复 合 材 料 学 报　　第24 卷　第6 期　12 月　2007 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 24　No. 6　December　2007

文章编号: 1000-3851(2007)06-0110-06

CaO 对17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) 金属陶瓷的致密化及力学性能的影响

张　刚, 李　劼*, 赖延清, 叶绍龙, 黄礼峰
(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17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) 金属陶瓷惰性阳极。研究了CaO 的添加量和烧结温度对17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) 金属陶瓷的物相组成、致密度和力学性能的影响。结果表明, CaO 含量在小于5.0 wt% 范围内, 烧结样品由Ni、NiO 和$NiFe_2O_4$ 组成。CaO 掺杂对17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) 金属陶瓷具有明显的助烧作用。当烧结温度为1250 ℃时, CaO 掺杂量为1.0 wt% 的样品致密度达到最大值97.87%, 继续增加CaO 掺杂量将导致材料致密度的下降。当烧结温度从1250 ℃提高到1350 ℃时, 当CaO 掺杂量小于0.5 wt% 时, 样品的致密度随烧结温度的提高而增加; 当CaO 掺杂量大于或等于0.5 wt% 时, 样品的致密度随烧结温度的提高而降低。提高烧结温度和添加CaO 均能促进陶瓷相晶粒长大。样品在1250 ℃烧结时, 其抗弯强度在CaO 掺杂量为1.0 wt% 时达到极大值为150.66 MPa。

关键词: 10NiO-$NiFe_2O_4$; CaO 掺杂; 致密度; 力学性能; 铝电解
中图分类号: TF821　　**文献标志码:** A

Effect of CaO on the densification and mechanical properties of 17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) cermets

ZHANG Gang, LI Jie*, LAI Yanqing, YE Shaolong, HUANG Lifeng
(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: 17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) cermets added with CaO were fabricated by cold pressing-sintering. The effects of CaO content and sintering temperature on the phase composition, relative density and mechanical properties of 17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) cermets were studied. The results show that the cermets consist of Ni, NiO and $NiFe_2O_4$. Introduction of CaO can accelerate the densification of 10NiO-$NiFe_2O_4$ composites. As the sintering temperature is limited at 1250 ℃, the relative density will achieve the maximum value of 98.75% for the sample doped 1.0 wt% CaO, and then decrease with increasing the CaO content sequentially. With the temperature increasing from 1250 ℃ to 1350 ℃, the relative densities reveal the increase for the samples containing CaO with the content less than 0.5 wt% and the decrease for the samples containing more than 0.5 wt% CaO. Both increasing sintering temperature and adding CaO cause grow-up of the ceramic grain. An optimal bending strength value of 150.66 MPa of the sample sintered at 1250 ℃, is achieved at the CaO content of 1.0%.

Keywords: 10NiO-$NiFe_2O_4$; CaO doping; relative density; mechanical properties; aluminum electrolysis

开发基于惰性阳极和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。采用惰性阳极后, 铝电解工业中阳极的产物不再是CO_2, 而是与环境友好的O_2:

$$Al_2O_3 = 2Al + \frac{3}{2}O_2 \quad (1)$$

作为铝电解应用的惰性阳极材料, 除需具备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[1]。经过多年的研究, 金属陶瓷, 特别是$NiFe_2O_4$ 基金属陶瓷, 被认为是最具应用前景的惰性阳极材料之一[2-3]。

但是, 前期的研究表明[4], 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蚀而产生肿胀或开裂, 并且也将降低其导电性能和机

收稿日期: 2007-01-19; 收修改稿日期: 2007-04-23
基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2005CB623703); 国家自然科学基金项目(50474051); 湖南省自然科学基金项目(03JJY3080)
通讯作者: 李　劼, 教授, 博士生导师, 研究方向为冶金过程仿真与自动化控制, 及功能材料　E-mail: 13808488404@hnmcc.com.cn

械性能。提高烧结温度有利于 $NiFe_2O_4$ 基金属陶瓷的致密化[5]，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。

