

## NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷 U 型套管的注浆成型和无压烧结

张志刚<sup>1,2</sup>, 卢晓通<sup>1,2</sup>, 刘金莉<sup>1,2</sup>

(东北大学 1. 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室; 2. 冶金学院, 沈阳 110819)

**摘要:** 采用注浆成型和无压烧结技术制备铝电解测温热电偶 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷 U 型保护套管, 对浆料稳定性、生坯烧结行为和组装热电偶的测温性能进行了研究。结果表明: 添加 10wt% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉和 5wt% 纳米粘结剂能有效提高浆料体系的 Zeta 电位, pH 在 10.0~11.0 之间时浆料体系的稳定性较好。升温至 1100 °C 以上生坯开始大量收缩, 随烧结温度的升高线收缩和线收缩速率逐渐增大, 在 1300 °C 时线收缩速率达到最大值; 烧结初期活化能为 295.11 kJ·mol<sup>-1</sup>, 受体积扩散和晶界扩散共同控制。测温结果表明组装热电偶在升降温过程中温度响应及时, 具备良好的抗熔盐腐蚀性能和抗热震性能, 满足工业铝电解测温热电偶套管的要求, 具备工业应用前景。

**关键词:** 注浆成型; NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 稳定性; 烧结; 腐蚀

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ceramic U-shaped Sleeve Prepared by Slip Casting and Pressureless Sintering

ZHANG Zhigang<sup>1,2</sup>, LU Xiaotong<sup>1,2</sup>, LIU Jinli<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Slip casting and pressureless sintering were used to produce NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic U-shaped protection sleeves for thermocouple in aluminum electrolysis. The stability of slurry, sintering behavior of green body as well as the temperature measuring performances, were investigated in detail. The Zeta potential of slurry was improved effectively by adding 10wt% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders and 5wt% nano-binder, and the slurry possessed better sedimentation stability when pH was in the range from 10.0 to 11.0. Green bodies began to shrink significantly when the sintering temperature rising to 1100 °C. The linear shrinkage and linear shrinkage ratio increased with temperature, and the linear shrinkage ratio reached its maximum at 1300 °C. The sintering activation energy of the initial stage was 295.11 kJ·mol<sup>-1</sup>, and the main transport mechanisms were volume diffusion and grain boundary diffusion. The temperature testing results showed that the assembled thermocouple with NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic protection sleeves worked well with timely response to temperature variation, as well as good resistance to thermal shock and corrosion from melt salts, with the prospect of industrial temperature measurement applications in an aluminum reduction cell.

**Key words:** slip casting; NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; stability; sintering; corrosion

电解温度是工业铝电解过程中一项非常重要的技术参数, 能够反映电解槽的运行状态并影响电解槽的电流效率<sup>[1-5]</sup>。由于测温环境恶劣(高温、强腐

蚀性、强磁场等)<sup>[6-8]</sup>, 连续在线测量方式尚不能满足生产要求。目前铝电解槽主要采用间断测温方式, 需要测温时将热电偶直接插入电解质中测量电解温

收稿日期: 2019-07-13; 收到修改稿日期: 2019-08-13

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(N182504015)

Fundamental Research Funds for the Central Universities (N182504015)

作者简介: 张志刚(1983-), 男, 讲师。E-mail: zhangzg@smm.neu.edu.cn

ZHANG Zhigang (1983-), male, lecturer. E-mail: zhangzg@smm.neu.edu.cn

度, 由于不能对电解槽温度进行实时监控, 增加了调控电解参数的难度。在铝工业行业期待能够实现实时、连续、准确地测量电解温度, 这样可以合理控制电解温度, 从而提高电流效率、降低生产成本。因此, 需要对热电偶加以套管保护以期实现连续测温。

目前热电偶保护套管材料主要分为金属、非金属和复合材料三大类。金属套管具有强度高、韧性及抗渣性好等优点, 但抗高温氧化和腐蚀较差, 如铸铁基合金<sup>[8]</sup>。非金属套管耐高温和抗氧化性能较强, 但抗冲击能力弱、热响应敏感性差, 如碳化硅、氮化硅、刚玉、氧化镁。金属陶瓷复合材料综合了陶瓷的耐磨、抗氧化和金属的抗热冲击, 但单一性能不如金属或非金属, 如  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ 、 $\text{MgO-Mo-Cr}$ 。表面涂层技术能赋予零件表面耐磨损、耐高温、耐腐蚀、抗氧化等多种特殊性能, 但涂层易剥落<sup>[9]</sup>。

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷具有高温化学稳定性好、抗冰晶石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<sup>[10-14]</sup>。以  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极为基础, 将  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷应用于铝电解热电偶保护套管具备可行性, 可望实现铝电解连续测温。

注浆成型<sup>[15-19]</sup>是一种工艺简单、成本低的方法, 可以制备出具有高生坯密度、显微结构均匀、形状复杂的制品。采用注浆成型工艺已经制备了大量的高性能陶瓷材料, 如  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ <sup>[20]</sup>和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ <sup>[21]</sup>透明陶瓷,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[22]</sup>和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[18,23]</sup>多孔陶瓷等。

目前关于注浆成型法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷 U 形套管的研究缺乏相关报道。本研究将采用注浆成型法制备铝电解测温热电偶  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷 U 形保护套管, 并将其用于铝电解测温用热电偶的腐蚀防护, 为铝电解工业生产连续测温奠定基础。

