

博士学位论文

铝电解惰性阳极及腐蚀率预测研究

作者姓名：秦庆伟
学科专业：有色金属冶金
学院(系、所)：冶金科学与工程学院
指导教师：刘业翔院士

中南大学

2004年11月

分类号 VDC _____

密级 _____

博士学位论文

铝电解惰性阳极及腐蚀率预测研究

Inert Anodes for Aluminum Smelting and
Corrosion Rates Prediction

作者姓名： 秦庆伟
学科专业： 有色金属冶金
学院(系、所)： 冶金科学与工程学院
指导教师： 刘业翔院士

论文答辩日期 _____

答辩委员会主席 _____

中 南 大 学

2004 年 11 月

摘要

惰性阳极技术是传统铝冶金工业的一次革命。它具有节能、降低投资与成本、增加产能、减少环境污染等一系列优越性，近几十年来已成为工业发达国家在铝冶金领域竞相研究开发的前沿技术。惰性阳极研究的核心在于材料的腐蚀及其控制，而腐蚀率的准确预测是实现腐蚀控制的关键。惰性阳极的腐蚀不仅与其本身的成分、结构有关，还取决于它的使用条件。本论文紧密围绕惰性阳极技术的核心，对电极材料的腐蚀进行了系统研究，取得了如下的结果：

首先，在广泛文献调研的基础上，制备出多种氧化物，分别考察其在冰晶石—氧化铝熔体中的溶解度，筛选出 NiFe_2O_4 用作电极基体，系统研究了该氧化物的溶解度与电解质组成、温度等参数之间的关系，明确了低温、低分子比、高氧化铝浓度对降低溶解度的重要作用。在此基础上，通过调整烧结速度，提出了制备 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极的较佳工艺。另外，还探索了 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的加压烧结。金属陶瓷的其它基本性能，如抗热震性、导电性能等，对于惰性阳极的设计、安装及运行具有重要意义，也得到初步研究。

提出了 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的瞬间液相连接技术。电极与金属导杆的连接是一项关键技术，关系到电极的欧姆压降和使用的耐久性。采用含金属 Cu 的中间层，成功进行了 5%Ni— $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ 的部分瞬间液相连接。

对 5%Cu— NiFe_2O_4 和 5%Ni— NiFe_2O_4 金属陶瓷惰性阳极的耐腐蚀性进行了初步电解评估，发现 5%Ni— NiFe_2O_4 比较容易实现致密化，表现出相对好的耐蚀性，确定为进一步研究的目标。在此基础上，对 5%Ni— NiFe_2O_4 电极的腐蚀率与电解参数的关系进行了系统深入的研究，对腐蚀破坏形貌提供了较为合理的解释，进一步明确了温度、分子比、氧化铝浓度等基本电解参数对降低腐蚀率的重要作用。

提出了基于灰关联分析的腐蚀因素分析方法。影响惰性阳极腐蚀率的因素多且相互耦合，难以统计出主次因素，不利于有效控制材料的腐蚀。根据灰关联度的计算，实现了电解参数与腐蚀率关系的量化、序化、显化。

铝电解惰性阳极的腐蚀过程十分复杂，采用机理分析法建模困难，采用传统数学模型（幂函数模型、灰预测模型、多元线性回归模型等）对铝电解惰性阳极的腐蚀率进行了预测探索，发现难以实现有效的数据处理。

针对惰性阳极腐蚀的强耦合、非线性特征，首次采用人工神经网络技术对惰性阳极的腐蚀率预测进行了探索，采用 MATLAB 与 Visual C++混合编程，开发了基于 ADO 编程技术的预测系统。同时，采用实数编码方式实现了遗传算法，对操作参数及目标参数进行了优化。系统的良好移植性和模块化也方便了其它成分电极材料的腐蚀预测。此系统的成功开发在铝业界尚属首次，该系统对惰性阳极腐蚀预测的命中率达到 95%以上，为惰性阳极电解槽的优化控制奠定了坚实的基础，显著提高了我国铝冶金工业惰性阳极技术的自主创新能力。

关键词 铝电解，惰性阳极，腐蚀率，预测

ABSTRACT

Inert anode would mean a technological revolution of the traditional Hall-Héroult process. If successfully developed and applied, inert anode technology could have significant energy, cost, productivity and environmental benefits for the aluminum industry. Over the last few decades, inert anode technology has been one of the research frontiers in the realm of aluminum smelting in developed country. The core of the inert anode technology is the corrosion and corrosion control of anode materials. However, the accurate prediction of corrosion rates holds the key to corrosion control. The corrosion rates of inert anodes are not only related to composition and microstructure of materials, but also related to operating parameters. Aimed at the core of inert anode technology, the primary thrusts of the thesis were to develop an inert anode and evaluate its corrosion behavior systematically. The main results are as follows:

Firstly, several metal oxides (ceramic) were prepared based on extensive review and discussion of the open published literature. Proper ceramic composition— NiFe_2O_4 was screened from solubilities performance tests and measured systematically. The effects of low temperature, low cryolitic ratio (CR), and high Al_2O_3 concentration in the performance of minimizing solubilities of NiFe_2O_4 ceramic were determined.

Based on the solubilities performance, NiFe_2O_4 cermet materials with excellent microstructure were produced successfully by the powder metallurgy technique. The technically feasible manufacturing process used for the fabrication of inert anodes was brought forward by adjusting sintering speed. In addition, hot pressing of 5%Ni— NiFe_2O_4 cermet was also evaluated for densification of inert anodes. Some basic properties were also measured for the cermet anode materials, for example, thermal shock resistance and electrical conductivity. Such measurements are vitally important to the design, placement, and operation of inert anodes in Hall cells.

The partial transient liquid phase (PTLP) bonding of NiFe_2O_4 cermet materials was proposed. The establishment of joining techniques is one of the most important subjects for inert anode technology. The technique is

very important to the voltage drop and durabilities. The partial transient liquid phase (PTLP) bonding of cermet materials were performed successfully at high temperature with Cu-containing interlayer.

The corrosion and the behavior of 5%Cu—NiFe₂O₄ and 5%Ni—NiFe₂O₄ cermet in cryolite — alumina melts were investigated elementarily. The results showed that 5%Ni—NiFe₂O₄ cermet had relative low corrosion rates due to high relative densities. The corrosion behavior of 5%Ni—NiFe₂O₄ cermet anodes in cryolite—alumina melts were investigated systematically as a function of some operating parameters. The corrosion mechanisms of NiFe₂O₄ cermet anodes were proposed and the corrosion behaviors were explained successfully. The effects of temperature, cryolitic ratio, and Al₂O₃ concentration on the corrosion rates were determined again.

Grey relational analysis was proposed to evaluate the effect of operating parameters to corrosion rates of inert anodes. The reliable distinguishment of effect factors was a fundamental requirement for the effective control of corrosion. In inert anode system, the effect factors are coupling and cannot be varied independently. The classical statistical methods were not efficient enough to solve such complex problems and find out the main factors. The grey relational grade ranks the correlation extent of effect factors in the corrosion processes.

The corrosion prediction of inert anodes based on mechanism analyses was very difficult because of the complexities of corrosion. The conventional mathematical models (power function model, gray theory model, multiple regression model, et al.) were established with experimental data. The results showed that the conventional mathematical modes had unfeasible corrosion data processing.

The artificial neural network (ANN) model was established with experimental data considering the nonlinear relationship of operating parameters and corrosion rates. A corrosion prediction system was developed based on Visual C++ ADO Programming. Furthermore, genetic algorithm coding in real number was engaged to optimize the operating parameters and target parameters. The excellent transplantability and modularization make it convenient for corrosion

prediction of other anode materials. The successful development of the system is an innovative creation in aluminum industry. It not only indicated the reliability of functional simulation, but also laid a firm foundation for optimal operation of innovative electrolysis cells. The successful prediction of corrosion rates greatly promoted the self-reliant innovation capability in the inert anode technology.

KEY WORDS aluminum smelting, inert anode, corrosion rate, prediction

目 录

第一章 绪论	1
1.1 惰性阳极技术是实现电解铝行业节能降耗的有效途径	1
1.1.1 铝电解工业迫切需要节能降耗.....	1
1.1.2 现代铝电解工业与电极材料.....	1
1.1.3 现代铝电解工业对惰性阳极的要求及研制挑战.....	3
1.2 铝电解惰性阳极研究现状	4
1.2.1 材料种类及成分.....	4
1.2.2 惰性阳极的制备.....	9
1.2.3 惰性阳极的连接.....	11
1.3 惰性阳极腐蚀及腐蚀预测模型的提出	13
1.3.1 惰性阳极腐蚀及腐蚀机理的研究.....	13
1.3.2 腐蚀预测模型的提出.....	15
1.4 选题依据及本论文设计思想	17
第二章 惰性阳极的研制	18
2.1 引言.....	18
2.2 陶瓷基体的溶解度研究	18
2.2.1 引言.....	18
2.2.2 试验方法.....	18
2.2.3 结果与讨论.....	22
2.2.4 降低 NiFe_2O_4 陶瓷溶解度的探索	26
2.2.5 小结.....	27
2.3 NiFe_2O_4 基金属陶瓷阳极的制备.....	28
2.3.1 引言.....	28
2.3.2 试验方法.....	28
2.3.3 结果与讨论.....	30
2.3.4 热压提高惰性阳极性能的探索.....	35
2.4 NiFe_2O_4 基金属陶瓷阳极的其它性能.....	37
2.4.1 引言.....	37
2.4.2 金属陶瓷的抗热震性.....	37
2.4.3 金属陶瓷的导电性.....	40
2.4.4 小结.....	43
2.5 结论.....	44
第三章 惰性阳极与金属导杆的连接	45
3.1 引言.....	45

3.2 实验方法.....	45
3.3 结果和讨论.....	46
3.3.1 阳极导杆的成分确定.....	46
3.3.2 连接界面的陶瓷金属化.....	46
3.3.3 连接界面的微观形貌.....	47
3.4 结论.....	48
第四章 NiFe ₂ O ₄ 基金属陶瓷阳极的耐腐蚀性研究.....	49
4.1 引言.....	49
4.2 试验方法.....	49
4.2.1 电极制备.....	49
4.2.2 电解腐蚀试验.....	49
4.2.3 腐蚀率的测定.....	50
4.3 NiFe ₂ O ₄ 基金属陶瓷阳极的腐蚀行为.....	51
4.3.1 电解测试装置的温度可靠性.....	51
4.3.2 5%Cu—NiFe ₂ O ₄ 金属陶瓷阳极的初步研究.....	51
4.3.3 5%Ni—NiFe ₂ O ₄ 金属陶瓷阳极的初步研究.....	55
4.3.4 电解参数对5%Ni—NiFe ₂ O ₄ 金属陶瓷阳极腐蚀率的影响.....	58
4.3.5 小结.....	63
4.4 电解参数对NiFe ₂ O ₄ 基金属陶瓷阳极腐蚀率影响的灰分析.....	64
4.4.1 引言.....	64
4.4.2 灰关联分析工作程序.....	64
4.4.3 小结.....	69
4.5 NiFe ₂ O ₄ 基金属陶瓷阳极的腐蚀机理.....	69
4.5.1 引言.....	69
4.5.2 惰性阳极的腐蚀机理.....	69
4.5.3 小结.....	71
4.6 结论.....	71
第五章 铝电解惰性阳极腐蚀率预测研究.....	73
5.1 引言.....	73
5.2 基于灰色理论的腐蚀率预测模型.....	73
5.2.1 灰预测的原理.....	73
5.2.2 灰预测的步骤.....	74
5.2.3 数学模型的建立.....	75
5.3 基于人工神经网络的腐蚀率预测模型.....	80
5.3.1 人工神经网络的基本概念.....	80
5.3.2 人工神经网络的拓扑特性.....	80
5.3.3 基本BP算法.....	81

5.3.4 对基本 BP 算法的改进.....	83
5.3.5 基于改进 BP 算法的神经网络设计.....	88
5.3.6 神经网络预测模型精度评定.....	89
5.4 惰性阳极腐蚀率预测系统的设计与开发	90
5.4.1 系统总体结构.....	90
5.4.2 开发平台及工具.....	90
5.4.3 神经网络的 VC++设计	91
5.4.4 Visual C++数据库编程	94
5.5 系统的实现及验证.....	96
5.5.1 系统的实现.....	96
5.5.2 腐蚀率预测的验证.....	98
5.6 结论.....	99
第六章 总结与展望	100
6.1 全文总结.....	100
6.2 研究展望.....	101
参考文献	102
致 谢	120
攻读博士学位期间主要的研究成果	121

第一章 绪论

1.1 惰性阳极技术是实现电解铝行业节能降耗的有效途径

1.1.1 铝电解工业迫切需要节能降耗

铝是一种银白色的金属,它以质轻并兼以其它优良性质在工业上被誉为万能的金属。它是当今电力、冶金、化工、航空航天、机械、建筑、食品、工艺美术等许多行业不可缺少的重要原料,和钢铁一样,已成为现代经济的筋骨和工业起飞的基础。

现代铝工业生产,采用冰晶石—氧化铝熔盐电解法^[1-14]。熔融冰晶石是熔剂,氧化铝作为熔质被溶解在其中,以碳素体作为阳极,铝液作为阴极,通入直流电后,在电解槽的两极上进行电化学反应,即电解。阳极产物主要是二氧化碳和一氧化碳,但其中含有一定量的氟化氢(HF)等有害气体和固体粉尘。阴极产物是铝液,铝液通过真空抬包从槽内抽出,送往铸造车间,在保温炉内经净化澄清之后,浇注成铝锭,或直接加工成线坯、型材等。

目前,铝冶金工业的单位设备产率低、能耗高、能量利用低、单位投资大^[15-24]。吨铝直流电耗高达 13000~15000kWh,是有名的“电老虎”。据预测^[5,25],在近若干年内铝生产仍将以冰晶石—氧化铝熔盐电解法这种现行方法为主。所以,加强铝电解工业的节能降耗意义重大,包括新型铝电解质物理化学、惰性阳极及阴极材料在铝熔融电解质中的性质、铝电解环境中碳素材料的改进及优化基础性研究,大型电解槽的磁场、热场、流场模拟与研究等,其中惰性阳极的研究是国际铝业界和材料界的一项关注重点和研究热点^[25-34]。

多年来,有关惰性阳极的研究尽管取得了巨大进展和许多有意义的成果,还是没有达到工业应用的水平^[35-77]。究其原因,仍是材质问题,材料的耐蚀性不够强,导致原铝质量下降。因此,开发新型惰性阳极材料、深入研究材料的腐蚀过程及机理、有效利用腐蚀信息资源、科学预测及评价电极材料的耐腐蚀性能、提高腐蚀率的定量化和模型化研究水平、为实际工程的应用决策提供强有力的理论支持是惰性阳极技术的首要任务。

1.1.2 现代铝电解工业与电极材料

在现代铝电解工业(Hall-Héroult法)中,电极的行为直接关系到生产的高产、优质、节能和原材料的利用,因而历来受到高度重视,并进行了大量的研究

工作^[30,78-88]。

1. Hall-Héroult 法的缺点

现代铝电解技术一百多年来虽然取得了巨大的进步，但是它也有明显的缺点，例如，电能消耗高(14~15kWh/kg Al)，优质碳消耗大(0.4~0.5kg/kg Al)，环境污染严重（排放 CO₂、CO、PFC、CF₄、C₂F₆ 等），成本高，生产不稳定等。

2. 惰性阳极的优点

惰性阳极是不消耗性阳极，生产中完全不需要碳素阳极，也不需要碳阳极工厂，生产中不要周期地更换阳极因而生产稳定，不会发生阳极效应，阳极排出的是氧气，不排放 CO₂ 和碳氟化合物，环境大为改善，其投资也大为减少，如果惰性阳极与可湿润性阴极联合使用，可以减少能耗 20~30%，成本显著降低。

3. 可湿润性阴极的优点

由于熔融铝与这种阴极表面能够很好地润湿，因此不需要在阴极上保存 20cm 左右的熔融铝层，仅仅挂上一层 3~5mm 厚的铝液膜即可形成平整稳定的阴极，由此消除了磁场对电解生产的巨大干扰，并能显著的降低两极间的距离，从而大幅度地节约电能。

4. 惰性阳极+可湿润性阴极的新型槽结构

仅仅开发惰性阳极并不能大幅度节能，只有两者合用，才有可能降低极距，稳定生产，使电能消耗达到 10~11kWh/kg Al，达到降低能耗、消除污染、降低成本的目标。表 1-1 是采用惰性阳极技术的电解槽与当前的 H-H 槽的对比^[89]。

表 1-1 铝电解槽电压降（按 91% 电流效率计算）

	Hall-Héroult 槽	惰性阳极电解槽		
	极距 4.45cm	极距 4.45cm	极距 1.91cm	极距 0.64cm ^(a)
外部压降	0.16	0.16	0.16	0.16
阳极连接压降	0.16	0.16	0.16	0.16
阳极压降	0.16	0.16	0.16	0.16
电解质压降	1.76	1.76	0.75	0.26
分解电压	1.20	2.20	2.20	2.20
极化电压	0.60	0.15	0.15	0.15
阴极压降	0.60	0.60	0.60	0.60
总槽电压	4.64	5.19	4.18	3.68
直流电耗 (kWh/kg)	15.2	16.96	13.66	12.0
总节能 (%)	—	5.4 ^(b)	15.40	26.4

(a) 配合 TiB₂ 阴极

(b) 节碳用于发电

1.1.3 现代铝电解工业对惰性阳极的要求及研制挑战

在熔盐电解及熔盐电化学氧化—还原反应中,对那些本身不消耗,呈化学惰性,且具有若干特殊性能的电极,可统称为惰性电极。惰性电极在用于熔盐电解的情况下,可分为惰性阳极和惰性阴极。在熔盐电化学反应中,它们一般用作工作电极。对铝电解惰性阳极的要求,一般应具备以下条件^[39,71,86]:

- (1) 在铝电解的环境中(温度为 950~970℃, 电解质为腐蚀性极强的冰晶石—氧化铝熔盐)能耐受电解质的腐蚀,溶解度小;
- (2) 能耐受新生态氧的渗蚀作用;
- (3) 良好的导电性(电阻率 \leq 碳阳极);
- (4) 机械强度高,抗热震性强,不易脆裂;
- (5) 容易加工成形,易于与金属导体连接;
- (6) 原料易于获取,而且价廉。

化学上惰性的不消耗阳极(在此阳极上析出氧气)的概念,是吸引人的,特别是由于它提供了设计新型电解槽的某些可能性。电解炼铝采用惰性阳极的想法由来已久,可追溯至电解法炼铝的先驱者 Charles Martin Hall^[90,91],至今,该材料的开发已持续 100 余年,面临的主要挑战有两个^[66,70]:

1. 阳极腐蚀率

所有的金属氧化物在冰晶石熔体中都有一定的溶解度,溶解的金属氧化物会在阴极析出金属而降低铝的纯度。所以,用作惰性阳极的氧化物必须在冰晶石熔体中具有较低的溶解度。另外,惰性阳极材料必须在电解温度下稳定,不易脆裂,抗热震性能好,机械强度高。

2. 原铝纯度

阳极氧化物的组元会溶解进入电解质,随之污染电解出的铝。并且,阳极开裂、剥落也会污染原铝。采用惰性阳极技术获得的原铝应不低于现行原铝标准。

对惰性阳极的材料选择,有两个基本要求:

- (1) 必须是电子导电;
- (2) 工作面必须是氧化物。

目前,有三类材料可供挑选:

- (1) 氧化物陶瓷
- (2) 金属陶瓷
- (3) 金属

在这三种材料中,只有氧化物陶瓷对阳极气体(氧气)稳定,金属陶瓷及金属阳极需具备致密表面以避免金属相的氧化。

1.2 铝电解惰性阳极研究现状

自 50 年代以来, 惰性阳极的研究工作几经起伏, 主要障碍是没有合适的电极材料。据 2004 年美国 TMS 年会有关铝电解论文反映, 经过多年的秘密研究, Alcoa 的惰性阳极工业试验再次受挫, 主要原因还是电极的材质问题, 材料的耐腐蚀性不够强^[76]。

借鉴当今材料科学与工程领域取得的巨大成就, 适时提出创新的槽设计与新材料的设计方法, 可能为惰性阳极和可湿润性阴极的成功奠定基础。

1.2.1 材料种类及成分

铝电解惰性阳极的研究意义重大, 是铝电解技术的一个重要发展方向。然而, 惰性阳极材料的开发难度是常人难以想象的, 早在 1987 年, Mcleod^[92]就在 MIT 写到: “惰性阳极材料的开发是现代材料科学的最大挑战之一”。

1886 年, Charles Martin Hall^[2,12]率先提出金属惰性阳极概念, 但是, 由于耐腐蚀性不理想, 最后放弃了这一想法。1936~1938 年, Belyaev^[93-95]先后对金属阳极和陶瓷阳极进行了电解试验, 材料之一就是 SnO_2 , Alder^[96-99]在上世纪 70 年代对这类材料进行了广泛研究。值得注意的是, Belyaev^[95]对铁酸盐进行的广泛研究, 如 $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等。从那时起, 有关惰性阳极的研究逐渐开展起来。

1981 年, Billehaug 和 Øye^[35]对 1980 年前的工作进行了述评, 将惰性阳极分为四类, 即: 耐火硬质金属阳极 (Refractory hard metal anodes)、气体燃料阳极 (Gaseous fuel anodes)、金属阳极 (Metal anodes)、氧化物阳极 (Oxide anodes)。而 1980 年以后, 特别是进入 90 年代以来, 惰性阳极材料的研究则主要集中在金属陶瓷、合金和金属氧化物 (陶瓷) 上。本文则以这三种材料为主, 介绍惰性阳极材料的最新进展^[66,69-71,76]。

1. 陶瓷阳极

陶瓷材料的耐火度高, 抗腐蚀性强, 在惰性阳极研究之初, 大部分研究工作都集中在此类材料上。但较差的导电性和抗热震能力限制了它们的应用, 在金属陶瓷中碰到的不少问题在氧化物中也同样存在。金属氧化物 (除了 SnO_2) 的电阻都很大, SnO_2 电极把过多的 Sn 带入铝, 而原铝标准对 Sn 的允许含量则很低。现在, 人们逐渐将研究重点转向金属和金属陶瓷阳极。

尽管 SnO_2 在冰晶石熔体中的溶解度非常小, 但在还原的条件下, 溶解度比较大, 溶解的 Sn 还可能以 Sn^{2+} 、 Sn^+ 的形式存在, 在 Pt、Au 和玻璃碳上的循环

伏安和阶梯电位测量已证实了其它价态的存在^[100-102]。在纯冰晶石熔体中, SnO_2 以 SnF_2 和 SnF_4 的形式溶解。在正常电解过程中, 冰晶石—氧化铝熔体中的锡以 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 的形式共同在阴极还原。

制造 SnO_2 半导体材料时使用了不同的掺杂物, 除 CuO 、 Cu_2O 和 Sb_2O_3 外, 其它掺杂物如 Pb_3O_4 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 MoO_3 和 Bi_2O_3 也以不同含量加入 SnO_2 中。以 $96\%\text{SnO}_2+2\%\text{Sb}_2\text{O}_3+2\%\text{CuO}$ 结果最好, SnO_2 与 Sb_2O_3 形成固溶体, 而 CuO 和 SnO_2 形成共晶体, 氧化物陶瓷的机械性能和导电性随其均匀程度和烧结时间、温度而改进。其电阻在较高电流密度时随温度和电流密度呈线性变化, 电解试验的结果较好^[54]。氧化锡阳极的电流效率比碳阳极的高 (分别为 85—90% 和 80—85%), 腐蚀率为 $15-20\text{mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。计算表明, SnO_2 的腐蚀率比目标 (腐蚀率不大于 $1-3\text{cm}/\text{y}$) 要高一个数量级。这可能不仅与 SnO_2 有关, 还可能与烧结助剂 (如 CuO 等) 有关, 因为很多烧结助剂的溶解度都比较大, 对提高电极的耐腐蚀能力不利, 电解液能够直接穿透它, 并不需要直接攻击 SnO_2 晶粒^[103-107]。

Popescu 和 Constantin^[108]在实验槽上研究了极间距 (ACD) 对电流效率的影响, 在 ACD 为 2cm 时的电流效率超过了 91%, 随后, Popescu^[109]又研究了电解质温度、电流密度、分子比、 Al_2O_3 浓度等参数对电流效率的影响。

Cassayre^[110]观察了 SnO_2 电极上的气泡形状, 发现微小的氧气泡连续逸出, 不在电极周围聚结, 气泡直径约为 0.1mm, 而石墨阳极上气泡的直径 2—10mm, SnO_2 电极与电解质的良好润湿性是导致气泡微小的主要原因。

薛济来^[111]对 SnO_2 基惰性阳极的制备及性能进行了研究, 通过添加 ZnO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 等改性剂, 用烧结法制备出惰性阳极。此类电极的表观密度为 $6.10\sim 6.73\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 电阻率 (1000℃ 时) 为 $0.00208\sim 1.99\Omega\cdot\text{cm}$ 。在冰晶石—氧化铝熔液中, 它是电化学惰性的, 并具有较强的耐腐蚀性。采用适当的阳极电流密度, 降低电解温度, 减少阴极存铝, 应用 V 形阳极及较佳的阳极组成, 能够使腐蚀速度降至 $0.0010\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。随后, 薛济来^[112]又将 SnO_2 基阳极与 TiB_2 复合涂层阴极结合在 100A 实验槽上, 电极为竖式板状, 在 930℃ 和 1.9—2.1cm 极距下电解, 电流效率可达 90% 左右, 阳极腐蚀速度降低至 $0.00035\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。在研究 SnO_2 基阳极的导电性时, 薛济来^[113]发现掺杂 Sb_2O_3 、 CuO 和 ZnO 时, 可以通过控价和促进烧结作用而改善阳极导电性, 阳极呈高温半导体导电规律。

中南大学的惰性阳极研究工作由来已久, 早在 1979—1981 年, 在挪威对外发展署 (NORAD) 的资助下, 刘业翔院士^[114,115]在挪威科技大学的工业电化学研究所对冰晶石—氧化铝熔体中 SnO_2 基惰性阳极上氧的超电压进行了研究。用稳态恒电位法及脉冲技术, 对 1000℃ 下 $2.7\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (饱和) 熔体中 SnO_2

基惰性阳极上氧析出的超电压作了测定,发现掺有微量 Ru, Fe 和 Cr 的电极具有明显的电催化作用。以掺 Ru 者最显著,在 $1.0\text{A}/\text{cm}^2$ 下,其上超电压仅及未掺杂者的 $1/3$ 。在电流密度高达 $4.0\text{A}/\text{cm}^2$ 时也小于 0.15 伏。上述掺杂电极比相同条件下 Pt 阳极上的超电压为低。

蔡祺凤^[116]、肖海明^[117]、王化章^[118-120]、杨建红^[121]也对 SnO_2 基惰性阳极进行了不同目的的研究。

2. 金属陶瓷阳极

金属陶瓷是由金属或合金同陶瓷组成的非均质的复合材料。金属与陶瓷各有优缺点,一般来说,金属及合金的热稳定性好、延展性好,但在高温下易被氧化和蠕变;陶瓷则脆性大、热稳定性差,但耐火度高、耐腐蚀性强。金属陶瓷就是把二者结合成整体,具有高硬度、高强度、耐腐蚀、耐磨损、耐高温和膨胀系数小等优点。可作为工具材料、结构材料、耐热、耐腐蚀材料,在不同的部门得到了广泛使用,并且收到显著的技术经济效果^[122]。

金属陶瓷长期以来被认为是一种有希望的惰性阳极材料,它兼有陶瓷(耐腐蚀和抗氧化)和金属(良好的导电性和抗热震性)的优点,该材料中的陶瓷相能防止电解液的浸渗,而且当阳极极化时,金属相能生成钝化层,使电极免遭电解质的腐蚀。但是金属陶瓷制备困难,在烧结过程中必须防止金属相的氧化,采用粉末冶金技术生产金属陶瓷是比较有效的方法^[27,123]。

在同美国能源部(DOE)1980—1985 期间合作的基础上,Alcoa^[37]于 1986 年发表了惰性阳极材料的相关研究论文。研究目的是开发、制备和评估不同的惰性阳极材料。研究发现,成分为 $17\text{wt}\%\text{Cu}-83\text{wt}\%(51.7\text{wt}\%\text{NiO}, 48.3\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 惰性阳极的电导率约为 $90\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,电解 30 小时之后,电极形状基本无变化,在小试中显示出良好的耐腐蚀性和导电性。还发现,金属陶瓷的导电性随铜含量的增加而增加,电导率与铜的粒度及其在电极中的分布状况有关。

1985 年以后,太平洋西北实验室(PNL)^[124,125]联合 Reynolds 金属公司、ELTECH 公司继续对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷阳极进行研究,并于 1989 在对一枚 $\phi 150\text{mm}$ 的电极进行了 113.5 小时的电解评估,结果令人鼓舞,为 1991 年的 6000A 工业试验奠定了基础。工业试验所暴露的主要问题是尺寸阳极的抗热震性差、电极开裂、阳极导杆破损等,并且阳极电流分布不均匀,槽底因形成氧化铝沉淀而导致阴极压降升高,CEROX 涂层非常致密,能够显著降低腐蚀率,但原铝中杂质铈的处理令人头疼。

最近 Alcoa^[126-133]的惰性阳极专利披露,陶瓷相含铁酸盐(如 NiFe_2O_4 或 ZnFe_2O_4)和金属氧化物(如 NiO 或 ZnO),尖晶石结构的陶瓷相和 Cu-Ag 合金相构成惰性阳极。在制备过程中,材料的混合、煅烧、研磨、干燥、成形和烧结

对阳极的性能影响很大。事实上，选择恰当的粘结剂种类和含量，在含 10—350ppm 氧气的氩气中烧结能够得到较好的结果。金属陶瓷通过过度区与 Ni 或 Ni-Cr 棒相连。

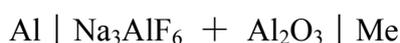
值得注意的是，金属陶瓷阳极的低温电解能够显著降低腐蚀率。Blinov^[134]对 65wt%NiFe₂O₄-18wt%NiO-17wt%Cu 的长期电解试验发现 800℃ 下的腐蚀率为 1.4cm/y。Lorentsen^[135]也对电极组元的传质进行了研究，电极的电化学阻抗谱表明了低氧化铝浓度能导致阳极的溶解。

近年来，有关金属陶瓷阳极的研究仍在继续，公开报道的资料较少，可以推测的是，目前各研究机构所开发的惰性阳极距离实际工业应用还有很多工作要做，最主要的仍是电极的耐腐蚀问题。

3. 金属阳极

与陶瓷阳极相比，金属阳极具有明显的优点，如导电性好、抗热震能力强、不脆裂、易加工等。然而，金属（除某些贵金属）在高温、氧存在的情况下不稳定，它的抗腐蚀性主要靠表面上生成的氧化物膜。膜的生成有两种方案：一是电解质中某种添加物能沉积在阳极表面，例如生成 CeO_xF_y 保护膜；另外一种是在阳极本身的合金成分在电解过程中，由于发生了阳极氧化而产生了该种金属的氧化物膜，靠膜的不断更新而达到抗腐蚀的目的。金属阳极通常由砂型铸造、真空铸造或粉末烧结等方法制备。

金属阳极要受到两个侵蚀性介质——电解质与析出氧的侵袭。此外，还要考虑阳极溶解的危险。原则上说，在电池



的电动势低于氧化铝分解电动势时 ($2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 4\text{Al}(\text{l}) + 3\text{O}_2$ 960℃ 时, $E = 2.2187 \text{ V}$) 时，将会发生阳极溶解。对于金属阳极的成功开发，必须建立在稳定氧化物膜层的基础之上。对于稳定性稍差的金属，氧化物层会因持续生成而最终消耗掉整个阳极。

Belyaev 和 Studentsov^[93]发现，在电解条件下，Cu、Ni、Cr 阳极不能形成致密的氧化膜，所生成的氧化物层不断剥落，特别是在高电流密度下。Ag 因熔点较低而熔化。Kronenberg^[79]试验了 Cu、Ni 阳极，得到的反电动势低，表明这些材料不能用作惰性阳极。由 TiB₂ 以及 TiB₂-BN 混合物制备的阳极，看来更不稳定。Stender^[136]等人发现，由 TiC、ZrB₂、MoSi、TiCr 制备的阳极在电解过程中受到严重腐蚀。

Beck^[49,50]对金属阳极的低温电解进行了较多探索，主要思路是选用共晶的 NaF-AlF₃ 电解质，在 750℃ 进行电解试验。为解决 Al₂O₃ 的溶解速度慢问题，采用 Al₂O₃ 悬浮电解方式。所使用的 Cu-Fe-Ni 阳极的腐蚀率很小，对原铝的污

染也很小，但没有达到实用的目的。

Yang Jianhong^[77]采用 $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系在 700°C 下对 $\text{Cu}-\text{Al}$ 金属阳极分别进行了 10A、20A、100A 规模的 100 小时电解试验，电流效率约为 85%，原铝纯度大于 99.5%，主要杂质 Cu 的含量低于 0.2%，试验结果表明铝电解金属阳极的低温电解能够实现。

在 1999 年的 TMS 年会上，Hryn 和 Pellin^[64]提出了铝电解动态金属阳极的概念。该阳极为一个杯形合金容器，容器内为含溶解铝的熔盐。一种可能的合金成分是 Cu 与 5~15wt%Al。在氧存在的情况下，外表面形成的氧化铝膜厚度足以保证电极免于腐蚀和维持导电性。膜的再生通过熔盐中铝的扩散来实现，周期性添加铝来保证熔盐中铝的活度，而产生的铝远大于添加的铝。



图 1-1 Moltech VERONICA 金属阳极原型^[75]

Moltech^[75]和西北铝技术公司（NAT）^[137,138]对金属基阳极进行了研究。Moltech 公司的阳极主要 Fe、Ni 构成，还可能含少量的 Cu、Al、Ti、Y、Mn、Si 等，该阳极已经在 20kA 电解槽上进行了测试，电极形状如图 1-1 所示。槽型采用导流型电解槽，生产成本降低 15~20%。NAT 阳极由 $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{Fe}$ 合金制备，在低温电解条件下，该阳极已经在 200A 电解槽上得到测试，结果表明，惰性阳极技术能够实现紧凑型电解槽设计，可在低极距下操作。

合金电极的构想方案是比较优越的，关键是生成的膜如何达到动态平衡，即溶解、生成、扩散间的平衡。这显然不是短期内能够解决的。低温电解^[24]是铝冶金的一个发展方向，随着低温电解技术，尤其是低温铝电解质研究的发展，合金有望成为最有前途的惰性阳极材料。合金材料惰性阳极成功后，它的优越性会远远超过金属陶瓷阳极。

至此，还未开发成功可用于工业生产的惰性阳极。但是，离工业化较近的当

属 Alcoa 开发的 NiFe_2O_4 基金属陶瓷阳极。基于全面、深入的文献调研，本论文确定以金属陶瓷阳极作为研究与开发的重点。

1.2.2 惰性阳极的制备

对于许多材料，工艺制备过程和材料性能之间存在密切联系。陶瓷材料更是如此。陶瓷材料制备工艺与其性能之间的联系可用材料显微结构来表征^[139]。Exner 对显微结构的定义为：显微结构包含相的种类、数量及结构。对于每一种相区又涉及其数量几何外观（尺寸、形状等）形貌排列和其界面，还有晶格缺陷的类型、结构及几何因素。图 1-2 给出工艺过程、显微结构和性能三者之间的示意关系。