添加烧结助剂可以提高烧结驱动力，促进材料烧结致密化，降低烧结温度，缩短烧结时间，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。为此，研究人员深入研究了烧结助剂对陶瓷材料烧结过程的影响。Ghosh[6] 研究表明：添加 0.5 wt % ～1.0 wt % ZnO 可有效加速 $MgAl_2O_4$ 的致密化过程。Ritwik 等[7] 采用反应烧结制备 $MgAl_2O_4$ 材料时发现：添加1.0 wt % Cr_2O_3 可将 $MgAl_2O_4$ 的致密化烧结温度降低100 ℃。席锦会等[8] 发现添加 MnO_2 不仅可以提高 $NiFe_2O_4$ 陶瓷的致密度，而且可以细化晶粒，从而提高材料的抗弯强度和抗热震性能。王传福等[9] 通过添加微量的 Y_2O_3 有效改善 $NiFe_2O_4$ 与 Cu 的烧结性能。由此可见，添加剂的存在对材料的烧结过程和显微组织有很大影响，受到广泛的关注。本文作者在前期研究确定10NiO- $NiFe_2O_4$ 为金属陶瓷惰性阳极的最佳陶瓷相组成的基础上，选择与陶瓷相润湿性较好的 Ni 为金属相组元，通过掺杂不同含量的CaO，制备出CaO-17Ni/(10NiO- $NiFe_2O_4$) 金属陶瓷材料，研究CaO 掺杂量对材料致密化和力学性能的影响。

1　实验部分

1.1　试样制备

按质量分数38.68 % 和61.32 % 分别称 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，装入刚玉坩锅置于电阻炉中于1200 ℃煅烧6 h，得到10NiO- $NiFe_2O_4$ 陶瓷粉体。将分析纯CaO、Ni 和预先制备的10NiO- $NiFe_2O_4$ 粉末按照一定比例进行配比，其中CaO 质量含量分别为0 %、0.5 %、1.0 %、2.0 %、4.0 %，Ni 质量含量为17 %，其余为10NiO- $NiFe_2O_4$。混合料加入分散剂和粘接剂于不锈钢球磨罐中二次球磨150 min，干燥后在200 MPa 压力下双向压制成型为 Φ20 mm×40 mm 和6 mm×6 mm×40 mm 的生坯。坯体在含有一定氧分压的 N_2 气氛中[10]，按一定升温制度在1250 ～1350 ℃烧结4 h，得到最终烧结样品。

1.2　性能检测

采用日本理学 Rigaku3014 型 X-ray 衍射仪(XRD) 对所制备的金属陶瓷试样进行物相分析。采用 XJP-6A 型金相显微镜、JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM) 对复合陶瓷试样进行显微组织和微观形貌分析。采用石蜡法(ASTM C373 - 88 (1999)) 测定复合陶瓷的相对密度和孔隙率。采用三点弯曲法在 CSS-44100 型电子万能试验机测试试样的抗弯强度；测试试样为5 mm×5 mm×36 mm 的试样条，跨距为30 mm，加载速率0.5 mm/min；每个数据点至少测试6 根试条，然后取平均值。采用压痕法[11-12] 在 AKASHI (AVK-A) 显微硬度仪上测试材料的硬度和断裂韧性，所用压头载荷为98 N，保压时间为10 s。

2　结果与讨论

2.1　CaO-17Ni/(10NiO- $NiFe_2O_4$) 金属陶瓷的物相组成与显微结构

CaO 掺杂17Ni/(10NiO- $NiFe_2O_4$) 金属陶瓷的 XRD 图谱如图1 所示。从图1 中可以看出，在可控气氛下烧结出的金属陶瓷样品主要含 Ni、NiO 和 $NiFe_2O_4$，而没有出现CaO 或其他相关化合物的衍射峰，这可能是由于CaO 添加量接近 XRD 衍射仪器的检测下限(≤4 wt %)，导致仪器难以检测出来。此外，随着CaO 添加量的增加，Ni、NiO 和 $NiFe_2O_4$ 的衍射峰峰位基本未发生漂移，这说明CaO 的加入没有明显改变材料的晶体结构。