## 1 实验方法

### 1.1 注浆成型法制备 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 陶瓷套管

根据前期研究成果<sup>[24]</sup>, 以  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$  为反应物, 通过低温固相反应法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉。以  $\text{NiO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为原料, 通过高温固相反应法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  尖晶石块体材料, 然后破碎成粒径  $< 74 \mu\text{m}$  的粉体。纳米粘结剂(分析纯, 江苏玖川纳米材料科技有限公司)主要由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  四种化合物组成<sup>[25]</sup>。

将配比好的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  颗粒、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉和纳米粘结剂球磨混合均匀制备得到不同组成浆料, 然后通过注浆、倒浆、干燥与脱模等过程得到外径为

25 mm、长 125 mm 的 U 型  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷套管生坯, 最后高温烧结得到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷套管。

### 1.2 组装热电偶的测温性能

将铠装 K 型热电偶套入  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷 U 型套管中, 并用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末填充以保证温场均匀, 最后用高温无机胶密封处理, 连接数显温度表, 显示温度正常; 然后将组装热电偶与铠装 K 型热电偶同时插入组成为 90wt% 冰晶石(分子比 2.2)、5wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 5wt%  $\text{CaF}_2$  的 960 °C 熔盐中, 考察组装热电偶对温度变化的响应性、测量准确性和耐熔盐腐蚀性能、抗热震性能, 以确定其工业应用的可行性。

### 1.3 材料的测试分析

采用英国 Malvern Zetasizer Nano ZS90 测量浆料粒度分布和 Zeta 电位; 采用思泰 NDJ-8S 旋转式粘度计测量浆料粘度; 采用德国 Netzsch 402PC 型热膨胀仪测量试样烧结收缩曲线; 采用阿基米德排水法测定试样的相对密度; 采用德国 Zeiss Ultra Plus 型场发射扫描电子显微镜分析微观组织形貌; 采用美国利曼 ICP-prodigyXP 全谱直读型等离子光谱仪检测电解液中 Ni 含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浆料稳定性的研究

Zeta 电位是影响水基陶瓷浆料稳定性非常重要的物理参数。在浆料中颗粒之间的静电相互作用可以由 Zeta 电位反映, Zeta 电位绝对值越大, 越有利于浆料的分散和稳定<sup>[26]</sup>。

首先根据前期研究成果<sup>[27]</sup>, 考察  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉和纳米粘结剂的添加对浆料稳定性的影响, 确定合适的浆料组成。图 1 为分别单独添加不同量  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉和纳米粘结剂浆料的 Zeta 电位和粘度。随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉和纳米粘结剂添加量的增加, Zeta 电位绝对值和粘度均呈现增大趋势; 与  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉相比, 纳米粘结剂对浆料 Zeta 电位和粘度的影响更明显。当  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量为 10wt% 时, 浆料的 Zeta 电位绝对值和粘度分别为 16 mV 和 7.6 Pa·s, 分别是纯  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  颗粒浆料体系的 2.0 和 3.6 倍, 而当  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉添加量达到 15wt% 时, 浆料 Zeta 电位绝对值和粘度变化均不明显。当添加 5wt% 纳米粘结剂时, 浆料的 Zeta 电位绝对值和粘度分别为 29 mV 和 11.3 Pa·s, 分别是纯  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  颗粒浆料体系的 3.6 和 5.4 倍; 而当纳米粘结剂添加量超过 5wt% 时, 浆料 Zeta 电位绝对值变化很小, 但粘度值急剧上升, 纳米粘结剂添加量为 7.5wt% 和 10wt% 时, 粘度分别为 18.3 和 25.4 Pa·s。

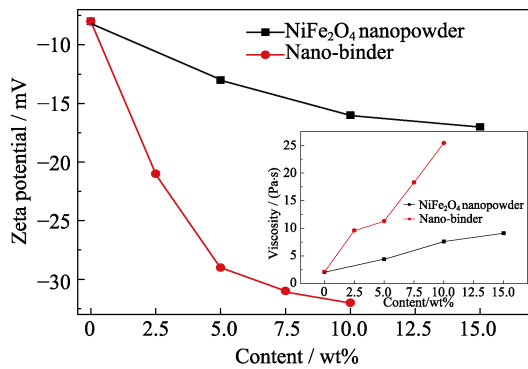


图1 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉和纳米粘结剂单独添加量对浆料 Zeta 电位和粘度的影响

Fig. 1 Effects of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowder and nano-binder content on Zeta potential and viscosity, respectively

根据斯托克斯公式, 颗粒在悬浮液中的沉降速度  $V$  可以用如下公式表示<sup>[28]</sup>:

$$V = \frac{2}{9} r^2 \left( \frac{\rho_p - \rho_w}{\eta} \right) g \quad (1)$$

其中,  $r$  为颗粒平均半径,  $\rho_p$  为颗粒密度,  $\rho_w$  为悬浮液密度,  $\eta$  为悬浮液粘度。由于 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉和纳米粘结剂粒径属于纳米级, 两者的添加能够有效降低浆料体系的颗粒平均粒径。在球磨作用下, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉能够形成稳定的胶状分散体, 纳米粘结剂中硅酸盐物质与水混合后反应形成具有高粘结性的硅酸盐胶体, 包裹在 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒表面, 增大浆料体系的粘度, 增加粘度能够有效提升固体颗粒沉降的流体曳力, 阻碍固体颗粒因重力作用向下沉降。根据斯托克斯公式, 减小颗粒平均粒径和增大浆料粘度能够有效降低 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒的沉降速度, 促进 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒的稳定分散。同时 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉的比表面积大, 能够吸附水系溶液中的带电离子官能团, 增强颗粒间的静电斥力, 促进浆料颗粒的稳定分散, 从而提升浆料的稳定性。但是其粘度过大、浆料的流动性变差, 不利于注浆成型过程中浆料注入和剩余浆料倒出, 导致生坯厚度不均匀, 进而影响生坯的质量。因此, 综合考虑浆料稳定性和原料成本, 确定合适的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉和纳米粘结剂添加量分别为 10wt% 和 5wt%。