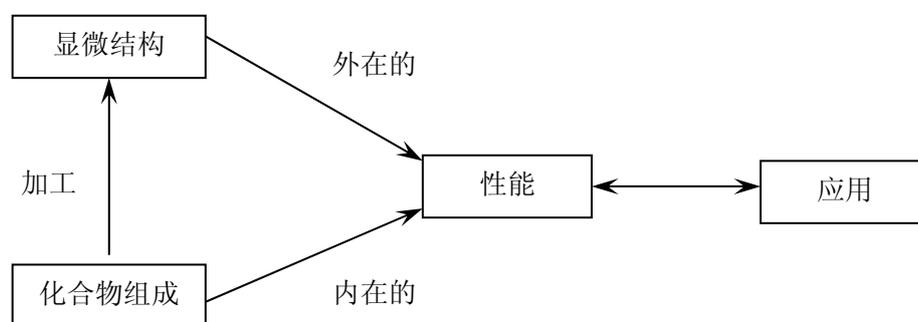


图 1-2 从化合物组成到材料。为了获得性能优异的材料，合适的组成是必须的，最终材料性能可以通过合适工艺过程及显微结构来实现^[139]。

图 1-2 示出的这种关系的本质在于一端是化合物，另一端是最终材料两者的差别。一种化合物的性能是固有的，当其组成固定时，几乎不受外来影响。一种材料的性质在很大程度上是不固定的，通过不同工艺路线改变显微结构会使材料性能产生很大变化。典型的是机械、力学方面的一些性能，如断裂强度和断裂韧性。

Billehaug 和 Øye^[35]对 1980 年以前的有关惰性阳极的工作进行了评述，有关陶瓷氧化物的制备技术主要是烧结，也有使用喷涂的，很显然，喷涂技术不适合制备大型电极。

从 1980 年以来，有关惰性阳极的制备基本上还是采用粉末冶金技术，比较有代表的是 Alcoa^[37]。它的陶瓷研究组历经 3 年对大型金属陶瓷电极的制备进行了研究，成功制备出了 $\phi 163\text{mm}$ 的大型电极，并在 2500A 的工业电解槽进行了考察。推荐的技术路线是：氧化物原料的选择（平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）、混匀、煅烧、喷雾干燥、添加金属粉末球磨混匀（Ni、Cu 粉的平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）、等静压成形、湿坯加工、烧结（受控气氛保护）等。同时，他们也对电极的热压进行了探索，

发现了氧化物与石墨模具的还原现象。

值得注意的是, Windisch^[44]通过 314 小时的工业试验, 重点研究了 NiFe_2O_4 基金属陶瓷阳极的腐蚀行为。试验结果表明, 材料的耐腐蚀性有待进一步提高, 离工业应用尚有一段距离。其研究的大型金属陶瓷的制备也采用了粉末冶金技术, 对电极的制备与组装也进行了研究。

Olsen 和 Thonstad^[55,62,63]对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷电极的制备进行了考察, 将原料粉末预成形后进行冷等静压 (CIP), 压力为 300MPa, 湿坯达到理论密度的 60%, 烧结制度与 Weyand^[37]报道的相同, 在 Ar 气保护下的最高烧结温度为 1350℃, 偶尔发现金属相的溢出现象。试样还进行了 SEM 和 XRD 分析, 未发现其它相。

Vecchio-Sadus^[56]对 96% SnO_2 +2% Sb_2O_3 +2% CuO 的制备进行了考察, 将分析纯原料粉末球磨后, 模压成形后, 按 200℃/h 的升温速度升至 1290℃, 在 1290℃ 下保温 8 小时后, 再按 200℃/h 的降温速度降至室温。试样密度约为 $6.6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 尺寸为 $\phi 25\text{mm}\times 50\sim 70\text{mm}$ 。

薛济来^[111-113]也采用了粉末冶金技术对 SnO_2 基阳极的制备进行了研究, 将分析纯试剂经冷压成形后, 在 1250—1400℃ 空气气氛中烧成, 将表面打磨后对其导电性进行了研究。

李国勋^[140]制备了包括以 NiO 和 Fe_2O_3 为基的金属陶瓷和以 SnO_2 为主的氧化物陶瓷的惰性阳极材料, 并测试了各种性能。实验样品的制备是采用粉末冶金方法制得, 实验所用的原料均为粉末状。 NiFe_2O_4 的制备是通过共沉淀的草酸盐热分解制得。有些金属是用化学镀的方法包裹在氧化物表面, 预烧对压制有利, 减少压制中的分层现象。烧结是在 1150—1400℃ 温度下进行, 对金属陶瓷的烧结要用 Ar 气保护, 烧结随样品的不同而异, 一般为 1—5 小时。

Sekhar^[141]对成分为 NiFe_2O_4 -17wt% NiO -17wt% Cu -3wt% Ni 的粉末预混后在 25000psi 的压力下成形, 湿坯密度约为 $3.6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 而后在受控气氛下烧结, 按 15℃/min 的升温速度升至 1300℃, 保温两小时, 样品的密度约为 $5.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

刘业翔院士^[114,115]在早期的惰性阳极研究中, 所用的 SnO_2 基阳极也是采用粉末冶金方法制备的, 即将烘干的化学纯原料通过 200 目筛, 配料并充分搅匀, 添加适量粘结剂, 经冷压成形后烧结, 成形压力为 2200—2500 kg/cm^2 , 生坯在氧化气氛下于 1200—1300℃ 下烧结。由室温升至 1250℃ 约需 5 小时, 保温 5 小时, 炉冷。烧结后电极的表观密度由 4.3—4.4 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 提高至 6.3—6.4 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 计算的理论密度为 6.9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。蔡祺风^[116]、王化章^[118-120]、杨建红^[121]也对 SnO_2 基惰性阳极的制备进行了研究。同时, 杨建红^[48,121]率先在国内开展了 NiO - NiFe_2O_4 基金属陶瓷的研究, 探索了其制备工艺, 改进了制粉工艺, 测定了该材料的电导率和

在电解槽中的腐蚀速度。通过多次试验探索，初步找到了较佳制备 NiO-NiFe₂O₄ 基金属陶瓷的制备工艺，解决了烧结过程中的金属渗漏长包问题。

有关惰性阳极制备的文献很多^[54,69,76]，进展最显著的当属 Alcoa 和 Reynolds 金属公司。

1.2.3 惰性阳极的连接

在惰性阳极技术中，电极与阳极导杆的可靠连接及欧姆接触是设计和制造中的关键问题之一^[37,44]。

在进行 NiFe₂O₄（一种高温半导体）基金属陶瓷与阳极导杆的连接之前，有必要了解金属和半导体的界面所发生的现象。金属与半导体接触时除形成整流接触外，还可以形成非整流接触，即欧姆接触。欧姆接触是这样的接触：它不产生明显的附加阻抗，而且不会使半导体内部的平衡载流子浓度发生显著的改变。从电学上讲，理想欧姆接触的接触电阻与半导体样品或器件相比应当很小，当有电流流过时，欧姆接触上的电压降应当远小于样品或器件本身的压降，这种接触不影响器件的电流-电压特性，或者说，电流-电压特性是由样品的电阻或器件的特性决定的。目前，在生产实际中，主要是利用隧道效应的原理在半导体上制造欧姆接触。

金属和半导体接触时，如果半导体掺杂浓度很高，则势垒区宽度变薄，电子要通过隧道效应贯穿势垒产生相当大的隧道电流，甚至超过热电子发射电流而成为电流的主要成分。当隧道电流占主导地位时，它的接触电阻可以很小，可以用作欧姆接触。因此，半导体重掺杂时，它与金属的接触可以形成接近理想的欧姆接触。制作欧姆接触最常用的方法是用重掺杂的半导体与金属接触，常常是在 n 型或 p 型半导体上制作一层重掺杂区后再与金属接触，形成金属-n⁺-n 或金属-p⁺-p 结构。由于有 n⁺、p⁺层，金属的选择就比较自由。形成金属和半导体的接触方法有多种，例如蒸发、溅射、电镀等等。有关理论基础可参考相关文献^[142-157]。

在冶金学上，低阻欧姆接触的要求是：

- (1) 接触金属应当与半导体均匀的浸润并起反应；
- (2) 应当形成一个均匀的高掺杂区，用它产生具有欧姆行为的低接触电阻；
- (3) 这个接触体系应当与所用的其它金属相熔合，并能在以后的整个加工程序中保持牢固不坏；

通常使用的接触金属所包含的掺杂剂，n 型的有锡，铟或锗；p 型的有锌或锰，并与金、银或镍组成合金。后者提供一个适于焊接引线的表面，并且在合金过程中使低熔点的掺杂剂直接与半导体接触。

在实际应用中，要求电极的连接是永久性的，要满足这个要求是非常困难的，

因为陶瓷相与金属相的性质不同^[158-164]。这主要表现在：①陶瓷与金属的键型不同，连接时存在键型的转换和匹配问题，难以实现良好的冶金连接；②陶瓷与金属的热膨胀差异很大，连接后容易产生很大的残余应力，难以获得高强度接头；③陶瓷的热导率低，导电性差，抗热冲击能力弱，给连接技术的确定带来困难。因此，陶瓷—金属的连接已成为近几年来异种材料连接研究的重点。

常见的陶瓷—金属的连接方法有 3 种：焊接连接、机械连接和粘接连接^[165-169]。

1. 机械连接

机械连接是一种较为古老的方法，主要包括栓接和热套两种类型。栓接是指采用螺栓进行连接，其特点是方法简单，接头具有可拆性；但机加工费用高，接头没有气密性。热套是利用陶瓷和金属间的热胀差而获得具有气密性接头的方法，即在高温下将金属套在陶瓷的外侧。在冷却之后由于金属的收缩较大而与陶瓷牢牢地紧固在一起。采用这种方法，虽然得到的接头具有气密性，但也仅限于低温工作，且接头的应力集中较大。很久以来，这种热套方法就已用于汽车火花塞的生产中。

由于技术保密，国内外公开报道的有关电极连接方面的文献很少^[37,44]。Alcoa 在 2500A 电解槽的试验发现，采用机械连接—钎焊相对较好。

在早期的惰性阳极研究中，刘业翔院士^[114,115]也采用机械连接方式解决惰性阳极与金属导杆的高温连接问题。即用铂丝缠紧电极上的沟槽，并用导电的铂水泥涂布，使接触良好，铂丝的另一端压接在钢棒上。这样的接触比较稳定，在高温及阳极极化的情况下电阻变化很小。很显然，贵金属铂的使用会增加成本，不适合大型电极的使用。

2. 粘接连接

一般地讲，陶瓷与金属采用胶接连接，界面作用为物理力、化学键。化学粘接虽然较其它工艺如焊接得到的界面强度低，如：采用有机胶的接头强度小于 150MPa，采用无机胶连接强度小于 10MPa，且允许的使用温度有一定的限制（一般低于 200℃），但粘接技术用在修复上，周期短、工艺简单、修复效率高、成形性能好，已成为国民经济不可缺少的专门技术之一。采用粘接连接用于惰性阳极的连接尝试未曾报道。

3. 焊接连接

机械连接和化学连接工艺的使用范围很有限，这两种工艺联合使用虽可以进一步增加接头强度并获得气密性接头，但使用条件也较有限。一旦考虑受载条件、较高使用温度及可靠性因素时，就只能选择陶瓷—金属的焊接连接工艺。

焊接连接的特点是连接界面为扩散、物理力、化学键作用，接头强度高，有

一定的气密性，耐高温，可靠性较高，但其工艺成本高，接头存在内应力。

为获得耐高温陶瓷—金属接头，目前主要采用钎焊（Brazing）^[170-175]、扩散焊（Diffusion Bonding）^[177-179]和瞬间液相扩散连接（TLPB）^[180-185]。采用耐高温钎料钎焊是获得耐高温陶瓷—金属接头研究得较多且接头性能较好的方法，存在的主要问题是钎焊温度高、适用面窄及高温强度尚不甚理想等；采用高熔点的中间层金属扩散焊也是一种较好的获得耐高温陶瓷—金属接头的方法，存在的主要问题是连接温度高、连接时间长、不能批量生产及接头抗高温环境的能力不强等；TLPB 是获得耐高温陶瓷—金属接头很有发展前途的方法，但在复合中间层的设计、高温性能的评估等方面还有待深入研究。

Alcoa^[37]曾在 60A 电解槽上考察了金属陶瓷阳极与 Ni 棒的扩散焊，短时间的电解试验表明，扩散焊非常成功，但在 2500A 电解槽上的扩散连接因强度下降而受到质疑。

1.3 惰性阳极腐蚀及腐蚀预测模型的提出

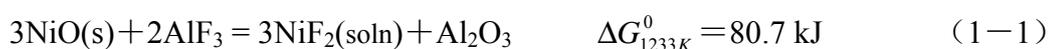
1.3.1 惰性阳极腐蚀及腐蚀机理的研究

材料腐蚀是材料受环境介质的化学作用而破坏的现象^[186]。对于惰性阳极材料的腐蚀，依据腐蚀机理可以分为^[100,121]：化学腐蚀和电化学腐蚀。其中化学腐蚀又可以分为化学溶解、铝热还原、晶间腐蚀、电解液浸渗等，电化学腐蚀又可以分为金属相的阳极溶解和陶瓷相的电化学溶解。

1.3.1.1 化学腐蚀

1. 化学溶解

在电解过程中（950℃），NiFe₂O₄ 陶瓷存在一定程度的微弱离解，以离解出的 NiO 为例，可能会发生如下反应而遭受腐蚀：



尽管 $\Delta G_{1233\text{K}}^0 > 0$ ，但此反应是一个平衡过程，总会有 NiF₂ 的存在。在对 NiFe₂O₄ 的溶解度研究中，也发现随 Al₂O₃ 浓度的下降，电解液中 Ni 的含量上升。溶解的 NiF₂ 有可能被电解质中的 Al 还原，发生下述反应而增加化学溶解。



Diep^[187]对 Fe₂O₃ 在冰晶石—氧化铝熔体中的溶解度进行了研究，认为 Fe₂O₃ 的溶解度与 AlF₃、NaF 含量之间存在下述关系：



进一步测定发现 Fe₂O₃ 的溶解度在 CR=3.0 时达到最大。

2. 铝热还原

研究发现, 电解槽中预先存在一定的铝液时, 在电解条件下, 阳极腐蚀速度明显比不存在铝液的电解槽中的腐蚀速度大。这表明, 电解液中溶解或悬浮的金属铝是造成阳极腐蚀的一个重要原因, 热力学分析也证实了这一点。例如,



计算表明, 金属铝还原阳极组成中金属氧化物的反应具有相当大的趋势。

薛济来^[111]在对 SnO_2 基阳极的耐腐蚀性研究时发现, 在同样含铝的电解液中, 极化与非极化的情形有所不同, 前者腐蚀率小, 显然是由于阳极气体把周围的铝氧化, 使之不加害于阳极。同时, 阳极气膜对电解液产生一定的排斥作用, 从而在一定程度上妨碍电极/电解液界面上的腐蚀, 所以电流对阳极有一定的保护作用。但若电流密度过小, 则不足以抑制铝的还原作用; 若电流密度过大, 又会加剧阳极气体导致的磨损腐蚀。蔡祺凤^[116]也发现了类似的腐蚀现象。

3. 晶间腐蚀

王化章^[120]对 SnO_2 基惰性阳极的耐腐蚀性进行了研究, 发现在某些情况下, SnO_2 基阳极的腐蚀速率很大, 甚至在几分钟之内迅速崩碎瓦解, 浸入电解质中的电极完全消失在电解液中。对电解质进行的 XRD 分析发现, 电解质中的 Sn 是以 SnO_2 的形态存在的。此现象可能与助烧剂 CuO 的耐腐蚀性有关(1000℃下, CuO 在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的溶解度^[103]为 0.68%)。对于陶瓷的腐蚀, 如果存在由低耐腐蚀能力的成分组成连续相, 甚至是沿晶界形成的一层薄膜, 也会非常有害^[107]。

4. 电解液浸渗

王化章^[120]认为, 在电解温度下, 电解质能很好地润湿电极表面, 然后通过很细的裂缝或颗粒间隙浸渗, 电极中的低耐腐蚀能力的相创造了浸渗的有利条件。随着电解过程的进行, 靠近表层的电极微粒完全被电解质分割孤立, 以致脱离电极本体进入电解质。对 NiFe_2O_4 基惰性阳极, 也存在类似的现象, 在一定条件下, 电解质很易进入电极内部, 导致电极的肿胀、剥落。这种由电解质的浸渗导致的腐蚀是一个潜在的威胁。

1.3.1.2 电化学腐蚀

1. 金属相阳极溶解

采用金属陶瓷阳极时, 金属相有可能发生优先溶解。在这类阳极中, 金属相是作为改善基体的电导率而加入的, 在电极的氧化物基体中, 它们呈网状结构存在。Tarcy^[188]在对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NiO-Ni}$ 的进行的线性扫描中发现了金属相的优先溶解现象, 而作为对比的 Pt 电极却未发现阳极溶解现象。

2. 陶瓷相阳极溶解

Xiao^[100]在对 SnO_2 基阳极的腐蚀性研究时发现, SnO_2 基阳极有可能发生如

下的电化学溶解腐蚀:



$$E_{1293K} = -2.50 \text{ V}$$

杨建红^[121]也有类似看法,认为当电流密度较大,电解质中氧离子缺乏,阳极电位超过一定值时,电化学溶解极有可能发生。

1.3.2 腐蚀预测模型的提出

惰性阳极研究的核心在于材料的腐蚀、预测及其控制。随着惰性阳极研究的不断深入,及时为工业化惰性阳极电解槽的优化控制提供技术支持已成为铝电解惰性电极系统研究迫切需要解决的问题。

目前,尚无有关惰性阳极腐蚀预测的报道。肖纪美院士^[189-193]认为:人的生命在于新陈代谢;机构的效率需要吐故纳新;学科的发展在于交叉结合。因此,广泛研究其它材料的腐蚀预测,有可能找到实现惰性阳极腐蚀率预测的方法。

宋诗哲^[194]在国家自然科学基金重大项目(59899144)的资助下介绍了材料自然环境腐蚀数据处理的基本方法:统计分析、曲线拟合和相关分析。较为系统地阐述了用于材料自然环境腐蚀数据处理的一些现代数学方法如灰色理论、模糊数学、人工神经网络的基本原理和计算方法。着重综述了灰色模型预测、人工神经网络(ANN)、聚类分析、模式识别、灰色关联等在我国材料自然环境腐蚀数据处理及规律性研究和腐蚀性评价中的典型应用。

Lee Bom Soon^[195]采用典型数据对发电站组件的残余寿命进行了预测,发现对于含多个亚组件的组件(如球阀),采用现场数据不可能预测出其残余寿命。由于管道的老化决定了锅炉的寿命,因此,现场数据可用于锅炉的残余寿命预测。在利用现场数据预测组件的残余寿命时,只要失效机理一致,Weibull统计是一个有效的方法。

刘陈^[196]为了系统、全面地从源头上做好防腐蚀工作,建立了一个CPAS腐蚀防护咨询系统。从工程系统结构设计、选材、防护体系选择、防护技术应用和经济分析等方面提供腐蚀工作者防护设计方面的咨询。该系统还具有一定的腐蚀预测功能,能够充分利用现有的腐蚀数据预测(幂函数回归预测和灰预测)材料的长期腐蚀行为。

马小彦^[197]根据我国大气腐蚀网站积累的环境数据和材料腐蚀数据(大气腐蚀数据汇编,1996年),运用指数模型、灰色系统模型和大气环境综合因子模型对我国北京、青岛、江津、广州等地区常用的碳钢、低合金钢材料的8年大气腐蚀率进行了预测,并对预测结果进行了比较,获得了对选择大气腐蚀预测模型有参考价值的结论。

程基伟^[198]分别用灰色 GM (1,1)模型、动态数据双向差分模型对腐蚀试验数据进行了拟合和预测。结果表明：灰色 GM (1,1)模型对腐蚀数据有较好的拟合和预测精度，且对数据有较好的适应性；动态数据双向差分模型对波动不大的腐蚀数据有较好的拟合和预测精度，对波动较大的腐蚀数据其拟合和预测的误差较大。并将两种模型和大气腐蚀研究中常用的幂函数模型进行了比较。

邓扬晨^[199]将近似函数引进到材料腐蚀的数学建模中，根据腐蚀数据特点，提出分段建模概念，并分别与灰色 GM (1,1)模型、动态数据双向差分模型和幂函数模型对比。结果表明，这种近似函数模型的精度除普遍高于其它 3 种模型外，还具有很强的适用性，在工程上具有一定的应用前景。同时，由经验变换模型和该近似函数模型的数值处理推测认为，腐蚀过程中可能存在“腐蚀临界点”。

罗金恒^[200]针对某 273 mm×6 (7) mm 输油管道建成时间不长，管道腐蚀却很严重，腐蚀发展速率非常高的情况，利用此管道历年来的近千个腐蚀大修缺陷尺寸数据，统计出管线的腐蚀速率分布，建立了腐蚀速率概率分布的模型，并对模型进行了验证，发现腐蚀速率服从正态分布 $N(0.3968, 0.141^2)$ 。利用腐蚀剩余强度评价确定的极限缺陷尺寸数据，在可靠性理论的基础上对 273mm×6 (7) mm 输油管道的腐蚀剩余寿命进行了预测，发现在低、中风险地段，管道使用 5~6 年后，需要检测和维修；在高风险地段，管道使用 4~5 年就需要检测和维修。

翁永基^[201]研究了腐蚀因素的分类以及腐蚀模型中关键参数的选择等问题。将原始数据转换成新的相关系数矩阵，用模式识别方法显示腐蚀因素的分类特性图。为成功建立腐蚀模型，关键参数组合中的腐蚀因素选择不仅要考虑因素的重要性（权重），还应从分类图中按不同组或区域来提取。作为实例，对塔里木地区土壤腐蚀数据进行了处理，全部 24 种腐蚀因素散布在因素分类图中，大部分腐蚀因素聚集四个组，即：“含盐量”，“电阻率”，“土质/含水”和“缓冲性”等。对选择最佳关键参数组合的准则进行了讨论，并用一些区域土壤腐蚀模型的工作进行验证。

Pintos^[202]采用神经网络对分布在全球 14 国家、72 个观测点的碳钢大气腐蚀数据进行了模拟。结果表明，ANN 比常用的幂指数模型的精度高，有望用于其它金属材料的腐蚀预测。

Cai^[203]采用神经网络对全球的钢和锌的大气腐蚀进行了模拟，结果表明，神经网络对于大气腐蚀的模拟是可行的，比线性回归的预测结果要好。

从以上前人进行的类似工作可以看出，腐蚀预测的数学模型法主要基于概率统计理论，通过分析历史数据建立数学模型，根据模型的残差来评价模型。典型的数学模型有时间序列法和回归分析法等。数学模型法的优点在于计算量小、速度快，但也存在明显的缺点和局限性，例如，不具备自学习、自适应能力、预测

系统的鲁棒性缺乏保障等。

与传统的确定性模型和回归模型相比,神经网络模型可以不考虑具体的腐蚀中间过程和腐蚀实验数据确切的物理意义,从而迅速建立腐蚀体系模型。它具有很强的鲁棒性和容错性。目前,它已经渗透到许多领域,并在模式识别、机器视觉、信号处理、非线性优化、传感技术,特别是智能控制技术上已经取得令人鼓舞的进展。

有理由相信,引入模式识别^[204]、灰色理论^[205-207]、模糊数学^[208,209]、线性回归^[210,211]、神经网络^[212-221]、Markov^[222,223]等模型,借助类比,有望成功实现惰性阳极腐蚀率的预测。

1.4 选题依据及本论文设计思想

铝电解惰性阳极的工作环境温度高,腐蚀性强,材料的开发极其艰辛,100多年来,仍未取得成功。目前,尚存在电极/电解质界面作用机理不明确、电极性能的长期稳定性、电极的大型化、电极的高温连接技术、电极的腐蚀预测及评估等多方面的困难。这些问题涉及到电化学、表面化学、粉末冶金、材料腐蚀、连接技术、灰色理论、人工智能等技术和理论。虽然经过几代人艰苦卓绝的努力,但由于对电极腐蚀的基础理论认识不足,有关惰性阳极的研究基本还停留在工艺水平上,再者,各公司及研究结构对其核心技术的严密封锁,缺乏复合型人才,严重制约了惰性阳极研究的进一步开展。

我国早在上世纪80年代就进入惰性阳极的研究领域,先后有中南大学、东北大学、北京有色金属研究总院、贵州工业大学等单位开展了一些预研工作,但都是少量资金和人力参与,取得了一定的可喜成绩。当前,中南大学在国家973计划(G1999064903)、863计划(2001AA335013)、国家自然科学基金(50204014)等项目的支持下,在惰性阳极领域进行了系统深入的研究与开发工作。本论文结合以上项目,从惰性阳极研究的核心——材料的腐蚀及其控制入手,首先制备出陶瓷基体,并对其在冰晶石—氧化铝熔体中的溶解度进行系统研究,探索降低溶解度的方法;其次制备出金属陶瓷惰性阳极,并对其进行高温连接和电解测试,系统研究电解参数对腐蚀率的影响和腐蚀机理,最后,结合腐蚀机理采用数学模型和人工智能技术对铝电解惰性阳极腐蚀率进行预测。

第二章 惰性阳极的研制

2.1 引言

材料的组成及微观结构在惰性阳极研究中具有举足轻重的地位,用作铝电解的惰性阳极,不仅要具有优良的耐腐蚀性能,而且还要具有良好的导电性能。本章以惰性阳极材料的制备为研究重点,研究不同成分氧化物的溶解度,筛选合适的氧化物用作电极基体,并对其溶解度与电解质组成、温度等参数之间的关系进行系统研究。在此基础上,制备出金属陶瓷阳极,并对其抗热震能力和导电性能进行研究。

2.2 陶瓷基体的溶解度研究

2.2.1 引言

研究氧化物在电解质中的溶解度对于开发惰性阳极材料,有着重要意义,它是选择适宜电极成分所必需的基础数据之一。关于氧化物在氟盐熔体中的溶解度数据,报道很少,并且部分数据有争议^[103-106,224,225]。

本节在广泛文献调研的基础上,选择 NiFe_2O_4 、 ZnFe_2O_4 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 ZnAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 、 $\text{SnZn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ 、 SnZnNiO_4 等氧化物作为电极基体候选材料。通过固相反应、模压成形、冷压烧结,制备出陶瓷^[226-228],采用过饱和平衡法分别测定溶解度^[229-231]。

2.2.2 试验方法

2.2.2.1 原料

试验用 Fe_2O_3 、 Ni_2O_3 等氧化物均为国产分析纯试剂,其中 SnO_2 为优级纯,分析用标准溶液来自国家钢铁材料测试中心。

2.2.2.2 设备

SX-12-12 型箱式电阻炉,长沙实验电炉厂

SX-12-16 型箱式电阻炉,长沙中华电炉厂

ZK-82B 型电热真空干燥箱,上海实验仪器厂有限公司

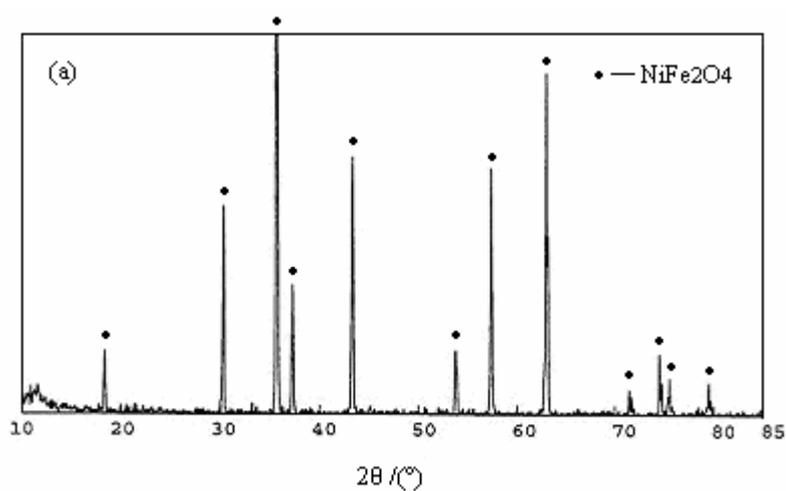
WE-300C 型液压式万能试验机,济南试金集团有限公司

QM-1SP(4L)型行星式球磨机,南京大学仪器厂

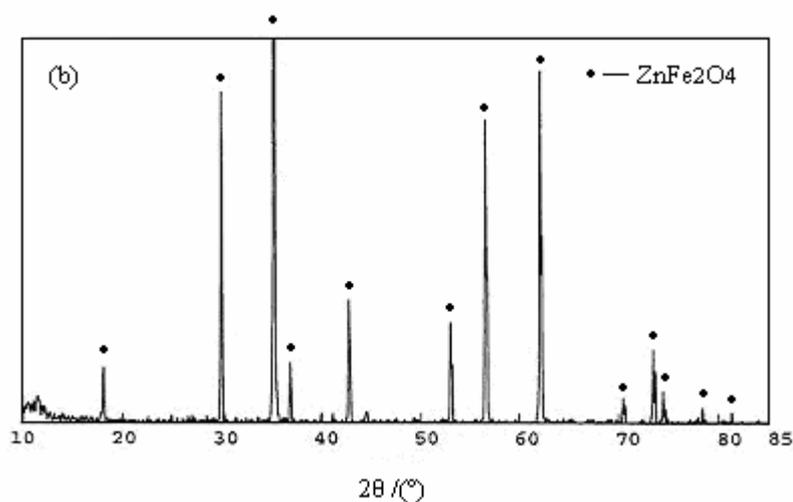
AB204-N 型电子天平, Mettler-Toledo Group

2.2.2.3 氧化物陶瓷的制备

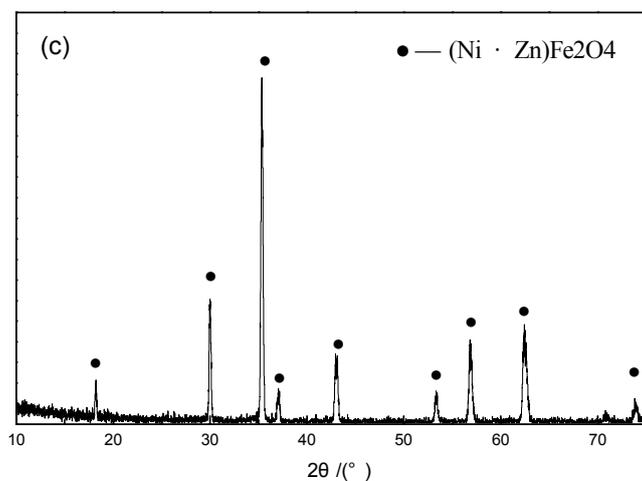
陶瓷用氧化物的合成采用高温固相反应, 将各原料按化学计量数预混后, 倒入聚四氟乙烯球磨罐 (配玛瑙球), 按一定的球磨制度混匀、干燥, 在适宜的温度下煅烧, 各种氧化物的物相分析如图 2-1 所示。将氧化物粉末模压成形、烧结即可获得试验用陶瓷样品。本论文的粉晶 X 射线测定在中南大学粉末冶金国家重点实验室完成, 使用射线为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154056\text{nm}$), 所用仪器为日本理学 Rigaku D/max 2550 VB⁺ 18 kW 转靶 X 射线衍射仪和日本理学 Rigaku 3014 型 X 射线衍射仪。



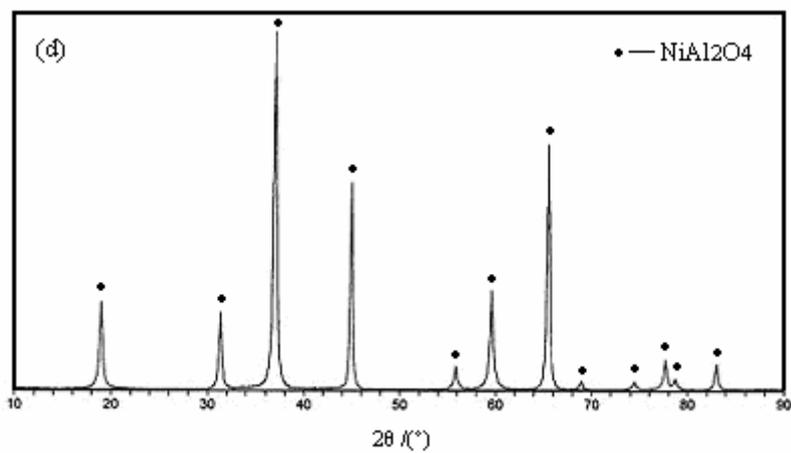
(a)— NiFe_2O_4



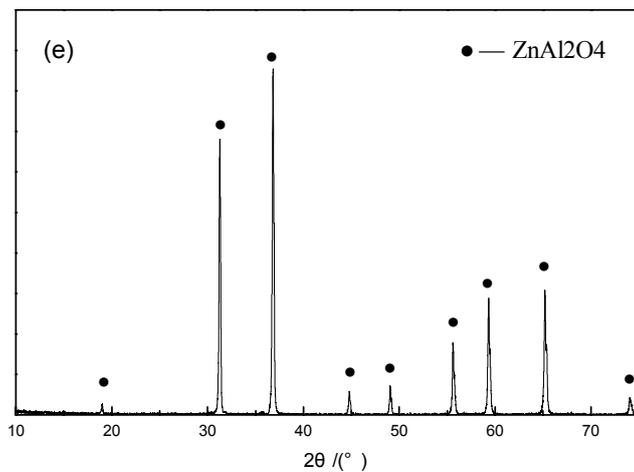
(b)— ZnFe_2O_4



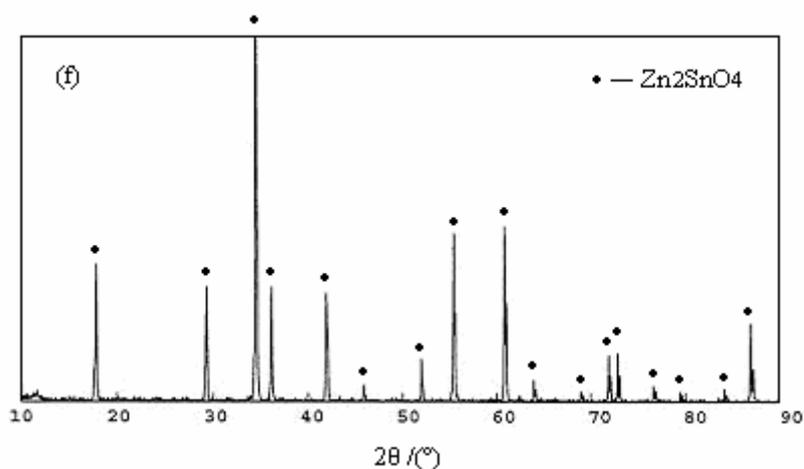
(c)—(Ni_{0.5}Zn_{0.5}) Fe₂O₄



(d)—NiAl₂O₄



(e)—ZnAl₂O₄



(f)— Zn_2SnO_4 (缺 $SnZn_{1.8}Ni_{0.2}O_4$ 和 $SnZnNiO_4$ 的卡片)

图 2-1 各种氧化物的 X 射线粉末衍射图

2.2.2.4 氧化物陶瓷在电解质中的溶解度测定

溶解度的测定方法有等温饱和法、钢弹法和目测法^[229-231]。本节采用等温饱和和技术测定氧化物在电解质中的溶解度，即将氧化物陶瓷和电解质放入 Pt 坩埚，外套刚玉坩埚密闭，加热至预定温度后，保温，取样、分析，确定到达饱和的时间。研究发现，在考察溶解度时，为有效防止电解质的挥发，必须将干燥后的电解质粉末压实、密闭。考虑到环境温度的变化，实测温度与控温温度所用 Pt/Pt + 10%Rh 热电偶均进行冰点补偿，这一点是非常重要的。溶解度测试装置如图 2-2 所示。