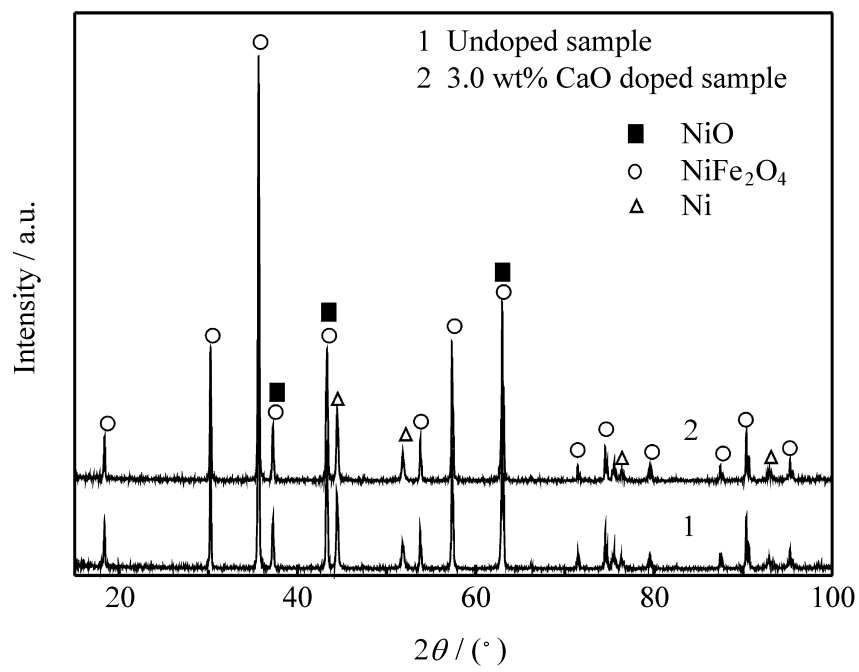


图1　CaO 掺杂17Ni/(10NiO- $NiFe_2O_4$) 金属陶瓷的XRD 图谱

Fig.1　XRD patterns of CaO doped 17Ni/(10NiO- $NiFe_2O_4$) cermets

图2 和图3 所示分别为掺杂3.0 wt %CaO 样品在1350 ℃下烧结后的显微组织和能谱分析(EDX) 结果。图2 中白色区域A 为金属 Ni 相，深色区域

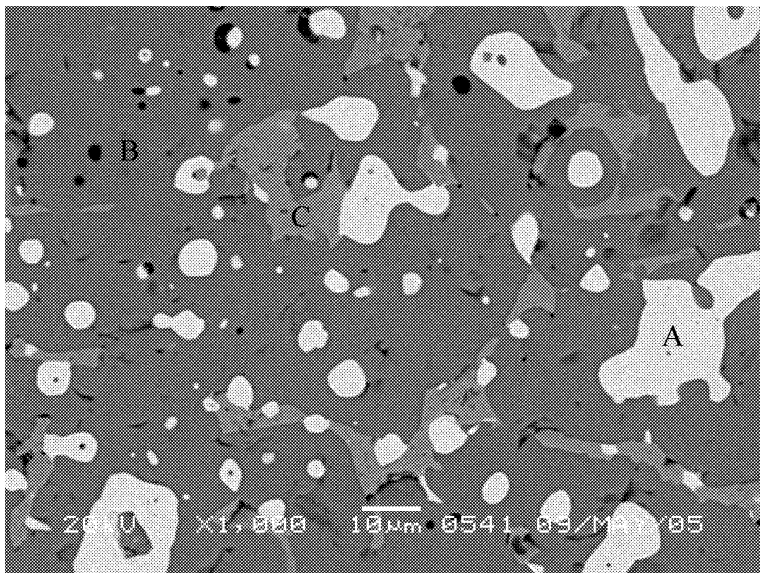


图2　3.0 wt %CaO 掺杂17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$)金属陶瓷的SEM照片

Fig.2　SEM image of 3.0 wt %CaO doped 17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) cermets

B 为$NiFe_2O_4$相，灰色区域C 为NO 相。其中，在区域A 中未检测到Ca 元素的存在，而在区域B 和C 中均检测到约1.0%的Ca 元素存在。这说明CaO 在烧结过程中与金属相不发生反应，而是主要向陶瓷相中扩散。此外，通过区域B 中Ca 元素含量计算，CaO 在陶瓷基体中的固溶度约为1.4%，因此，可以推断CaO 除部分与陶瓷组分反应或固溶于基体中，还可能存在于晶界上。

2.2　CaO 含量对材料致密度的影响

表1 为不同含量CaO 掺杂的17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$)金属陶瓷样品在1250 ℃下烧结后的致密度和径向收缩率变化情况。由表1 可知，未掺杂CaO 试样的致密度仅为88.41%，远低于CaO 掺杂试样的致密度。这是由于在未掺杂试样中，金属相发生团聚形成大尺寸颗粒，导致空间位阻的产生，

表1　CaO 掺杂17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$)金属陶瓷试样的相关性能

Table 1　Properties of sintered 17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) cermets doped with various contents of CaO

Mass fraction of CaO/ %	Bulk density/ (g·cm^{-3})	Relative density/ %	Porosity/ %	Diametrical shrinkage rate/ %
0.0	5.186	88.41	11.80	12.31
0.5	5.679	97.17	2.83	13.86
1.0	5.698	97.87	2.13	14.03
3.0	5.572	97.14	2.86	13.66
5.0	5.330	94.30	5.70	12.77