其次, 浆料体系的 pH 对 Zeta 电位具有重要影响。浆料中添加 10wt% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉和 5wt% 纳米粘结剂, 考察 pH 对浆料体系 Zeta 电位的影响规律, 结果如图 2 所示。添加 10wt% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉和 5wt% 纳米粘结剂浆料体系的 pH 为 8.5, Zeta 电位绝对值为 33 mV, 高于单独添加 10wt% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉的 16 mV 和 5wt% 纳米粘结剂的 29 mV, 说明两种添加剂可以相互促进浆料稳定性的提升。由于纳米粘

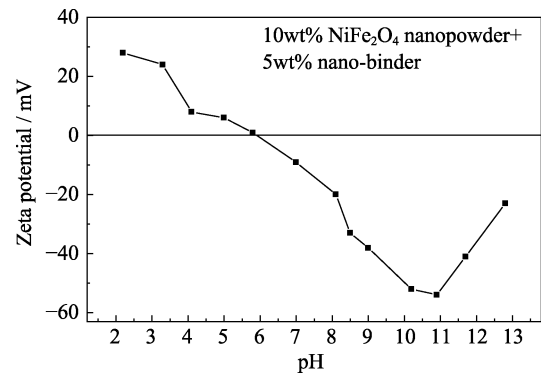


图2 浆料体系的 Zeta 电位随 pH 的变化趋势图

Fig. 2 Variation of Zeta potential as a function of pH for slurry

结剂中硅酸盐物质与水反应形成硅酸盐, 浆料偏碱性。浆料体系的等电点大约在 pH=5.9 处, 高于具有三维分层多孔中空结构 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球体系的 4.84<sup>[29]</sup>, 低于 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒体系的 7.25<sup>[30]</sup>, 表明浆料组成对等电点影响比较大, Zeta 电位绝对值在 pH=10.9 时达到最大值 54 mV。在强碱性水溶液中, 纳米粘结剂与 OH<sup>-</sup> 发生反应生成 AlO<sub>3</sub><sup>3-</sup>、SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 等高电荷数阴离子或络合阴离子, 由于包裹在 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒表面的纳米 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 胶体的吸附能力比较强, 高电荷数阴离子紧紧吸附在 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒表面, 提高浆料颗粒表面电荷密度, 从而增大颗粒表面形成的双电层静电斥力, 克服 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒之间的范德华力, 阻碍颗粒相互吸引而团聚成大颗粒而沉降, 保持良好的分散状态, 有效地提高了浆料的稳定性。因此, 为获得高稳定性的浆料, 浆料体系的 pH 应该在 10.0~11.0 之间。

生坯组成粒度的均匀性也能反映浆料体系的稳定性。选取 U 型陶瓷套管生坯上、中、下三部分的生坯外部(与石膏模型接触部分, 先吸浆成型部分, 用 I 表示)、内部(与倒出浆料接触部分, 后吸浆成型部分, 用 II 表示)共 6 个部位生坯进行粒度分析, 结果如表 1 所示。生坯不同部位的粒度组成变化甚微, 与

表 1 浆料和生坯不同部位的粒度分布  
Table 1 Particle size distribution in different positions for the same green body

Position	Particle size/ $\mu\text{m}$		
	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$
Slurry	0.45	2.51	5.35
Top <sub>I</sub>	0.46	2.51	5.33
Top <sub>II</sub>	0.45	2.52	5.34
Middle <sub>I</sub>	0.46	2.52	5.36
Middle <sub>II</sub>	0.46	2.53	5.34
Bottom <sub>I</sub>	0.46	2.52	5.36
Bottom <sub>II</sub>	0.46	2.52	5.34

浆料粒度组成相接近,表明注浆成型过程中浆料保持稳定,未见分层现象。

## 2.2 烧结致密化行为的研究

烧结过程中的线收缩过程在一定程度上可以反映烧结过程中材料的致密化行为。图 3 为  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷套管生坯以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率从室温升至  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  过程中的线收缩和线收缩速率。试样在  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  以下线收缩小于  $4.0\%$ , 烧结致密化相对较小;  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  以上试样收缩程度逐渐增加,并随着烧结温度的升高,线收缩速率逐渐增大。当烧结温度升至  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  左右,线收缩速率达到最大值;当烧结温度超过  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  时,收缩变化小于  $1\%$ ,线收缩率变化不明显。