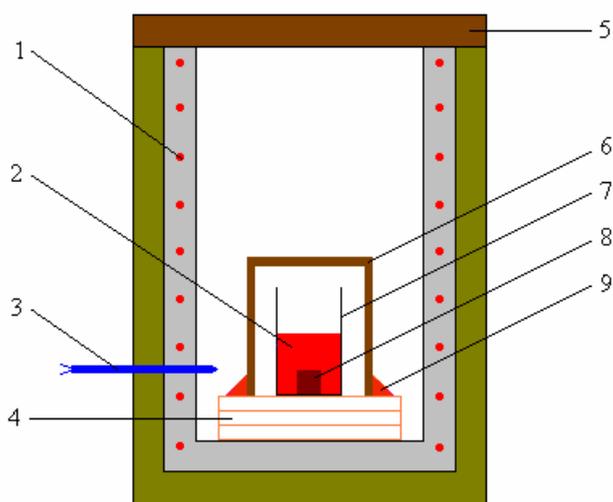


图 2-2 测定溶解度装置示意图

1—加热元件；2—熔融电解质；3—热电偶；4—刚玉板；5—耐火盖板；
6—倒置刚玉坩埚；7—Pt 坩埚；8—样品；9— Al_2O_3 粉末

保温一定时间后，将电解液倾倒在干燥、清洁的刚玉板上，冷却后放入玛瑙

研钵、磨细，加入一定量的 HClO_4 和 SrCl_2 溶液，进行光谱分析，分析是在 WFX-120 型原子吸收分光光度计上进行的^[232,233]。其中，电解质中 Sn 元素的分析是在 WHG-102A2 型流动注射氢化物发生器的辅助下完成的。为了验证分析数据的可靠性，部分样品在中国铝业股份有限公司郑州研究院测定，结果吻合。

2.2.3 结果与讨论

2.2.3.1 溶解度测试装置的可靠性

由于文献报道的数据较少，部分数据存在争议，加之高温熔盐试验难度较大，为获取可靠的实验数据，本论文率先对设备的温度可靠性进行验证，将刚玉坩埚正置后，测定 Pt 坩埚中间的温度（各校温点均保温 60min 以上），结果如图 2-3 所示，试验温度的可靠性得到校验。

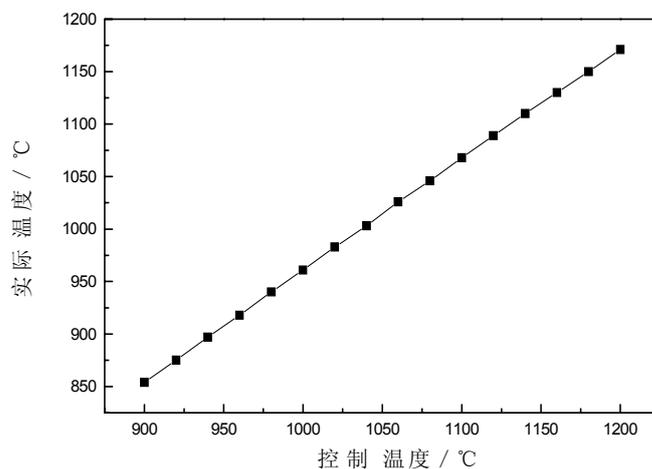


图 2-3 试验点的实际温度与控制温度的关系

表 2-1 测定装置的重现性结果（样品： NiFe_2O_4 ）

条件	Ni / %	Fe / %
CR=3.0, 3% Al_2O_3 , 5% CaF_2 , 988°C, 保温 8hrs。	0.016	0.055
	0.016	0.056
	0.016	0.055

从表 2-1 看出，实验设备的重现性良好。

2.2.3.2 平衡时间的确定

为确定平衡时间，本论文首先对 NiFe_2O_4 陶瓷的平衡时间进行了考察，结果如图 2-4 所示。可以看出，在 980°C 下保温 6h 后，镍和铁的浓度已经基本达到平衡，值得注意的是，熔体中镍和铁的物质的量比并不符合化学计量数。为确保到达饱和的时间，其它陶瓷的保温时间均为 8 小时。

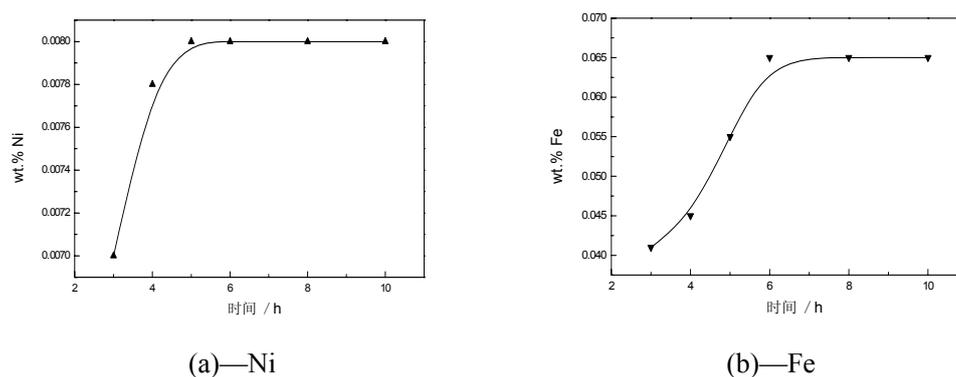


图 2-4 平衡时间的确定

2.2.3.3 多种氧化物陶瓷的溶解度

同样地，本论文也采用等温饱和技术测定了其它多种氧化物陶瓷的溶解度。实验条件：CR=2.3，5wt%CaF₂，5wt%Al₂O₃，980℃，8h，经多次重复测定，重现性较好的结果如表 2-2 所示。

表 2-2 各氧化物陶瓷在电解质中的溶解度

陶瓷成分	元素	含量 / %	
NiFe ₂ O ₄	Ni	0.008	0.008
	Fe	0.064	0.066
ZnFe ₂ O ₄	Zn	0.033	0.032
	Fe	0.045	0.041
Ni _{0.5} Zn _{0.5} FeO ₄	Ni	0.006	0.006
	Zn	0.068	0.070
	Fe	0.072	0.072
NiAl ₂ O ₄	Ni	0.012	0.014
	—	—	—
ZnAl ₂ O ₄	Zn	0.026	0.026
	—	—	—
SnZn _{1.8} Ni _{0.2} O ₄	Sn	0.007	0.007
	Zn	0.022	0.024
	Ni	0.003	0.002
	Sn	0.002	0.002
SnZnNiO ₄	Zn	0.014	0.014
	Ni	0.010	0.012

研究表明^[187,234-238]：熔体中的 Al₂O₃ 能与氧化物反应，生成诸如 ZnAl₂O₄ 和 LaAlO₃ 的铝酸盐，通常这些铝酸盐的导电性能较差。在所谓“贵金属”如 Al、Ta 等金属上形成的氧化物膜没有半导体性质，是电绝缘的。当膜很薄（例如厚度仅为几个至几十个纳米）时，电子可以依靠“隧道效应”通过膜层，但当膜比

较厚时，膜层对于电子和电子空穴是绝缘的。基于以上认识，尽管某些铝酸盐有极低的溶解度，本论文也未将其列入进一步研究的对象。

Belyaev 等人^[93-95]在早期的电解试验中指出， SnO_2 、 $\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等氧化物阳极的腐蚀率颇大，采用 $\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 阳极电解出的铝含锡和铁在 2% 左右，而且国外原铝标准认为^[20]，仅几 ppm 的 Sn 就足以显著影响铝材性能。本节也发现，含 Sn 氧化物不易烧结，为电解质的浸渗提供可能，通常使用的助烧剂，如 CuO 等，在冰晶石熔体中的溶解度很大。由于前期研究工作较少，也可以在以后的工作中对 SnZnNiO_4 、 $\text{SnZn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ 等进行耐腐蚀性评估。

从表 2-2 看出，本论文测定的几种氧化物的溶解度都非常低，从三种铁酸盐的溶解度来看， NiFe_2O_4 的溶解度较低，并且前期研究基础相对较好，本节初步确定以 NiFe_2O_4 作为惰性阳极的耐腐蚀基体材料。

2.2.3.4 氧化铝浓度对 NiFe_2O_4 陶瓷溶解度的影响

Al_2O_3 浓度对 NiFe_2O_4 陶瓷溶解度的影响如图 2-5 所示，可以看出，固定其它条件，随 Al_2O_3 浓度的增加，电解质中 Fe 和 Ni 的浓度都下降，试验条件及电解质的基本参数如表 2-3 所示，部分电解质初晶点的计算值在 Du Pont 9900 热分析仪上得到校验。

表 2-3 Al_2O_3 浓度对电解质初晶点的影响（计算值）^[239-241]

分子比 (CR)	Al_2O_3 浓度 / %	AlF_3 含量 / %	CaF_2 含量 / %	初晶点 / °C	电解质温度 / °C	993.5 °C 下的饱和 Al_2O_3 浓度 / %
2.3	0.0000	10.3101	5	983.5	993.5	9.6575
2.3	1.0000	10.2016	5	976.5	993.5	9.6705
2.3	2.0000	10.0930	5	970.4	993.5	9.6833
2.3	3.0000	9.9845	5	964.9	993.5	9.6961
2.3	4.0000	9.8760	5	959.9	993.5	9.7088
2.3	5.0000	9.7674	5	955.4	993.5	9.7215
2.3	6.0000	9.6589	5	951.1	993.5	9.7340
2.3	7.0000	9.5504	5	947.2	993.5	9.7465
2.3	8.0000	9.4419	5	943.4	993.5	9.7589

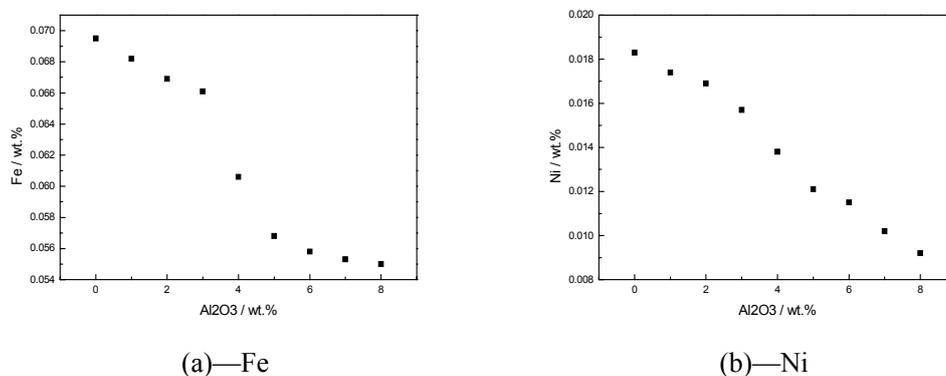


图 2-5 Al_2O_3 浓度对 NiFe_2O_4 陶瓷溶解度的影响

2.2.3.5 分子比对 NiFe_2O_4 陶瓷溶解度的影响

分子比 (CR) 对 NiFe_2O_4 陶瓷溶解度的影响如图 2-6 所示, 试验条件及电解质的基本参数如表 2-4 所示。可以看出, 在其它条件固定的情况下, 对于工业上常用的电解质, 随分子比的增加, 电解质中 Fe、Ni 含量增加。

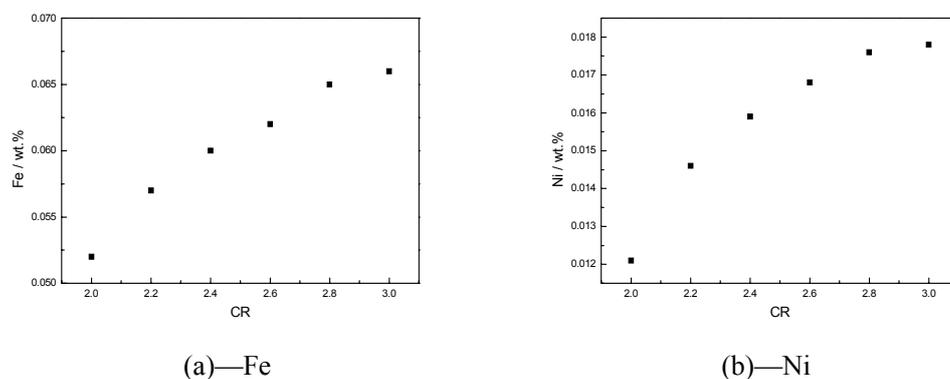


图 2-6 分子比对 NiFe_2O_4 陶瓷溶解度的影响

表 2-4 分子比对电解质初晶点的影响 (计算值) [239-241]

分子比 (CR)	Al_2O_3 浓度 / %	AlF_3 含量 / %	CaF_2 含量 / %	初晶点 / $^{\circ}\text{C}$	电解质温度 / $^{\circ}\text{C}$	988.5 $^{\circ}\text{C}$ 下的饱和 Al_2O_3 浓度 / %
2.0	3.0000	15.3333	5.0000	936.3	988.5	8.7989
2.2	3.0000	11.6825	5.0000	957.6	988.5	9.2879
2.4	3.0000	8.3636	5.0000	970.3	988.5	9.6625
2.6	3.0000	5.3333	5.0000	976.7	988.5	9.9468
2.8	3.0000	2.5556	5.0000	978.5	988.5	10.1591
3.0	3.0000	0.0000	5.0000	977.2	988.5	10.3138

2.2.3.6 温度对 NiFe_2O_4 陶瓷溶解度的影响

在研究温度对溶解度的影响时, 本论文选取如下的电解质组成: 3% Al_2O_3 , 5% CaF_2 , CR=2.3, 计算的初晶点为 965 $^{\circ}\text{C}$ 。在 975~1030 $^{\circ}\text{C}$ 内考察了温度的影响, 同时, 也对 Fe_2O_3 和 NiO 的溶解度进行了考察, 结果分别如图 2-7、图 2-8、图 2-9 所示。可以看出, 电解质中杂质含量的对数与温度的倒数呈线性关系, 这表明, 陶瓷的腐蚀是一个被激活的过程, 低温电解能够降低陶瓷相的腐蚀^[242]。另外, 复合氧化物 (NiFe_2O_4) 的溶解度也比单一氧化物 (Fe_2O_3 、 NiO) 的溶解度低很多。

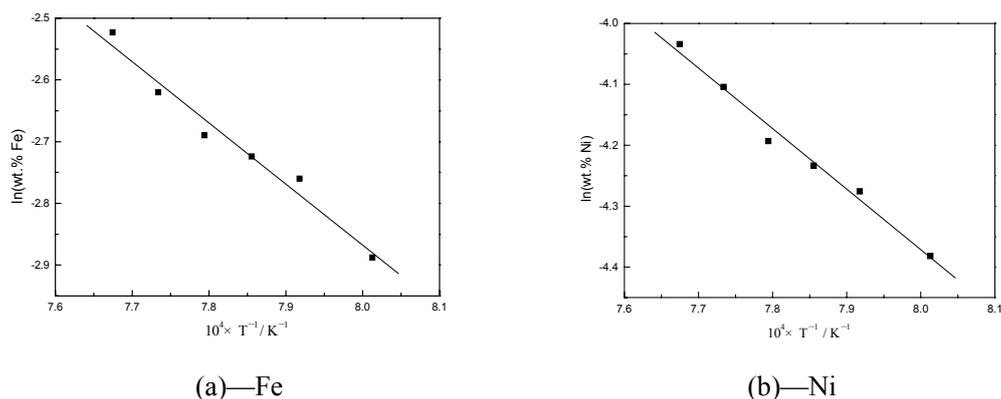


图 2-7 温度对 NiFe₂O₄ 陶瓷溶解度的影响

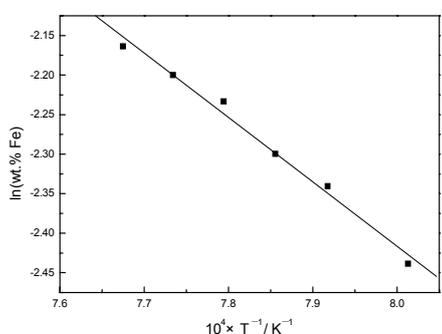


图 2-8 Fe₂O₃ 的溶解度与温度的关系

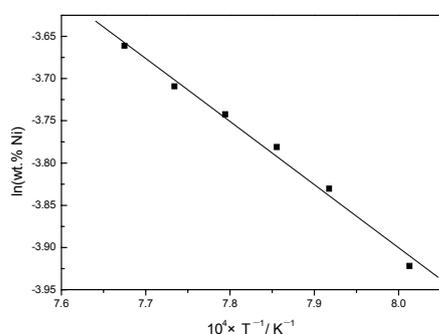


图 2-9 NiO 的溶解度与温度的关系

2.2.4 降低 NiFe₂O₄ 陶瓷溶解度的探索

从 NiFe₂O₄ 陶瓷的溶解度看出，电解质中的 Fe 和 Ni 的物质的量并不符合化学计量数，Fe 溶解的较多。为进一步降低 NiFe₂O₄ 陶瓷的溶解度，本论文对 NiFe₂O₄-NiO 复合陶瓷的制备与溶解度测定进行了初步研究。将 NiFe₂O₄ 粉末与 NiO 粉末装入球磨罐，按相同的球磨工艺混匀后，200MPa 模压成 $\phi 20\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的湿坯，在 1400℃ 下保温 4h，炉冷后按 ASTM Archimedes 排水法测定其体积密度，计算出孔隙率，结果如表 2-5 所示。可以看出，随 NiO 含量的增加，复合陶瓷的相对密度下降，孔隙率上升，在电解过程中，为电解液的浸渗提供了可能，不利于降低腐蚀率。

溶解度实验条件为：CR=2.3，5wt%CaF₂，5wt%Al₂O₃，980℃，8h，结果如图 2-10 所示。可以看出，随复合陶瓷中 NiO 含量的增加，电解质中的 Ni 含量也增加，而 Fe 的含量下降，杂质的总含量下降。

表 2-5 NiO 含量对 NiFe₂O₄—NiO 复合陶瓷相对密度的影响

编号	陶瓷成分	体积密度 / (g·cm ⁻³)	理论密度 / (g·cm ⁻³)	相对密度 / %	孔隙率 / %
1-1	NiFe ₂ O ₄	4.9953	5.3696	93.03	6.97
1-2	NiFe ₂ O ₄	4.9996	5.3696	93.11	6.89
1-3	NiFe ₂ O ₄	4.9927	5.3696	92.98	7.02
2-1	10%NiO—NiFe ₂ O ₄	5.1064	5.4854	93.09	6.91
2-2	10%NiO—NiFe ₂ O ₄	5.1075	5.4854	93.11	6.89
2-3	10%NiO—NiFe ₂ O ₄	5.1080	5.4854	93.12	6.88
3-1	20%NiO—NiFe ₂ O ₄	5.1063	5.6064	91.08	8.92
3-2	20%NiO—NiFe ₂ O ₄	5.1198	5.6064	91.32	8.68
3-3	20%NiO—NiFe ₂ O ₄	5.1276	5.6064	91.46	8.54
4-1	30%NiO—NiFe ₂ O ₄	5.1096	5.7327	89.13	10.87
4-2	30%NiO—NiFe ₂ O ₄	5.1015	5.7327	88.99	11.01
4-3	30%NiO—NiFe ₂ O ₄	5.1044	5.7327	89.04	10.96
5-1	40%NiO—NiFe ₂ O ₄	4.9746	5.8649	84.82	15.18
5-2	40%NiO—NiFe ₂ O ₄	4.9729	5.8649	84.79	15.21
5-3	40%NiO—NiFe ₂ O ₄	4.9863	5.8649	85.02	14.98
6-1	NiO	5.3678	6.8068	78.86	21.14
6-2	NiO	5.3835	6.8068	79.09	20.91
6-3	NiO	5.3427	6.8068	78.49	21.51

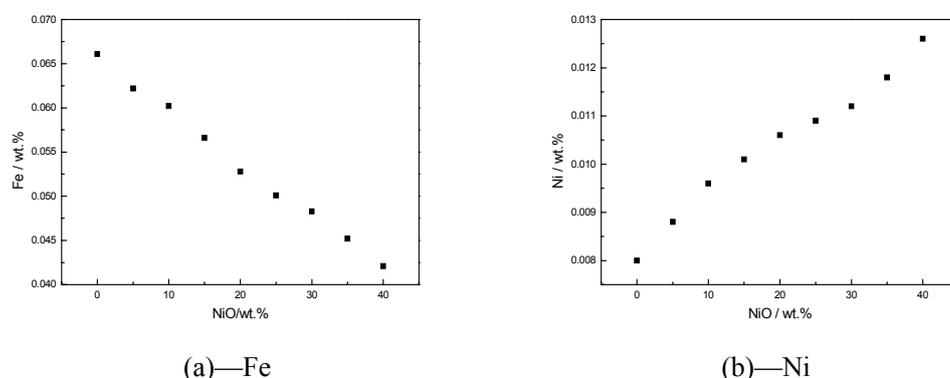


图 2-10 NiO 含量对 NiFe₂O₄—NiO 复合陶瓷溶解度的影响

2.2.5 小结

- (1) 本论文在广泛文献调研的基础上，制备出多种氧化物陶瓷，分别测定了其在冰晶石—氧化铝熔体中的溶解度，兼顾惰性阳极的其它性能要求，本节初步确定了以具有尖晶石结构的 NiFe₂O₄ 陶瓷作为电极的基体材料。
- (2) 对 NiFe₂O₄ 陶瓷在电解质中的溶解度进行了系统研究，研究发现，陶瓷的腐蚀是一个被激活的过程，低温电解质能够降低溶解度。仅从溶解度的观点来看，低氧化铝浓度与高分子比对于降低腐蚀率不利，在惰性阳极的工作过程中，应尽量避免在这种条件下工作。

(3) 通过对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiO}$ 复合陶瓷的制备与溶解度测定发现, 随 NiO 含量的增加, 复合陶瓷的相对密度下降, 孔隙率上升; 电解质中的 Ni 含量增加, 而 Fe 的含量下降。

2.3 NiFe_2O_4 基金属陶瓷阳极的制备

2.3.1 引言

铝电解惰性阳极的各种性能对与其制备过程有着明显的依赖性。烧结是惰性阳极生产过程的最后一道工序, 对最终产品的性能起着决定性作用。为了使金属陶瓷同时具有金属和陶瓷的优良特性, 本节以具有良好显微结构的 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的制备为目标, 重点研究烧结过程中的工艺参数对性能的影响, 探索金属陶瓷阳极的优化制备工艺, 为大型电极的制备做准备。

2.3.2 试验方法

2.3.2.1 原料

Fe_2O_3 , 分析纯, 紫棕色粉末, 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 含量 $\geq 99.0\%$

NiO , 绿色, 工业纯, 金川镍钴研究设计院

Cu 粉, 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 含量 $\geq 99.7\%$

Ni 粉, 工业纯, 金川镍钴研究设计院

2.3.2.2 设备

SX-12-12 型箱式电阻炉, 长沙实验电炉厂

SX-12-16 型箱式电阻炉, 长沙中华电炉厂

SGQ-9-17 型管式高温气氛炉, 湘潭市中山仪器厂

ZK-82B 型电热真空干燥箱, 上海实验仪器厂有限公司

WE-300C 型液压式万能试验机, 济南试金集团有限公司

自制冷等静压机, 中南大学粉末冶金研究院

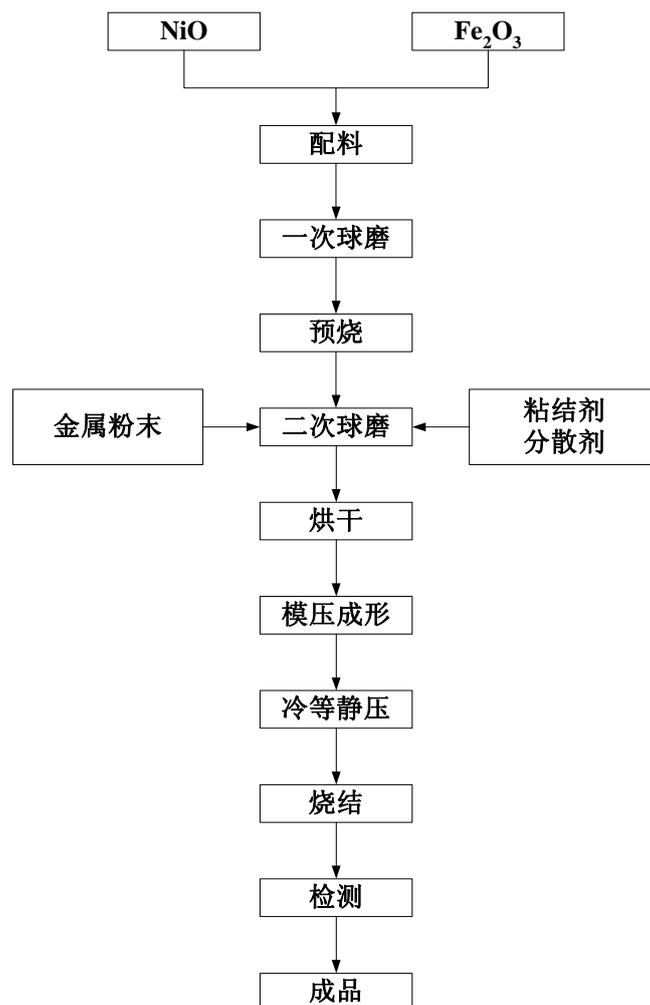
QM-1SP(4L)型行星式球磨机, 南京大学仪器厂

AB204-N 型电子天平, Mettler-Toledo Group

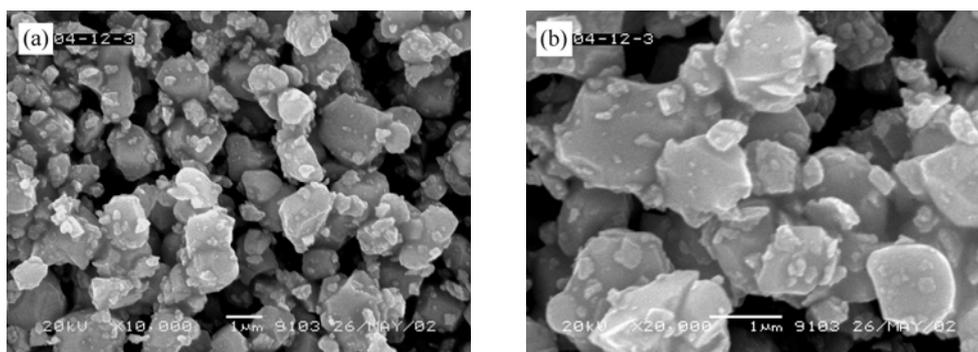
XPD1 型三维运动混合机, 中国铝业股份有限公司郑州研究院

2.3.2.3 制备工艺

金属陶瓷的制备, 实际上是将粉体原料经过成形、烧结, 最终成为制品的过程。制备流程如图 2-11 所示。

图 2-11 NiFe₂O₄基金属陶瓷阳极制备工艺流程图

由于原材料有不同的保管要求，往往含有一定的水分，特别是一些吸水性强的试剂，这对于准确配料不利。为此，在称料之前应将原料在真空干燥箱彻底干燥。本实验所用氧化物粉末均在 150℃ 下干燥 8 小时，后置于干燥器中备用。将冷却的 Fe₂O₃ 和 NiO 按 NiFe₂O₄ 化学计量配料后，球磨混匀、干燥后装入刚玉坩埚，在 1150℃ 下保温 6 小时，即可获得尖晶石结构的 NiFe₂O₄ 粉末。再将金属粉末、分散剂、粘结剂、NiFe₂O₄ 粉末装入球磨罐，球磨混匀、干燥后即可模压成形、冷等静压、高温烧结（受控气氛）、检测，就获得了成品。球磨后 NiFe₂O₄ 粉末的平均粒径为 1.5μm，形貌如图 2-12 所示。球形雾化 Cu、Ni 粉的平均粒径为 1~3μm。

(a)— $\times 10000$ (b)— $\times 20000$ 图 2-12 球磨后的 NiFe_2O_4 形貌

2.3.2.4 检测

原料及成品的物相分析在日本理学 Rigaku D/max 2550 VB⁺ 18 kW 转靶 X 射线衍射仪和 Rigaku 3014 型 X 射线衍射仪上进行, 所用射线为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154056\text{nm}$), 形貌分析在 JEOL JSM-5600LV 型扫描电子显微镜和 Reichert-POLYVAR MET 金相显微镜上进行, 粒度分析在 CILAS 1064 型粒度仪上进行, 样品的体积密度按 ASTM Archimedes 法测定。

2.3.3 结果与讨论

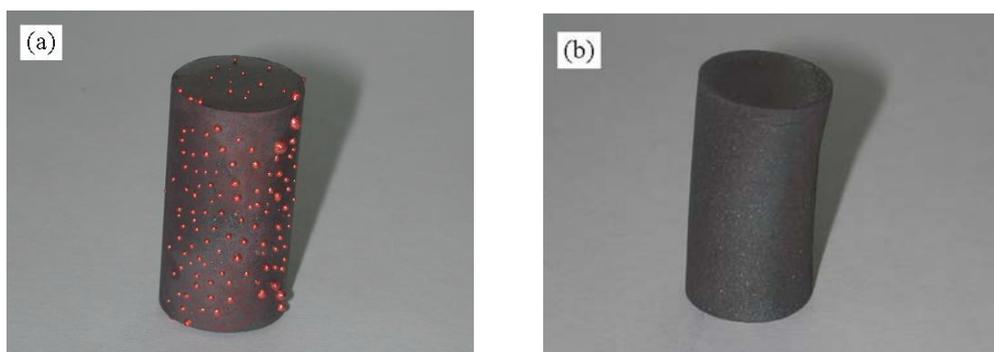
2.3.3.1 烧结温度的影响

烧结是金属陶瓷制备过程中最重要的环节, 烧结温度和保温时间对烧结过程有着显著的影响, 比较深入地研究烧结过程的影响因素不仅对粉末冶金科学具有理论意义, 而且对粉末冶金生产也具有实际意义^[243,244]。

对于金属陶瓷的烧结来说, 显然, 温度是最重要的控制参数, 控制烧结速率也是非常重要的。因为烧结速率随着每相的属性和性质的不同而明显地改变, 特别是陶瓷的致密化通常远慢于金属。Matsuzaki^[245]调查了可能被用于高温的金属陶瓷组合体, 因非氧化共价陶瓷如 SiC 烧结温度太高而被排除在考虑之外。氧化物由于具有较高的离子键水平和较低的烧结温度, 是较好的候选材料。另一方面, 对于金属构件来说, 还必须考虑其可能的烧结温度较高端。

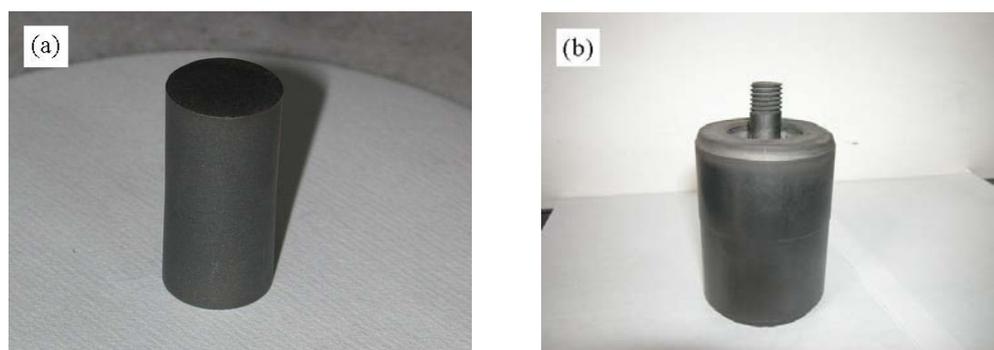
在适当的烧结温度范围内, 必须精确调整烧结动力学参数, 以便在同等的温度和压力条件下两种粉末以相同的速率致密化, 这可以通过多种方法实现, 如控制粒子尺寸、添加少量烧结助剂、激光束表面加热、微波烧结、热压等^[246]。

考虑到电极大型化和工业试验的需要, 本论文主要通过控制粉末粒子尺寸来获得 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的致密化烧结。经过多次探索, 掌握了 $\text{Cu-NiFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Ni-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷的烧结动力学参数, 解决了烧结过程中的金属相溢出和变形问题, 如图 2-13、图 2-14 所示。



(a)—金属相溢出样品 (b)—变形样品

图 2-13 烧结 Cu-NiFe₂O₄ 时的不合格样品外观



(a)—φ 20 mm × 40 mm (b)—φ 80 mm × 150 mm

图 2-14 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极的合格样品外观

一种成功的铝电解惰性阳极材料，不仅需要高的致密度来防止电解液的浸渗，同时也需要具有理想的显微结构以抵抗热震损伤。本论文在确保外观合格、室温电阻率均匀的基础上，研究了烧结温度对不同成分 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷相对密度的影响。

表 2-6 烧结温度对 10%Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷密度的影响 (保温时间: 240min)

烧结温度 / °C	1050	1100	1150
表观密度 / (g·cm ⁻³)	4.26	4.78	5.19
相对密度 / %	74.39	83.48	90.61
纵向收缩率 / %	9.52	11.09	12.95

表 2-7 各种 Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷的优化烧结工艺

Cu 含量 / (wt%)	5	10	15	17	20
烧结温度 / °C	1125	1125	1100	1100	1100
保温时间 / min	360	240	360	240	180
相对密度 / %	93.58	89.68	85.15	82.69	79.85
纵向收缩率 / %	13.15	12.87	12.24	11.61	10.82

表 2-8 烧结温度对 NiFe₂O₄陶瓷密度的影响 (保温时间: 240min)

烧结温度 / °C	1100	1200	1300	1400
表观密度 / (g·cm ⁻³)	4.43	4.71	4.89	5.00
相对密度 / %	82.46	87.79	91.16	93.11
纵向收缩率 / %	12.08	12.66	12.99	13.13

表 2-9 烧结温度对 5%Ni-NiFe₂O₄金属陶瓷密度的影响 (保温时间: 240min)

烧结温度 / °C	1200	1300	1400	1500
表观密度 / (g·cm ⁻³)	5.11	5.21	5.28	5.24
相对密度 / %	93.27	95.10	96.38	95.65
纵向收缩率 / %	13.14	13.22	13.31	—

备注: 在 1500°C 下烧结时, 样品变形。

从表 2-6 和表 2-7 看出, 由于金属 Cu(熔点 1083°C)与 NiFe₂O₄(熔点 1650°C)的润湿性不好^[48, 55], 烧结过程主要是通过固体颗粒间的接触点, 依靠固相中的物质传递而发生, 由液相导致的颗粒滑移和重排比较困难, 必须精确调整烧结参数, 否则, 极易出现金属相溢出现象。可以认为, Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷的致密化与 NiFe₂O₄ 陶瓷相的致密化直接相关, 陶瓷相的试验结果如表 2-8 所示。可以看出, NiFe₂O₄ 的致密化比较困难。黄培云^[244]也认为, 对于氧化物粉末, 一般要在接近熔点的温度才能充分烧结, 金属粉末则可在较宽的温度范围烧结。当液相量多到可以填满所有孔隙时, Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷也能获得较高的致密度。Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷一般能获得较高的致密度, 相关结果如表 2-9 所示。可以看出, 金属 Ni(熔点 1455°C)能够促进 NiFe₂O₄ 的致密化。致密化的可能机理是: 在固溶极限以下, 主要是由于提高了点缺陷浓度, 加速 Ni²⁺、Fe³⁺的晶格扩散; 而当 Ni 的添加量增加, 超过固溶极限以上, 则第二相在晶界的钉扎, 阻碍了晶粒长大, 促进烧结。要弄清 Cu、Ni 在 NiFe₂O₄ 陶瓷烧结中的具体作用, 还需要借助现代测试方法做大量反复的工作。

2.3.3.2 烧结时间的影响

在相同温度下, 烧结时间越长, 扩散越充分, 对提高致密度越有利, 结果如表 2-10 所示。

表 2-10 保温时间对 5%Cu-NiFe₂O₄金属陶瓷密度的影响 (烧结温度: 1100°C)

