

Al₂O₃-M 金属陶瓷惰性阳极及铝电解实验

王宇栋, 王 飏, 戴永年, 周晓奎, 张自华

(昆明理工大学真空冶金国家工程实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: 所研制的惰性阳极成分为 Al₂O₃ + Y₂O₃ + CeO₂ + (Fe-Ni+Y)。其中 Al₂O₃ 和稀土氧化物微米粉经高能球磨细化到 50~300 nm 的纳米/准纳米级, 再与 -125 μm 的 Fe-Ni-Y 金属粉末混合, 进行普通球磨, 产生的混合粉经机械压制或冷等静压成型, 烧结成为惰性阳极。该惰性阳极在常规冰晶石-氧化铝电解质中接受 30h 的铝电解实验考察, 用电子探针和 X 射线衍射仪(XRD)对阳极横断面进行结构分析和元素微区分布分析, 结果表明: 阳极的电阻小于 0.5Ω, 推算所得的阳极腐蚀速率为 14 mm/a, 电解出的原铝达到 Al 99.00 标准(GB/T 1196—2002)。实验还发现, 与微米氧化物金属陶瓷阳极相比, 这类纳米/准纳米氧化物金属陶瓷惰性阳极有更佳的成型性、烧结性、导电性和抗腐蚀性能, 压制的成功率在 95% 以上(而微米氧化物阳极仅在 65% 左右), 且不易产生烧结裂纹等。

关键词: 惰性阳极; 铝电解; 纳米/准纳米 Al₂O₃; 铁镍金属粉末; 高能球磨

中图分类号: TC148

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)01-0055-04

Al₂O₃-M cermet inert anodes and aluminum electrolytic test

WANG Yu-dong, WANG Biao, DAI Yong-nian, ZHOU Xiao-kui, ZHANG Zi-hua

(National Engineering Laboratory of Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: A cermet inert anode is composed of Al₂O₃, Y₂O₃, CeO₂ and Fe, Ni, Y, etc. Firstly, these oxides micron powders are ground to nano/quasi-nano level by high energy grinding (HEG), and further ground together with the -125 μm of metals powders by common milling process. Secondly, the ground mixed fine powder is used to produce cermet inert anode by mechanical or isostatic compressing forming and sintering processes. The sintered inert anode is tested by aluminum electrolysis for 30 hours in a conventional cryolite-based electrolyte at 880-920°C. The micro-structures and elements distribution on anode cross section are detected by electron probe analysis and XRD. The results show that the anode extrapolated corrosion rate is about 14 mm/year, the impurities in primary aluminium product are in range of the Al 99.00(GB/T 1196—2002), and the anode resistance is below 0.5Ω. In the experiments, it is discovered that nano/quasi-nano level of oxides cermet anode has better performance of forming, sintering and better electrical conductivity, corrosion resistance than the cermet anode of micron level of oxides, the successful rate of compressing forming keeps over 95% (compared with below 65% of micron oxides).

Key words: inert anode; aluminum electrolysis; nano/quasi-nano Al₂O₃; nickel and iron powders; high-energy milling

铝电解至今仍采用碳素阳极电解技术, 成本高, 能耗高, 环境污染严重。生产 1 t 铝需要消耗 400~500 kg 优质煤, 并排放 1.2 t CO₂ 及碳氟化合物。若采用不消耗性的惰性阳极, 不仅无有害气体排放, 还能生产氧气, 因此各产铝大国都在竞相研究惰性阳极^[1-2]。最近, 惰性阳极材料的研究方向主要集中在铁镍尖晶石 NiFe₂O₄ 金属陶瓷^[3-6] 和金属阳极^[7-9] 两方面。前者的主要缺点是导电性不均匀, 阳极抗热冲击性能差, 进入高温电解质时易产生脆性破裂^[5], 以及难于实现阳极与导电汇流牌的连接^[4]。而金属阳极的突出缺点是抗高温电解质腐蚀性能差^[7-9]。目前对 Al₂O₃ 基金属陶瓷型阳极的