由于烧结过程的复杂性,一般将烧结过程分解为烧结初期、烧结中期和烧结末期。烧结初期主要是通过成核、结晶长大等原子迁移过程形成烧结颈,粉末间的初始接触点或面转变为冶金结合。烧结初期活化能可以直观反映生坯组成和特性对烧结致密化和显微组织结构演变过程的影响。在本研究中,根据烧结初期阶段的线收缩来计算烧结活化能,采用 Bannister<sup>[31]</sup>提出的等温烧结初期的表达式:

$$\frac{d}{dt}(\Delta L/L_0) = A_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) / (\Delta L/L_0)^m \quad (2)$$

其中:  $t$  为时间,  $\Delta L/L_0$  为线收缩,  $A_0$  为仅与材料参数和烧结机制相关的常数,  $Q$  为表观活化能,  $R$  为理想气体常数,  $T$  为热力学绝对温度,  $m$  为指数。当  $m$  为 0、1 和 2 时物质迁移机制分别为粘性流动、体积扩散和晶界扩散。在恒定升温速率烧结时 Culter 等<sup>[32]</sup>把式(2)转变为:

$$(\Delta L/L_0)/T = A_1 \exp\left[-\frac{Q}{(m+1)RT}\right] \quad (3)$$

其中  $A_1$  为常数,两边同时取自然对数,得到:

$$\ln[(\Delta L/L_0)/T] = -\frac{Q}{(m+1)RT} + \ln A_1 \quad (4)$$

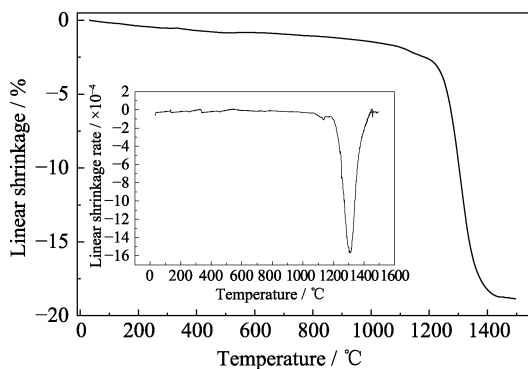


图 3 烧结过程中生坯的线收缩行为和线收缩速率  
Fig. 3 Variations of linear shrinkage and shrinkage rate as functions of sintering temperature for green body

在指数  $m$  确定的前提下,  $\ln[(\Delta L/L_0)/T]$  与  $1/T$  呈线性关系,通过数据处理得到直线斜率  $a$  就可以计算出烧结初期的表观活化能  $Q = -(m+1)R \cdot a$ 。

Woolfrey 等<sup>[33]</sup>研究发现某温度下的线收缩  $(\Delta L/L_0)_T$  和升温速率  $C$  可用以下公式表示:

$$(\Delta L/L_0)_T = A_2 C^{-\frac{1}{m+1}} \quad (5)$$

其中  $A_2$  为常数,两边同时取自然对数,得到:

$$\ln(\Delta L/L_0)_T = -\frac{\ln C}{m+1} + \ln A_2 \quad (6)$$

根据式(6),通过作  $\ln(\Delta L/L_0)_T \sim \ln C$  线性关系图,通过数据处理分析得到的直线斜率与  $-1/(m+1)$  相等,即可得到  $m$ 。

采用 Netzsch 402PC 型热膨胀仪将生坯分别以 5、10 和  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ,测量记录升温过程中试样的烧结线收缩,然后根据式(6)作  $\ln(\Delta L/L_0)_T \sim \ln C$  关系图计算出  $m$ ,再根据式(4)作  $\ln[(\Delta L/L_0)/T]$  与  $1/T$  的关系图即可计算得到烧结初期活化能  $Q$ 。

首先根据式(6)计算出  $m$ ,从线收缩数据中选择  $1150$ 、 $1175$ 、 $1200$ 、 $1225$  和  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  时试样的线收缩率  $\Delta L/L_0$ ,分别计算出  $\ln(\Delta L/L_0)_T$ ;然后作  $\ln(\Delta L/L_0)_T \sim \ln C$  ( $C=5, 10$  和  $20\text{ K}/\text{min}$ ) 关系图,如图 4 所示;最后通过线性拟合得到 5 条直线的斜率和线性回归系数,如表 2 所示。拟合直线斜率相差很小,近似平行关系,线性回归系数接近 1,说明数据重复性好,稳定可靠。由  $-1/(m+1) = -0.399$  得到指数  $m=1.506$ 。

依据式(4)对不同升温速率的试样分别作  $\ln[(\Delta L/L_0)/T] \sim 1/T$  的关系图,选取在近似线性关系部分作关系图,结果如图 5 所示。线性关系部分的烧结过程主要受一种烧结机制控制<sup>[34]</sup>。表 3 为图 5 中拟合直线斜率  $a$  和线性回归系数  $C_R$  值。所得拟合直

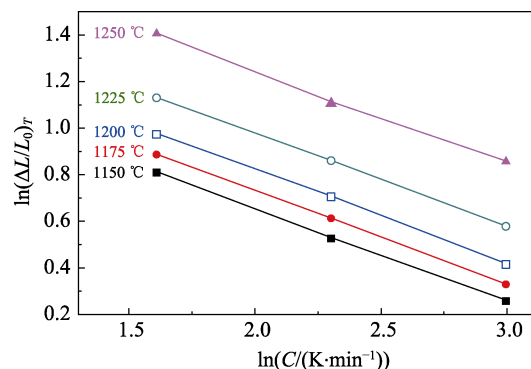


图 4 烧结过程中  $\ln(\Delta L/L_0)_T \sim \ln C$  关系曲线  
Fig. 4 Curves of  $\ln(\Delta L/L_0)_T$  versus  $\ln C$  at sintering

