洞,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的添加能够有效地增强晶界结合强度和降低气孔率, 从而提高阳极的耐熔盐腐蚀能力。

## 基金项目

中国博士后科学基金资助项目(2014M551109); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N140203004)。

## 参考文献 (References)

- [1] Kvande, H. and Haupin, W. (2001) Inert anodes for Al smelters: Energy balances and environmental impact. *JOM*, **53**, 29-33.
- [2] Edwards, L., Richards, N. and Kvande, H. (2001) Inert anodes and other new Al technologies-benefits, challenges, and impact on present technology. *JOM*, **53**, 48-50.
- [3] Olsen, E. and Thonstad, J. (1999) Nickel ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis: Part I material fabrication and preliminary testing. *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 293-299.
- [4] Xi, J.H., Xie, Y.J., Yao, G.C. and Liu, Y.H. (2008) Effect of additive on corrosion resistance of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramics as inert anodes. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **18**, 356-360.
- [5] Windsch, C.F., Strachan, D.M. and Henager, C.H. (1993) Materials characterization of cermet anodes tested in a pilot cell. In: Genesca, J., Ed., *Light Metals—The Minerals, Metals and Materials Society*, Denver, 445-453.
- [6] Long, X.L., Liu, Y.H., Yao, G.C., Du, J.J., Zhang, X., Chen, J. and Hua, Z.S. (2013) Microstructure and mechanical properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramics reinforced with  $\text{ZrO}_2$  particles with different sintering temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, **551**, 444-450.
- [7] 张淑婷 (2006) 纤维增强  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基阳极材料的制备及性能研究. 博士论文, 东北大学, 沈阳.
- [8] Hua, Z.S., Yao, G.C., Ma, J.F. and Zhang, M.L. (2013) Fabrication and mechanical properties of short  $\text{ZrO}_2$  fiber reinforced  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  matrix composites. *Ceramics International*, **39**, 3699-3708.
- [9] Zhang, Z.G., Liu, Y.H., Yao, G.C., Wu, D. and Ma, J.F. (2012) Effect of nanopowder content on properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  matrix inert anode for aluminum electrolysis. In: Suarez, C.E., Ed., *Light Metals—The Minerals, Metals and Materials Society*, Orlando, 1381-1384.
- [10] 席锦会 (2006) 两步烧结制备铝电解惰性阳极材料的研究. 博士论文, 东北大学, 沈阳.
- [11] 邱竹贤 (1998) 铝电解原理与应用. 中国矿业大学出版社, 徐州.