研究较少。邱竹贤院士等^[10] 研究过铝酸镍基金属陶瓷的合成方法; 张松斌等^[11] 使用 Ni-Al₂O₃ 为原料, 在 1300°C 成功合成 NiAl₂O₄ 尖晶石相, 电导率达到 2 S/m, 但是没有电解实验结果的报导。笔者采用纳米/准纳米技术成功制备惰性阳极, 此阳极具有导电性优、抗热冲击性好和容易与电解导电汇流牌连接等优点。主要创新点在于对氧化物原料采用高能球磨, 细化成纳米/准纳米粒级, 改善了氧化物陶瓷相与金属相间的润湿性和互溶性, 提高了阳极压成型与烧结的成功率; 引入改性添加剂 Y₂O₃、CeO₂ 和稀土 Y, 显著提高了氧化铝金属陶瓷阳极的导电性、抗高温腐蚀性和抗氧化性。

收稿日期: 2010-07-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371033)

作者简介: 王宇栋(1976-), 男, 博士生, 主要从事金属基复合材料的研究, 通讯联系人, yaledong@yahoo.com.cn。

1 实验方法和原理

1.1 纳米/准纳米 Al_2O_3 -M 金属陶瓷阳极的制作

Al_2O_3 -M 金属陶瓷阳极制作过程如图 1 所示。由图 1 可知, Al_2O_3 混合 Y_2O_3 、 CeO_2 组成氧化物微米粉料, 经高能球磨细化到 50 ~ 300 nm。图 2 是 Al_2O_3 -M 纳米/准纳米粉的 SEM 照片, 由图 2 可见大部分颗粒在 50 ~ 300 nm 的纳米/准纳米范围内, 并有大量纳米颗粒团聚, 表现出极强的表面活性。以上纳米粉末混合 Fe、Ni 为主的金属粉末并添加 Y 后, 再进行 10 ~ 14 h 的常规球磨。

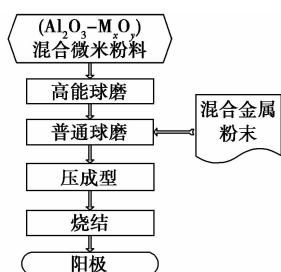


图 1 Al_2O_3 -M 金属陶瓷阳极制作流程图

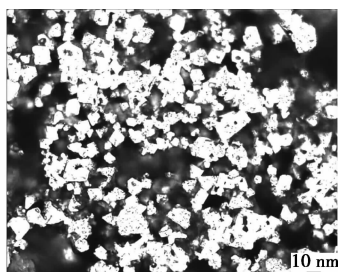


图 2 Al_2O_3 -M 纳米/准纳米粉的 SEM 照片

压成型过程包括金属模机械压成型和冷等静压压实两步, 压力为 200 MPa。烧结采用氩气保护炉, 根据物料不同, 温度在 1 400 ~ 1 550℃。烧结后阳极的横断面收缩率为 69% ~ 70%, 纵向收缩率为 88% ~ 90%。

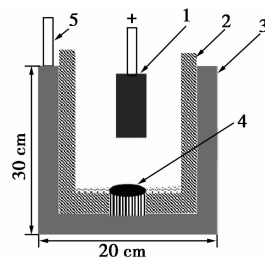
因为氧化物粉末与金属粉末的互溶性和润湿性很差, Al_2O_3 和 Fe-Ni 组成的混合粉末成型性也差。但 Al_2O_3 等氧化物研磨到纳米级别后, 表面活性大幅度增加, 显著提高了 Al_2O_3 与金属粉末间的互溶性和润湿性; 而且在普通球磨过程中, 部分 Al_2O_3 纳米粉末会嵌入大颗粒、塑性好的金属颗粒中。这两

方面提高了惰性阳极的机加工性、成型性和寿命。高能球磨后的阳极成型率提高到 95% 以上, 烧结产物的致密度高达 80% 以上, 裂纹倾向性低; 而未经高能球磨的微米氧化物成型率仅在 60% 左右, 裂纹倾向性高。

使用日本 NTK 陶瓷车刀, 可以在这种烧结成型的惰性阳极外围加工出粗牙螺纹, 连接带有内螺纹的不锈钢导电底座。

1.2 铝电解实验的电解槽

铝电解实验装置如图 3, Al_2O_3 -M 惰性阳极通过螺纹、铜质软母线连接电源。石墨坩埚加装刚玉绝缘侧壁, 保证电流只能通过坩埚底部的碳块进入电解质。



1—(Al_2O_3 -M) 阳极; 2—刚玉内衬; 3—石墨坩埚;
4— TiB_2 阴极; 5—铜阴极

图 3 铝电解实验装置

1.3 电解铝实验的工艺

电解温度 880 ~ 920℃, 极间距 4 cm, 电流密度为 1.0 ~ 1.2 A/cm², 电解质中 NaF 与 AlF_3 的摩尔比为 2.2, 电解质由 NaF、 AlF_3 、 CaF_2 、 MgF_2 、 Al_2O_3 和 Na_3AlF_6 组成。根据电解电流强度和铝的电化当量, 每间隔 30 min 加入 5 g 氧化铝。电解 30 h 后, 取出阳极, 敲击清除黏附在表面的电解质后, 在质量分数 30% 的 AlCl_3 水溶液中浸煮 30 min。