表 2 不同温度  $\ln(\Delta L/L_0)_T \sim \ln C$  拟合直线斜率和线性回归系数

Table 2 Values of slope and linear regression coefficient ( $C_R$ ) of relationship between  $\ln(\Delta L/L_0)_T$  and  $\ln C$  under different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	$-1/(m+1)$	$C_R$
1150	-0.396	0.995
1175	-0.401	0.998
1200	-0.403	0.990
1225	-0.397	0.991
1250	-0.396	0.994
Average	-0.399	—

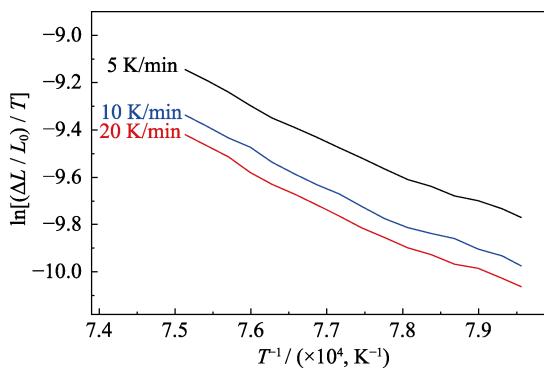


图 5 烧结过程中  $\ln[(\Delta L/L_0)/T] \sim 1/T$  关系图  
Fig. 5 Curves of  $\ln[(\Delta L/L_0)/T]$  versus  $1/T$  during sintering

表 3 不同升温速率  $\ln[(\Delta L/L_0)/T] \sim 1/T$  曲线拟合直线斜率  $a$  和线性回归系数  $C_R$  值

Table 3 The values of slope ( $a$ ) and linear regression coefficient ( $C_R$ ) of relationship between  $\ln[(\Delta L/L_0)/T]$  and  $1/T$  at different heating rates

Heating rate/(K·min <sup>-1</sup> )	$a$	$C_R$
5	-14049	0.990
10	-14165	0.987
20	-14279	0.985
Average	-14164	—

线斜率最大绝对值仅是最小绝对值的 1.02 倍, 三条曲线近似平行关系, 线性回归系数接近 1, 说明数据重复性好, 稳定可靠。根据等式  $Q = -a(m+1)R$ , 其中  $a = -14164$ ,  $m = 1.506$ ,  $R = 8.314$ , 计算得到注浆成型生坯烧结初期表观活化能  $Q$  为 295.11 kJ/mol。

烧结是系统自由能减小的过程, 自由能降低就是烧结过程的驱动力。烧结前颗粒系统具有的过剩自由能(包括表面能和晶格畸变能)越高, 烧结驱动力也越大, 烧结就越容易进行。由于纳米粉比表面积大、表面缺陷较多, 具备较高的表面能和晶格畸变能。前期研究结果表明<sup>[14]</sup>, 纯 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒的烧

结初期活化能为 385.35 kJ/mol, 指数  $m$  为 1.793, 随着 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉添加量的增加, 指数  $m$  和烧结初期活化能逐渐下降。生坯中添加 10wt%NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉和 5wt%纳米粘结剂, 能有效提高烧结系统的自由能, 增大烧结驱动力, 促进烧结进行; 纳米粘结剂中 Si<sup>4+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等也能够固溶到 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格, 引起晶格畸变, 增大晶格畸变能, 降低烧结初期活化能。纳米粘结剂中组成能与高温条件下 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷中存在的 NiO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等陶瓷相反应生成 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 和 MgFeAlO<sub>4</sub> 等新物相<sup>[25]</sup>, 促进烧结过程进行。

与纯 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒系统相比, 由于添加的纳米粉粒径小, 降低了颗粒系统的平均粒径, 缩短了原子穿过颗粒体扩散的路径; 同时表面原子数量剧增, 表面缺陷和空位浓度增大, 原子的扩散能力增强, 为物质在晶体内部的迁移过程提供条件, 促进烧结过程中原子的体积扩散, 引起指数  $m$  的减小。由于指数  $m$  为 1.506, 烧结初期物质迁移受体积扩散和晶界扩散共同控制。

根据 Hansen 等<sup>[35]</sup>提出的全期烧结模型, 致密化速率的降低与烧结末期或者晶粒粗化有关。为获得高致密度、组织均匀的烧结体, 烧结温度应选在致密化速率最大值区间, 即 1250~1400 °C 之间。将生坯在常压、空气气氛中以 5 °C/min 升温速率分别从室温加热至 1250、1300、1350 和 1400 °C 烧结保温 6 h 后随炉冷却, 得到试样的断口 SEM 照片和相对密度如图 6 所示。烧结温度为 1250 °C 时, 烧结颈长大程度较小, 晶粒尺寸相对较小, 晶粒间间隙较大, 气孔数量较多, 相对密度仅为 86.45%, 晶粒间结合强度较弱, 裂纹沿着晶界向前扩张, 以沿晶断裂方式破坏; 随着烧结温度的升高, 烧结颈长大明