保温时间 / min	240	360	480
表观密度 / (g·cm ⁻³)	4.32	4.58	4.70
相对密度 / %	78.84	83.59	85.78
纵向收缩率 / %	10.42	11.86	12.45

从表 2-10 看出, 在 1100℃ 下, 对于 5%Cu—NiFe₂O₄ 金属陶瓷的烧结而言, 保温时间要从 240min 延长到 480min, 才能使相对密度从 78.84% 提高到 85.78%, 提高幅度不大。然而, 将烧结温度从 1100℃ 提高到 1125℃, 同时将保温时间从 240min 延长至 360min 时即可获得 93.58% 的相对密度, 如表 2-7 所示。很显然, 提高温度能较快实现电极的致密化, 这在金属陶瓷的生产工艺上比较诱人。当然, 温度的提高也带来了金属相溢出的风险, 保温时间不能过长。

2.3.3.3 气氛的影响

对于烧结气氛主要需从产品和环境两方面考虑。烧结环境包括炉内水分或氧气含量, 或通常指气体分压。通常烧结过程希望具有稳定的烧结环境。但在实际烧结过程中, 为了控制材料中缺陷及化学组成, 有时在加热和冷却期间气氛是变化的, 这称为化学计量工艺控制^[139]。

对于金属陶瓷的制备而言, 必须控制一定的氧分压防止金属相的氧化和陶瓷相的离解, 计算结果如表 2-11 和表 2-12 所示。

表 2-11 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷制备过程中的相关反应及其吉布斯自由能变化^[247]

No.	反应	$\Delta G / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	温度范围 / °C
(1)	$6\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3=4\text{Fe}_3\text{O}_4+6\text{NiO}+\text{O}_2$	597058-254.58T	582~1427
(2)	$\text{NiO}+\text{Fe}_2\text{O}_3=\text{NiFe}_2\text{O}_4$	-19900-3.77T	582~1427
(3)	$2\text{NiO}=2\text{Ni}+\text{O}_2$	464900-167.18T	25~1453
(4)	$6\text{Fe}_2\text{O}_3=4\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{O}_2$	587350-340.57T	570~1452
(5)	$2\text{Fe}_3\text{O}_4=6\text{FeO}+\text{O}_2$	636888-255.9T	570~1424
(6)	$2\text{FeO}=2\text{Fe}+\text{O}_2$	526599-133.55T	570~1377
(7)	$\text{Fe}_3\text{O}_4=3\text{Fe}+2\text{O}_2$	1103120-307.38T	25~570
(8)	$\text{Fe}+\text{NiO}=\text{Ni}+\text{FeO}$	-30849.5-16.815T	570~1377
(9)	$2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})=4\text{Cu}(\text{s})+\text{O}_2$	338200-146.66T	25~1083
(10)	$2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})=4\text{Cu}(\text{l})+\text{O}_2$	390400-185.16T	1083~1236
(11)	$2\text{CuO}(\text{s})=2\text{Cu}(\text{s})+\text{O}_2$	304520-170.7T	25~1083

表 2-12 相关反应在 1150℃ 下煅烧时的吉布斯自由能和离解压

反应式	$\Delta G \text{ at } 1150^\circ\text{C} / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	离解压 / Pa
(1)	234790	2.4369×10^{-4}
(3)	227002	4.7068×10^{-4}
(4)	102718	17.1805
(5)	272742	9.8558×10^{-6}
(6)	336557	4.4784×10^{-8}
(10)	126917	2.2220

从表 2-11 和表 2-12 看出，随温度的变化必须适时调整氧分压，不能单纯使用高纯 Ar 气，否则就会发生陶瓷相的离解，相关检测结果如图 2-15、图 2-16、图 2-17 所示。

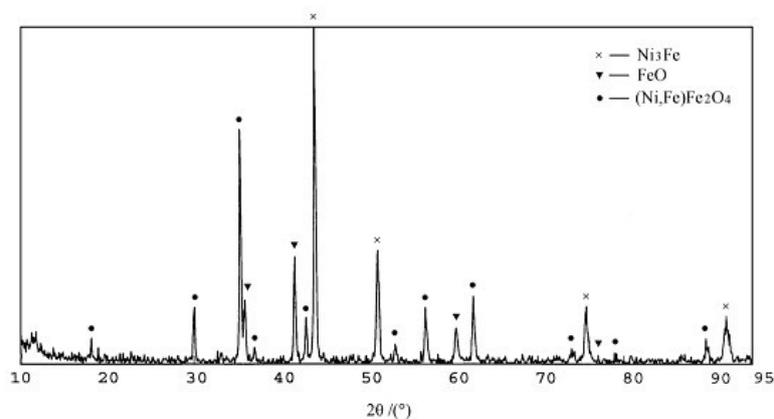


图 2-15 NiFe₂O₄陶瓷在 1150℃ 离解后的 XRD 图谱（高纯 Ar 气保护）

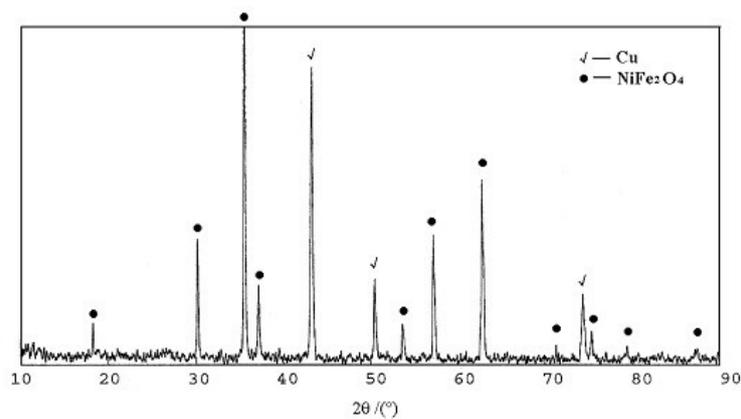


图 2-16 在受控气氛下烧结的 Cu-NiFe₂O₄金属陶瓷的 XRD 图谱

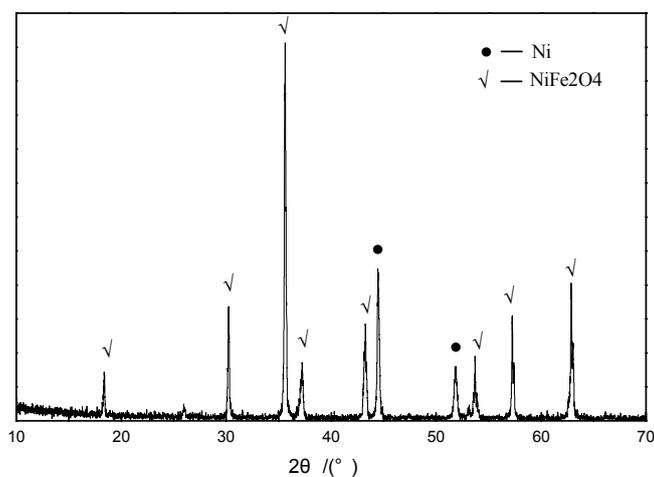


图 2-17 在受控气氛下烧结的 Ni-NiFe₂O₄金属陶瓷的 XRD 图谱

从图 2-16 和图 2-17 看出, 通过控制烧结过程中的氧分压, 就能够防止金属相的氧化和陶瓷相的离解, 制备出所需组成的金属陶瓷阳极。

2.3.3.4 金属相含量的影响

铝电解惰性阳极的工作环境也对金属陶瓷电极的抗热震性提出了一定要求。为了获得良好的显微结构, 金属相和陶瓷相的量应有适当的要求, 从获得最好的力学性能出发, 最理想的结构应该是: 细颗粒的陶瓷相均匀分布于金属相中, 金属相以连续的薄膜状态存在, 将陶瓷颗粒包裹^[248]。金属相含量的影响如表 2-13 所示。

表 2-13 Ni 含量对 Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷密度的影响 (烧结温度: 1200℃, 保温时间: 240min)

Ni 含量 / %	0	2	5	10
表观密度 / (g·cm ⁻³)	4.26	4.86	5.11	5.42
相对密度 / %	79.33	89.33	93.27	94.69
纵向收缩率 / %	10.71	12.86	13.14	14.03

从表 2-13 可以看出, 金属含量对样品的烧结性能影响极大。当 Ni 含量从 0 增加到 10% 时, 金属陶瓷试样的致密度就从 79.33% 提高到 94.69%, 这进一步说明金属 Ni 与陶瓷相的润湿性较好, 能够促进 NiFe₂O₄ 陶瓷的烧结和致密化, 从而提高 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷的致密度。

2.3.4 热压提高惰性阳极性能的探索

如果在加热粉体的同时加压, 那么烧结主要取决于塑性流动, 而不是扩散。对于同一材料而言, 加压烧结与常压烧结相比, 烧结温度要低很多, 而且烧结体中孔隙率也要低很多。另外, 由于在较低的温度下烧结, 就抑制了晶粒长大, 烧结体致密, 且具有较高的强度 (晶粒细小的陶瓷, 强度较高)^[249]。

本节对 5%Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷的热压进行了探索, 热压在日本富士電波 FVPHP-R-10 型热压机上进行, NiFe₂O₄ 粉末由高温固相合成后经球磨制得, 平均粒径为 1.5μm, 模具材质为高强石墨。热压过程中的压力和温度制度如图 2-18 和 2-19 所示, 热压样品的物相分析及 SEM 照片分别如图 2-20 和图 2-21 所示。从图 2-20、图 2-21 可以看出, 金属陶瓷在高温下会离解, 可能是石墨模具的还原作用所致, 抛光后发现电极表面存在微裂纹。

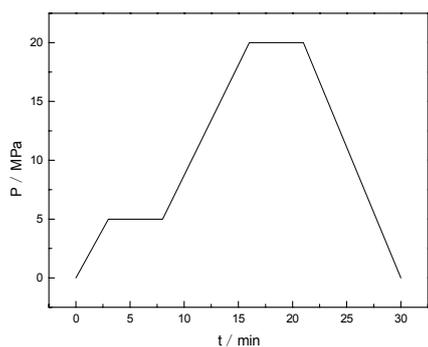


图 2-18 5%Ni - NiFe₂O₄ 的热压压力曲线

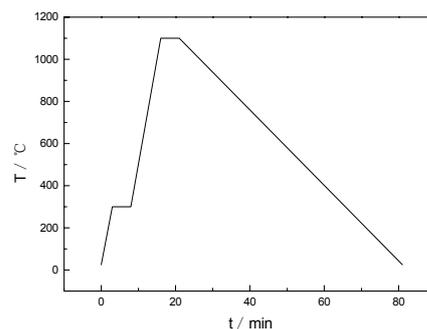


图 2-19 5%Ni - NiFe₂O₄ 的热压温度曲线

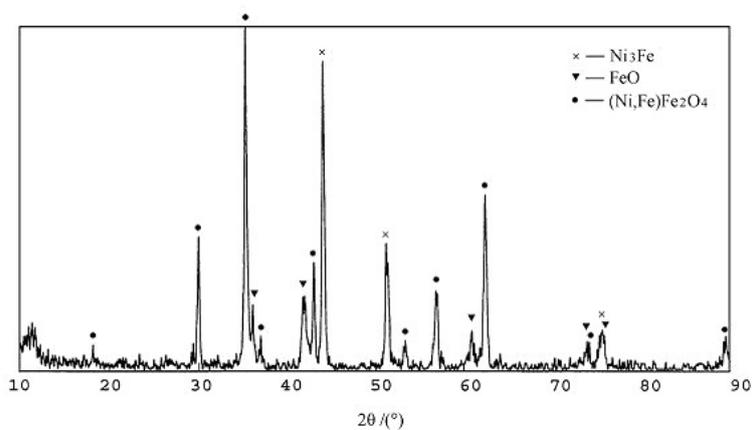
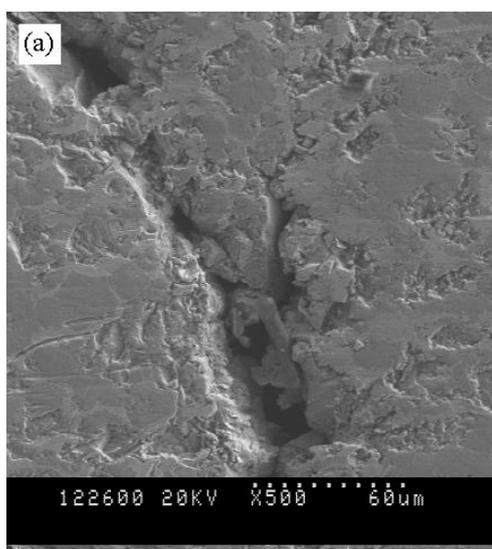
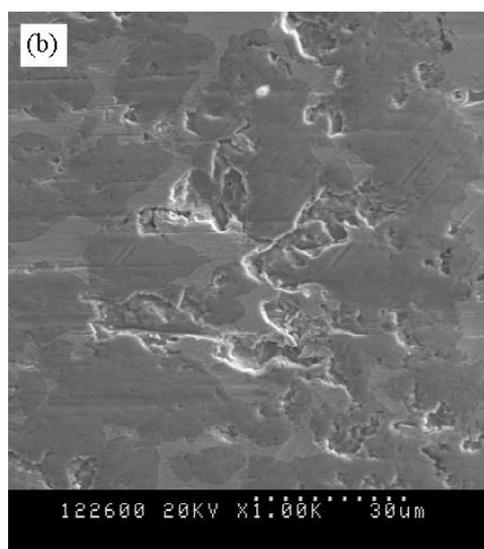


图 2-20 热压 5%Ni - NiFe₂O₄ 金属陶瓷的 XRD 图谱



(a)—裂纹



(b)—致密

图 2-21 热压 NiFe₂O₄ 陶瓷的 SEM 形貌

2.3.5 小结

铝电解惰性阳极的制备流程长，影响因素多，工艺过程复杂，本节在综合烧结理论的指导下，采用粉末冶金技术，通过热力学计算，成功地制备出了铝电解用金属陶瓷惰性阳极。

- (1) 烧结是赋予金属陶瓷各种性能的关键工序，通过控制粒子尺寸能够比较精确地调整烧结动力学参数，制备出相对致密的金属陶瓷样品。
- (2) NiFe_2O_4 基金属陶瓷的致密化与陶瓷相的致密化密切相关，在适当的烧结温度范围内，金属相的种类及含量对金属陶瓷的致密化影响显著。
- (3) 采用热压技术制备 NiFe_2O_4 基金属陶瓷存在陶瓷相被还原的风险。

2.4 NiFe_2O_4 基金属陶瓷阳极的其它性能

2.4.1 引言

惰性阳极的其它性能，如力学性能（如刚度、强度等）、物理性能（如热学性能、电学性能、磁学性能、摩擦性能等）、化学性能等，对于惰性阳极的设计、安装及运行具有重要意义，本节重点对金属陶瓷的抗热震能力和导电性能进行研究，探索金属陶瓷阳极的预热、起动方式和提高导电性的途径。

2.4.2 金属陶瓷的抗热震性

金属陶瓷阳极在进行工作之前，必须经过预热与起动这一重要过程。惰性阳极预热的目的在于通过一定时间的缓慢加热，接近或达到电解槽正常生产温度，以免在起动中发生“热震”造成电极开裂。预热与起动过程在惰性阳极的整个使用期内虽然很短，但对惰性阳极的寿命却起着决定性影响，因此，必须予以足够重视^[37,250-253]。

热震性是指部件由于表面和内部或不同区域之间的温度差而产生的热应力。对于无定形板、长的圆柱体（实心的或空心的）和球体（实心的或空心的）表面在冷却时一般产生的最高热应力可按下式计算：

$$\sigma_h = E\alpha\Delta T / (1 - \nu) \quad (2-1)$$

式中 σ_h —— 热应力；

E —— 弹性模量；

α —— 热膨胀系数；

ν —— 泊松比；

ΔT —— 温度差。

陶瓷材料的抗热震能力是其力学性能和热学性能对应于各种受热条件的综合表现。脆性陶瓷材料的抗热震性评价源于两种观点，一种是基于热弹性理论，

以热应力 σ_h 和材料固有强度 σ_f 之间的平衡条件作为热震破坏的判据:

$$\sigma_h \geq \sigma_f \quad (2-2)$$

当材料固有的强度不足以抵制热震温差 ΔT 引起的热应力, 就导致材料瞬时断裂, 即所谓的热震断裂。基于这种理论, 抗热震参数 R 定义如下:

$$R = \Delta T \quad (2-3)$$

R 大, 说明抗热震性高。综合 (2-1), (2-2) 和 (2-3) 式可得出在急剧受热或冷却的热震条件下, 材料的抗热震参数为:

$$R = (1 - \nu)\sigma_f / E\alpha \quad (2-4)$$

另一种是基于断裂力学概念, 以热弹性应变能 W 和材料的断裂能 U 之间的平衡条件作为热震破坏的判据:

$$W \geq U \quad (2-5)$$

当热应力导致的储存于材料中的应变能 W 足以支付裂纹成核和扩展而新生表面所需的能量 U 时, 裂纹就形成和扩展。它把材料的抗热震性和物理性质的变化联系起来, 探讨材料在受热过程中出现的开裂、剥落、退化、变质, 终至碎裂、损坏的进程, 即所谓的热震损伤过程。基于这种理论, 测试材料的抗热震能力有两种方法: 一是测试材料反复热震、直到出现开裂或剥落时的热震次数 (N); 另一种是测试材料经一次热震后的强度 (残余强度), 比较原有强度和残余强度来评价材料的抗热震能力。

陶瓷材料的强度测试, 根据其不同的使用要求采用不同的测试方法^[254-257]。常用的有拉伸、弯曲、压缩、扭转、冲击等。最普遍最常用的是弯曲强度 (bending strength) 测试。这种试验方法比较简单易行, 且不同材料之间具有可比性, 并可以通过所得强度数据进行简单的统计处理来预测实际产品构件的强度。弯曲强度试验分为三点弯曲和四点弯曲两种, 其弯曲强度计算公式分别为:

$$\text{三点弯曲为} \quad \sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (2-6)$$

$$\text{四点弯曲为} \quad \sigma_f = \frac{3P(L-l)}{2bh^2} \quad (2-7)$$

式中, σ_f 为三点弯曲强度 (MPa), P 为断裂载荷 (N), L 为下支点间跨距 (mm), l 为上支点间跨距 (mm), b 为试样宽度 (mm), h 为试样厚度 (mm)。

2.4.2.1 试验过程

抗热震性能实验采用水淬方式^[258-260], 抗弯试样尺寸为: $4\text{mm} \times 3\text{mm} \times 38\text{mm}$ 的试样条, 在箱式炉中加热, 加热温度分别为 200°C 、 400°C 、 600°C 、 800°C 和 1000°C 。以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热试样至预定温度, 保温 20min 后, 打开炉门, 让试样自由垂直落入室温水桶中 (水表面与试样间距 250mm, 水盆中海绵厚度 20mm, 水深 250mm), 在水中停留 5min, 取出, 并在 110°C 下真空干燥 2h, 放

入干燥器中自然冷却至室温。

在 CSS-44100 型电子万能试验机上测定试样在室温下的三点弯曲强度。试验跨距 30mm，以 0.5mm/min 的位移速度加荷，记录试样断裂时的最大负荷，取相同条件下 5 个试样的平均值。

2.4.2.2 结果与讨论

NiFe₂O₄ 陶瓷与 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷的残余弯曲强度如表 2-14、表 2-15 和图 2-22 所示。可以看出，金属的添加能在一定程度上提高纯陶瓷的抗热震能力，面对急剧的温度变化，金属陶瓷阳极的弯曲强度有待进一步提高。从另一个侧面表明，惰性阳极的预热与起动的温度变化应比较平缓，尽量避免预热过程产生微裂纹，导致电解液的浸渗。

表 2-14 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷的残余抗弯强度 (1000℃)

样品	相对密度 / %	抗弯强度 / MPa
NiFe ₂ O ₄	94.22	1.225
5%Ni-NiFe ₂ O ₄	96.56	6.252
5%Cu-NiFe ₂ O ₄	95.57	3.257

表 2-15 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷的室温强度

样品	相对密度 / %	抗弯强度 / MPa
5%Ni-NiFe ₂ O ₄	96.54	116.030
5%Cu-NiFe ₂ O ₄	95.48	78.896

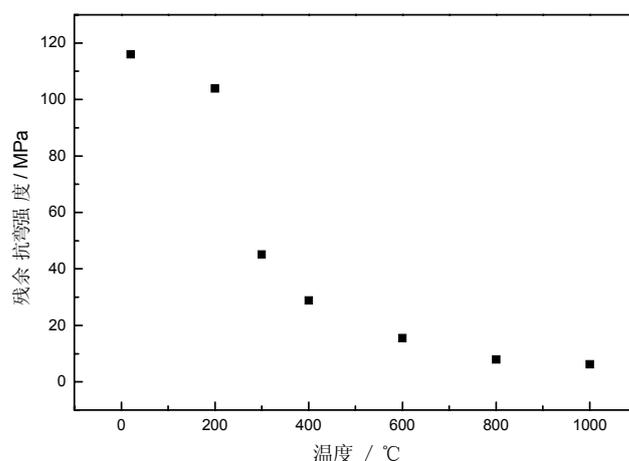


图 2-22 5%Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷的热震性结果

2.4.3 金属陶瓷的导电性

金属陶瓷的导电性直接关系到电极本身的欧姆压降。阳极电压升高，被迫提高槽电压，阳极增加的压降以热量形式进入电解质，使电解质温度升高，又增加腐蚀率，降低原铝纯度。

为了有效解决陶瓷样品的高温电阻率的测定难题，必须深入了解这类材料的性质。本论文所制备的金属陶瓷电极是一种非均质的复合材料，结构复杂。探针与陶瓷接触，问题首先集中在陶瓷表面比较复杂，形成稳定良好的欧姆接触比较困难。鉴于此，本论文在炭素材料电阻率测定方法（GB 6717—1986）的基础上，采用自制设备对陶瓷样品的直流电阻率进行测试，如图 2-23 所示。即将恒电流通过抛光的 Inconel 板，测定两探针之间的电压，按式（2-8）计算电阻率。

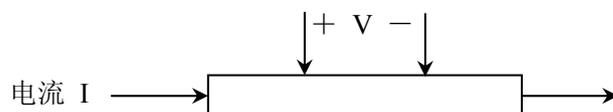


图 2-23 试样高温电阻测试示意图

并按下式计算样品的电阻率：

$$\rho = \frac{RA}{d} \quad (2-8)$$

式中 ρ — 为样品电阻率， $\Omega \cdot \text{cm}$ ；
 R — 试样电阻， Ω ；
 A — 试样横截面积， cm^2 ；
 d — 探针间距， cm 。

2.4.3.1 实验过程

试样经磨平（MGB1420E 型高精度外圆磨床）、抛光、超声清洗（BRANSON）、真空干燥后，用游标卡尺（精度 $\pm 0.02\text{mm}$ ）精确测量试样直径、长度，将样品置于精确控温管式炉内，用 Model 273A 型电化学综合测试仪对样品从室温至 1000°C 范围内的电阻进行精确测量。

2.4.3.2 设备的可靠性

考虑到金属陶瓷样品的高温电阻的测定复杂性，本论文首先对设备的可靠性进行验证^[261]。所用标准物质为吉林炭素厂生产的 $\phi 20\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的光谱纯石墨，技术指标： $8 \sim 10 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ （室温 $\sim 1000^\circ\text{C}$ ）。采用本设备测定的结果如图 2-24 所示。

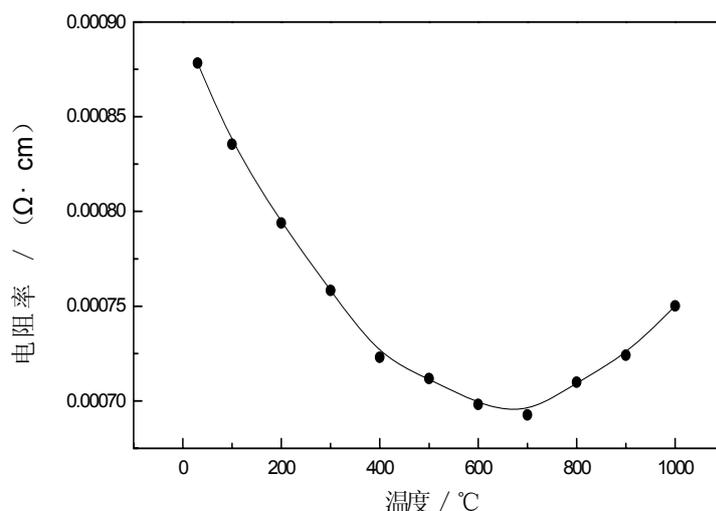


图 2-24 温度对光谱纯石墨电阻率的影响

从图 2-24 可以看出，在室温~1000°C内，测定的光谱纯石墨电阻率与吉林炭素厂的技术指标比较吻合，基本证实了本设备的可靠性。

2.4.3.3 结果与讨论

从溶解度的研究发现，NiO 能够降低 NiFe₂O₄-NiO 复合陶瓷的溶解度，在这里，本论文也对 NiO 对 NiFe₂O₄-NiO 复合陶瓷高温电阻率的影响进行了研究，结果如图 2-25 所示。可以看出，随 NiO 含量的增加，电阻率上升，这不仅与 NiO 的导电性有关，还可能与复合陶瓷的致密度有关（随 NiO 含量的增加，NiFe₂O₄-NiO 复合陶瓷的相对密度下降，孔隙率增加），电阻率与孔隙率的关系如表 2-16 所示。可以看出，通过提高致密度，能够显著提高陶瓷的电导率。

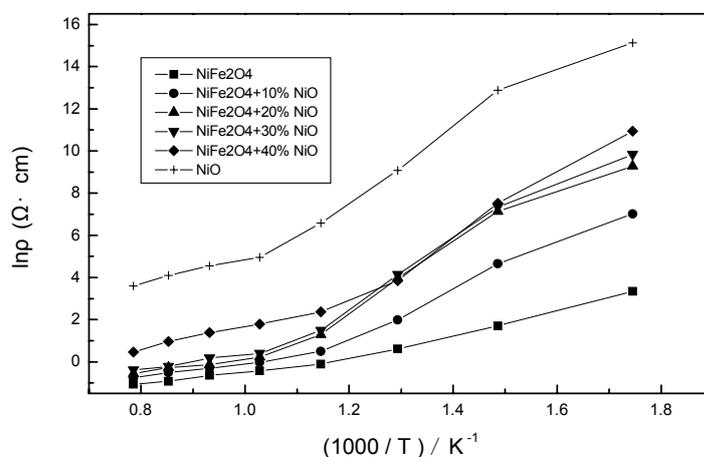


图 2-25 温度对 NiFe₂O₄-NiO 复合陶瓷的电阻率的影响

表 2-16 孔隙率对 NiFe₂O₄-20%NiO 陶瓷电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) 的影响

温度 / $^{\circ}\text{C}$	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\theta = 27.12\%$	281282	5437	395.60	96.27	30.88	12.23	7.402	3.113
$\theta = 13.85\%$	755	44.54	9.203	3.922	2.307	1.615	1.181	0.787

提高致密度不仅对提高陶瓷的电导率有利,而且对提高金属陶瓷的导电性具有更为重要的意义。较低的致密度会导致电极的金属相在预热过程中的氧化,降低导电性,如表 2-17、表 2-18、表 2-19 和图 2-26、图 2-27 所示。可以看出,较低致密度的 Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷在升温过程中发生金属相氧化,导致在 600~800 $^{\circ}\text{C}$ 出现电阻率的增大,降低了电极的导电性。较高致密度金属陶瓷的导电性如表 2-20 所示,可以看出导电性得到显著提高。

表 2-17 测定电阻率用样品的相对密度及孔隙率

编号	成分	理论密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	体积密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	相对密度 / %	孔隙率 / %
0-1	NiFe ₂ O ₄	5.3696	4.9951	93.03	6.97
0-2	NiFe ₂ O ₄	5.3696	4.9997	93.11	6.89
1-1	5%Ni-NiFe ₂ O ₄	5.4785	5.2968	96.68	3.32
1-2	5%Ni-NiFe ₂ O ₄	5.4785	5.2899	96.56	3.44
2-1	5%Cu-NiFe ₂ O ₄	5.4789	3.8878	70.96	29.04
2-2	5%Cu-NiFe ₂ O ₄	5.4789	3.9119	71.40	28.60
3-1	10%Cu-NiFe ₂ O ₄	5.5928	4.0167	71.82	28.18
3-2	10%Cu-NiFe ₂ O ₄	5.5928	3.9854	71.26	28.74
4-1	15%Cu-NiFe ₂ O ₄	5.7115	4.1465	72.60	27.40
4-2	15%Cu-NiFe ₂ O ₄	5.7115	4.0602	71.09	28.91
5-1	17%Cu-NiFe ₂ O ₄	5.7604	4.1136	71.41	28.59
5-2	17%Cu-NiFe ₂ O ₄	5.7604	3.9992	69.43	30.57

备注:在前期探索 Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷的制备工艺时,所获得样品的密度较低。

表 2-18 温度对 Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) 的影响

T/ $^{\circ}\text{C}$	室温	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
5%Cu	8.0359	5.2885	2.9192	1.6246	0.9281	0.6222	2.8628	3.7120	0.7562	1.0368	0.7562
10%Cu	2.0409	1.0410	0.7551	0.4410	0.2900	0.2400	3.3170	1.0746	0.3380	0.5073	0.4107

表 2-19 温度对被氧化的 Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) 的影响

T/ $^{\circ}\text{C}$	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
17%Cu	4.85×10^8	1.66×10^7	546495	13616	545.3	95.61	23.35	5.364	1.6179	0.6859
20%Cu	—	3.16×10^7	888084	13028	345.3	56.83	17.03	4.844	1.6746	0.6968

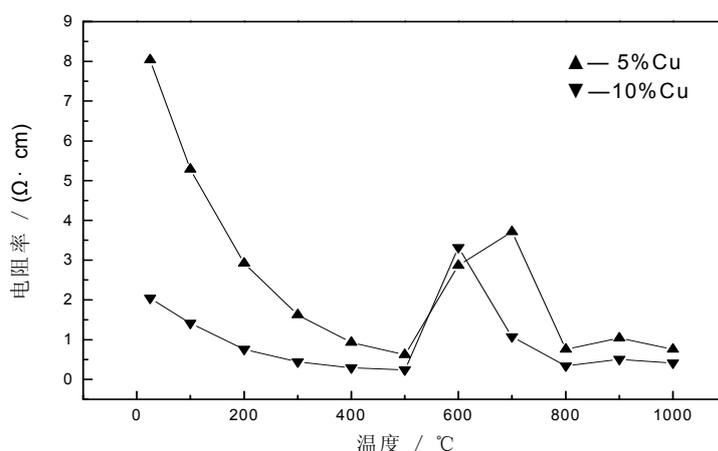


图 2-26 温度对 Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷电阻率 (Ω·cm) 的影响

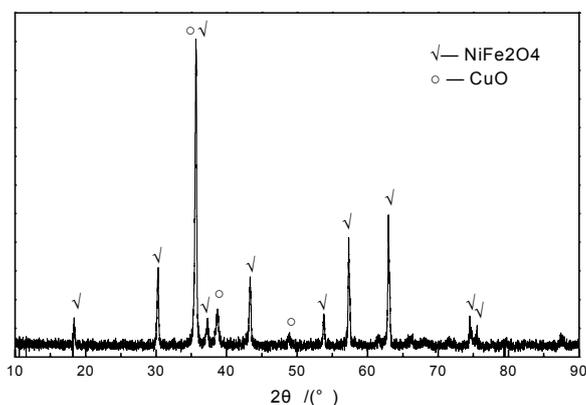


图 2-27 在 960°C 下保温 4h 后 17%Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷 (相对密度: 69%) 的 XRD 图谱

表 2-20 温度对相对致密的 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷电阻率 (Ω·cm) 的影响

T/°C	室温	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
5%Cu	1.8868	0.9709	0.3623	0.3086	0.2079	0.1629	0.1219	0.0960	0.0819	0.0730	0.0596
5%Ni	0.7353	0.3345	0.1701	0.1358	0.1115	0.0861	0.0782	0.0713	0.0652	0.0528	0.0459

备注: 5%Cu-NiFe₂O₄ 的相对密度为 95.57%, 5%Ni-NiFe₂O₄ 的相对密度为 96.50%。

2.4.4 小结

- (1) NiFe₂O₄ 基金属陶瓷的抗热震能力比较差, 在预热和起动时的温度变化应比较平缓, 尽量避免预热过程产生微裂纹。
- (2) 较高的相对密度对提高陶瓷基复合材料的导电性能有利。随 NiO 含量的增加, NiFe₂O₄-NiO 复合陶瓷的孔隙率上升, 高温电阻率也升高, 金属陶瓷的致密化能有效防止金属相的氧化, 显著提高电极的导电性。

2.5 结论

1. 本章在广泛文献调研的基础上，制备出多种氧化物陶瓷，分别测定了其在冰晶石—氧化铝熔体中的溶解度，兼顾惰性阳极的其它性能要求，确定以具有尖晶石结构的 NiFe_2O_4 陶瓷作为电极的基体材料，并对其溶解度进行了系统研究，发现该陶瓷的腐蚀是一个被激活的过程，低温电解质能够降低溶解度，而低氧化铝浓度与高分子比对于降低溶解度不利。还发现，随 NiO 含量的增加， NiFe_2O_4 — NiO 复合陶瓷的相对密度下降，孔隙率上升，电解质中 Ni 的含量增加，而 Fe 的含量下降。
2. 铝电解惰性阳极的制备流程长，影响因素多，工艺过程复杂，本章在综合烧结理论的指导下，通过热力学计算，采用粉末冶金技术，成功地制备出了铝电解用金属陶瓷惰性阳极。研究发现，通过控制粒子尺寸能够比较精确地调整烧结动力学参数，制备出相对致密的金属陶瓷样品，而采用普通的加压烧结则存在陶瓷相被还原的风险。
3. 通过研究 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的热震性和电阻率，发现此种电极的抗热震能力有待进一步提高，在预热和起动时的温度变化应比较平缓。较高的相对密度对提高陶瓷基复合材料的导电性能有利，金属陶瓷的致密化能有效防止金属相的高温氧化，保持电极的导电性能。

第三章 惰性阳极与金属导杆的连接

3.1 引言

陶瓷/金属连接是一项有着重要工业应用前景的高技术研究课题，受到了各工业发达国家的高度重视，已成为当前材料科学和工程领域的研究热点之一。目前，活性金属钎焊和固相扩散连接是陶瓷/金属（陶瓷）连接的常用方法。

虽然活性钎焊和固相扩散连接以各自的优点成为近年来陶瓷/金属连接领域的研究热点，但这两种连接方法均有一定的局限性。活性钎料（如 Ag-Cu-Ti）的低熔点特性很难保证钎接头的高温强度，而高温活性钎料尚有待进一步研究开发；固相扩散连接虽可满足高温应用的要求，但工艺过程复杂，对连接表面的加工和连接设备的要求也很高，另外，高的连接温度和连接压力也会增加残余应力，甚至导致构件的变形。所以，开发兼具活性钎焊和固相扩散连接优点的新型连接方法进行陶瓷和金属的连接，已成为亟待解决的问题。

陶瓷与金属的瞬间液相连接（TLP 连接）是近年发展起来的一种连接方法。它充分结合了活性金属钎焊和固相扩散连接的优点，借助微观设计的多层中间层，通过低熔点金属层的熔化或多层材料之间的相互扩散和反应，仅在靠近陶瓷表面处形成局部液相区，起到类似钎料的作用，在随后的连接过程中，液相区发生等温凝固和固相成分均匀化，从而使接头又具有固相扩散连接的特性。有关铝电解惰性阳极的瞬间液相连接技术尚未见公开报道，基于以上认识，本章拟采用含金属 Cu 的中间层进行 5%Ni-NiFe₂O₄/Fe 的部分瞬间液相连接研究。