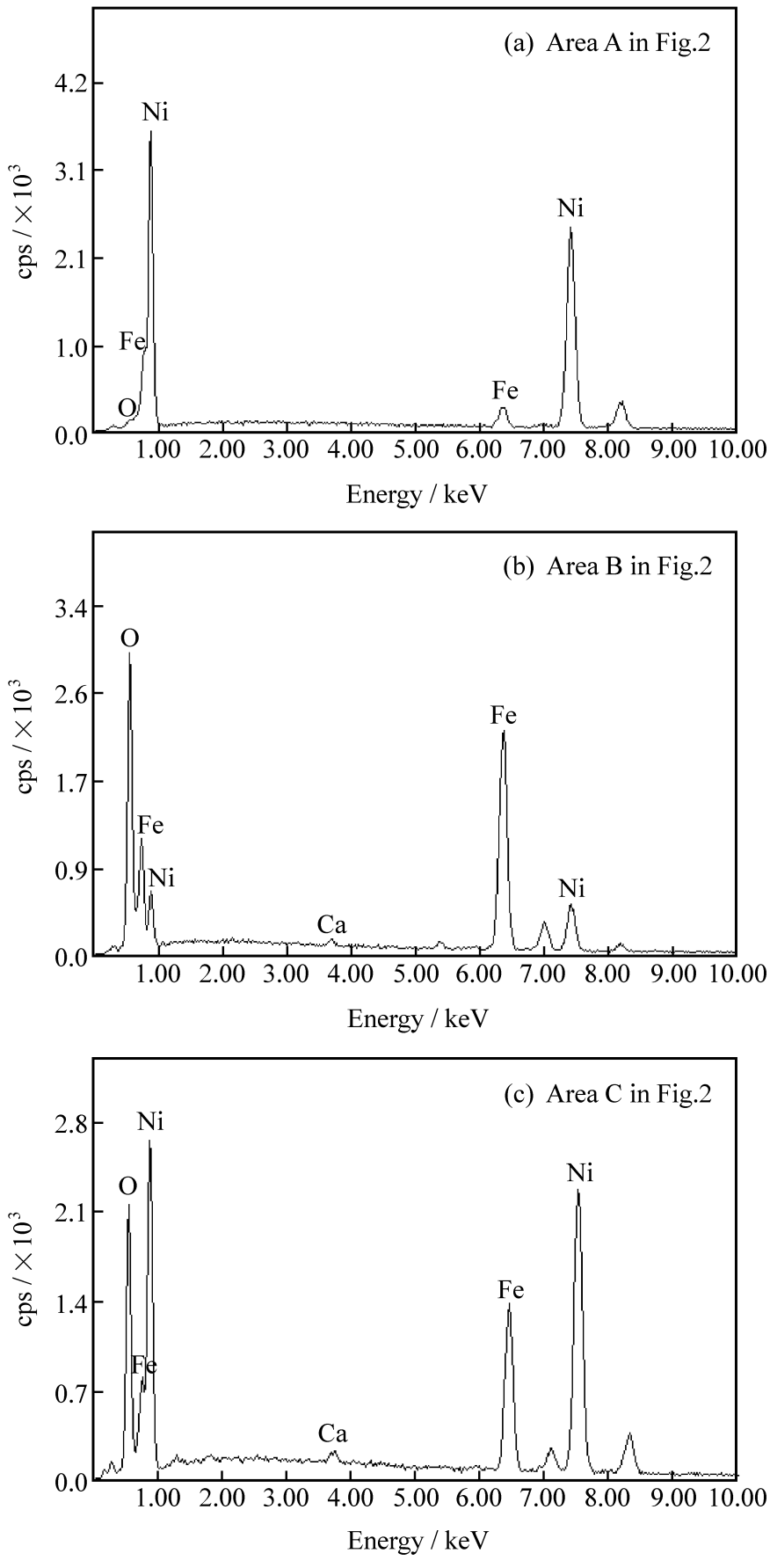


图3　3.0 wt % CaO 掺杂17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$)金属陶瓷的EDX 图谱

Fig.3　EDX patterns of 3.0 wt % CaO doped 17Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) cermets

阻碍了致密化，从而导致材料的气孔率较高[13]。但是当CaO 掺杂量在0.5 wt %～3.0 wt %之间时，材料的致密度都在97%以上，径向收缩率超过13%。这主要是因为在烧结过程中，Ca^{2+} 可能进入到尖晶石中占据其四面体Fe^{3+} 位置，产生阴离子空位，加速材料的致密化过程[6]。当CaO 含量过高(≥3.0 wt %)时，材料的致密度显著下降，这是因为CaO 在尖晶石中的固溶度有限，过量的CaO