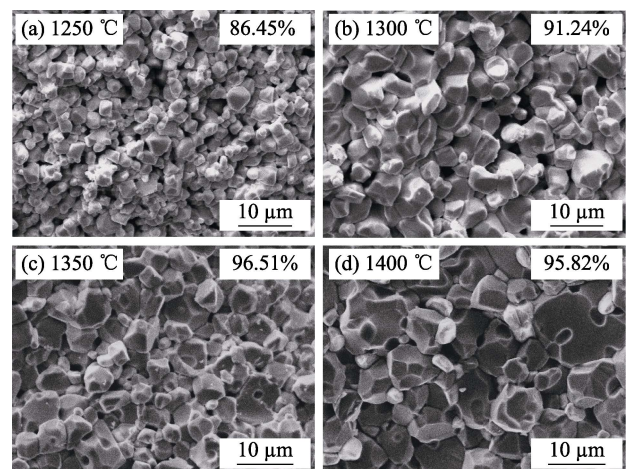


图 6 不同温度烧结试样的 SEM 照片和相对密度  
Fig. 6 SEM images and relative densities of samples sintered at different temperatures

显, 晶粒逐渐长大, 大量孔隙被晶界扫过而消失, 气孔大量减少; 烧结温度达到 1350 °C 时, 烧结体的相对密度提升至 96.51% (气孔率为 3.49%), 晶粒间结合紧密, 部分裂纹穿晶而过, 以沿晶断裂和穿晶断裂混合方式断裂; 烧结温度为 1400 °C 时, 晶粒进一步长大, 个别晶粒异常长大, 闭孔球化和缩小, 部分小孔消失, 晶内气孔数量增加, 相对密度略有下降, 主要以穿晶断裂方式破坏。

### 2.3 组装热电偶测温性能的研究

采用 1350 °C 烧结 6 h 得到的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷 U 型套管与铠装 K 型热电偶进行组装, 然后将组装热电偶与铠装 K 型热电偶同时插入 960 °C 铝电解质熔盐中, 待温度稳定后模拟工业铝电解的缓慢和快速升降温过程, 两个热电偶测量温度值变化趋势如图 7 所示。组装热电偶和铠装热电偶所测温度与炉膛温度的变化趋势吻合度高, 两种热电偶所测温度最大差值为 4 °C。与金属材料相比, 陶瓷套管传热

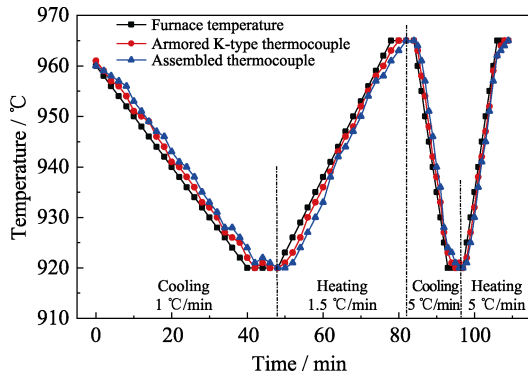


图 7 升降温过程中不同类型热电偶测温变化趋势  
Fig. 7 Temperature changes of different thermocouples in the temperature rising and falling process

速率相对较慢, 温度响应有一定的滞后性, 并且滞后效应随温度变化速率的提升相应增大。在铝电解稳定生产过程中, 温度波动相对较缓慢, 这种滞后效应相对较小, 能满足铝电解工业连续测温要求。

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷套管在高温电解质熔盐中良好的耐静态腐蚀能力是其应用的前提。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷表面腐蚀层和电解质中  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷组元含量可以直观表现  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷套管的耐腐蚀性能。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷表面电解质特有的 F 元素分布和电解质熔盐中 Ni 含量随腐蚀时间变化过程如图 8 所示。随着腐蚀时间的延长,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷表面腐蚀层厚度逐渐增加, 电解质熔盐中 Ni 含量也逐步上升; 60 h 后  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷表面腐蚀层厚度几乎不变, 约为 60  $\mu\text{m}$ , 电解质熔盐中 Ni 含量维持在 0.033‰。测温过程中  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷主要发生溶解腐蚀, 陶瓷组元在冰晶石熔盐中的溶解度对耐腐蚀性能起决定性作用。纳米粘结剂与  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷发生反应生成的  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{MgFeAlO}_4$  在冰晶石熔盐中的溶解度比  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  稍大, 因此注浆成型制备得到的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷套管耐腐蚀性能要比纯  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷稍差, 但是纳米粘结剂的添加能够促进烧结致密化, 提高  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷的致密度, 降低气孔率。前期研究结果<sup>[27]</sup>表明, 添加 10wt%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉的生坯在 1350 °C 烧结 6 h 得到的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷气孔率为 5.29%, 高于本研究添加 10wt%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉和 5wt% 纳米粘结剂的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷的气孔率(3.49%)。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷存在的气孔为熔盐的渗透创造了条件, 造成膨胀和晶界腐蚀, 可能使陶瓷中氧化物与本体分离崩散, 进入熔盐而加快陶瓷的腐蚀。腐蚀率与