2 结果与讨论

2.1 阳极的显微分析

图 4 是经过高温烧结后阳极横截面的显微照片。块状或点状的白亮色金属相均匀地穿插分布于黑色的氧化物相中。在较高的烧结温度下, 部分金属颗粒已熔化并互溶合金化, 最后汇聚于氧化物颗粒之间的空隙中形成粗大的块状 Fe-Ni 合金相, 为

(上接第 54 页)

- [6] 许建和, 谢彦, 赵丽丽, 等. 工业生物催化前线动态及名家观点[J]. 生物加工过程, 2007, 5(1): 1-8.
- [7] Shewale J G, Kumar K K, Ambekar G R. Evaluation of 6-amino peni-

cillanic acid by *p*-dimethylaminobenzaldehyde[J]. Biotechnol Tech, 1978, 1: 715-718.

- [8] Fadnavis N W, Sharfuddin M, Vadivel S K. Resolution of racemic 2-amino-1-butanol with immobilized penicillin G acylase[J]. Tetrahedron: Asymmetry, 1999, 10: 4495-4500. ■

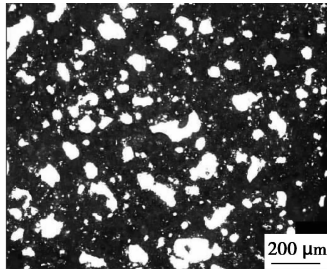


图 4 纳米/准纳米 Al_2O_3 -M 金属陶瓷惰性阳极的显微照片

10 ~ 100 μm ;较细小点状的金属相仅与陶瓷相烧结结合,或虽已有熔化但未能汇聚。

2.2 阳极的电子探针分析

图 5 是阳极经铝电解后的元素分布电子探针分析结果,分析面是在浸入电解质的阳极上任意选取的横截面,图 5(a)为样品电流像,可见粗大的金属相镶嵌在陶瓷相中,约 100 μm ;其他是 10 μm 左右的细小相。图 5(b)、图 5(c)、图 5(d)分别为 Al、Ni、Fe 元素的微区分布图。

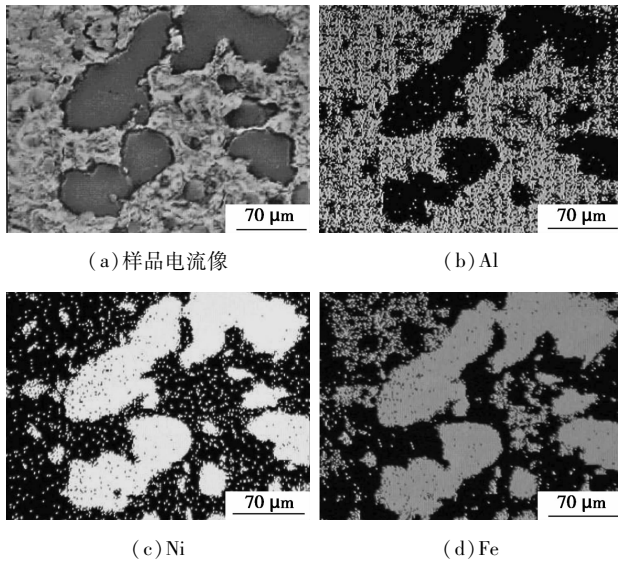


图 5 Al_2O_3 -M 金属陶瓷惰性阳极的电子探针元素分布图

Al 在样品中完全以 Al_2O_3 的形态存在,图 5(b) 的 Al 分布实际上也代表着 Al_2O_3 的分布。结合图 5(a)和图 5(b),阳极成分中的大部分 Al_2O_3 分布于 Fe-Ni 合金相之外,但也有少量微细粒的 Al_2O_3 因其硬度高而在普通球磨阶段就在磨球的挤压和锤击下嵌入塑性较好的 Fe-Ni 合金中。