残留在陶瓷相的晶界上，阻碍了晶界迁移，导致材料致密度的下降。从以上分析可以看出，添加0.5 wt %～1.0 wt % CaO 对于材料的致密化效果最佳。

2.3　烧结温度对材料致密度的影响

烧结温度对CaO 掺杂17 Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$)金属陶瓷致密化影响显著，如图4 所示。当烧结温度从1250 ℃提高到1350 ℃时，当CaO 掺杂量小于0.5 wt %时，样品的致密度随烧结温度的提高而增加；当CaO 掺杂量为0.5 wt %～1.0 wt %时，样品的致密度普遍较高，均达到97 % 以上；当CaO 掺杂量超过1.0 wt %时，样品在烧结温度为1350 ℃时的致密度下降幅度较1250 ℃时更明显。

图5 为不同温度烧结获得的CaO 掺杂17 Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) 金属陶瓷经过热腐蚀后的断口形貌。从图5(a)、5(b) 可以看出，掺杂0.5 wt %CaO 样品的陶瓷相晶粒尺寸在1250 ℃时约为5～8 μm，1350 ℃时约为15～20 μm。这说明提高烧结温度促进了材料中陶瓷相的晶粒长大。比较图5(a)、5(c)

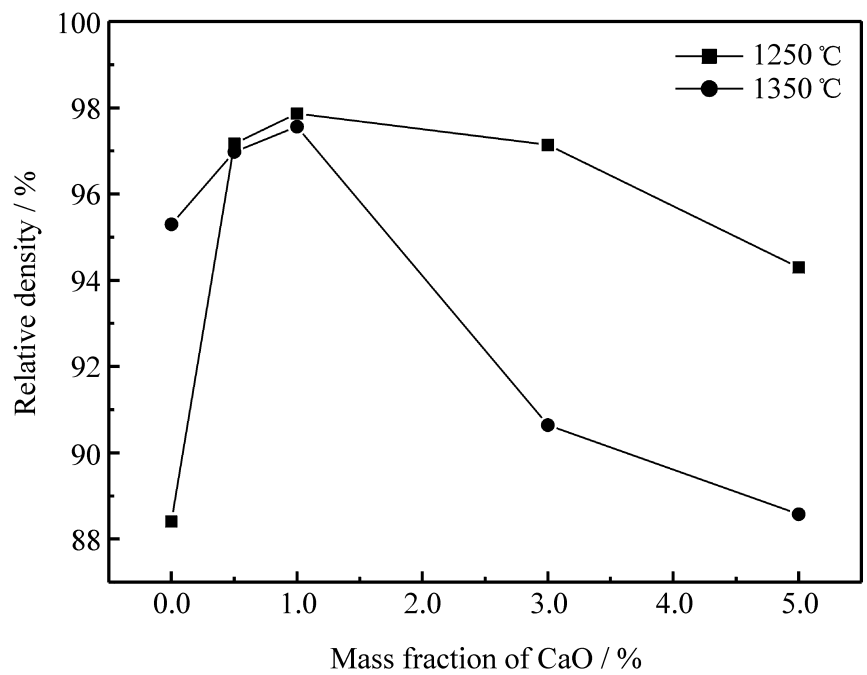
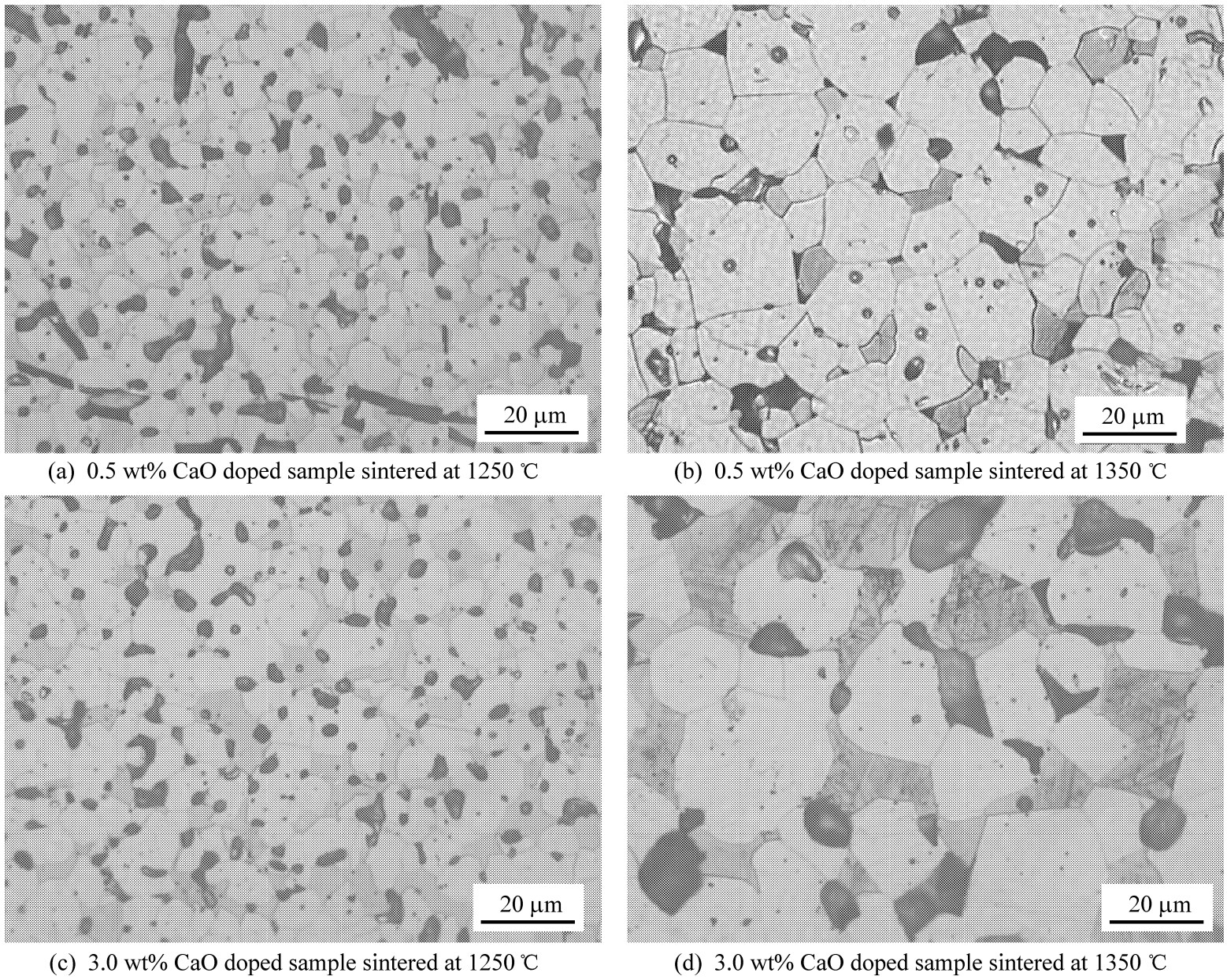