3.2 实验方法

试验材料选用 5%Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷阳极，其尺寸为 $\phi 20\text{mm} \times 40\text{mm}$ ，阳极导杆为 $\phi 8\text{mm}$ 铸铁。用金刚石套料钻制孔，孔洞经超声清洗后，置于真空干燥箱中烘干。用丙酮和环氧树脂将炭粉（还原剂）调成糊状，均匀涂覆在孔洞内表面，而后将钎料和钎剂填满钎缝间隙，上覆高温粘接剂将刚玉套管粘牢，垂直固定在一电阻炉中，按一定的温度制度进行焊接。焊接后检查、清洗后进行电解测试。电解后将电极切开，对接头进行 SEM/EDS 和 XRD 分析，确定产物的分布和组成。

3.3 结果和讨论

3.3.1 阳极导杆的成分确定

在设计金属陶瓷阳极的高温可靠连接时，必须考虑热膨胀系数、阳极导杆的成分带来的问题，相关的基础数据如表 3-1 所示^[37,161]。

表 3-1 有关陶瓷和金属性能

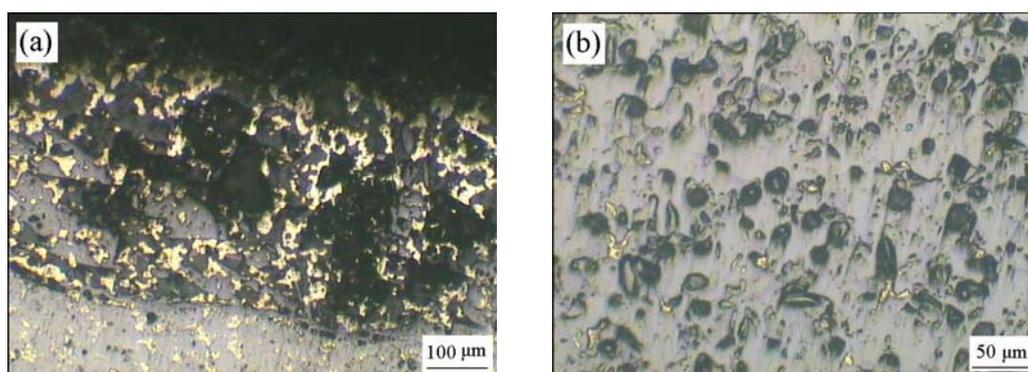
材料	熔点 / °C	密度 / (g·cm ⁻³)	热膨胀系数 / (K ⁻¹) × 10 ⁻⁶	热导率 / (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	电阻率 / (Ω·cm)
NiFe ₂ O ₄	1650	5.36	11.9	—	0.3
Ag	960	10.5	19.1	425	1.6×10 ⁻⁶
Al	660	2.7	23.5	238	2.7×10 ⁻⁶
Cu	1083	8.93	16.6	379	1.7×10 ⁻⁶
Fe (iron)	1535	7.9	11.8	78	10×10 ⁻⁶
Mo	2615	10.2	5.1	137	6×10 ⁻⁶
Nb	2467	8.6	7.2	54	16×10 ⁻⁶
Ni	1455	8.9	13.3	89	7×10 ⁻⁶
Ti	1677	4.5	8.9	22	54×10 ⁻⁶
W	3387	19.3	4.5	174	5×10 ⁻⁶

备注：NiFe₂O₄ 的热膨胀系数由 Alcoa 测定，电阻率（1000°C）由论文作者测定。
Iron 的热膨胀系数参考 The Physics Hypertextbook。

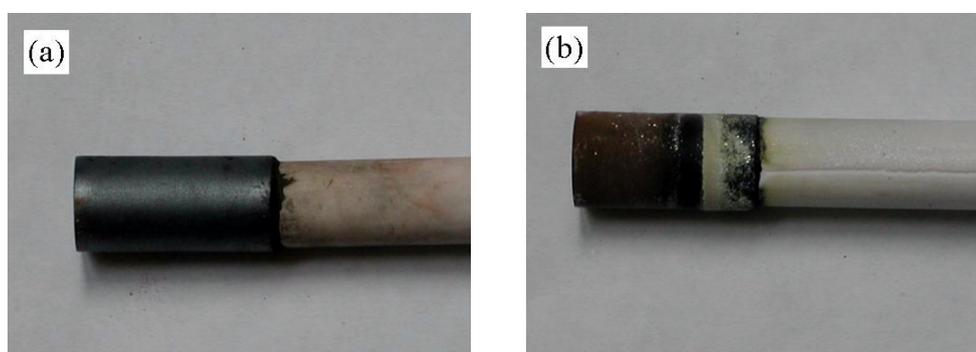
从表 3-1 可以看出，只有铸铁与 NiFe₂O₄ 的热膨胀系数接近，能够有效解决高温下陶瓷/金属连接中强度和残余应力方面的问题。因此，本章率先选择铸铁作为阳极导杆。

3.3.2 连接界面的陶瓷金属化

为了获得陶瓷/金属连接的优良特性，陶瓷金属化（一次金属化，如镀一层 Ti 或 Cr 等）是至关重要的。数十年来该领域的专家和工程技术人员都致力于这方面的研究和开发工作，取得了许多重要成果。本章所采用的炭粉还原法方便简单，无须气体保护，在孔洞周围形成了良好的金属层，有利于陶瓷和金属的扩散连接，容易保证焊件的尺寸精度，连接界面的陶瓷金属化现象及电解前后的试样分别如图 3-1、图 3-2 所示。金属化过程中的反应也就是简单的陶瓷相的还原。



(a)—孔洞金属化后 (b)—钻孔前
图 3-1 5%Ni-NiFe₂O₄金属陶瓷金属化前后的微观组织



(a)—电解前 (b)—电解后
图 3-2 5%Ni-NiFe₂O₄金属陶瓷阳极电解前后的外观

3.3.3 连接界面的微观形貌

连接界面的微观形貌如图 3-3 所示, 电解后钎料中 Cu 的在孔洞周围的面分布如图 3-4 所示, 沿半径方向的线分布如图 3-5 所示。可以看出, 5%Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷与金属之间形成了界面反应层。虽然钎料中的 Cu 与 NiFe₂O₄ 的润湿性不好, 如图 3-6 所示, 但 Cu 与 Ni 不但在液相, 就是在固相也有完全的互溶度^[262], 电极中的 Ni 对增加 Cu 的润湿性非常有效。显而易见, 浓度梯度、扩散系数、扩散面积和扩散时间的增加, 扩散量也随之增大。钎料逐渐润湿母材基体, 并在毛细作用下致密地填满母材间隙, 从而使二者很好地相互作用, 铸铁棒和电极内部的梯度层也有利于降低残余应力, 得到一个优质的接头。同时, 由 C 还原产生的液相与钎料形成的反应层, 也能显著提高封接强度。

研究表明, 一般情况下, TLP 过程连接过程可分为四个阶段: ①中间层溶解或熔化; ②液相区增宽和成分均匀化; ③等温凝固; ④固相成分均匀化。在本研究进行的连接中, 中间层并不首先全部熔化, 而是在靠近陶瓷表面形成局部液相

区，使反应层增厚。由于连接过程中，温度、时间、压力、气氛、表面状态等因素的影响非常复杂，而且有关惰性阳极瞬间液相连接的研究尚未见公开报道，本论文仅对其进行了初步探索。

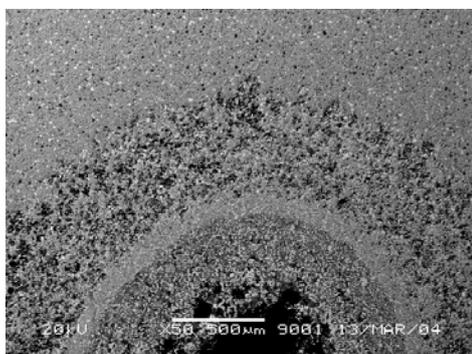


图 3-3 连接界面的微观形貌

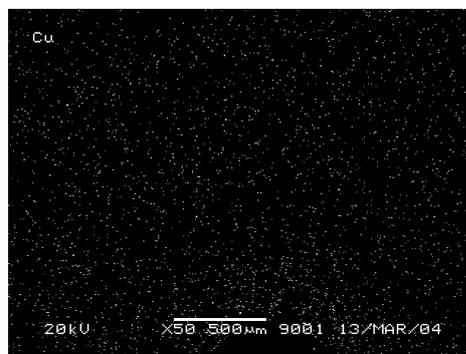


图 3-4 连接界面中 Cu 的面分布

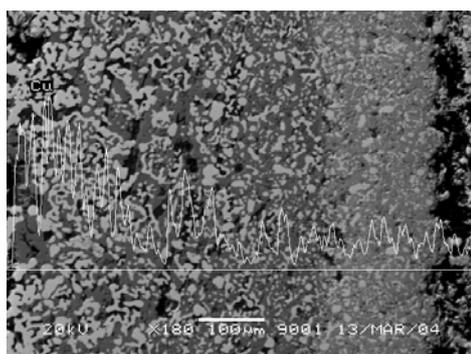


图 3-5 连接界面 Cu 的线分布



图 3-6 Cu 与 NiFe₂O₄ 陶瓷润湿性差

3.4 结论

1. 在惰性阳极技术中，电极与阳极导杆的瞬间液相连接是可行的，它充分结合了钎焊的方便灵活和固相扩散连接易于制备耐热接头两方面的优点和特点，是惰性阳极连接方法中的一种新趋势。
2. 由于本研究尚处于探索阶段，有必要深入研究接头的高温强度与断裂机理，以及在长期电解条件下接头性能的变化。

第四章 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极的耐腐蚀性研究

4.1 引言

上两章主要是惰性阳极的制备及其连接研究,在对陶瓷基复合材料电极的评估中,此项研究是必需的,也是重要的。其实,本论文更关注的是耐腐蚀陶瓷基复合材料电极在 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 熔体中的腐蚀行为。在此,本章主要研究尖晶石结构的 NiFe₂O₄ 基复合材料电极的电解腐蚀初步规律,以深化对惰性阳极腐蚀破坏过程的发生原因和发展规律的认识,为开发新型电极材料和惰性阳极的工业试验提供依据,同时也为准确预测腐蚀率积累基础数据。

4.2 试验方法

4.2.1 电极制备

NiFe₂O₄ 基金属陶瓷的制备采用冷压-烧结技术,烧结需在可控气氛管式炉中进行。所用原料 NiFe₂O₄ 粉末由高温固相合成制备,球形雾化 Cu、Ni 粉的平均粒径为 1~3 μ m。NiFe₂O₄ 和 Cu、Ni 原料粉末经球磨混匀后模压成形,成形压力为 200MPa,粘结剂(聚乙烯醇)的加入量为 0.5%(质量分数),而后再经冷等静压,成形压力为 250MPa,按一定的温度制度烧结。电极物相分析在日本理学 Rigaku D/max 2550VB⁺ 型 X 射线衍射仪进行,所用射线为 Cu K α ; 样品的体积密度及孔隙率按 ASTM Archimedes 法测定。更详细的制备工艺参见第二章。

4.2.2 电解腐蚀试验

试验所用的惰性阳极尺寸为 ϕ 20mm \times 40mm,所用电解质是由分析纯 Na₃AlF₆、CaF₂ 和工业纯 AlF₃、Al₂O₃ 组成。在所有实验中 CaF₂ 在电解质中的含量保持在 5%(质量分数),实验温度控制在熔体初晶温度以上 10 $^{\circ}$ C,控温 Pt/Pt+10%Rh 热电偶采用冰水混合物进行冷端补偿。实验电解槽如图 4-1 所示,电解质置于有刚玉坩埚内衬的石墨坩埚内,为避免碳化铝的生成,刚玉坩埚底中心钻 ϕ 25mm 的孔,实验过程中,按 85%的电流效率,每 15min 加一次料(80%Al₂O₃ 和 20%分子比为 2.0 的熔剂)以补充电解的消耗。本研究的所有电解实验都采用电化学综合测试仪(Model 273A, Perkin-Elmer Inc.) 保持恒电流

操作，并观察槽电压的变化。电化学测量采用三电极系统，对电极为电解产生的铝，参比电极为高纯铝液，用恒电位仪测绘极化曲线。

电解后的电极在 JSM-5600LV 型 SEM/EDS 上进行了形貌和元素含量分析；金相分析在 Reichert-POLYVAR MET 光学显微镜上进行。

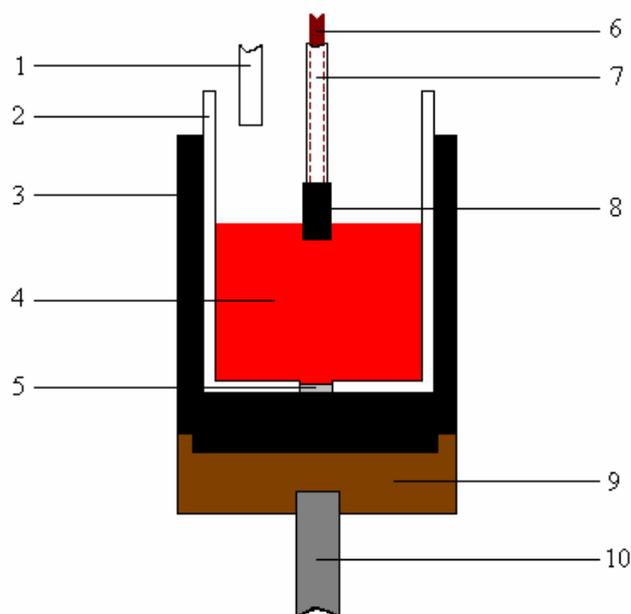


图 4-1 实验电解槽

1—下料管；2—刚玉坩埚；3—石墨坩埚；4—熔融电解质；5—铝液；
6—阳极导杆；7—刚玉套管；8—惰性阳极；9—石墨底托；10—耐热不锈钢棒

4.2.3 腐蚀率的测定

已报道的测定腐蚀率的方法主要有 3 种^[56,120,263]：①测定试样腐蚀前后的质量变化以确定腐蚀率；②测定试样腐蚀前后的体积变化以确定腐蚀率；③分析电解质、铝中镍、铁含量变化以确定腐蚀率。在一般情况下，根据质量损失和体积损失所获得的腐蚀率很不可靠，特别是当腐蚀率很低时，由于渗入电极内部的电解质很难洗净，使失重法失真，同时体积损失更难以测量，因为电解质的浸渗会导致电极的肿胀。本节选用杂质含量变化以确定腐蚀率。电解质及铝中杂质含量分别在 WFX-120 型原子吸收分光光度计和 IRIS ADVANTAGE 1000 型等离子体原子发射光谱仪（ICP-AES）上进行，分子比在 PW2424（MagiX）型 X 射线荧光光谱仪（XRF）上测定。

4.3 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极的腐蚀行为

4.3.1 电解测试装置的温度可靠性

在电解过程中,维持一个稳定的过热度对电解槽的正常操作非常重要。由于冰晶石熔体具有较强的腐蚀性,热电偶不能长期呆在电解液中,本论文通过模拟电解操作的实际状况(为避免电解质对标准热电偶的损伤,未放电解质),在热电偶冰点补偿的情况下,测定了刚玉坩埚中间的温度与控温热电偶指示温度的关系,结果如图 4-2 所示。

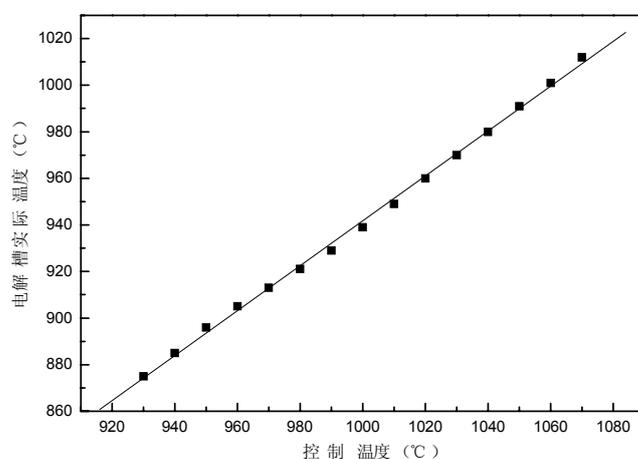


图 4-2 电解槽控制温度与实际温度的关系

4.3.2 5%Cu—NiFe₂O₄ 金属陶瓷阳极的初步研究

在电解试验评估之初,本论文率先对 5%Cu—NiFe₂O₄ 电极(相对密度: 82%)的腐蚀行为进行初步研究。由于金属 Cu 对陶瓷相的润湿性差,初期制备样品的相对密度较低。

试验条件: 分子比 2.22, 11%Al₂O₃, 5%CaF₂, 960°C。在实验过程中,阳极电流密度采用 1.0A/cm² (以阳极底掌计算), 阳极浸入深度 1.0cm, 极距 3.8cm, 电解过程中的槽电压特征如图 4-3 所示。

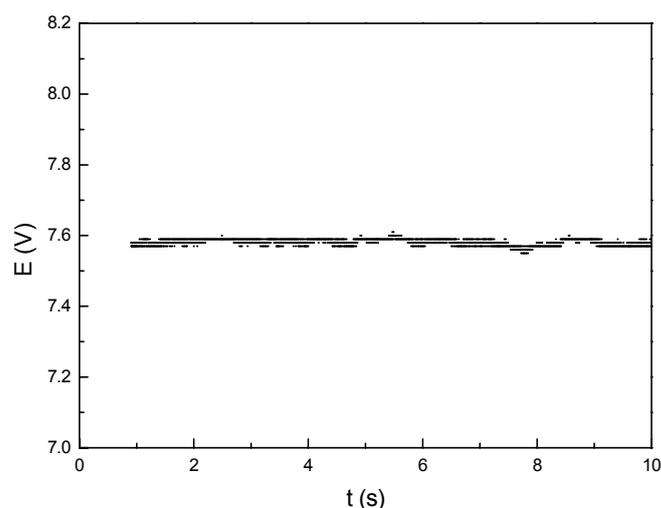
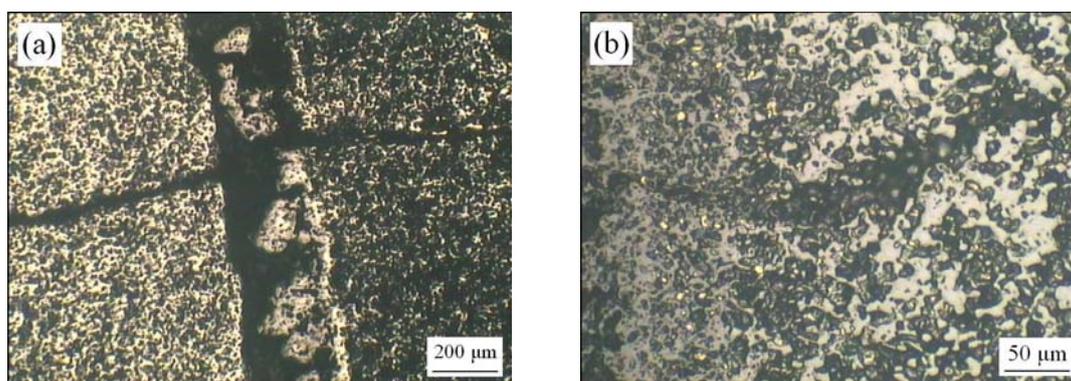


图 4-3 5%Cu-NiFe₂O₄ 惰性阳极电解过程中的槽电压特征 ($I = 6.0A$)

从图 4-3 看出 5%Cu-NiFe₂O₄ 的瞬时 (10 秒内) 槽电压比较稳定, 是阳极气体体积较小的又一佐证。与现行炭阳极比较, 槽电压虽有所升高, 但可通过降低极距进一步降低槽电压。电解试验持续 20h 后, 断电, 将电极提出液面 5cm 左右, 随炉冷却, 发现 5%Cu-NiFe₂O₄ 电极肿胀, 电解质侵蚀严重, 电极开裂, 电极的金相和 SEM/EDS 分析如图 4-4 和图 4-5 和表 4-1、表 4-2 所示。可以看出, 电极疏松, 内部存在大量电解质, 并未有效阻止电解液的浸渗。



(a)—电极中间 (b)—电极底面

图 4-4 电解后 5%Cu-NiFe₂O₄ 惰性阳极微观组织

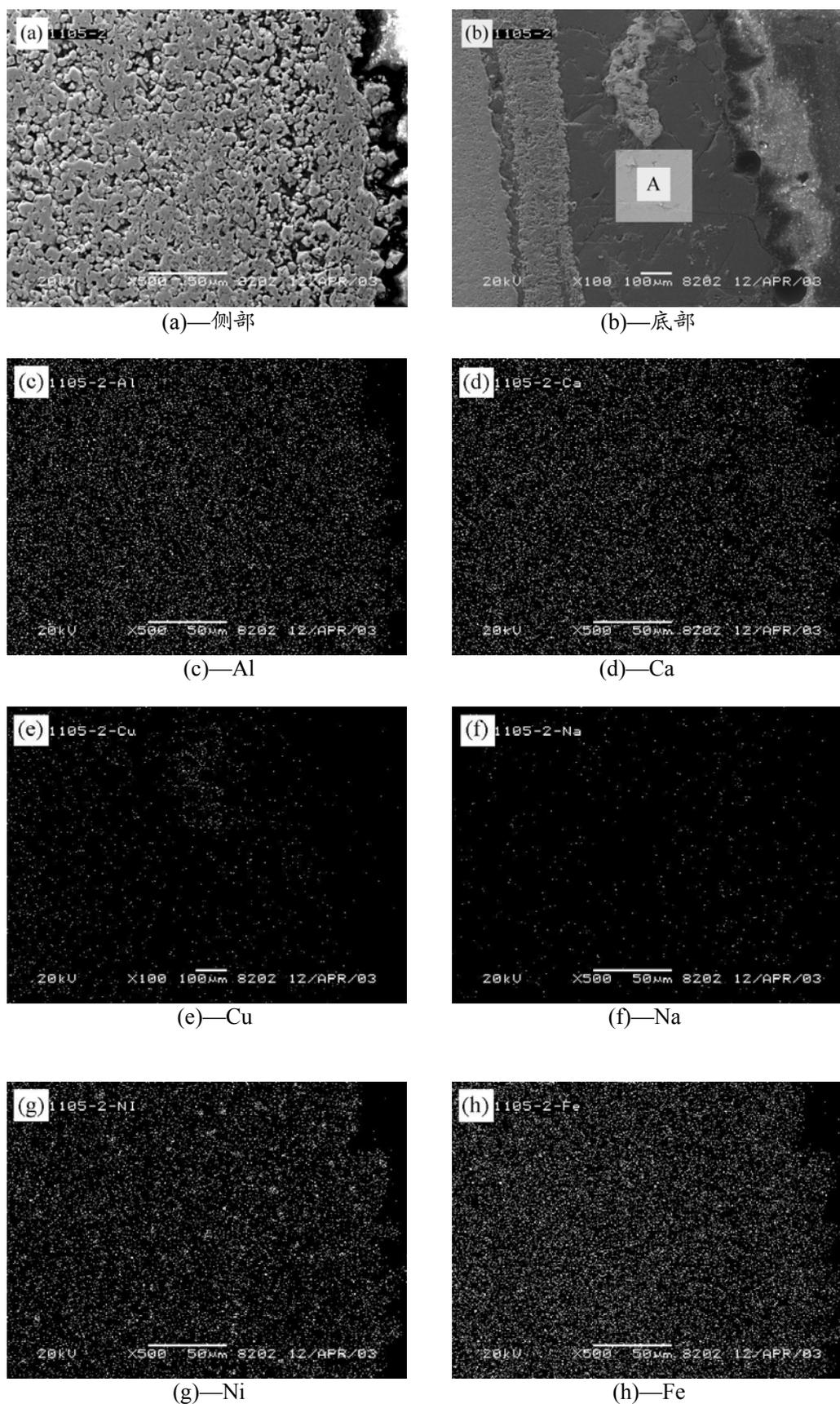


图 4-5 电解后 5%Cu- NiFe_2O_4 阳极的 SEM 形貌及元素的面扫描像

表 4-1 电极底面成分 (图 4-5 中 A 区) 的 EDS 分析结果

元素	$x / \%$	$w / \%$
Al	55.48	37.63
Ca	4.16	4.19
Fe	19.29	27.07
Ni	21.08	31.11
Total	100.00	100.00

表 4-2 电极内部成分的 EDS 结果

元素	$x / \%$	$w / \%$
Al	4.29	2.09
Ca	0.72	0.52
Fe	66.01	66.64
Ni	28.98	30.75
Total	100.00	100.00

从表 4-1、表 4-2 看出, 电极表面主要是电解质和陶瓷相, 但是陶瓷基体的镍铁含量并不符合化学计量数, 铁的溶解损失较多, 金属铜有聚集现象, 组织不均匀, 电极内部基本符合化学计量数, 受电解质的侵蚀较少。这表明, 为适应铝电解工作环境, 必须有效提高 NiFe₂O₄ 基电极的致密度。进一步的热力学计算表明, 在氧气析出之前, 金属 Cu 并不发生阳极溶解, 陶瓷相的溶解与其组元的分解电压直接相关, 计算结果如表 4-3 所示 (根据文献^[247,264], 取 $\alpha_{AlF_3} \approx 1.5 \times 10^{-3}$)。

表 4-3 在电解条件下, 5%Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷阳极的相关反应

反应	电解温度 / K	Al ₂ O ₃ 浓度	分解电压 / V
$2Al_2O_3(s) \rightarrow 4Al(l) + 3O_2$	1233	饱和	-2.2187
$3Cu(s) + 2AlF_3(s) \rightarrow 3CuF_2(s) + 2Al(l)$	1233	饱和	-2.4782
$6Cu(s) + Al_2O_3(s) \rightarrow 3Cu_2O(s) + 2Al(l)$	1233	饱和	-1.8074
$Cu_2O(s) + Al_2O_3(s) \rightarrow 2CuO(s) + O_2 + 2Al(l)$	1233	饱和	-2.1894
$6Cu_2O(s) + 8AlF_3(s) \rightarrow 12CuF_2(s) + 3O_2 + 8Al(l)$	1233	饱和	-2.6839
$6CuO(s) + 4AlF_3(s) \rightarrow 6CuF_2(s) + 3O_2 + 4Al(l)$	1233	饱和	-2.7280
$6Fe_2O_3(s) + 8AlF_3(s) \rightarrow 12FeF_2(s) + 9O_2 + 8Al(l)$	1233	饱和	-1.8371
$6FeO(s) + 4AlF_3(s) \rightarrow 6FeF_2(s) + 3O_2 + 4Al(l)$	1233	饱和	-2.5546
$6NiO(s) + 4AlF_3(s) \rightarrow 6NiF_2(s) + 3O_2 + 4Al(l)$	1233	饱和	-2.5885

从表 4-3 中的数据还可以看出, 由 NiFe₂O₄ 微弱分解产生的 Fe₂O₃ 发生优先溶解的趋势较大, 与电解后阳极的 SEM/EDS 分析非常吻合。

4.3.3 5%Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷阳极的初步研究

从上面的研究看出, 5%Cu-NiFe₂O₄ 电极的孔隙率大, 电解质侵蚀严重, 由于金属 Ni 与陶瓷相的润湿性好, 比较容易实现致密化, 本节也对 5%Ni-NiFe₂O₄ (相对密度: 96%) 电极进行了初步电解研究。

测定出 Al₂O₃ 的分解电压对研究金属陶瓷的腐蚀行为较有帮助, 本论文借助参比电极, 根据 $I-V$ 曲线, 测得 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})=2\text{Al}(\text{l})+3/2\text{O}_2(\text{g})$ 的分解电压为 2.218 伏 (958℃), 如图 4-6 所示。测定的同时发现了残余电流现象, 可能原因是: ①电极附近双电层的充电; ②电解质杂质的放电; ③金属陶瓷惰性阳极的腐蚀等。Tarcy^[188]采用电化学技术测定了 Pt 电极的对比极化曲线, 发现在氧析出之前没有电流, 很显然, 残余电流主要源于金属陶瓷的腐蚀, 电解质中杂质的影响较小。NiFe₂O₄ / NiO-Ni 金属陶瓷阳极和 NiFe₂O₄ / NiO 陶瓷阳极的极化曲线如图 4-7 所示。可以看出, 陶瓷阳极仅表现出析氧过程, 而金属陶瓷阳极却表现出阳极溶解和析氧两个过程, 显然腐蚀电流由金属 Ni 引起的。当然, 随金属 Ni 的溶解, 阳极电位会不断上升。

受条件限制, 本论文采用热力学计算、SEM/EDS 结合光学显微镜对电极的腐蚀行为进行评估, 更深入的研究尚需要借助透射电镜 (TEM)、扫描俄歇电镜 (SAM)、二次离子质谱 (SIMS) 等现代测试技术。

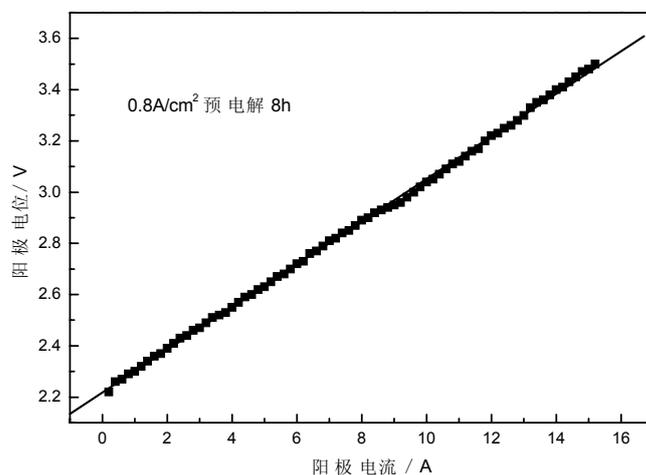


图 4-6 5%Ni-NiFe₂O₄ 惰性阳极的稳态极化曲线 (含欧姆压降),
电解质组成: CR=2.3, 5%CaF₂, Al₂O₃ 饱和, T=958℃。

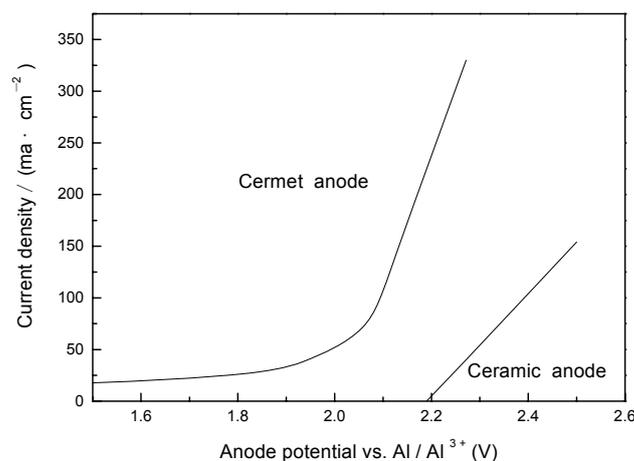
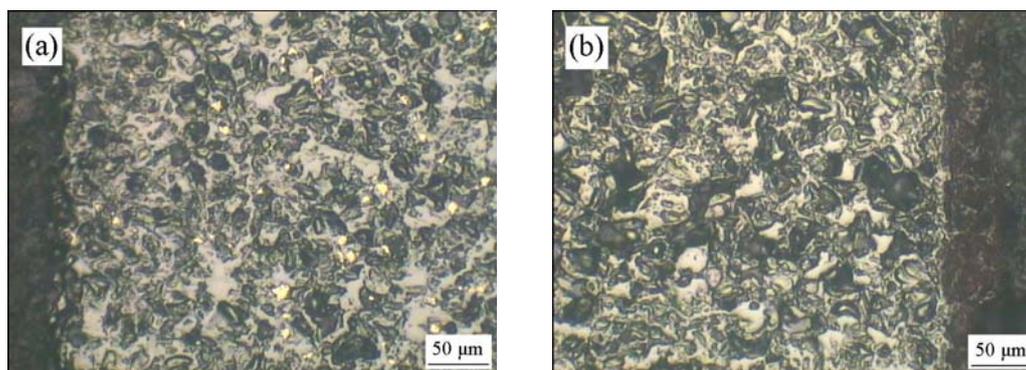


图 4-7 NiFe₂O₄/NiO-Ni 阳极和 NiFe₂O₄/NiO 阳极的线性扫描结果^[188] (含欧姆压降), 条件: CR=2.3, 5%CaF₂, Al₂O₃ 饱和, 980℃。

进行初步电解的试验条件如下: 分子比为 2.8, 5%CaF₂, Al₂O₃ 浓度饱和, 960℃, 1A/cm², 8h。结果表明, 5%Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷经 8h 阳极极化后, 形状规整, 耐腐蚀性能良好, 金属 Ni 相优先溶解, 未形成有效的钝化层, 陶瓷相在溶解时, 其 Ni、Fe 组元并不以化学计量数溶解, 相关检测结果如图 4-8、图 4-9 和表 4-4、表 4-5 所示。在电解条件下, 金属 Ni 可能发生如下反应: $3\text{Ni}(\text{s}) + 2\text{AlF}_3(\text{s}) = 3\text{NiF}_2(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{l})$, 相应的分解电压为 1.9114V, 与测定的 5%Ni-NiFe₂O₄ 阳极开路电位 (1.88V) 非常接近。显然, 金属 Ni 的选择性溶解为电解质的侵蚀提供了可能, 促进陶瓷基体的解离。



(a)—纵剖面 (中心)

(b)—纵剖面 (侧部)

图 4-8 电解后金属陶瓷阳极的微观组织

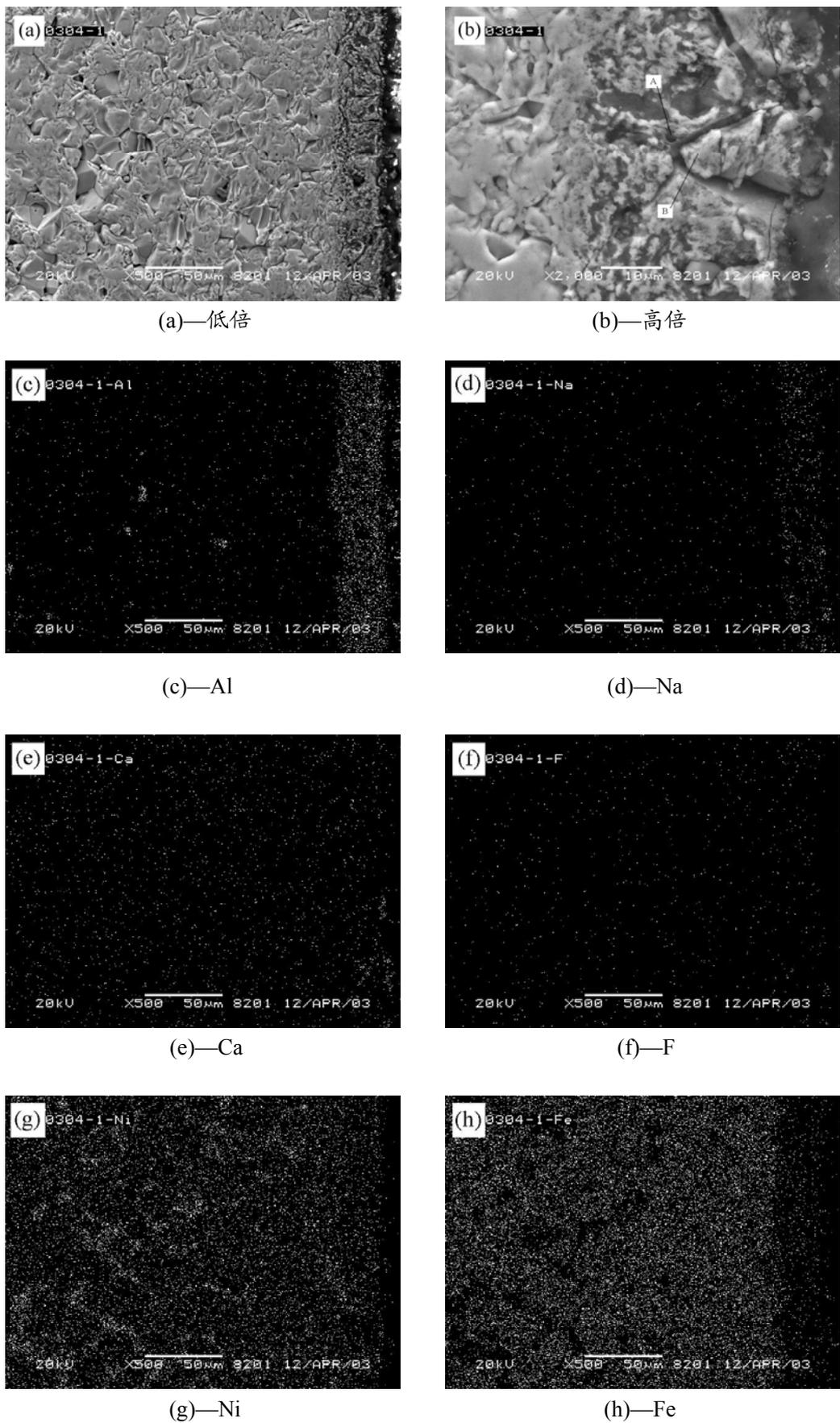


图 4-9 电解后金属陶瓷阳极纵剖面的 SEM 形貌及元素的面扫描像

表 4-4 电极侧边 (图 4-9 中 A 点) 的 EDS 结果

元素	$x / \%$	$w / \%$
Al	42.33	25.71
Ca	1.67	1.50
Fe	19.00	23.89
Ni	37.00	48.89
Total	100.00	100.00