从图 5(c)和图 5(d)可见,经过普通球磨和压制烧结,Fe 和 Ni 从单元素粉末状变成 Fe-Ni 合金;阳极内部的大多数 Fe-Ni 粉末已互溶或局部熔化

汇聚成 60 ~ 160 μm 粒度的微块状或柱状,只有少部分铁镍粉末在普通球磨阶段挤压进 Al_2O_3 陶瓷中,与图 4 的结论相吻合。

由于分析面是在阳极上任意选取的,不难想象出在阳极的三维空间中,这些块状或点状的 Fe-Ni 合金,大多数以直径不同、长度不同的二维线状体存在,它们相互交错连接,形成导电网络,所以 Al_2O_3 -M 惰性阳极具有良好的导电性。

2.3 XRD 分析

从图 6 阳极横断面的 XRD 分析可见,阳极中存在的主要相为 Fe_3Ni 金属间化合物、 Al_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$,其次是黏附于阳极上的 Na_3AlF_6 残留物,佐证了图 5 的结论。

阳极在电解过程中会在表面形成复杂氧化物,

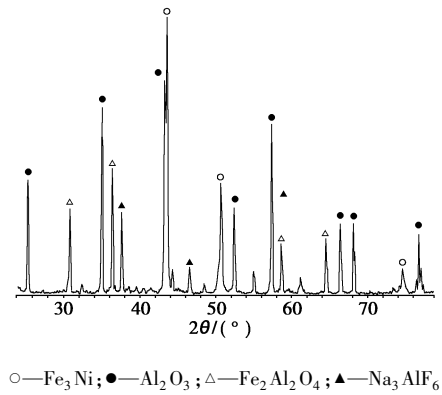


图 6 Al_2O_3 -M 惰性阳极电解后的 XRD 谱图

如 $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ [12]。 $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 和 NiFe_2O_4 都是在高温下能导电的抗腐蚀保护层。

2.4 Al_2O_3 -M 惰性阳极的电解实验结果

图 7 为 880 $^{\circ}\text{C}$ 下低温铝电解中 Al_2O_3 -M 阳极电解槽的电阻随时间的变化图,由图 7 可知,虽然在电解开始的 15 ~ 20 min 内,阳极的电阻较大,而后,阳极电阻就快速下降并趋于平稳;同样,在 920 $^{\circ}\text{C}$ 高温电解开始的 20 min 内,电阻从 1.4 Ω 下降到 0.9 Ω 左右,随后的长时间内,电阻都在 0.7 ~ 1.0 Ω 波动,同样表现稳定。无论在低温还是高温电解过程中,

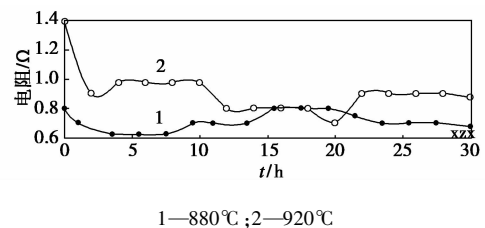


图 7 880 $^{\circ}\text{C}$ 下低温铝电解中 Al_2O_3 -M 阳极电解槽的电阻(主要受阳极电阻影响)随时间的变化图

惰性阳极的电阻变化都非常平稳,说明该阳极有非常优异的导电性、抗高温腐蚀和抗高温氧化能力。

电解开始时阳极电阻从大变小的原因,可能是在阳极放入时,阳极表面因温度较低而形成一层电解质结壳,增加电阻,15~20 min 后,随着电解质结壳逐渐熔化,同时也由于电解生产并溶入电解质中的铝增多,电阻下降。

对比电解前后的阳极直径发现(图 8):仅在电解质与大气的交界处,直径约有 0.1 mm 的减少,其他部位直径几乎无变化,据此可以推算出阳极的最大年腐蚀速率约为 14 mm/a。与文献[12]中(Fe-Ni-Co-Al₂O₃) 惰性阳极的推算电解腐蚀速率 21 mm/a 相比^[12],本文中所制备的 Al₂O₃-M 惰性阳极有更佳的抗腐蚀性和导电性。