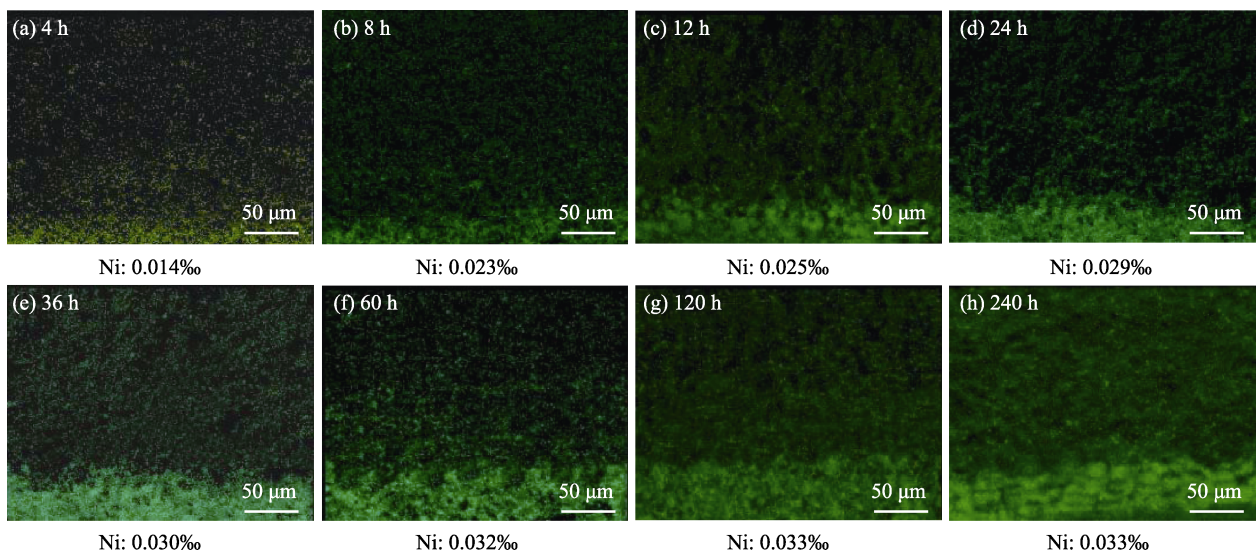


图 8 测温腐蚀不同时间的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷表面 F 元素分布图和电解质中 Ni 含量  
Fig. 8 Distribution diagrams of F element in the surfaces of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramics and Ni contents in electrolysis after corroded different periods



图 9 测温 240 h 后组装热电偶实物和  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷表面微观形貌照片

Fig. 9 Picture of assembled thermocouple and SEM image of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramic sleeve

气孔率成正相关, 试样气孔率越大, 表面的气孔越多, 更多的高温熔盐进入气孔, 增大腐蚀面积, 加快腐蚀进度。降低气孔率可以有效提高  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷的耐腐蚀性能。电解质中 Ni 含量非常低, 对电解质组成影响很小, 表明  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷套管的耐腐蚀性能可以满足铝电解测温要求。

图 9 为测温 240 h 后组装热电偶实物图和微观形貌。测温后热电偶温度显示依然准确有效,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷套管没有明显裂纹或碎裂, 表面形貌无明显变化; 黑色方框处 SEM 照片表明  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷表面形成了约  $60\ \mu\text{m}$  腐蚀层, 与图 8 中的结果相一致, 未见明显的微裂纹, 表明  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷保护套管具备良好的抗热震性能和耐高温熔盐腐蚀性能。

### 3 结论

采用注浆成型和无压烧结工艺可制备铝电解测温热电偶  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷 U 型保护套管。添加 10wt%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉和 5wt% 纳米粘结剂能有效地提高浆料体系的 Zeta 电位, 增加固体颗粒间静电斥力, 浆料稳定性得到增强; 浆料体系的 pH 在 10.0~11.0 之间时 Zeta 电位绝对值较大, 浆料未见分层现象, 表现出良好的稳定性。升温至  $1100\ ^\circ\text{C}$  以上生坯开始大量收缩, 随烧结温度的升高收缩程度逐渐增大,  $1400\ ^\circ\text{C}$  以上收缩不明显, 并在  $1300\ ^\circ\text{C}$  左右线收缩速率达到最大值; 烧结初期活化能为  $295.11\ \text{kJ/mol}$ , 烧结过程中物质迁移受体积扩散和晶界扩散共同控制。组装热电偶在升降温过程中对温度变化响应及时, 滞后性小, 与铠装热电偶所示温度变化趋势几乎相同。测温腐蚀 240 h 后  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷套管未见微裂纹, 形成约  $60\ \mu\text{m}$  腐蚀层, 电解质熔盐中 Ni 含量维持在 0.033%, 对电解质组成影响很小, 表现出良好的耐熔盐腐蚀性能和抗热震性能, 满足工业铝电解测温热电偶套管的要求, 具备工业应用前景。