图4　不同温度下CaO 掺杂17 Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$)金属陶瓷的致密度

Fig.4　Relative densities of CaO doped 17 Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) cermets sintered at various temperatures

可以看出，掺杂3.0 wt %CaO 样品的陶瓷相晶粒尺寸在1250 ℃时约为10～15 μm，明显大于相同条件



(a) 0.5 wt% CaO doped sample sintered at 1250 ℃　(b) 0.5 wt% CaO doped sample sintered at 1350 ℃

(c) 3.0 wt% CaO doped sample sintered at 1250 ℃　(d) 3.0 wt% CaO doped sample sintered at 1350 ℃

图5　不同温度下烧结所得CaO 掺杂17 Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) 金属陶瓷的断口形貌

Fig.5　Fracture morphologies of CaO doped 17 Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) cermets sintered at various temperatures

下掺杂0.5 wt %CaO 样品。这说明增加CaO 的掺杂量也能促进陶瓷相晶粒长大。由图4 可知，掺杂1.0 wt %CaO 的样品在1250 ℃下烧结致密化程度最高，此时，烧结体内能量降到了最低点，意味着引起烧结收缩的驱动力，即表面能的降低与界面能的升高之间达到了平衡，此时烧结体内气孔以晶内闭孔和晶界夹角闭孔为主，气孔在平衡状态下是稳定的。根据Coble[11-12] 定义，当烧结温度继续升高，在烧结后期，气孔变成孤立，晶界开始形成连续网络。这一阶段孤立的气孔常位于三晶粒界面、四晶粒间的界面或多晶粒的结合点处，也可能被包裹在晶粒中，显微结构发展(如晶粒生长) 较迅速。随着温度的升高，系统内平衡被打破，高温作用下物质迁移速率和迁移量增加，而通常烧结后期的物质迁移机制为体积扩散和晶界扩散，其结果是使晶粒发生长大。施剑林[14] 认为，由于晶粒长大造成小晶粒的消失，并在其原有位置上残留下孔隙；同时还使原来处于晶间的气孔成为主要空位阱，传质过程的结果是使晶间气孔长大，这些都将造成陶瓷在高温下反致密化烧结。