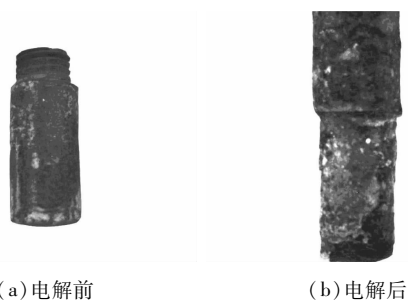


图 8 30 h 电解实验前后 Al₂O₃-M 惰性阳极的照片

因金属陶瓷阳极存在一些细微空洞,电解质会进入这些空洞,在随后的清洗过程中也不能完全清除这些残留物,导致电解实验后的阳极增重,所以在计算阳极的年腐蚀速率时,不宜采用质量损失法,而更适合采用直径减量来评判阳极的腐蚀速率。

电解后收集阴极铝产品,并进行化学分析:Fe 质量分数为 0.4%,Cu 质量分数为 0.0065%,Ni 质量分数为 0.15%,杂质质量分数总和 < 1%,这说明 Al₂O₃-M 惰性阳极生产的原铝能满足现有 Al 99.00 标准(GB/T 1196—2002)^[13]。

2.5 讨论

本文中的纳米/准纳米 Al₂O₃-M 惰性阳极的优良性能源于采用了纳米技术处理氧化物相和添加了稀土氧化物和稀土金属改性剂。利用纳米/准纳米氧化物粉末改善了物料的成型和烧结性能,降低了烧结品的裂纹和孔洞,并提高了惰性阳极的导电性和抗腐蚀性。Y₂O₃ 和 CeO₂ 2 种稀土氧化物对提高氧化物金属陶瓷惰性阳极的抗腐蚀性有积极作用^[14];金属相 Y 可提高金属相的抗高温氧化

性能^[15]。

3 结语

纳米/准纳米 Al₂O₃-M 惰性阳极经过 30 h 的电解实验后,表现出良好的导电性和抗高温氧化腐蚀性;根据阳极直径减量 0.1 mm,推算出腐蚀速率为 14 mm/a;阳极成分对电解铝产品污染小,生产出的原铝杂质含量达到 Al 99.00 铝锭标准;阳极材料可以加工出螺纹,容易与导电汇流牌连接;原材料价格低。

参考文献

- [1] 刘业翔. 铝电解惰性阳极与可润湿性阴极的研究与开发进展[J]. 轻金属,2001(5):6.
- [2] Brindle R, Margolis N. Strategy for technology innovation in the U. S. aluminum industry[C]//ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Industry. US:U. S. Department of Energy,1999.
- [3] Liu Xinghua, Ray S P, LaCamera A F. Synthesis of multi-element oxides useful for inert anode applications: US, 7014881 [P]. 2006-03-21.
- [4] Ray S P, Liu Xinghua, Weirauch D A, et al. Inert anode containing oxides of nickel iron and cobalt useful for the electrolytic production of metals: US,6372119[P]. 2002-04-16.
- [5] Li J, Zhang Q S, Lai Y Q. Thermal stresses relaxation design of Ni/NiFe₂O₄ graded cermet inert anode[J]. Act Metallurgical Sinica, 2005,18:635-641.
- [6] Tian Zhongliang, Huang Lifeng, Lai Yanqing, et al. Effect of additive CaO on corrosion resistance of 10 NiO-NiFe₂O₄ ceramic inert anodes for aluminium electrolysis[C]//Light Metals. 2008.
- [7] Yang Jianhong, John N, Hyrn N. Aluminum electrolysis tests with inert anode in KF-AlF₃-based electrolysis[C]//Light Metals. Galloway TMS,2006.
- [8] Haugrud R. High-temperature oxidation of Ni-20wt% Cu from 700 to 1100°C[J]. Oxidation of Metals,2001(5/6):571-583.
- [9] Shi Zhongning, Zhao Xingliang, Xu Junli. Anti-oxidation properties of iron-nickel alloys at 800-900°C[C]//Light Metals. 2008.
- [10] 邱竹贤,王兆文,高炳亮. 尖晶石型铝酸镍金属陶瓷惰性电极:中国,1465749[P]. 2004-01-07.
- [11] 张松斌,赵群. 镍铝尖晶石基铝用惰性阳极导电性的初步研究[J]. 现代陶瓷技术,2003(2):7-9.
- [12] 石忠宁,徐君莉,邱竹贤,等. 铁镍钴金属基复合材料阳极铝电解研究[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34:151-153.
- [13] 朱玉华,葛立新,马存真. 铝冶炼标准手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2005.
- [14] Gregg J S, Frederick M S, King H L, et al. Testing of cerium oxide coating cermet anode in aluminium laboratory cell[C]//Light Metals. Warreuciale TMS,1993.
- [15] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社,2003:279-294. ■