### 参考文献:

- [1] 冯乃祥. 铝电解. 北京: 化学工业出版社, 2006: 113-114.
- [2] SOLLI P A, EGGEN T, SKYBAKMOEN E, *et al.* Current efficiency in the Hall-Heroult process for aluminum electrolysis: experimental and modeling studies. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, **27(8)**: 939-946.
- [3] STERTEN Å. Current efficiency in aluminum reduction cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1988, **18(3)**: 473-483.
- [4] KOLÁS S, STØRE T. Bath temperature and  $\text{AlF}_3$  control of an aluminium electrolysis cell. *Control Engineering Practice*, 2009, **17(9)**: 1035-1043.
- [5] CONSTANTIN V. Influence of the operating parameters over the current efficiency and corrosion rate in the Hall-Heroult aluminum cell with tin oxide anode substrate material. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, **23(4)**: 722-726.
- [6] TAYLOR M P, ZHANG W D, WILLS V, *et al.* A dynamic model for the energy balance of an electrolysis cell. *Chemical Engineering Research and Design*, 1996, **74(8)**: 913-933.
- [7] SAFA Y, FLUECK M, RAPPAZ J. Numerical simulation of thermal problems coupled with magneto hydrodynamic effects in aluminium cell. *Applied Mathematical Modelling*, 2009, **33(3)**: 1479-1492.
- [8] 刘业翔, 李劫. 现代铝电解. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 172-174.
- [9] POSMYK A. Co-deposited composite coatings with a ceramic matrix destined for sliding pairs. *Surface & Coatings Technology*, 2013, **206(15)**: 3342-3349.
- [10] OLSEN E, THONSTAD J. Nickel ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis: Part I Material fabrication and preliminary testing. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, **29(3)**: 293-299.
- [11] MA J, BAO L, YAO G C, *et al.* Effect of  $\text{MnO}_2$  addition on properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -based cermets. *Ceramics International*, 2011, **37(8)**: 3381-3387.
- [12] ZARRABIAN P, KALANTAR M, GHASEMI S S. Fabrication and characterization of nickel ferrite based inert anodes for aluminum electrolysis. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, **23(5)**: 1656-1664.
- [13] TIAN Z L, LAI Y Q, LI Z Y, *et al.* Further development on  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -based cermet inert anodes for aluminum electrolysis. *JOM*, 2014, **66(11)**: 2229-2234.
- [14] ZHANG Z G, YAO G C, LUO H J, *et al.* Sintering behavior and properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramic inert anode toughened by adding  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopowder. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(7)**: 761-768.
- [15] MOUZON J, GLOWACKI E, ODÉN M. Comparison between slip-casting and uniaxial pressing for the fabrication of translucent yttria ceramics. *Journal of Materials Science*, 2008, **43(8)**: 2849-2856.
- [16] COMBE E, GUILMEAU E, SAVARY E, *et al.* Microwave sintering of Ge-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  thermoelectric ceramics prepared by slip casting process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35(1)**: 145-151.
- [17] ORTIZ A L, CANDELARIO V M, MORENO R, *et al.* Near-net shape manufacture of  $\text{B}_4\text{C-Co}$  and  $\text{ZrC-Co}$  composites by slip casting and pressureless sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(15)**: 4577-4584.
- [18] DENG J, YAO D X, XIA Y F, *et al.* Gradient porous silicon nitride by slip casting and vacuum foaming. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(8)**: 865-868.
- [19] HASSANIN H, JIANG K. Fabrication and characterization of sta-

- bilised zirconia micro parts via slip casting and soft moulding. *Scripta Materialia*, 2013, **69(6)**: 433–436.
- [20] ZHOU J, PAN Y B, ZHANG W X, *et al.* Fabrication of YAG transparent ceramics using slip casting with ethanol. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(3)**: 254–256.
- [21] SHAFEIEY A, ENAYATI M H, ALHAJI A. The effect of slip casting and spark plasma sintering (SPS) temperature on the transparency of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. *Ceramics International*, 2018, **44(4)**: 3536–3540.
- [22] YANG Z G, YU J B, LI C J, *et al.* Preparation of textured porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by slip casting in a strong magnetic field and its mechanical properties. *Crystal Research & Technology*, 2015, **50(8)**: 645–653.
- [23] BROUCZEK D, KONEGGER T. Open-porous silicon nitride-based ceramics in tubular geometry obtained by slip-casting and gelcasting. *Advanced Engineering Materials*, 2017, **19(10)**: 1700434.
- [24] ZHANG Z G, LIU Y H, YAO G C, *et al.* Solid-state reaction synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by optimizing the synthetic conditions. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2012, **45**: 122–129.
- [25] 马佳. 制备大尺寸耐火材料型铝电解惰性阳极的研究. 沈阳: 东北大学博士学位论文, 2011.
- [26] ZHANG R, GAO L, CHENG G F, *et al.* Fabrication and properties of SiC porous ceramics by slip casting process. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17(4)**: 725–730.
- [27] 张志刚. 纳米增韧 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基铝电解惰性阳极的研究. 沈阳: 东北大学博士学位论文, 2013.
- [28] 严彪, 吴菊清, 李祖德, 等. 现代粉末冶金手册. 北京: 化学工业出版社, 2013: 110.
- [29] LIU X Y, LIU M Y, ZHANG L. Co-adsorption and sequential adsorption of the co-existence four heavy metal ions and three fluoroquinolones on the functionalized ferromagnetic 3D NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> porous hollow microsphere. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **511**: 135–144.
- [30] BHOSALE S V, BANKAR D N, BHORASKAR S V, *et al.* Analysis of electrokinetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by DC thermal plasma route and its use in adsorption of humic substances. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4(2)**: 1584–1593.
- [31] BANNISTER M J. Shape sensitivity of initial sintering equations. *Journal of the American Ceramic Society*, 1968, **51(10)**: 548–553.
- [32] KESKI J R, CUTLER I B. Initial sintering of MnXO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 1968, **51(8)**: 440–444.
- [33] WOOLFREY J L, BANNISTER M J. Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 1972, **55(8)**: 390–394.
- [34] ZHANG T S, PETER H, HUANG H T, *et al.* Early-stage sintering mechanisms of Fe-doped CeO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science*, 2002, **37(5)**: 997–1003.
- [35] HANSGN J D, RUSIN R P, TENG M H, *et al.* Combined-stage sintering model. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, **75(5)**: 1129–1135.