表 4-5 电极侧边 (图 4-9 中 B 点) 的 EDS 结果

元素	$x / \%$	$w / \%$
Al	46.48	29.22
Si	1.85	1.21
Fe	16.34	21.26
Ni	35.33	48.32
Total	100.00	100.00

4.3.4 电解参数对 5%Ni—NiFe₂O₄ 金属陶瓷阳极腐蚀率的影响

实验表明, 惰性阳极的耐腐蚀性不仅与本身的材料组成、结构有关, 而且还取决于它的使用条件, 也就是说惰性阳极的腐蚀率与电解参数有着密切关系。一旦惰性阳极材料成分确定, 耐腐蚀性仅能通过改进特性或改变操作条件而获得。对 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极的初步电解评估发现, 5%Ni—NiFe₂O₄ 阳极容易实现较高的致密度, 值得进一步研究, 在此, 本节拟对这种电极的腐蚀率与电解参数的关系进行研究, 探索 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极的适宜工作条件。

4.3.4.1 分子比对腐蚀率的影响

在 2.0~3.0 范围内研究电解质分子比对腐蚀率的影响具有工业意义。在每次实验改变分子比时, 依公式^[239-241]相应改变电解温度 (过热度 10℃), 电解温度、饱和 Al₂O₃ 浓度与分子比的关系如图 4-10、图 4-11 所示, 电解质中 CaF₂ 含量都是 5% (质量分数), 过量氧化铝以维持饱和, 阳极浸入深度 1cm, 阳极电流密度采用 1A/cm², 总电流按底部导电 80% 计^[45], 按实际浸入面积则约为 0.3A/cm²。电解过程中的阳极电位如图 4-12 所示, 石墨坩埚内衬一内径 ϕ 88mm \times 100mm 的刚玉管, 分子比对腐蚀率的影响如图 4-13 所示。

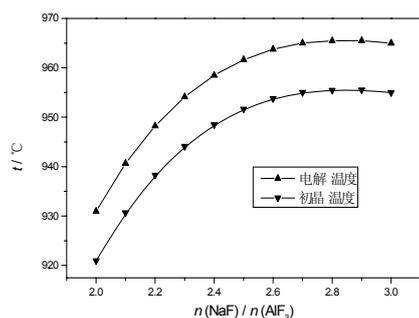


图 4-10 初晶点、电解温度与分子比的关系

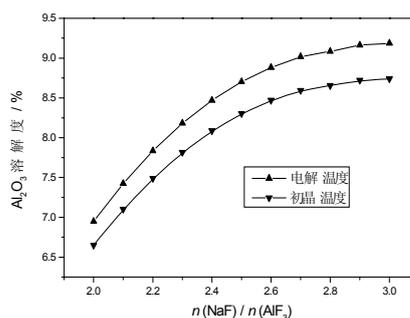


图 4-11 分子比对 Al₂O₃ 溶解度的影响

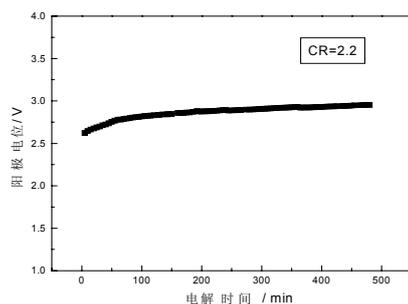


图 4-12 阳极电位的变化曲线

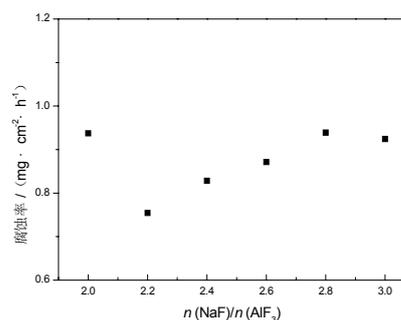


图 4-13 分子比对腐蚀率的影响

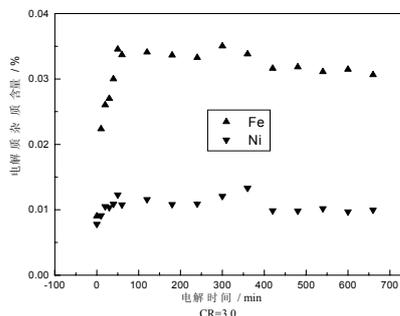
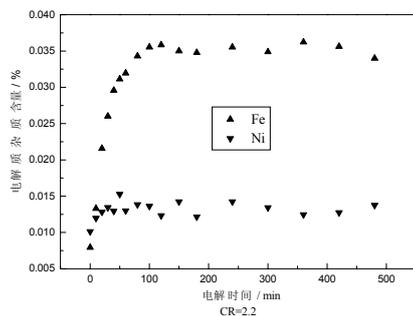


图 4-14 电解质中杂质含量随时间的变化

表 4-6 电解质中 Fe/Ni 的摩尔比随时间的变化

time / min	10	20	30	40	50	60	80	100
CR=2.0	1.4138	2.6544	2.6287	2.6105	2.9283	2.9548	3.0922	3.0380
CR=2.6	1.4138	1.9038	2.2426	2.3992	2.5770	2.3669	2.7218	2.4113
CR=3.0	1.4138	2.5793	2.6056	2.7414	2.9036	2.9573	3.2883	3.0980
time / min	120	150	180	240	300	360	420	480
CR=2.0	2.6305	2.8741	2.9521	2.8032	2.7479	3.0793	2.8250	2.7879
CR=2.6	2.4804	2.5598	2.6664	2.5633	2.6346	2.5803	2.6013	2.5038
CR=3.0	3.2713	3.2095	3.0540	2.6706	3.3678	3.4051	3.2104	3.4117

进一步的研究发现，电解之初，电解质中的杂质浓度较低，短时间内电解质中杂质含量很快升高，随后电解质中的杂质有减小的趋势，但不是很明显，杂质含量基本稳定，陶瓷相中的 Fe 腐蚀较快，如图 4-14 和表 4-6 所示。这表明，电极的腐蚀同组元的传质、铁的氧化物的分解电压密切相关。适宜的分子比应为 2.2 左右，相应的电解温度为 950℃ 左右。铝中杂质含量也由 CR=3.0 时的 0.04wt%Ni、0.11wt%Fe 下降到 CR=2.2 时的 0.009wt%Ni、0.042wt%Fe，符合现行原铝标准。

4.3.4.2 Al₂O₃ 浓度对腐蚀率的影响

为了研究氧化铝浓度的影响，取出石墨坩埚中的刚玉管，每 15min 补加一次 Al₂O₃，加入量按电流效率的 85% 计算。电解质分子比为 2.3，CaF₂ 含量为 5%，阳极电流密度为 1A/cm²，浸入 1cm，总电流按浸入面积计算。Al₂O₃ 浓度对腐蚀率的影响如图 4-15 所示。

从图 4-15 可以看出，当 Al₂O₃ 浓度低于 2% 时，阳极表现出加速腐蚀的趋势，而当 Al₂O₃ 浓度大于 5% 或接近饱和时，电极腐蚀速率较低。这表明，在使用该种惰性阳极炼铝时，不能欠量下料。热力学计算表明^[247,264]，随 Al₂O₃ 浓度下降，分解电压会升高，能加速电极组元的氟化反应，相关计算示于表 4-7。

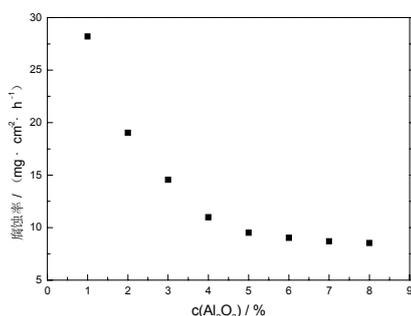


图 4-15 Al₂O₃ 浓度对腐蚀率的影响

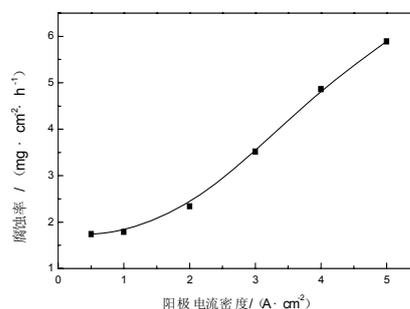


图 4-16 电流密度对腐蚀率的影响

表 4-7 在电解条件下，5%Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷阳极的相关反应

反应	电解温度/K	Al ₂ O ₃ 浓度	分解电压/V
2Al ₂ O ₃ (s)→4Al(l)+3O ₂	1233	饱和	-2.2187
2Al ₂ O ₃ (s)→4Al(l)+3O ₂	1233	1/3 饱和	-2.2492
3Ni(s)+2AlF ₃ (s)→3NiF ₂ (s)+2Al(l)	1233	饱和	-1.9114
6Fe ₂ O ₃ (s)+8AlF ₃ (s)→12FeF ₂ (s)+9O ₂ +8Al(l)	1233	饱和	-1.8371
6FeO(s)+4AlF ₃ (s)→6FeF ₂ (s)+3O ₂ +4Al(l)	1233	饱和	-2.5546
6NiO(s)+4AlF ₃ (s)→6NiF ₂ (s)+3O ₂ +4Al(l)	1233	饱和	-2.5885

4.3.4.3 阳极电流密度对腐蚀率的影响

阳极电流密度对腐蚀速率的影响如图 4-16 所示,可以看出,惰性阳极在 0.5~1.0A/cm² 的腐蚀速率较小。

电流密度过高会加速阳极气体冲刷和电解质的扰动,且电极的焦耳热增加,温度升高,会加速铝热反应的进行。但电流密度也不能太低,否则,析出的 O₂ 不足以使电解质中溶解的铝氧化,抑制铝热反应,从而增加腐蚀速率^[266]。值得注意的是,在物质三态都存在的表面,并未发现比阳极底面还严重的情况。这可能与电流密度分布及析出气体的保护有关,因为在氧化铝饱和情况下,发现阳极旁边参比电极的三相区腐蚀明显。

4.3.4.4 铝热反应对腐蚀率的影响

在实验槽上的结果表明,该种电极在 1A/cm² 左右的电流密度时能够获得较低的腐蚀速率,电解质中溶解和悬浮的金属铝是造成阳极腐蚀的一个重要原因,可能会发生如下反应:



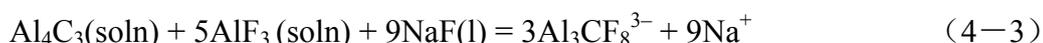
其实,阳极上吸附的气膜对电解质产生一定的排斥作用^[110],从而在某些程度上阻止阳极与电解质接触,从而保护了阳极,所以一定的电流密度对减少阳极腐蚀有利,结果如表 4-8 所示,这表明,作为一项有效降低惰性阳极腐蚀率的措施,必须注意及时出铝。

表 4-8 铝热反应对 5%Ni-NiFe₂O₄ 阳极腐蚀率的影响

相对密度 /%	分子比	Al ₂ O ₃ 浓度	温度/°C	加铝/g	电解时间/h	腐蚀率/ (mg · cm ⁻² · h ⁻¹)
96.03	2.4	饱和	962	0	8	1.79
95.63	2.4	饱和	962	12.1128	8	3.23

4.3.4.5 在纯冰晶石熔体中的电解腐蚀

为了考察极端条件下的电极腐蚀行为,在 CR=2.3, 5%CaF₂, 电流密度=1.0A/cm², 过热度=10°C 的条件下进行电解试验。由于槽电压波动,试验仅进行了 2h,电解后发现,电极腐蚀严重。电解后阳极的 SEM/EDS 分析分别示于图 4-17 和表 4-9、表 4-10。从图 4-17 可以看出清晰腐蚀界面,腐蚀行为可能与电解质中溶解的 Al₄C₃ 密切相关,发生如下反应:



在阳极表面生成的无定形碳会还原陶瓷相,加速电极的腐蚀,使电极在很短

时间内被破坏。电解试验还发现，石墨坩埚作对电极（辅助电极）时，实验还发现阴极电位（vs. Al/Al³⁺）小于零，此现象可能与电解液中溶解的 Al₄C₃ 有关，发生如下反应：



对 Al₄C₃ 在冰晶石熔体中的溶解度研究^[265]发现，随 Al₂O₃ 浓度降低，Al₄C₃ 的溶解度升高，对提高惰性阳极的耐腐蚀性不利。

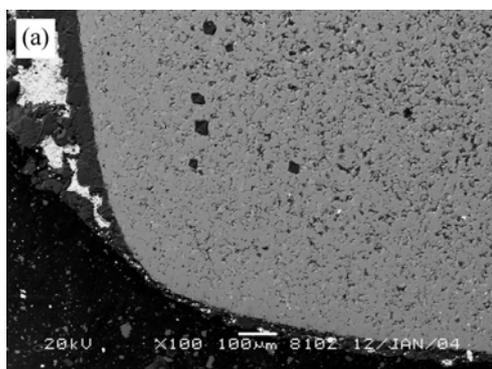
从表 4-9、表 4-10 与表 4-4、表 4-5 的对比可以看出，Ni 与 Fe 的摩尔比在不同电解条件下是不同的，表明电极的腐蚀行为与操作条件密切相关。

表 4-9 电极底面成分（A 区）的 EDS 分析结果

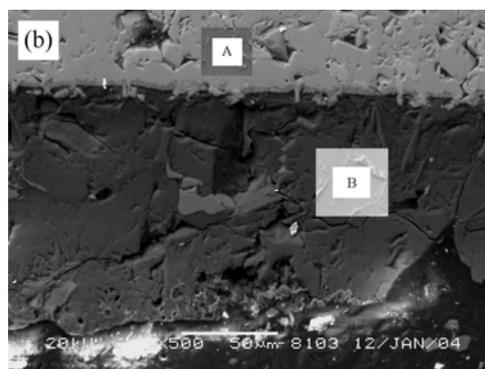
元素	<i>x</i> / %	<i>w</i> / %
Al	0.30	0.14
Na	0.00	0.00
Ca	0.04	0.03
F	0.00	0.00
Fe	71.04	70.13
Ni	28.62	29.70
Total	100.00	100.00

表 4-10 电极底面成分（B 区）的 EDS 分析结果

元素	<i>x</i> / %	<i>w</i> / %
Al	56.35	59.95
Na	31.99	28.99
Ca	1.08	1.70
F	9.61	7.20
Fe	0.83	1.83
Ni	0.14	0.32
Total	100.00	100.00



(a)—边缘



(b)—底面

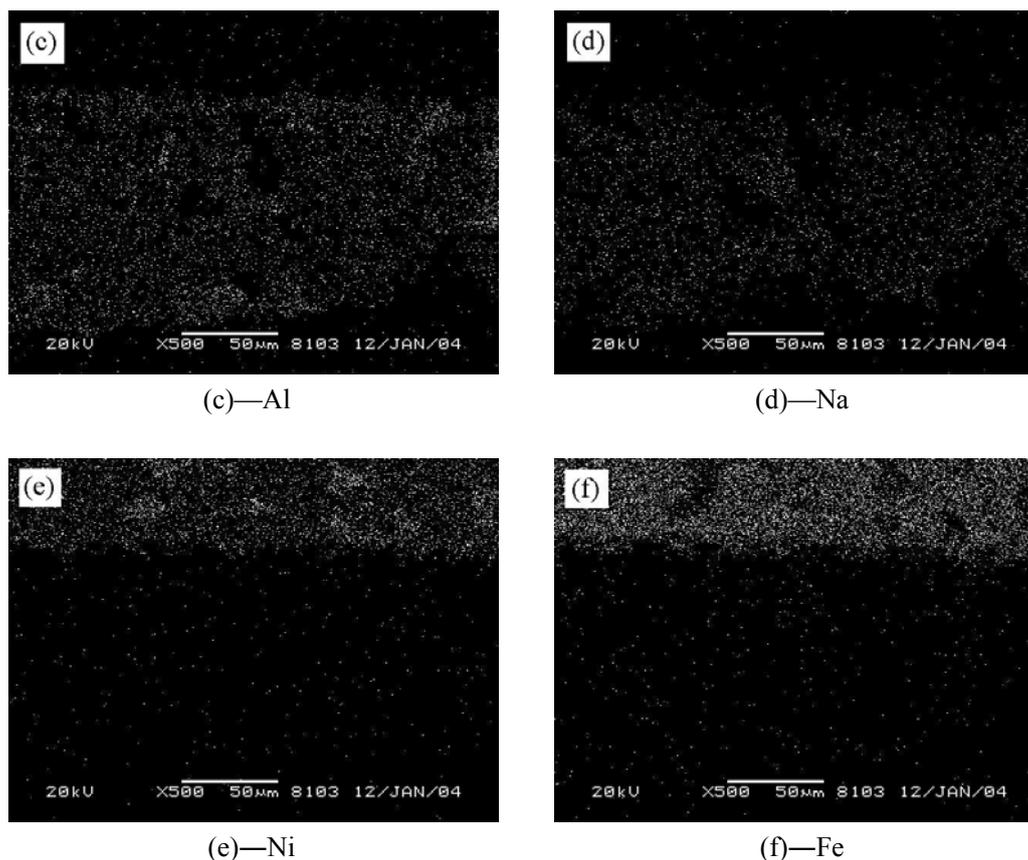


图 4-17 电解后金属陶瓷阳极的 SEM 形貌

4.3.5 小结

- (1) 金属 Cu 与 NiFe_2O_4 陶瓷的润湿性能不好，实现此种电极的致密化有一定难度，过低的致密度会导致电解质的侵蚀，电极肿胀、开裂。金属 Cu 并不直接阳极溶解，在电解过程中会聚集，导致组织不均匀，陶瓷基体会发生非协同溶解。
- (2) 金属 Ni 与 NiFe_2O_4 陶瓷的润湿性能好，实现此种电极的致密化相对容易，初步电解试验发现此种电极的耐腐蚀性能较好，但少量的金属相发生阳极溶解，也存在陶瓷基体的非协同溶解现象。
- (3) 适合 5%Ni— NiFe_2O_4 金属陶瓷阳极的分子比在 2.2~2.4，相应的电解温度为 950℃左右，过低的分子比能加剧电极组元的氟化反应。
- (4) Al_2O_3 浓度对腐蚀率影响显著，当 Al_2O_3 浓度大于 5%或接近饱和时，电极的腐蚀率较低，但当 Al_2O_3 浓度小于 2%时，电极表现出加速腐蚀行为；在 Al_2O_3 浓度饱和，分子比为 2.3 左右时，阳极电流密度为 1.0A/cm² 左右腐蚀速率较小；加铝和高电流密度对金属陶瓷阳极的正常工作不利。
- (5) 在正常电解条件下， NiFe_2O_4 基金属陶瓷阳极的腐蚀受传质过程控制。

- (6) 在纯冰晶石熔体中的电解试验表明, NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极会发生“灾变腐蚀”, 可能与 Al₄C₃ 的存在有关。

4.4 电解参数对 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极腐蚀率影响的灰分析

4.4.1 引言

影响惰性阳极腐蚀率的因素很多, 各因素之间又相互关联, 很难对这些数据进行统计处理, 找出影响腐蚀的主次因素, 深入研究腐蚀机理。数理统计中的回归分析、方差分析、主成分分析等都是用来进行系统分析的方法, 这些方法存在如下不足: ①要求有大量数据, 数据少就难以找出统计规律; ②要求样本服从某个典型的概率分布, 要求各因素数据与系统特征数据之间呈线性关系, 且各因素之间彼此无关。这种要求往往难以满足; ③计算量大; ④可能出现量化结果与定性分析不符的现象, 导致系统的关系和规律遭到歪曲和颠倒。

灰理论^[267-269]是我国著名学者邓聚龙教授于 1982 年创立的一门新兴的横断学科, 它以“部分信息已知, 部分信息未知”的“小样本”、“贫信息”不确定性系统为研究对象, 主要通过对“部分”已知信息的生成和开发, 提取有价值的信息, 实现对系统运行行为的正确认识 and 有效控制。“贫信息”不确定性系统的普遍存在, 决定了这一新理论具有十分广阔的发展前景^[270-278]。灰理论的关联分析方法弥补了采用数理统计方法作系统分析所导致的缺陷。它对大样本量的多少和样本有无规律都同样适用, 而且计算量小, 十分方便, 更不会出现量化结果与定性分析结果不符的情况。

目前, 有关影响腐蚀因素的研究尚处于经验或定性研究阶段, 不利于腐蚀机理的深入研究和对惰性阳极耐腐蚀性的全面评估。

本节拟采用灰关联分析用于惰性阳极的腐蚀研究, 并对 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极的电解参数与腐蚀率的关系量化、序化、显化, 为惰性阳极的腐蚀研究提供新的思路 and 基础。从公开发表的文献来看, 尚未发现有关惰性阳极腐蚀因素灰关联分析的报道。

4.4.2 灰关联分析工作程序

灰关联分析的基本思想是根据各参数几何曲线的相似程度来判断其联系是否密切, 曲线的形状越接近, 相应序列之间的关联度就越大, 反之就越小。相似程度应用关联系数和关联度描述, 关联度描述了各个因素对结果的影响程度。关联度越大, 影响程度越大。对一个实际系统进行分析, 首先要确定系统行为特征的数据序列, 本文选择腐蚀率作为铝电解惰性阳极腐蚀系统中的行为

特征, 即母因素。此外, 需确定影响系统行为特征的有效因素, 即子因素。由于试验条件限定在一定范围, 故本论文确定采用灰色绝对关联度确定影响腐蚀率的主次因素。

4.4.2.1 关联度计算

作关联分析先要指定参考的数据列, 设有 m 个子因素 (Y_1, Y_2, \dots, Y_m) 与母因素 X_0 有一定关联作用, 它们有 n 组数据或序列:

母序列: $X_0(k), k=1, 2, \dots, n$;

子序列: $Y_i(k), k=1, 2, \dots, n; i=1, 2, \dots, m$.

则其相应的始点零化序列为:

$$X_0^0 = \{x_0^0(1), x_0^0(2), x_0^0(3), \dots, x_0^0(n)\}$$

$$Y_i^0 = \{y_i^0(1), y_i^0(2), y_i^0(3), \dots, y_i^0(n)\}$$

式中: $x_0^0(k) = x_0(k) - x_0(1)$

$$y_i^0(k) = y_i(k) - y_i(1)$$

则母序列 $X_0(k)$ 与子序列 $Y_i(k)$ 的灰色绝对关联度的计算公式为:

$$\varepsilon_{0i} = \frac{1 + |s_0| + |s_i|}{1 + |s_0| + |s_i| + |s_i - s_0|} \quad (4-6)$$

$$\text{式中: } |s_0| = \left| \sum_{k=2}^{n-1} x_0^0(k) + \frac{1}{2} x_0^0(n) \right|$$

$$|s_i| = \left| \sum_{k=2}^{n-1} y_i^0(k) + \frac{1}{2} y_i^0(n) \right|$$

$$|s_i - s_0| = \left| \sum_{k=2}^{n-1} [y_i^0(k) - x_0^0(k)] + \frac{1}{2} [y_i^0(n) - x_0^0(n)] \right|$$

灰色绝对关联度 ε_{0i} 具有以下显著特征: ① $0 < \varepsilon_{0i} \leq 1$; ② ε_{0i} 只与 $X_0(k)$ 和 $Y_i(k)$ 的几何形状有关, 与其空间位置无关; ③任何两个序列都不是无关的, 即 ε_{0i} 恒不为零; ④ $X_0(k)$ 与 $Y_i(k)$ 几何上相似程度越大, ε_{0i} 也就越大; ⑤当 $X_0(k)$ 中任一观测数据变化时, ε_{0i} 也随之变化; ⑥ $X_0(k)$ 与 $Y_i(k)$ 长度发生变化时, ε_{0i} 也随之变化; ⑦ $\varepsilon_{0i} = \varepsilon_{i0}$ 。

4.4.2.2 电解参数影响惰性阳极腐蚀率的灰关联分析

实验选择的电解参数和测定的平均腐蚀率如表 4-11 所示。

表 4-11 电解参数与 5%Ni-NiFe₂O₄惰性阳极的腐蚀率

序号	1	2	3	4	5	6	7
腐蚀率/(mg · cm ⁻² · h ⁻¹)	0.9371	0.7542	0.8282	0.8713	0.9390	0.9242	28.1987
w(Al ₂ O ₃) /%	6.6496	7.8345	8.4698	8.8824	9.0838	9.1856	1.0000
电流密度/(A · cm ⁻²)	0.2708	0.2631	0.2329	0.2267	0.2297	0.2247	1.0
分子比(CR)	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	2.3
阴极面积/阳极面积	5.5964	5.4206	4.8137	4.8374	4.8579	4.7379	16.7529
电解温度/℃	930.9	948.2	958.5	963.7	965.4	965.0	986.5
序号	8	9	10	11	12	13	14
腐蚀率/(mg · cm ⁻² · h ⁻¹)	19.0254	14.5532	10.9857	9.5127	9.0199	8.6909	8.5263
w(Al ₂ O ₃)/%	2.0000	3.0000	4.0000	5.0000	6.0000	7.0000	8.0000
电流密度/(A · cm ⁻²)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
分子比(CR)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
阴极面积/阳极面积	16.9502	17.8260	16.0722	13.3253	14.8338	15.3415	15.6808
电解温度/℃	980.4	974.9	969.9	965.4	961.1	957.2	953.4
序号	15	16	17	18	19	20	
腐蚀率/(mg · cm ⁻² · h ⁻¹)	1.7425	1.7874	2.3429	3.5243	4.8612	5.8933	
w(Al ₂ O ₃)/%	8.1820	8.1820	8.1820	8.1820	8.1820	8.1820	8.1820
电流密度/(A · cm ⁻²)	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	
分子比(CR)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
阴极面积/阳极面积	0.4291	0.4246	0.4192	0.4641	0.4113	0.4268	
电解温度/℃	954.1	954.1	954.1	954.1	954.1	954.1	954.1

始点零化结果如表 4-12 所示。

表 4-12 始点零化结果

序号	1	2	3	4	5	6	7
$X_0^0(k)$	0	-0.1829	-0.1089	-0.0658	0.0019	-0.0129	27.2616
$Y_1^0(k)$	0	1.1849	1.8202	2.2328	2.4342	2.536	-5.6496
$Y_2^0(k)$	0	-0.0077	-0.0379	-0.0441	-0.0411	-0.0461	0.7292
$Y_3^0(k)$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	0.3
$Y_4^0(k)$	0	-0.1758	-0.7827	-0.759	-0.7385	-0.8585	11.1565
$Y_5^0(k)$	0	17.3	27.6	32.8	34.5	34.1	55.6

序号	8	9	10	11	12	13	14
$X_0^0(k)$	18.0883	13.6161	10.0486	8.5756	8.0828	7.7538	7.5892
$Y_1^0(k)$	-4.6496	-3.6496	-2.6496	-1.6496	-0.6496	0.3504	1.3504
$Y_2^0(k)$	0.7292	0.7292	0.7292	0.7292	0.7292	0.7292	0.7292
$Y_3^0(k)$	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
$Y_4^0(k)$	11.3538	12.2296	10.4758	7.7289	9.2374	9.7451	10.0844
$Y_5^0(k)$	49.5	44	39	34.5	30.2	26.3	22.5

序号	15	16	17	18	19	20
$X_0^0(k)$	0.8054	0.8503	1.4058	2.5872	3.9241	4.9562
$Y_1^0(k)$	1.5324	1.5324	1.5324	1.5324	1.5324	1.5324
$Y_2^0(k)$	0.2292	0.7292	1.7292	2.7292	3.7292	4.7292
$Y_3^0(k)$	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
$Y_4^0(k)$	-5.1673	-5.1718	-5.1772	-5.1323	-5.1851	-5.1696
$Y_5^0(k)$	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2

求 $|s_0|$ 、 $|s_i|$ 和 $|s_i - s_0|$ ：

$$|s_0| = \left| \sum_{k=2}^{19} x_0^0(k) + \frac{1}{2} x_0^0(20) \right| = 113.4393, \quad |s_1| = \left| \sum_{k=2}^{19} y_1^0(k) + \frac{1}{2} y_1^0(20) \right| = 39.2347,$$

$$|s_2| = \left| \sum_{k=2}^{19} y_2^0(k) + \frac{1}{2} y_2^0(20) \right| = 17.5211, \quad |s_3| = \left| \sum_{k=2}^{19} y_3^0(k) + \frac{1}{2} y_3^0(20) \right| = 7.05,$$

$$|s_4| = \left| \sum_{k=2}^{19} y_4^0(k) + \frac{1}{2} y_4^0(20) \right| = 113.7445, \quad |s_5| = \left| \sum_{k=2}^{19} y_5^0(k) + \frac{1}{2} y_5^0(20) \right| = 575.5,$$

$$|s_1 - s_0| = \left| \sum_{k=2}^{19} (y_1^0(k) - x_0^0(k)) + \frac{1}{2} (y_1^0(20) - x_0^0(20)) \right| = 96.9474,$$

$$|s_2 - s_0| = \left| \sum_{k=2}^{19} (y_2^0(k) - x_0^0(k)) + \frac{1}{2} (y_2^0(20) - x_0^0(20)) \right| = 96.9938,$$

$$|s_3 - s_0| = \left| \sum_{k=2}^{19} (y_3^0(k) - x_0^0(k)) + \frac{1}{2} (y_3^0(20) - x_0^0(20)) \right| = 111.6445,$$

$$|s_4 - s_0| = \left| \sum_{k=2}^{19} (y_4^0(k) - x_0^0(k)) + \frac{1}{2} (y_4^0(20) - x_0^0(20)) \right| = 50.465,$$

$$|s_5 - s_0| = \left| \sum_{k=2}^{19} (y_5^0(k) - x_0^0(k)) + \frac{1}{2}(y_5^0(20) - x_0^0(20)) \right| = 462.0607,$$

求出绝对关联度:

$$\varepsilon_{01} = \frac{1 + |s_0| + |s_1|}{1 + |s_0| + |s_1| + |s_1 - s_0|} = 0.6132$$

$$\varepsilon_{02} = \frac{1 + |s_0| + |s_2|}{1 + |s_0| + |s_2| + |s_2 - s_0|} = 0.5764$$

$$\varepsilon_{03} = \frac{1 + |s_0| + |s_3|}{1 + |s_0| + |s_3| + |s_3 - s_0|} = 0.5211$$

$$\varepsilon_{04} = \frac{1 + |s_0| + |s_4|}{1 + |s_0| + |s_4| + |s_4 - s_0|} = 0.8189$$

$$\varepsilon_{05} = \frac{1 + |s_0| + |s_5|}{1 + |s_0| + |s_5| + |s_5 - s_0|} = 0.5989$$

可以看出, $\varepsilon_{04} > \varepsilon_{01} > \varepsilon_{05} > \varepsilon_{02} > \varepsilon_{03}$, 也就是说, 在上述电解条件下, 阴极面积与阳极面积的比例对腐蚀率的影响最大, Al₂O₃ 质量浓度次之, 分子比 (CR) 的影响最小, 这一结果与电解试验实际非常吻合。阴极面积与电极组元在阴极上的还原速率直接相关, 大阴极面积对于维持电解液中电极组元的浓度梯度不利, 影响阳极组元的传质。同时, 阴极上 Al₄C₃ 的存在也会增加腐蚀率。对于一定结构的电解槽, 欲控制电极材料的腐蚀, 就只能考虑其它措施了。

Al₂O₃ 质量浓度和电解温度对惰性阳极腐蚀率的影响次之, 这是由于惰性阳极材料在 Al₂O₃ 浓度较低时会分解^[68], 发生“灾变腐蚀”。对于阴极面积确定的电解槽, 提高 Al₂O₃ 浓度应当成为优先考虑的措施。

低温电解对降低腐蚀率较有意义, 这因为陶瓷相的腐蚀是一个被激活的过程, 陶瓷与电解质的界面张力增大, 电极组元传质减缓, 从而降低腐蚀率。惰性阳极的正常腐蚀主要由电极组元的氟化反应引起。

所以较低的分子比对降低腐蚀率不利, 应在兼顾电解温度、分子比、Al₂O₃ 质量浓度的基础上确定一个适宜的分子比 (在研究分子比的影响时, 电流强度按底部 1A/cm² 计, 电流密度按浸入面积计 ~0.25A/cm²)。一定的电流密度对惰性阳极的工作有利, 在某些程度上阻止电解质对惰性阳极的侵蚀, 但若电流密度过小, 不足以抑制铝的还原作用, 而电流密度过大, 又会加剧阳极气体冲刷的腐蚀作用和电解温度的升高, 对于降低腐蚀率不利。

4.4.3 小结

- (1) 应用灰关联分析解析了电解参数对惰性阳极腐蚀率的影响，根据灰色绝对关联度的计算结果，认为阴极面积、Al₂O₃质量浓度、电解温度等是影响腐蚀率的主要因素，在惰性阳极的正常工作过程中，应当成为主要的控制参数。
- (2) 本论文首次将灰理论应用于铝电解惰性阳极的腐蚀研究，并对电解参数与腐蚀率的关系进行了灰关联分析，计算结果与实验结果吻合，找出了影响腐蚀的主次因素，为惰性阳极的腐蚀研究提供了新思路。

4.5 NiFe₂O₄基金属陶瓷阳极的腐蚀机理

4.5.1 引言

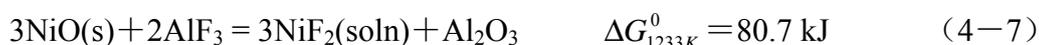
前几节主要对 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极在 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 熔体中的腐蚀行为进行了研究，并对电解参数与腐蚀率的关系进行了灰关联分析，对于深入理解惰性阳极的腐蚀机理，控制腐蚀率，具有重要意义。在此，本节结合溶解度研究，重点对 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极的腐蚀机理进行深入分析，探索腐蚀预测的可能方法。