2.4　CaO 掺杂对材料抗弯强度的影响

图6 所示为1250 ℃下制备的CaO 掺杂17 Ni/(10 NiO- $NiFe_2O_4$) 金属陶瓷材料的室温抗弯强度测试结果。从图中可知，材料室温下抗弯强度首先随CaO 掺杂量的增加而增大，在CaO 掺量为1.0 wt %时达到极大值为150.66 MPa，然后随CaO 掺杂量的继续增加而下降。

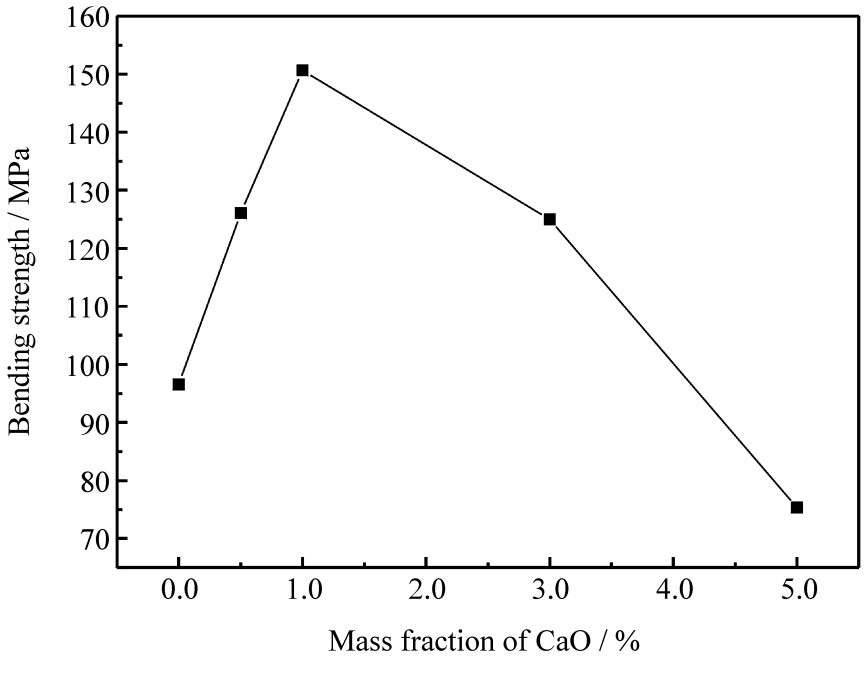


图6　不同含量CaO 掺杂17 Ni/(10 NiO- $NiFe_2O_4$) 金属陶瓷试样室温抗弯强度

Fig.6　Bending strength of 17 Ni/(10 NiO- $NiFe_2O_4$) cermets doped with different contents of CaO

金属陶瓷抗弯强度主要受陶瓷基体的晶粒尺寸[15-16]、材料孔隙率[17]、金属相的弥散程度及其与陶瓷基体的结合强度[18] 等因素的影响。一般来说，晶粒细化和致密化都能提高材料的强度。材料在1250 ℃下烧结时，一方面掺杂CaO 样品的致密度比未掺杂样品高，有利于提高材料的抗弯强度；另一方面，CaO 的添加促进材料中陶瓷相晶粒的长大，降低材料的抗弯强度。因此，在这两方面的综合作用下，材料的抗弯强度在CaO 掺量为1.0 wt %时达到最大。继续增加CaO 掺杂量，材料中陶瓷相晶粒不仅长大，而且样品的致密度随之降低，从而造成材料抗弯强度的减小。

3　结　论

(1) 掺杂量小于5.0 wt %范围内，CaO 掺杂未对17 Ni/(10 NiO- $NiFe_2O_4$) 金属陶瓷的物相组成及晶体结构产生显著影响，烧结样品主要由Ni、NiO 和 $NiFe_2O_4$ 组成。CaO 在烧结过程中部分固溶进入陶瓷相中。

(2) CaO 掺杂17 Ni/(10 NiO- $NiFe_2O_4$) 金属陶瓷样品在1250 ℃下烧结时，其致密度和径向收缩率随CaO 掺杂量增加先升高后下降，在CaO 掺杂量为1.0 wt %时同时达到最大值，分别为97.87 %和14.03 %。

(3) 当烧结温度从1250 ℃提高到1350 ℃时，当CaO 掺杂量小于0.5 wt %时，样品的致密度随烧结温度的提高而增加；当CaO 掺杂量大于或等于0.5 wt %时，样品的致密度随烧结温度的提高而降低，添加CaO 促进陶瓷相晶粒长大。

(4) 样品在1250 ℃下烧结时，其抗弯强度随CaO 掺杂量的增加先升高后下降，在CaO 掺杂量为1.0 wt %时达到极大值150.66 MPa。

参考文献:

[1] Gray P T. Corrosion and passivation of cermet inert anodes in cryolite-type electrolytes [C] // Miller R E. Light Metals: TMS Annual Meeting, Melt Spinning, Strip Casting and Slab Casting. Warrendale, Pa: TMS, 1986: 309-320.