4.5.2 惰性阳极的腐蚀机理

4.5.2.1 化学腐蚀

1. 化学溶解

陶瓷基体 NiFe₂O₄ 在 1233K 下存在一定程度的分解，以分解出的 NiO 为例，可能会发生如下反应：



尽管 $\Delta G_{1233\text{K}}^0 > 0$ ，但此反应是一个平衡过程，总会有 NiF₂ 的存在。在对 NiFe₂O₄ 的溶解度研究中，也发现随 Al₂O₃ 浓度的下降，电解液中 Ni 的含量上升，并且 Fe、Ni 的摩尔比并不符合 NiFe₂O₄ 的化学计量数。溶解的 NiF₂ 有可能在阴极上直接放电进入铝液，即：



也有可能被电解液中溶解的 Al 还原，发生如下反应：



值得注意的是，反应 (4-7) 在低 Al₂O₃ 浓度，高 AlF₃ 含量（即低分子比）的情况下，进行的趋势较大。更为重要的是，Al 在 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 熔体中的与

电解质组成、温度之间存在以下关系^[8,279]:

$$C_{Al} = -0.31759 + 0.01849[CR] + 3.44 \times 10^{-4}[t] - 4.07 \times 10^{-3}[CaF_2] + 9.6 \times 10^{-5}[CaF_2]^2 + 0.02285/(3+[Al_2O_3]^2) \quad (4-10)$$

式中, C_{Al} —溶解 Al 的质量浓度 (wt%), CR 是 NaF/AlF₃ 的摩尔比, t 是电解液温度(°C), $[Al_2O_3]$ 是 Al₂O₃ 质量浓度 (wt%), $[CaF_2]$ 是 CaF₂ 质量浓度 (wt%)。适用范围: $2 \leq CR \leq 3$, $930^\circ C \leq t \leq 1000^\circ C$, $[Al_2O_3] \leq$ 饱和浓度, $[CaF_2] \leq 20\%$ 。

可以看出, 随 CR 和电解温度的上升, 电解质中溶解的 Al 也上升, 从而有利于反应 (4-9) 的进行。

2. 铝热还原

由于电解液与陶瓷的润湿性较好, 电解液中溶解的 Al 有可能将陶瓷基体直接还原, 发生如下反应:



虽然电极表面的气膜能在一定程度上保护陶瓷基体免受还原, 但有理由相信, 若电流密度过小, 则不足以抑制铝的还原作用; 而电流密度过大, 则又会提高电解液温度和加剧磨损腐蚀, 同样对于降低腐蚀率不利。

3. 晶间腐蚀

晶间腐蚀是材料在特定的腐蚀介质中沿着材料的晶界发生的一种局部腐蚀。对 5%Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷而言, 此类材料的晶间腐蚀是由沿晶界分布的金属 Ni 相的阳极溶解引起。

在电解温度下, 电解液能很好地润湿电极表面, 然后通过很细的裂缝或颗粒间的间隙逐渐向内渗透, 随着电解过程的进行, 进入电极的电解质越来越多, 最后靠近表面层的颗粒被电解质分割孤立, 以致脱离电极本体进入电解质中。对电解后电极的检查发现, 低致密度的 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷外观肿胀, 电解液渗透严重, 此类腐蚀对惰性阳极来说非常有害。

4. 电解液浸渗

金属陶瓷电极中低耐腐蚀能力的相为电解液的浸渗提供了的有利条件。随着电解过程的进行, 浸渗的电解液越来越多, 电极微粒被分割孤立, 导致电极的肿胀、剥落, 此类腐蚀对惰性阳极来说是一个潜在的巨大威胁。

4.5.2.2 电化学腐蚀

1. 金属相阳极溶解

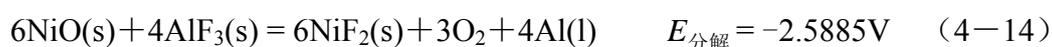
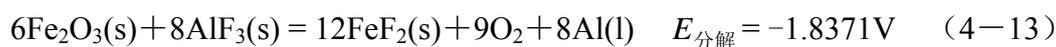
金属陶瓷中的 Ni 在电解过程中可能发生阳极溶解, 相关热力学计算结果如表 4-7 所示, 很显然, 在氧气析出前, 存在金属 Ni 的阳极溶解。电解后, 对 5%Ni-NiFe₂O₄ 进行的相关分析发现, 电极表层的金属 Ni 消失, 电极内部依然有金属

Ni 存在, 相关分析见图 4-8。另外, Tarcy^[188]也认为电极中的 Ni 在电解过程中会发生阳极溶解。

需要明确的是, 并不是所有的金属都会发生阳极溶解。热力学计算表明, 金属 Cu 在电解过程中并不发生阳极溶解, 计算结果如表 4-3 所示。但对电解质及原铝的分析发现了 Cu 的存在, 这表明, 金属 Cu 在电解过程会发生高温氧化, 以氧化物的形式与电解液作用而遭受腐蚀。Windisch^[280]也有类似的看法。

2. 陶瓷相的阳极溶解

当电流密度较大, 阳极电位超过一定值时, 陶瓷基体有可能发生如下的电化溶解:



可以看出, 由 NiFe₂O₄ 微弱分解产生的 Fe₂O₃ 发生优先溶解的趋势较大, 与电解后阳极的 SEM/EDS 分析非常吻合。

4.5.2.3 其它

电极在流动的 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 熔体中受到机械力和化学的共同作用, 遭受腐蚀。这类由腐蚀介质与电极表面间的相对运动引起电极的加速破坏或腐蚀称为磨损腐蚀。此过程比较复杂, 存在着磨损和腐蚀的交互作用。阳极气体冲刷和电解液循环流动造成了磨损腐蚀, 尤其是在较高电流密度时, 也是电极腐蚀的一个原因。另外, 也可能存在电极的应力腐蚀现象等。

4.5.3 小结

本节根据是热力学计算结合微观结构与相分析的方法对电极的腐蚀机理进行了分析, 认为 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极的腐蚀是一个包括化学溶解, 铝热还原, 晶间腐蚀, 电解液浸渗, 阳极溶解, 磨损腐蚀等机理在内的综合腐蚀过程。在对惰性阳极的腐蚀率进行预测时, 采用机理分析法建模的难度较大, 应考虑数据分析法建模。

4.6 结论

1. 本章分别对 5%Cu-NiFe₂O₄、5%Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷阳极的腐蚀行为进行了初步研究, 发现金属 Cu 与 NiFe₂O₄ 陶瓷的润湿性能不好, 实现此种电极的致密化有一定难度, 过低的致密度会导致电解质的侵蚀, 电极肿胀、开裂。金属 Cu 并不直接阳极溶解, 在电解过程中会聚集, 导致组织不均匀, 陶瓷基体会发生非协同溶解。金属 Ni 与 NiFe₂O₄ 陶瓷的润湿性能好, 实现此种电极的致密化相对容易, 初步电解试验发现此

种电极的耐腐蚀性能较好，但少量的金属相发生阳极溶解，也存在陶瓷基体的非协同溶解现象。

2. 对 5%Ni—NiFe₂O₄ 金属陶瓷阳极的腐蚀率与电解参数的关系进行了系统研究，发现适合 5%Ni—NiFe₂O₄ 金属陶瓷阳极的分子比在 2.2~2.4，相应的电解温度为 950℃左右，过低的分子比能加剧电极组元的氟化反应。
3. 首次将灰理论应用于铝电解惰性阳极的腐蚀研究，并对电解参数与腐蚀率的关系进行了灰关联分析，认为阴极面积、Al₂O₃ 质量浓度、电解温度等是影响腐蚀率的主要因素，在惰性阳极的正常工作过程中，应当成为主要的控制参数。
4. 提出了基于数据分析法建立惰性阳极腐蚀率预测模型的思想，认为 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极的腐蚀是一个包括化学溶解，铝热还原，晶间腐蚀，电解液浸渗，阳极溶解，磨损腐蚀等机理在内的综合腐蚀过程。在对其腐蚀率进行预测时，应考虑数据分析法建模。

第五章 铝电解惰性阳极腐蚀率预测研究

5.1 引言

惰性阳极的腐蚀率大小直接影响原铝质量，与电解参数直接相关。由于惰性阳极的腐蚀机理复杂，信息采集不完善，有关腐蚀预测的研究尚未见任何报道。目前，在腐蚀预测数学模型的研究中，仍仅限于以概率论与数理统计为主的一些常规的预测方法，对大样本量的追求是此类预测方法的特点，其中用的最多的是静态回归分析法，而其它一些较新的预测方法，如灰预测、模糊推理预测、组合预测等在材料的腐蚀研究仅有初步的应用，或没有应用，而这些数据处理方法，在其它领域已经取得一定的效果，使得有理由预期它们在惰性阳极腐蚀预测中的可能性。

本章在腐蚀机理分析的基础上，采用试验研究法建模，用 GM(1,1)模型、幂函数模型对试验数据进行拟合和预测，并在此基础上对惰性阳极的腐蚀预测模型进行探索。

5.2 基于灰色理论的腐蚀率预测模型

5.2.1 灰预测的原理

灰色预测建模是以灰色模块概念为基础的。灰色系统理论认为，一切随机量都是在一定范围内、一定时段上变化的灰色量及灰色过程。对于灰色量的处理，不是去寻求它的统计规律和概率分布，而是从无规律的原始数据中找出规律，即对数据通过一定方式处理后，使其成为较有规律的时间序列数据，再建立模型。

因为在客观系统中，无论怎样复杂，系统内部总是有关联、有整体功能和有序的。因此，作为表现系统行为特征的数据，总是蕴含着某种规律，经过一定方式处理的数据，称之为“模块”。其几何意义为生成序列数据在时间与数据二维平面上所给的连续曲线与其底部（即横坐标）所构成的总称。将由已知数据列构成的模块，称为白色模块，而由白色模块外推到未来的模块，即由预测值构成的模块，称为灰色模块。

一般情况下，对于给定的原始数据列不能直接用于建模，因

$$X^{(0)} = \{x^{(0)}(1), x^{(0)}(2), x^{(0)}(3), \dots, x^{(0)}(N)\}$$

这些数据多为随机的、无规律的。若将原始数据列经过一次累加生成，则可获得新数据列 $X^{(1)} = AGOX^{(0)}$ ，

$$X^{(1)} = \{x^{(1)}(1), x^{(1)}(2), x^{(1)}(3), \dots, x^{(1)}(N)\}$$

$$\text{其中: } x^{(1)}(i) = \sum_{k=1}^i x^{(0)}(k)$$

新生成的数据列为一条单调增长的曲线，显然它增强了原始数列的规律性，而原来的随机性被弱化。对于非负的数据列，累加的次数越多，其随机性弱化也就越明显，规律性也就越强，因而比较容易用指数函数去逼近。经过处理后的数据弱化了原始数据列的随机性，从而找出其变化的规律性，为建立动态模型提供了中间信息。

所以，灰建模实际上是生成数据列模型，而一般建模所用的是原始数据模型。此外，灰色系统理论通过灰数的不同生成，数据的不同取舍，不同级的残差模型的补充，来调整、修正、提高模型的精度。

5.2.2 灰预测的步骤

灰色预测模型，一般均指 GM(1,1)模型。

步骤一 级比检验、建模可行性判断。

对给定序列

$$x = (x(1), x(2), \dots, x(n)), \text{ 计算级比 } \sigma(k) = \frac{x(k-1)}{x(k)},$$

进而获得级比序列 $\sigma = (\sigma(2), \sigma(3), \dots, \sigma(n))$ ，然后检验级比是否在可容覆盖中。

步骤二 数据变换处理

对于级比检验不合格的序列，必须作变换处理，变换处理的方法主要有：平移变换、对数变换、方根变换。

步骤三 GM(1,1)建模。

GM(1,1)建模的内容主要是：①参数 a （发展系数）与 b （灰作用量）的辨识，②GM(1,1)模型的选取，通常涉及的模型是：

$$\text{定义型: } x^{(0)}(k) + ax^{(1)}(k) = b;$$

$$\text{内涵型: } x^{(0)}(k) = \left(\frac{1-0.5a}{1+0.5a}\right)^{k-2} \frac{b-ax^{(0)}(1)}{1+0.5a}, \quad x^{(0)}(2) = \frac{b-ax^{(0)}(1)}{1+0.5a};$$

$$\text{白化型: } \hat{x}^{(1)}(k+1) = (x^{(0)}(1) - \frac{b}{a})e^{-ak} + \frac{b}{a},$$

$$\hat{x}^{(0)}(k+1) = \hat{x}^{(1)}(k+1) - \hat{x}^{(1)}(k)。$$

步骤四 检验。

模型精度检验分为事中检验（残差检验、后验差检验、级比偏差值检验）和

事后检验（滚动检验）。

步骤五 预测

步骤六 预报

详细的公式推导见相关文献^[281,282]。

5.2.3 数学模型的建立

1. 腐蚀失重的数学模型

为了评价灰预测模型和幂函数模型预测精度的高低，只利用前 6 组数据建立数学模型，最后 3 组数据留作检验模型的精度，试验结果如表 5-1 所示。

表 5-1 5%Ni-NiFe₂O₄金属陶瓷阳极在电解过程中的腐蚀失重 (CR=2.2)

电解时间/h	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al ₂ O ₃ 浓度/(wt%)	Sat.								
分子比	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
过热度/°C	10	10	10	10	10	10	10	10	10
电流密度/(A·cm ⁻²)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
腐蚀失重/(mg·cm ⁻²)	1.7482	2.9929	3.8086	4.3404	4.7659	5.1773	5.6596	6.0336	6.4468

利用 GM(1,1)的建模原理，对 CR=2.2 条件下的腐蚀失重建立模型：

$$X^{(0)} = \{x^{(0)}(1), x^{(0)}(2), x^{(0)}(3), \dots, x^{(0)}(6)\}$$

$$= (1.7482, 2.9929, 3.8086, 4.3404, 4.7659, 5.1773),$$

根据 $x^{(1)}(i) = \sum_{k=1}^i x^{(0)}(k)$ ，计算出 $X^{(0)}$ 的 AGO 序列 $X^{(1)}$ ，

$$X^{(1)} = \{x^{(1)}(1), x^{(1)}(2), x^{(1)}(3), \dots, x^{(1)}(6)\}$$

$$= (1.7482, 4.7411, 8.5497, 12.8901, 17.6560, 22.8333), X^{(1)} \text{ 的均值序列 } Z^{(1)} \text{ 为:}$$

$$z^{(1)}(k) = 0.5(x^{(1)}(k) + x^{(1)}(k-1))$$

$$= (3.24465, 6.6454, 10.7199, 15.27305, 20.24465), \text{ 再根据}$$

下式分别计算出发展系数 a 和灰作用量 b

$$a = \frac{\sum_{k=2}^n z^{(1)}(k) \sum_{k=2}^n x^{(0)}(k) - (n-1) \sum_{k=2}^n z^{(1)}(k) x^{(0)}(k)}{(n-1) \sum_{k=2}^n z^{(1)}(k)^2 - \left(\sum_{k=2}^n z^{(1)}(k) \right)^2} = -0.122965763;$$

$$b = \frac{\sum_{k=2}^n x^{(0)}(k) \sum_{k=2}^n z^{(1)}(k)^2 - \sum_{k=2}^n z^{(1)}(k) \sum_{k=2}^n z^{(1)}(k) x^{(0)}(k)}{(n-1) \sum_{k=2}^n z^{(1)}(k)^2 - \left(\sum_{k=2}^n z^{(1)}(k) \right)^2} = 2.836664133。$$

选择 GM(1,1)模型的白化响应式 $\hat{x}^{(1)}(t+1) = \left(x^{(0)}(1) - \frac{b}{a} \right) e^{-at} + \frac{b}{a}$ ，即可建立

如下的腐蚀率预测模型：

$$\hat{x}^{(1)}(t+1) = 24.8169312e^{0.122965763t} - 23.0687312 \tag{5-1}$$

$\hat{x}^{(0)}(t+1) = \hat{x}^{(1)}(t+1) - \hat{x}^{(1)}(t)$ ，结果如表 5-2 所示。

表 5-2 GM(1, 1) 模型对腐蚀失重数据的拟合和预测结果 (CR=2.2)

电解时间/h	1	2	3	4	5	6	7	8	9
实测值	1.7482	2.9929	3.8086	4.3404	4.7659	5.1773	5.6596	6.0336	6.4468
模型值	1.7482	3.2472	3.6721	4.1525	4.6959	5.3103	6.0052	6.7909	7.6795
相对误差/%	0	8.4968	-3.5840	-4.3291	-1.4688	2.5689	6.1064	12.5514	19.1211

类似地，本论文根据前 6 小时的腐蚀失重，也对 CR=2.4 条件下的腐蚀率建立了灰色预测模型，如式 (5-2) 所示，后 3 组数据留作检验模型的精度。试验条件见表 5-3，预测结果如表 5-4 所示。

$$\hat{x}^{(1)}(t+1) = 29.33223426e^{0.117967121t} - 27.41253426 \tag{5-2}$$

$\hat{x}^{(0)}(t+1) = \hat{x}^{(1)}(t+1) - \hat{x}^{(1)}(t)$ ，结果如表 5-4 所示。

表 5-3 5%Ni-NiFe₂O₄金属陶瓷阳极在电解过程中的腐蚀失重 (CR=2.4)

电解时间/h	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al ₂ O ₃ 浓度/(wt%)	Sat.								
分子比	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
过热度/°C	10	10	10	10	10	10	10	10	10
电流密度/(A·cm ⁻²)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
腐蚀失重/(mg·cm ⁻²)	1.9197	3.3829	4.2978	4.8652	5.2908	5.7447	6.1702	6.6256	6.9931

表 5-4 GM(1, 1) 模型对腐蚀失重数据的拟合和预测结果 (CR=2.4)

电解时间/h	1	2	3	4	5	6	7	8	9
实测值	1.9197	3.3829	4.2978	4.8652	5.2908	5.7447	6.1702	6.6256	6.9931
模型值	1.9197	3.6726	4.1324	4.6499	5.2320	5.8871	6.6242	7.4536	8.3869
相对误差/%	0	8.5637	-3.8485	-4.4253	-1.1114	2.4788	7.3579	12.4969	19.9311

从表 5-2 和 5-4 看出, 惰性阳极腐蚀预测的 GM(1,1)模型通过对序列长度的不同取舍, 可得到序列的预测结果。但是, 若利用 GM(1,1)模型预测所得灰区间过大, 预测精度就降低。这是由于 GM(1,1)模型预测灰平面呈一喇叭型展开, 即预测时刻越远, 预测的灰区间越大, 预测的实际意义越小。有人^[207]提出了“等维灰数递补动态预测”的方法, 即用已知序列建 GM(1,1)模型进行预测时, 不用这个模型一直预测下去, 而是只预测一个值, 并将这个灰数补充在已知数列之后, 为不增加序列长度, 去掉第一个已知数据, 保持数据的等维, 在建立 GM(1,1)模型, 这样新陈代谢, 逐个预测依次递补, 不断补充新的信息, 使灰度逐步降低, 直到达到预测精度。

在这里, 本论文也采用幂函数模型对惰性阳极的腐蚀率进行了预测探索, 即利用 Origin 软件对腐蚀数据(前 6 小时)进行幂函数递减拟合, 分别建立如下的函数关系:

$$\text{当 CR}=2.2 \text{ 时, } \eta=5.88897-5.76433 \exp\left(-\frac{t}{2.973}\right) \quad (5-3)$$

$$\text{当 CR}=2.4 \text{ 时, } \eta=6.32912-6.39834 \exp\left(-\frac{t}{2.64252}\right) \quad (5-4)$$

拟合及预测结果分别如表 5-5 和 5-6 所示。

表 5-5 幂函数模型对腐蚀失重数据的拟合和预测结果 (CR=2.2)

电解时间/h	1	2	3	4	5	6	7	8	9
实测值	1.7482	2.9929	3.8086	4.3404	4.7659	5.1773	5.6596	6.0336	6.4468
模型值	1.7711	2.9473	3.7876	4.3878	4.8166	5.1229	5.3417	5.4980	5.6097
相对误差/%	1.3117	-1.5227	-0.5524	1.0920	1.0635	-1.0509	-5.6168	-8.8765	-12.9848

表 5-6 幂函数模型对腐蚀失重数据的拟合和预测结果 (CR=2.4)

电解时间/h	1	2	3	4	5	6	7	8	9
实测值	1.9197	3.3829	4.2978	4.8652	5.2908	5.7447	6.1702	6.6256	6.9931
模型值	1.9467	3.3274	4.2731	4.9209	5.3646	5.6685	5.8766	6.0192	6.1168
相对误差/%	1.4040	-1.6406	-0.5741	1.1447	1.3943	-1.3271	-4.7582	-9.1527	-12.5305

从表 5-5 和 5-6 看出, 尽管惰性阳极腐蚀的幂函数模型的拟合精度较高, 但其外推能力不尽人意, 预测精度低, 尚需要探索建立其它腐蚀预测模型。

在惰性阳极的实际工作过程中, 各种参数是不断变化的, 且个别参数的波动范围还比较大, 用 GM(1,1)模型或幂函数模型进行预测时, 只有在电解过程比较稳定, 预测时刻比较近的情况下, 才有一定的命中率, 对于较长时刻的腐蚀失重预测, 当前还有一定困难。

2. 平均腐蚀率的数学模型

惰性阳极的使用寿命与其材料性能、微观结构、暴露状态、腐蚀机理等许多因素及其相互作用有关而甚难量化, 电极的腐蚀往往是多种因素的综合作用结果。由于综合作用的影响机理相当复杂且不明了, 所以, 目前对惰性阳极使用寿命的预测还只能考虑一个主要因素。现在还没有惰性阳极寿命预测的报道, 但其它材料, 如用于硫酸溶液电积 Ni 的节能形稳阳极 (DSA)^[286]、混凝土结构^[287-289]等, 有各类预测方法, 比较有价值的是利用数学模型并应用随机概念的预测方法。

评估混凝土、DSA 的耐久性试验多采用加速试验, 如采用较高的侵蚀物质浓度、较高的温度或湿度、电流等以加速劣化过程。加速试验的劣化机理应该与使用条件下的相同。应用加速试验结果的主要困难在于缺乏使用状态下的长期数据, 但至少能用来解决预测使用寿命的数学模型问题。

加速寿命试验^[290-293]的基本思想是利用高应力水平下的寿命特征去外推正常应力水平下的寿命特征。实现这个基本思想的关键在于建立寿命特征与应力水平的关系, 借助这个关系才能实现外推的目的。

从第四章电解参数与腐蚀率关系的灰关联分析看出: Al_2O_3 浓度是影响腐蚀的主要因素, 在腐蚀机理分析的基础上, 本章将 Al_2O_3 浓度作为加速应力, 试验结果如表 5-7 所示, 采用 Origin 软件对 8 小时内平均腐蚀率进行非线性拟合, 建立平均腐蚀率的幂函数加速模型, 如式 (5-5) 所示。

表 5-7 Al_2O_3 浓度对惰性阳极平均腐蚀率的影响

电解时间/h	8	8	8	8	8	8	8	8
Al_2O_3 浓度/(wt%)	1.0000	2.0000	3.0000	4.0000	5.0000	6.0000	7.0000	8.0000
平均腐蚀率/($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	28.1987	19.0254	14.5532	10.9857	9.5127	9.0199	8.6909	8.5263
拟合值	28.2306	19.0782	14.0749	11.3399	9.8447	9.0274	8.5806	8.3364
相对误差/%	0.1130	0.2773	-3.2864	3.2240	3.4905	0.0834	-1.2689	-2.2275

备注: CR=2.3, 过热度=10℃, 电极相对密度 96%, 电流密度: 1.0A/cm²。

$$\eta = 8.04186 + 36.93122 \exp\left(\frac{-\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{wt}\%}{1.65581}\right) \quad (5-5)$$

判定系数 R^2 : 0.99847 (电解 8 小时平均腐蚀率), 表明拟合程度非常好。

从表 5-7 可以看出, 幂函数对于惰性阳极加速腐蚀数据的拟合, 具有较高的精度。很显然, 式 (5-5) 并未反映其它电解参数对平均腐蚀率的影响, 为进一步研究惰性阳极的腐蚀预测数学模型, 本论文采用多元线性回归方法建立了 20 种不同电解条件下的 8 小时平均腐蚀率与电解参数的拟合模型:

$$\eta = -174.86562 - 1.47714[\text{Al}_2\text{O}_3] + 1.12613[i] - 3.04125[\text{CR}] + 0.24195[\text{Ac}/\text{Aa}] + 0.20348[t] \quad (5-6)$$

式中, η —平均腐蚀率 ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 是 Al_2O_3 质量浓度 (wt%),

[i]是电流密度 ($A \cdot cm^{-2}$), CR 是 NaF/AlF₃ 的摩尔比, [A_c/A_a]是阴极面积与阳极面积的比例, [t]是电解温度 ($^{\circ}C$)。

表 5-8 列出了多元线性回归模型的拟合结果与实测腐蚀数据的比较,可以看出,多元线性回归模型的精度比较低,拟合结果也不尽人意。

表 5-8 多元线性模型对腐蚀率的拟合结果

序号	实测值/($mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$)	拟合值/($mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$)	相对误差/%
1	0.9371	0.30803	-67.1298
2	0.7542	1.41851	88.0816
3	0.8282	1.78683	115.7486
4	0.8713	1.62596	86.6131
5	0.939	1.07447	14.4269
6	0.9242	0.19979	-78.3825
7	28.1987	22.57488	-19.9436
8	19.0254	19.90425	4.6193
9	14.5532	17.51987	20.3850
10	10.9857	14.6010	32.9091
11	9.5127	11.54358	21.3492
12	9.0199	9.55646	5.9486
13	8.6909	7.40859	-14.7547
14	8.5263	5.24032	-38.5394
15	1.7425	0.8607	-50.6055
16	1.7874	1.42268	-20.4053
17	2.3429	2.5475	8.7327
18	3.5243	3.68449	4.5454
19	4.8612	4.79785	-1.3032
20	5.8933	5.92773	0.5842

从以上腐蚀预测的数学模型研究发现,采用传统数学模型,对多因子、非线性、高噪声、非高斯分布、数据样本分布不均匀的复杂数据,难以实现有效的数据处理。当前,以计算机技术为基础的各种“软计算”(Soft computing)方法应运而生,其中最有效的是模式识别、神经网络、遗传算法、模糊数学、小波分析等^[283-285]。

铝电解过程是一个高度复杂的多相、高温、强腐蚀过程,具有明显的非线性、强耦合、大滞后、状态不完全可测等特性。因此,进行腐蚀率预测与操作优化系统的研究,开发具有自主知识产权的预测软件,将现有的人工智能技术运用到惰

性阳极的腐蚀过程，对于优化铝电解生产，提高原铝质量具有重要意义。

在以上腐蚀预测模型探索及腐蚀机理分析的基础上，本论文再一次尝试建立基于人工智能技术的预测模型，并设计实现惰性阳极腐蚀率预测系统，更进一步探索惰性阳极腐蚀预测的途径。

5.3 基于人工神经网络的腐蚀率预测模型

5.3.1 神经网络的基本概念

神经网络^[294,295]是人脑及其活动的一个理论化的数学模型，它由大量的处理单元通过适当的方式互连构成，是一个大规模的非线性自适应系统。1988年，Hecht-Nielsen 曾经给神经网络下了如下的定义：

神经网络是一个并行、分布处理结构，它由处理单元及称为联结的无向信号通道互连而成。这些处理单元具有局部内存，并可以完成局部操作。每个处理单元有一个单一的输出联结，这个输出可以根据需要被分支成希望个数的许多并行联结，且这些并行联结都输出相同的信号，即相应处理单元的信号，信号的大小不因分支的多少而变化。处理单元的输出信号可以是任何需要的数学模型，每个处理单元中进行的操作必须是完全局部的。也就是说，它必须仅仅依赖于经过输入联结到达处理单元的所有输入信号的当前值和存储在处理单元局部内存中的值。

该定义主要强调了四个方面的内容：并行、分布处理结构；一个处理单元的输出可以被任意分支，且大小不变；输出信号可以是任意的数学模型；处理单元完全的局部操作。这里说的处理单元就是人工神经元（AN—Artificial Neuron）。

以上的定义比较详细、复杂，为了使用方便，1987年，Simpson 从神经网络的拓扑结构出发，给出了一个虽然不太严格但却简明扼要的定义：神经网络是一个非线性的有向图，图中含有可以通过改变权大小来存放模式的加权边，并且可以从不完整的或未知的输入找到模式。

神经网络除了可以叫做并行分布处理系统（PDP）外，还可以叫做人工神经网络（ANS）、神经网络（NN）、自适应系统（Adaptive Systems）、自适应网（Adaptive Networks）、连接模型（Connectionism）、神经计算机（Neurocomputer）等。

5.3.2 神经网络的拓扑特性

拓扑是一个数学概念，它把物理实体抽象成与其大小和形状无关的点，把连接实体的线路抽象成线，进而研究点、线、面之间的关系。神经网络也采用拓扑

学中的研究方法,将网络中的神经元定义为节点,把两个节点之间的连接线路定义为链路。从拓扑学的观点看,神经网络是由一组节点和链路组成的几何图形,这种几何图形就是神经网络的拓扑结构,它反映了网络中各种实体间的结构关系。网络拓扑结构设计是构建神经网络的第一步,也是实现各种网络信息传递的基础,它对网络的信息处理能力有很大影响。

根据人工神经网络对生物神经系统的不同组织层次和抽象层次的模拟,神经网络模型可以按不同的方法进行分类。常见的两种分类方法是,按网络连接的拓扑结构分类和按网络内部的信息流向分类。根据神经元之间的连接方式,可将神经网络结构分为层次型结构和互连型结构;根据神经网络内部信息传递方向可分为前馈型网络和反馈型网络。在诸多神经网络模型中,多层前馈网络的应用最为广泛,它的逼近能力和训练算法是其应用的关键。误差反向传播(Back Propagation,简称BP)算法是最著名的多层前馈网络训练算法,尽管存在收敛慢、存在局部极小值和泛化能力有限等缺点,但因其简单、易行、计算量小、并行性强等特点,目前仍是多层前馈网络训练的首选算法。

5.3.3 基本BP算法

1986年,Rumelhart和McClelland^[296]领导的小组在《并行分布处理》(Parallel Distributed Processing)一书中,对具有非线性转移函数的多层前馈网络的权重进行调整,提出误差反传算法(BP),从而实现了Minsky关于多层网络的设想。人们也常把按误差反传算法训练的多层前馈网络直接称为BP网络。

BP网络它包含输入层、隐含层和输出层,同层节点之间不相连,图5-1为三层BP网络的拓扑结构。输入信号从输入层节点,依次传过各隐含层节点,然后传到输出层节点,每一层节点的输出只影响下一层节点的输出。节点的作用函数通常选取Sigmoid型函数。

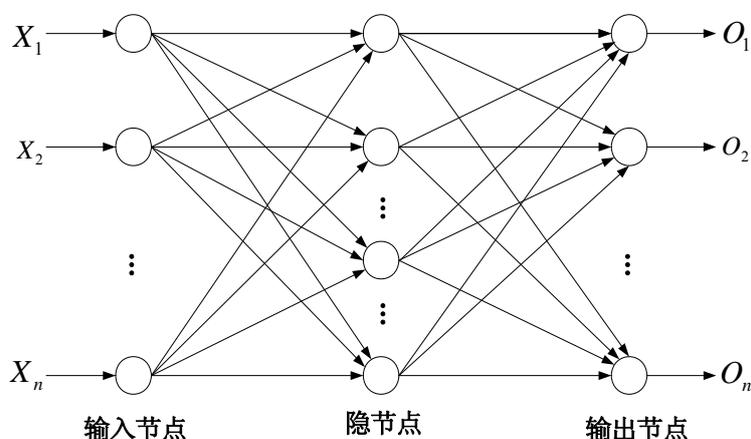


图 5-1 一个三层 BP 网络的拓扑结构

BP 网络可以看成是一从输入到输出的高度非线性映射（函数），即： $F: R^n \rightarrow R^m$ ， $f(X)=Y$ 。对于样本集合：输入 x_i ($\in R^n$) 和输出 y_i ($\in R^m$)，我们可以认为存在某一映射 g ，使 $g(x_i) = y_i$ ($i=1, 2, \dots, n$)。现要求出一映射，使得在某种意义下（通常是最小二乘意义下）， f 是 g 的最佳逼近。神经网络通过对简单非线性函数的多次复合，可近似复杂的函数。下面，给出两个相关定理。

定理 1: Kolmogorov 定理（映射网络存在定理）

给定任一连续函数 $f: U^n \rightarrow R^m$, $f(X)=Y$ ，这里 U 是闭单位区间 $[0,1]$ ， f 可以精确地用一个三层前馈网络实现，此网络的第一层（即输入层）有 n 个处理单元，中间层有 $2n+1$ 个处理单元，第三层（即输出层）有 m 个处理单元。

尽管定理保证任一连续函数可由一个三层前馈网络来实现，但它没有提供任何构造这样一个网络的可行方法。下面给出 BP 定理，在 BP 网络中它可在任意希望的精度上实现任意的连续函数。

定理 2: BP 定理

给定任意 $\varepsilon > 0$ 和任意 L_2 函数 $f: [0,1]^n \rightarrow R^m$ ，存在一个三层 BP 网络，它可在任意 ε 平方误差精度内逼近 f 。

虽然 BP 定理表明，只要用三层的 BP 网络就可实现 L_2 函数，但在实际上，还是有必要使用更多层 BP 网络，其原因是用三层 BP 网络来实现 L_2 函数时，往往需要大量的隐层节点，而使用多层网络就可减少隐层节点数。但如何选取网络的隐层数和节点数，还没有确切的方法和理论，通常是凭对学习样本和测试样本的误差交差评价的试错法选取。

BP 网络的运行分为训练和工作两个阶段，训练的目的是从训练数据中提取隐含的知识和规律，并存储于网络中供工作阶段使用。一旦网络在“导师”的训练下“学会”训练数据集中包含的知识和规则，进行工作就很快。训练可分为两个过程：①输入的信息流从输入层，经隐含层到输出层逐层处理并计算出各神经元节点的实际输出值，这一过程称为信息流的正向传递过程；②计算网络的实际输出与训练样本期望值的误差，若该误差未达到允许值，根据此误差确定权重的调整量，从后往前逐层修改各层神经元节点的连接权重，这一过程称为误差的逆向修改过程。两个过程完成了一次学习迭代。这种信息的正向传递与根据误差的逆向修改网络权重的过程是在不断迭代中进行的，直到网络的输出误差逐渐减少到允许的精度，或达到预定的学习次数。它是建立在梯度下降法基础上的“有导师”学习算法，主要步骤包括：

- (1) 初始化：选定一结构合理的网络，置所有可调参数（权和阈值）为均匀分布的较小数值；
- (2) 给定训练数据集，即提供输入向量 X 和期望输出 T ；
- (3) 计算实际输出 y ： $y_j = f(\sum W_{ji}x_i)$ ，其中 $f(\bullet)$ 函数为 Sigmoid 函数，即

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x+\theta}};$$

- (4) 调整权值，按误差反向传播方向，从输出节点开始返回到隐含层按下式修正权值 $W_{ij}(t+1) = W_{ij}(t) + \eta\delta_j y_i$ 。其中， δ_j 按下式计算

$$\delta_j = \begin{cases} y_j(1-y_j)(T-y_j) & \text{当 } j \text{ 为输出节点} \\ y_j(1-y_j)\sum_k \delta_k W_{jk} & \text{当 } j \text{ 为隐节点} \end{cases}$$

当附加动量项时，权值按

$$W_{ij}(t+1) = W_{ij}(t) + \eta\delta_j y_i + \alpha[W_{ij}(t) - W_{ij}(t-1)]$$

计算，其中 $0 < \alpha < 1$ 为动量因子。

- (5) 返回(2)，直到误差满足要求。

有关 BP 算法的详细推导可参考相关文献^[297-302]。

5.3.4 对基本 BP 算法的改进

BP 算法理论依据坚实，推导过程严谨，数学公式对称优美，物理概念清晰，通用性强。由于这些优点，它仍然是多层前馈网络的最主要学习算法。但在实践中仍存在一些不足，主要有^[303-309]：