[2] 刘业翔. 铝电解惰性阳极与可湿润性阴极的研究与开发进展[J]. 轻金属, 2001(5): 26-29.
Liu Yexiang. Advance on the research and development of inert anode and wettable cathode in the aluminum electrolysis [J]. Light Metals, 2001(5): 26-29.

[3] Pawlek R P. Inert anodes: An update [C] // Schneider W.

Light Metals: TMS Annual Meeting, Melt Spinning, Strip Casting and Slab Casting. Warrendale, Pa: TMS, 2002: 449-456.

[4] Weyand J D, Deyoung D H, Ray S P, et al. Inert anodes for aluminum smelting, DOE/CS/40158-20 [R]. Washington D C: Aluminum Company of America, 1986.

[5] Lai Yanqing, Sun Xiaogang, Li Jie, et al. Densification of Ni-$NiFe_2O_4$ 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] Ritwik Sarkar, Kumar Das Samir, Goutam Banerjee. Effect of addition of Cr_2O_3 on the properties of reaction sintered MgO-Al_2O_3 spinels [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(8): 1243-1250.

[8] 席锦会，刘宜汉，姚广春. MnO_2 对镍铁尖晶石型惰性阳极材料性能的影响[J]. 功能材料, 2005, 36(3): 374-376.
Xi Jinhui, Liu Yihan, Yao Guangchun. Effect of MnO_2 on properties of inert anode of $NiFe_2O_4$ spinel [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(3): 374-376.

[9] Wang Changfu, Li Guoxun, Qu Shuling, et al. Effect of adding Y_2O_3 in cermet electrodes on the electrical conductivities [J]. Rare Metals, 1992, 11(4): 255-259.

[10] 赖延清，张　刚，刘业翔，等. 金属含量对Cu-Ni-$NiFe_2O_4$金属陶瓷导电性能的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2004, 35(6): 880-884.
Lai Yanqing, Zhang Gang, Liu Yexiang, et al. Effect of adding Cu-Ni on mechanical capacity and electrical conductivity of $NiFe_2O_4$-based cermets [J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2004, 35(6): 880-884.

[11] oble R L. Sintering crystalline solids Ⅰ: Intermediate and final state diffusion models [J]. J Appl Phys, 1961, 32: 787-792.

[12] oble R L. Sintering crystalline solid Ⅱ: Experimental test of diffusion models in powder compacts [J]. J Appl Phys, 1961, 32: 793-799.

[13] i Jie, Zhang Gang, Lai Yanqing, et al. Effect of metallic content on mechanical property of Ni/(10NiO-$NiFe_2O_4$) cermets [J]. Journal of Central South University of Technology, 2006, 13(4): 347-351.

[14] 施剑林. 固相烧结Ⅱ: 粗化与致密化关系及物质传输途径[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(6): 657.
Shi Jianlin. Solid state sintering Ⅱ: Relation between coarsening and densification and mass transport path [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1997, 25(6): 657.

[15] 张清纯. 陶瓷材料的力学性能[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 29.
Zhang Qingchun. Mechanical properties of ceramics [M]. Beijing: Science Press, 1987: 29.

[16] 徐　强，张幸红，韩杰才，等. TiB_2-Cu-Ni 金属陶瓷的抗热震和抗烧蚀行为[J]. 复合材料学报, 2003, 20(6): 31-35.
Xu Qiang, Zhang Xinghong, Han Jiecai, et al. Thermal shock resistance and ablation behaviour of titanium diboride copper-nickel cermet [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(6): 31-35.

[17] chicker S, Erny T, Garcia D E, et al. Microstructure and mechanical properties of Al-assisted sintered Fe/Al_2O_3 cermets [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(13/14): 2455-2463.

[18] 丁格波夫J R. 金属陶瓷[M]. 施　今，译. 上海: 上海科学技术出版社, 1964: 65-68.
Tinklepaugh J R. Cermet [M]. Shi Jin, trans. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1964: 65-68.