1. 收敛速度慢；
2. 目标函数存在局部极小点；
3. 隐层神经元节点数难以确定。

BP 算法的改进大致分为三方面：一是提高网络的训练速度；二是提高训练精度；三是避免落入局部极小点。根据电解参数对铝电解惰性阳极腐蚀率的影响，本论文主要在初始权重的优化、学习率的自适应调整和附加动量项方面对基本 BP 算法进行了改进。

1. 初始权重的优化

在 BP 算法中, 初始权、阈值一般是在一个固定范围内按均匀分布随机产生的。输入样本与连到第一隐层的初始权值进行内积运算得到第一隐层神经元的总输入, 神经元的总输入经非线性函数作用给出其输出, 该输出又作为下一层的输入, 仿此直到输出层。输出层的实际输出与目标输出之差作为误差度量的基本项。如果神经元的总输入与阈值相距甚远, 由于神经元具有饱和和非线性特征, 使神经元的实际输出要么为最大值, 要么为最小值。当神经元的总输入偏离阈值太远时, 就称它进入“饱和区”。当输出层神经元的总输入落入“饱和区”且实际输出与期望输出矛盾时, 为错误的饱和, 即“假饱和”。这时需要对权值有大的修改量, 而实际上, 由于此时导数值很小(趋于零), 导致权值修改量很小, 因而学习缓慢。对隐层神经元亦如此, 只不过其误差用误差反向传播计算。学习一旦进入“假饱和”状态, 需要较长的时间才能摆脱这种状态。

由于影响铝电解惰性阳极腐蚀率的因素多, 且强耦合, 本文采用一种用遗传算法优化初始权重的方法。基本思想是: 首先, 在一定区域内(例如, [1.0000, 9.1856]、[930.9000, 986.5000]等)初始化网络权重, 根据种群规模的不同, 网络权重可设置多个; 其次, 根据遗传算法“优胜劣汰”的进化原理, 以“网络误差最小”作为进化准则, 经过多次迭代, 最后获得一组权重, 该组权重是遗传算法所能遍历的权重中网络误差最小的, 是给定结构下趋于全局能量最小的权重, 这组权重作为 BP 网络开始训练的初始权重。

用遗传算法优化神经网络的步骤是:

- (1) 种群初始化, 对每个结构编码, 每个编码个体对应一个结构;
- (2) 用不同的初始权值分布对个体集的结构进行训练;
- (3) 根据训练结果或其它策略确定每个个体的适应度;
- (4) 选择若干适应度值大的个体, 继承给下一代;
- (5) 对当前一代群体进行遗传操作, 产生下一代群体;
- (6) 重复(2)~(5), 直到网络的性能收敛到指定的精度内。

编码是应用遗传算法时要解决的首要问题, 也是设计的一个关键步骤。一个合适的编码方法能方便交叉运算、变异运算等操作, 提高运算效率。考虑到腐蚀机理复杂, 求解搜索空间较大, 如果以二进制编码, 遗传运算, 染色体每次操作都以二进串中某个串位值实现 $0 \rightarrow 1$ 或 $1 \rightarrow 0$ 变化, 显然会增加求解时间。在这里, 本章采用了实数编码方式。

这里, 对 GA-BP 算法和基本 BP 算法的训练结果和预测结果进行了比较, 分别如表 5-9、5-10 所示。

表 5-9 腐蚀率的对比训练结果

序号	实测值	GA-BP 算法		基本 BP 算法	
		预测值	误差/%	预测值	误差/%
1	0.9371	0.9337	-0.3628	0.8823	-5.8465
2	0.7542	0.8158	8.1676	0.8632	14.4466
3	0.8282	0.8475	2.3303	0.8842	6.7588
4	0.8713	0.8690	-0.2640	0.8922	2.3950
5	0.939	0.9014	-4.0043	0.9110	-2.9838
6	0.9242	0.9477	2.5427	0.9109	-1.4426
7	28.1987	28.1855	-0.0468	28.1592	-0.1401
8	19.0254	19.0255	0.0005	19.0261	0.0037
9	14.5532	14.5526	-0.0041	14.5492	-0.0276
10	10.9857	10.9844	-0.0118	10.9822	-0.0315
11	9.5127	9.5089	-0.0400	9.5373	0.2587
12	9.0199	9.0124	-0.0832	8.9713	-0.5392
13	8.6909	8.6874	-0.0403	8.7367	0.5268
14	8.5262	8.5253	-0.0117	8.5144	-0.1381
15	1.7425	1.6888	-3.0818	1.6999	-2.4459
16	1.7874	1.8550	3.7820	1.8171	1.6624
17	2.3429	2.3124	-1.3018	2.3708	1.1920
18	3.5243	3.5361	0.3348	3.4855	-1.1017
19	4.8612	4.8571	-0.0843	4.8861	0.5111
20	5.8933	5.8940	0.0119	5.8855	-0.1333
均方误差		2.4543		3.9851	

表 5-10 腐蚀率的对比预测结果

序号	实测值	GA-BP 算法		基本 BP 算法	
		预测值	误差/%	预测值	误差/%
1	12.5025	12.7707	2.1452	12.7753	2.1820
2	16.2017	16.1657	-0.2222	16.1564	-0.2796

从表 5-9、表 5-10 可知, GA-BP 算法对训练样本的拟合结果和对试验点的泛化结果, 都优于基本 BP 算法。训练时还发现, 基本 BP 算法的结果有所波动, 而 GA-BP 算法的结果相对稳定。这进一步明确了以遗传算法优化 BP 网络

的初始权重，一方面可以进行大范围的取值；另一方面，在初始权重中引入腐蚀率误差修正的信息，从而提高腐蚀率的影射精度和稳定性，实现了优势互补，有利于准确预测腐蚀率。

2. 线性再励的自适应调整学习率

Rumelhart 对 BP 算法收敛性的证明是在假设学习率 η 无限小的条件下给出的。但 η 的无限小，导致权的修改量非常小，使学习非常缓慢，为提高学习速度，可采用大的 η ，但 η 太大可能导致在稳定点附近振荡，乃至不收敛。因此，学习率的选择比较关键。令人遗憾的是最佳学习率是随着所要解决的问题而改变的量，而且由于初始权值的随机产生，使得最佳 η 无法预测，往往需要多次试算，才能确定一个比较理想的 η 值。即使这样，在整个学习过程中，采用固定不变的 η 也将导致收敛缓慢，因而采用动态变化的学习率以加快 BP 算法的收敛。

本论文吸取了线性再励的自适应变速率思想，拟采用梯度信息来改变速率，即：如果连续两次迭代，使得梯度方向 $\partial E/\partial W_{ij}(t)$ 的符号相反，这意味着学习率太大，应减小；反之，如果 $\partial E/\partial W_{ij}(t)$ 的符号相同，表明下降速度不够，应增加下降速率。算法如下：

$$\eta(t) = \eta(t-1) + \varepsilon \lambda \eta(t-1)$$

其中：式中 $0 \leq \varepsilon < 1$ 为常数；一般取 $\varepsilon = 0.2 \sim 0.3$ ；

$$\lambda = \text{sgn}\left(\frac{\partial E}{\partial W_{ij}(t)} \cdot \frac{\partial E}{\partial W_{ij}(t-1)}\right)。$$

上述算法实际上是利用并记忆了梯度方向 $\partial E/\partial W_{ij}(t)$ 符号变化频度的信息，即 $\partial E/\partial W_{ij}(t)$ 与 $\partial E/\partial W_{ij}(t-1)$ 的方向相反时，令 $\lambda = -1$ 对其罚，反之令 $\lambda = 1$ 对其奖。

这时 BP 算法成为： $W_{ij}(t+1) = W_{ij}(t) - \eta(t) \partial E/\partial W_{ij}(t)$ ，由于训练过程采用的 ε 为 $0.2 \sim 0.3$ 的常数，并非最优方案，本论文的具体调整方法如下：

$$\left\{ \begin{array}{ll} \alpha \eta(n-1) & \text{若 } E(n) < E(n-1) \\ \beta \eta(n-1) & \text{若 } E(n) \geq kE(n-1) \\ \eta(n-1) & \text{其它} \end{array} \right.$$

式中, 要求参数 $\alpha > 1$, $\beta < 1$, $k > 1$ 。这些参数的经验取值为 $\alpha = 1.05$, $\beta = 0.7$, $k = 1.04$ 。

在这里, 本论文对学习率进行了比较, 条件如下:

- ①网络结构 5-6-1;
- ②神经网络的初始权和阈值在 $[-0.5, +0.5]$ 之间随机选择;
- ③网络中隐层和输出层都为 S 型作用函数 $g(x) = 1/(1 + e^{-x})$;
- ④要求训练误差为 0.001。

表 5-11 给出了对比试验结果。

表 5-11 不同学习率方案的对比试验结果

序号	学习率	学习时间	迭代次数
1	0.25	4'43"	199513
2	0.50	2'26"	100134
3	动态	6"	3362

通过上述分析和实验结果, 可以看出, 采用动态变化的学习率是加快收敛速度的一项有效措施。

3. 附加动量项

研究发现, 标准 BP 算法在调整权值时, 只按 t 时刻误差的梯度降方向调整, 而没有考虑 t 时刻以前的梯度方向, 从而使网络在训练过程中发生振荡, 收敛缓慢。为避免振荡和提高训练速度, 最简单的方式使附加“动量项”。即令

$$\Delta W(t+1) = \eta \frac{\partial E}{\partial W} + \alpha \Delta W(t)$$

式中 α 称为动量项系数, 通常 $0 < \alpha < 0.9$ 。

对动量项的比较条件如下:

- ①网络结构 5-6-1;
- ②神经网络的初始权和阈值在 $[-0.5, +0.5]$ 之间随机选择;
- ③网络中隐层和输出层都为 S 型作用函数 $g(x) = 1/(1 + e^{-x})$;
- ④学习速率为 0.50;
- ⑤要求训练误差为 0.001。

表 5-12 给出了对比试验结果。

表 5-12 不同动量项的对比试验结果

序号	动量项	学习时间	迭代次数
1	0.00	38"	23912
2	0.50	28"	15775
3	0.80	15"	8544

通过上述分析和实验结果, 可以看出, 附加动量项有利于改善网络收敛过程中的稳定性, 调节收敛速度。

5.3.5 基于改进 BP 算法的神经网络设计

尽管神经网络的应用已经取得巨大成功,但在网络的设计领域仍未有一套完整的理论作指导。实际应用中的主要设计方法是,在充分了解待解决问题的基础上将经验与试探相结合,通过多次改进,最终选出相对较好的方案。

BP 网络的设计主要包括以下内容:

1. 网络拓扑结构设计: 隐层数、隐层节点数和转移函数的选择;
2. 网络主要参数设计: 动量项系数、学习率、训练次数的确定;
3. 训练样本的组织: 训练样本的选择和处理。

(1) 网络拓扑结构设计

网络的训练样本问题解决以后,网络的输入节点数和输出节点数便已确定。对于以预测铝电解惰性阳极腐蚀率为目的的系统,输入的参数就是影响腐蚀率的因素,输出即为腐蚀率。多层前馈网络的结构设计主要是解决设几个隐层和每个隐层设几个节点的问题。对于这类问题,尚不存在通用性的理论指导。

对于隐层的数目,许多学者作了研究。1989 年 Nielsen 证明了对于任何在闭区间的连续函数,只要隐层神经元足够多,就可以用一个隐层的多层网络以任意精度来逼近。1988 年, Cybenko 指出: 当各神经元节点均采用 S 型函数时,一个隐层就足以实现任意判别分类问题,两个隐层则足以表示输入图形的任意输出函数。这个结论对神经网络的拓扑结构设计具有重要的指导作用。

在设计多层前馈网络时,一般先考虑设一个隐层,当一个隐层的节点数很多仍不能改善网络性能时,才考虑再增加一个隐层。本论文决定采用三层前馈 BP 网络来探索预测腐蚀率。

隐含层神经元数目的选择是一个十分复杂的问题。因为没有很好的解析式表示,可以说隐层神经元数与问题的要求、输入层和输出层的神经元数量、训练样本的数量等都有直接关系。事实上隐层神经元太少不可能将网络训练出来,但太多又使学习时间过长,使网络的泛化能力下降。因此,存在一个比较合理的隐层神经元数。

隐层神经元数目的选择目前尚未有一个指导原则,传统的方法采用试错法确定,耗费很多的网络设计时间。其实,隐层神经元数目的研究一直得到人们的关注,不断有隐层节点数经验公式提出,本论文参考了如下公式^[310]:

$$n_k = \begin{cases} n_l + 0.618 \times (n_l - m_o) & n \geq m \\ m_o - 0.618 \times (m_o - n_l) & n < m \end{cases}$$

这里, n_k 为隐层节点数, n_l 为输入层节点数, m_o 为输出节点数。据上式计算的 n_k 为 7, 根据预测精度的要求, 经多次试算后确定隐层节点数为 6。

(2) 网络参数设计

使用样本训练神经网络的一个重要问题是网络如何能很好地产生训练集外的模式。通常期望由样本训练的网络有较强的泛化能力, 即对新输入能给出合理响应的能力。由于惰性阳极腐蚀率的测定工作难度大、周期长, 网络训练样本有限, 为获得良好的泛化性能, 本论文将典型实验数据对网络进行训练, 测试数据用于对网络的泛化能力进行评估, 一旦均方根误差减小到设定值即停止训练。

(3) 训练样本的组织

为获得比较好的网络性能, 必须满足两个基本前提^[311]: 一是训练集和测试集应使用典型样本对; 二是样本集应不同于训练集。

由于原始样本集的变量量纲不同, 不同变量数据大小差别很大, 如温度可能是 10^3 , 而电流密度可能是 1.0; 同时, 数据分布范围也不一样。数据平均值和方差不一样, 会导致夸大某些变量影响目标的作用, 掩盖某些变量的贡献, 不能有效进行统计处理。因此, 必须对原始数据进行标准化处理, 样本标准化算法如下:

$$X_{ij}^* = \frac{X_{ij} - X_{j\min}}{X_{j\max} - X_{j\min}} \quad (5-7)$$

式中: X_{ij}^* —是经标准化后的第 i 样本的第 j 个变量的数据;

X_{ij} —是原始空间的量;

$X_{j\min}$ —是样本集中变量 j 的最小值;

$X_{j\max}$ —是样本集中变量 j 的最大值。

这种标准化后的数据范围从 0 到 1。在 BP 算法使用 Sigmoid 函数时, 输出数据范围正好也是从 0 到 1, 为避免网络工作在函数的平坦区域, 数据变换在 0.1~0.9, 即:

$$X_{ij}^* = \frac{X_{ij} - X_{j\min}}{X_{j\max} - X_{j\min}} \times 0.8 + 0.1 \quad (5-8)$$

神经网络计算结束后, 再作反归一化处理, 便得到实际的输出值, 即为预测值。

5.3.6 神经网络预测模型精度评定

预测的对象是一系列的随机变量, 预测问题研究的对象就是随机过程。预测分为点预测和区间预测。点预测主要是对历史数据分析、建模, 最后给出一个值作为预测的结果; 而区间预测是给出一个预测区间, 使得相应的随机变量落入该区间的概率是预先给定的概率值^[312,313]。

点预测的结果不可能完全准确, 这是显然的, 因为待预测的都是随机变量,

它们的取值是不确定的, 解决这一问题的方法是引入区间预测。这样, 在实际应用中先指定一个较大的概率值, 然后用区间预测的方法得到的区间就能以较大的概率保证预测结果是准确无误的, 这是一个实际可行的办法。

评价预测模型好坏的方法主要是看它在实际应用中能否准确地预测参数的变化, 通常采用“命中率”作为评价模型好坏的指标。

一般情况下, “命中”是指用给定模型对某个参数进行预测时, 被预测结果地误差落入允许误差范围内, 即为命中。在这里, 命中强调的是预测值与实际值的误差。在允许的误差限内, 则命中; 若超出误差限, 则没有命中。命中率 P 为命中次数 n 与预测总次数 N 之比, 即:

$$P = \frac{n}{N} \times 100\% \quad (5-9)$$

在这里, 设定惰性阳极腐蚀率的允许误差为 $\pm 5\%$ 。

5.4 惰性阳极腐蚀率预测系统的设计与开发

5.4.1 系统总体结构

对于将来的惰性阳极电解槽, 现场工人的工作是: 根据惰性阳极的种类, 适当地调整电解参数, 以使腐蚀率达到最小。可描述如下:

- (1) 确定电极的性能;
- (2) 确定腐蚀率的预期指标和调整方案;
- (3) 根据生产实际及时调整工艺参数。

当用神经网络来分析、预测腐蚀过程时, 必须进行如下工作:

- (1) 研究腐蚀过程数学模型, 建立电解参数与腐蚀率的内部规律;
- (2) 软件功能实现。

本论文开发的“铝电解惰性阳极腐蚀率预测系统”主要包括以下几个方面:

- (1) 人机界面设计: 实现“人机对话”, 提供友好的用户界面, 便于操作人员对预测系统的干预。
- (2) 图形界面设计: 网络参数设置、数据库参数设置、电极成分、性能设置、预测图示等。
- (3) 数据分析: 输出相对误差和命中率。

建模结构如图 5-2 所示。

5.4.2 开发平台及工具

神经网络 BP 算法的具体实现最终要通过编程由计算机来完成, 寻求一种具

有良好的操作性和可扩展性的编程方法具有重要意义。本论文基于 Windows 环境，采用支持面向对象编程（OOP）的 VC++ 6.0 为开发平台，实现了一个基于对话框的、容易被继承和扩展的腐蚀率预测系统。

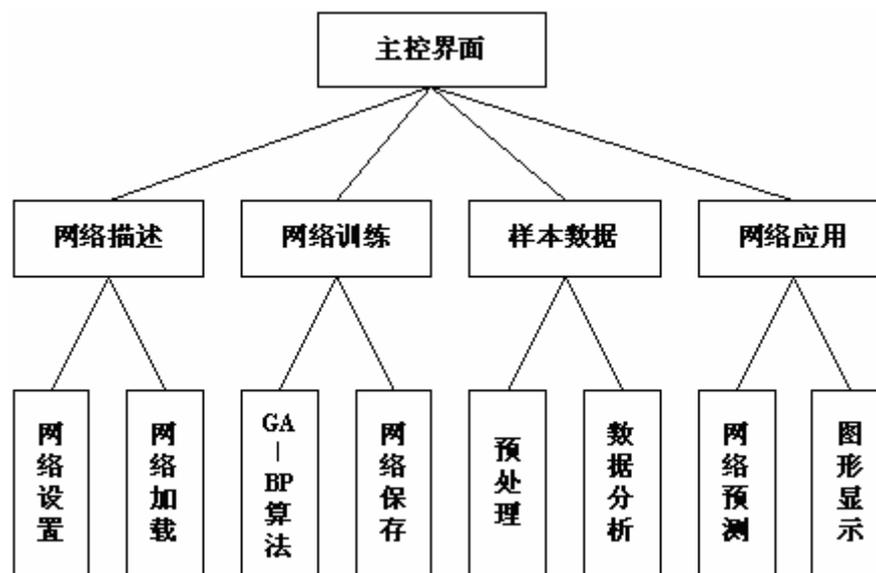


图 5-2 神经网络建模模块结构图

预测软件的开发要求程序设计人员掌握一定的计算机语言、数据库技术、操作系统以及程序设计能力。Visual C++可以说是现在最为通用的开发工具之一，它提供了相当齐备的类库和友好的编程界面，支持面向对象编程、模块化、代码能重用、组建共享等技术，为用户提供了一套良好的可视化开发环境。VC++提供了多种数据库访问技术——ODBC API、MFC ODBC、DAO、OLE DB、ADO 等。这些数据库访问技术各有特点，为用户提供了简单、灵活、访问速度快、可扩展性强的开发技术，而这些正是 VC++开发和其它开发工具相比的优势所在。

5.4.3 神经网络的 VC++设计

在面向对象的程序设计中，一个类的结构包括类实现和类接口两部分。类实现是指用一组变量去描述类对象的内部状态，类接口是对类对象实施操作的一组函数，提供给类用户访问该对象。面向对象程序设计方法所具有的类、信息隐含、继承性、多态性等特征很适合于神经网络模型。神经网络模型的特点体现在神经元和突触，神经元一般用向量表示，而突触可以用矩阵描述，用类来表示向量和矩阵使神经网络的实现得到大大简化。

考虑到 MATLAB 与 VC++的各自优点，本论文在编程上采用了混合编程策略^[314]，即在 VC++中调用 MATLAB 的矩阵库和作图函数，进行了如下操作：

- ①将库文件加到 C++工程中
- ②使用库的头文件 matlib.h
- ③初始化库
- ④创建矩阵变量
- ⑤访问矩阵单元
- ⑥调用 Matrix<LIB>的函数
- ⑦用户自定义函数和类

如果为了某一特定的应用而要改变神经网络类型,只要改变神经网络目标的定义部分,其余的代码可保持不变,下面即是 BP 网络类的代码:

```
class CBpNet: public CObject
{
public:
    CBpNet ();
    virtual ~CBpNet();
public:
    void CreateBp(Mm mInputData, Mm mTarget, int iInput, int iHidden, int
iOutput); //创建网络结构
    void backward(int iSample); //误差反传
    void forward(int iSample); //前向计算
    void display(Mm data); //显示矩阵数据, 便于调试
    void stop(); //网络停止
    void learn(); //网络学习
    Mm simulate(Mm mData); //仿真
    bool SaveBpNet(CString &strNetName); //保存网络
    void LoadBpNet(CString &strNetName); //加载网络
    void SetLimtError(double); //设置训练误差
    void SetTrainTimes(long); //设置训练时间
    void SetHideFunction(int); //设置隐层激励函数
    void SetOutFunction(int); //设置输出激励函数
    void SetChangeLearn(bool); //设置学习方式
    ...
private
    ...
};
```

遗传算法类:

```
typedef struct mychrom{
double chrom[MAXVARNO]; //染色体值
double fitness; //适应度
}CHROM; //定义个体
class CGenetic
{
public:
CGenetic ();
virtual ~CGenetic();
public:
CBpNet * bpnet; //优化神经网络
CHROM bestchrom[MAXBESTNUM]; //最优染色体
CHROM best; //最佳染色体
bool begin(); //主函数
void generation(); //一次进化
CHROM newpop[POPSIZE]; //种群
CHROM oldpop[POPSIZE]; //种群
int rselect(); //轮盘赌选择
double CalFitness(CHROM chrome); //计算适应度函数
long gen; //当前进化代数
...
private:
void init(); //初始化, 设置初始染色体
void cross(CHROM chrom1, CHROM chrom2, int iPlace); //交叉操作
void mutation(CHROM *chrome); //变异操作
...
};
```

部分调用代码

```
#include"stdafx.h"
#include"mfc.h"
#include"matlib.hpp"
#include"matsum.hpp"
```

```
...  
init M(MATCOM_VERSION); // 初始化 Matrix<LIB>
```

```
...  
函数的实现代码从略。
```

5.4.4 Visual C++数据库编程

Visual C++提供了多种数据库访问技术,目前主要有:ODBC (Open DataBase Connectivity), MFC ODBC (Microsoft Foundation Classes ODBC), DAO (Data Access Object), OLE(Object Link and Embedding DataBase), ADO(ActiveX Data Object)。

这些技术各有自己的特点,应根据实际情况选用,下面就对其进行简单比较,以确定本论文的数据库开发方式。

(1)ODBC 和 MFC ODBC

ODBC 是为客户应用程序访问数据库时提供的一个标准接口,对不同的数据库,ODBC 提供了一套统一的 API,使得应用程序可以应用所提供的 API,访问任何提供了 ODBC 驱动程序的数据库。而且,由于 ODBC 已经成为一种标准,所以现在几乎所有的关系数据库都提供了 ODBC 的驱动程序,从而使得 ODBC 应用更加广泛。

ODBC API 可以进行一些底层的数据库操作,但代码编制相对来说比较复杂;而 MFC ODBC 是 Visual C++对 ODBC API 封装得到的,因此可以简化程序设计,但缺点也是明显的,就是无法对数据源进行底层操作。

(2)DAO

DAO 提供了一种通过程序代码创建和操纵数据库的机制。多个 DAO 构成一个体系结构。在这个结构中,各个 DAO 对象协同工作。MFC DAO 是微软公司提供的用于访问 Microsoft Jet 数据库文件 (*.mdb, 如 Access) 的强有力的数据库开发工具,它通过 DAO 的封装,向程序员提供了 DAO 丰富的操作数据库手段。

(3)OLE DB 和 ADO

OLE DB 是 Visual C++开发数据库应用中提供的基于 COM 接口的新技术。它提供了包括关系数据库和非关系数据库在内的所有文件系统的统一接口,这些特性使得 OLE DB 技术比传统的数据库访问技术更加优越,而且速度也很快。与 ODBC 技术相似,OLE DB 属于数据库技术中的底层接口。

ADO 技术是基于 OLE DB 的访问接口,对 OLE DB 的接口作了封装,定义了 ADO 对象,使得程序开发得到简化,它属于数据库访问的高层接口。由于掌

握和使用比较方便，在基于 COM 技术的数据库访问中，通常使用 ADO 技术而不是 OLE DB。

要确定数据库访问技术并不容易，一般来说，决定采用哪一种数据库访问方式应充分考虑以下因素：数据源类型，访问速度，功能/代码比，是否需要进行底层控制等，数据库客户技术的比较如表 5-13 所示^[315-318]。

表 5-13 数据库客户端技术的性能比较

	ODBC	MFC ODBC	DAO	OLE DB	ADO
能否访问非关系型数据源	否	否	否	能	能
访问速度	慢	慢	不一定	快	快
数据库服务器执行开销	小	一般	大	很小	一般
底层控制	能	不能	不能	能	不能
功能/代码比	低	一般	高	低	高

从表 5-13 可以看出：对于需要进行底层控制的情况，依情况选用 ODBC 或 OLE DB 技术；对于无需底层控制的情况，ADO 技术具有显著的优势，因此，它是数据库访问技术的首选。DAO 技术在访问 MDB 文件格式的数据库时有优势，否则就不考虑使用。而 MFC ODBC 的效率低，只是它出现较早和掌握不难，因此，仍有一定生命力。

基于以上认识，本论文确定采用 ADO 方式，在使用 VC++ 进行基于 ADO 的数据库编程时，进行了如下操作。

(1) 导入 ADO 类库

使用 ADO 前必须在工程的 stdafx.h 文件用直接引入符号 #import 引入 ADO 库文件，以使编译器能正常编译，并使用如下语法：

```
#import "c:\program files\common files\system\ado\msado15.dll" \
no_namespace \
rename ("EOF", "adoEOF")
```

(2) 初始化 OLE/COM 库环境

应用程序在调用 ADO 之前，必须初始化 OLE/COM 库环境。初始化 COM 是通过调用 COM SDK::CoInitialize 函数实现，这个函数的唯一的一个参数是保留的，总是传递为 NULL：

```
HRESULT CoInitialize (LPVOID pvVoid)
```

和使用::CoInitialize 初始化 COM 对应，使用::CoUnitialize 函数结束会话：

```
void CoUnitialize()
```

(3) 连接数据源

Connection 对象用来实现和数据源的连接, 创建一个 Connection 对象只需声明一个 _ConnectionPtr 型的指针, 调用它的 CreateInstance 方法即可, 如下所示:

```
HRESULT hr;
_ConnectionPtr pConnection;
pConnection.CreateInstance (__uuidof (Connection));
hr=pConnection->Open("connection string", "user ID", "pswd", 0);
HRESULT Open (_bstr_t ConnectionString,
              _bstr_t UserID,
              _bstr_t Password,
              long Options);
```

在 Open 方法的连接字符串参数中, 本论文指定连接 Microsoft Access 数据库的 OLE DB 提供程序, 使用默认的 adModeUnknown 权限选项:

```
pConnection->Open(_bstr_t("Provider=Microsoft.Jet."
                        "OLEDB.4.0;"
                        "Data Source=c:\\CorrPred.MDB",
                        _bstr_t(""),
                        _bstr_t("")),
                  adModeUnknown);
```

数据记录集 Recordset 对象的创建函数 Open 的原型如下:

```
HRESULT Open (const_variant_t & source,
              const_variant_t & connection,
              enum CursorTypeEnum cursorType,
              enum LockTypeEnum lockType,
              long options);
```

有了一个数据连接和一个记录集, 就可以使用数据了。

5.5 系统的实现及验证

5.5.1 系统的实现

运行程序, 则显示出如下的神经网络参数对话框, 如图 5-3、5-4 所示。根据实际问题输入 BP 算法的参数, 加载数据进行训练, 命中率分析如图 5-5 所示, 达到精度要求后, 即可加载电解参数进行预测。从系统的实现过程看出, 对于不同成分、结构的惰性阳极只要建立不同的样本库, 然后在程序界面的参数设置中

输入相应数据源名及数据表名和变量名即可，增强了程序的通用性。

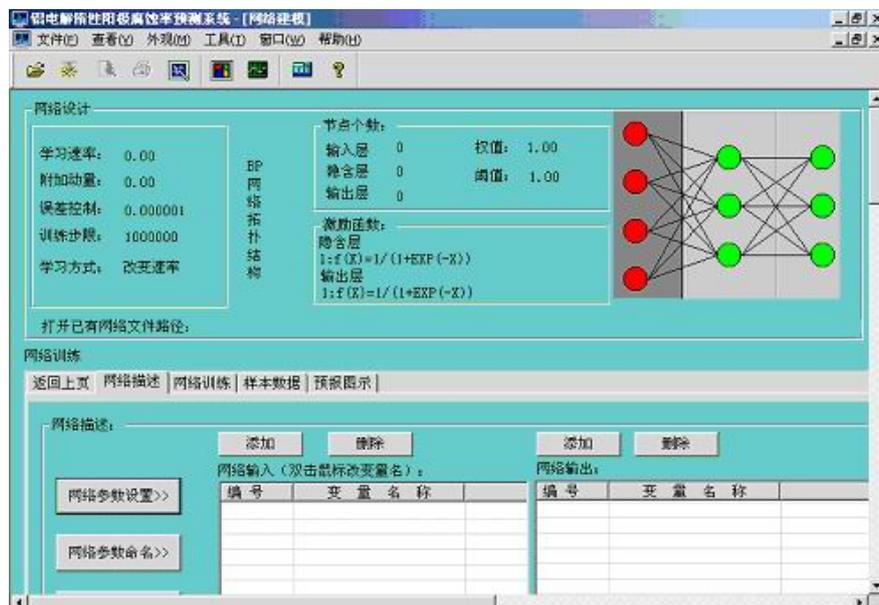


图 5-3 BP 神经网络参数设置



图 5-4 GA 优化 BP 神经网络

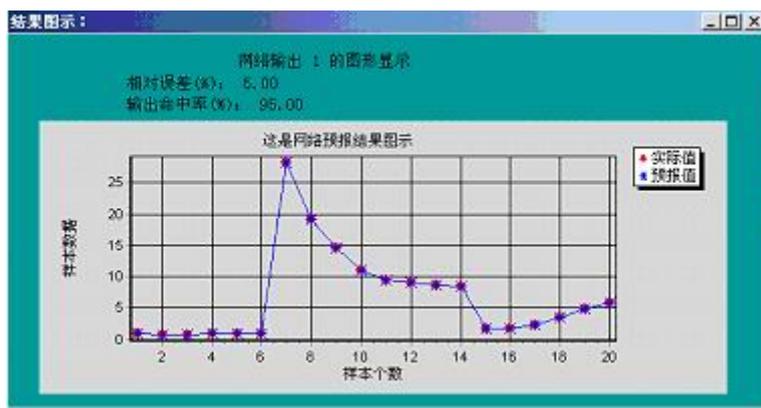


图 5-5 腐蚀率预测系统命中率分析结果

5.5.2 腐蚀率预测的验证

为验证本系统的有效性，以实验测定的 20 组数据进行训练，网络结构为 5—6—1，6 组作为预测数据，结果如表 5-14 和 5-15 所示。从表 5-14 和 5-15 可以看出，人工神经网络技术在惰性阳极腐蚀率预测中的应用是可行的，为解决不同电解参数下的腐蚀率预测提供了一条新途径，具有较高的预测精度。

表 5-14 网络训练结果

序号	网络训练(Al_2O_3 浓度, 电流密度, 分子比, 面积比, 温度)					实测值	预测值	相对误差/%
1	6.6496	0.2708	2.0	5.5964	930.9	0.9371	0.9337	-0.3628
2	7.8345	0.2631	2.2	5.4206	948.2	0.7542	0.8158	8.1676
3	8.4698	0.2329	2.4	4.8137	958.5	0.8282	0.8475	2.3303
4	8.8824	0.2267	2.6	4.8374	963.7	0.8713	0.8690	-0.2640
5	9.0838	0.2297	2.8	4.8579	965.4	0.9390	0.9014	-4.0043
6	9.1856	0.2247	3.0	4.7379	965.0	0.9242	0.9477	2.5427
7	1.0000	1.0000	2.3	16.7529	986.5	28.1987	28.1855	-0.0468
8	2.0000	1.0000	2.3	16.9502	980.4	19.0254	19.0255	0.0005
9	3.0000	1.0000	2.3	17.8260	974.9	14.5532	14.5526	-0.0041
10	4.0000	1.0000	2.3	16.0722	969.9	10.9857	10.9844	-0.0118
11	5.0000	1.0000	2.3	13.3253	965.4	9.5127	9.5089	-0.0400
12	6.0000	1.0000	2.3	14.8338	961.1	9.0199	9.0124	-0.0832
13	7.0000	1.0000	2.3	15.3415	957.2	8.6909	8.6874	-0.0403
14	8.0000	1.0000	2.3	15.6808	953.4	8.5263	8.5253	-0.0117
15	8.1820	0.5000	2.3	0.4291	954.1	1.7425	1.6888	-3.0818
16	8.1820	1.0000	2.3	0.4246	954.1	1.7874	1.8550	3.7820
17	8.1820	2.0000	2.3	0.4192	954.1	2.3429	2.3124	-1.3018
18	8.1820	3.0000	2.3	0.4641	954.1	3.5243	3.5361	0.3348
19	8.1820	4.0000	2.3	0.4113	954.1	4.8612	4.8571	-0.0843
20	8.1820	5.0000	2.3	0.4268	954.1	5.8933	5.8940	0.0119

表 5-15 腐蚀率预测结果

序号	Al_2O_3 浓度 /%	电流密度 / (A/cm^2)	分子比 (CR)	面积比	电解温度 / $^{\circ}\text{C}$	实测值	预测值	相对误差/%
1	8.1820	0.2489	2.3	5.1295	954.1	0.7982	0.8259	3.4703
2	8.7018	0.2287	2.5	4.8233	961.6	0.8524	0.8373	-1.7715
3	2.5000	1.0000	2.3	17.3033	977.6	16.2017	16.1657	-0.2222
4	3.5000	1.0000	2.3	16.9840	972.3	12.5025	12.7707	2.1452
5	8.1820	1.5000	2.3	0.4220	954.1	2.1166	2.0148	-4.8096
6	8.1820	2.5000	2.3	0.4184	954.1	2.9747	2.8235	-5.0829

5.6 结论

电极材料的腐蚀、预测及其控制是惰性阳极技术的核心，准确预测腐蚀率是实现电解槽优化控制的关键。当前，有关惰性阳极的研究仍停留在电极材料的开发上，而对惰性阳极的腐蚀预测研究尚未见任何报道。

本论文首次对铝电解惰性阳极的腐蚀率进行了预测探索，开发了腐蚀率预测系统，为工业化惰性阳极电解槽的优化控制奠定了坚实的基础，提高了我国铝冶金工业惰性阳极技术的自主创新能力。

1. 采用传统数学模型（如幂函数模型、灰预测模型、多元线性回归模型等）对铝电解惰性阳极的腐蚀率进行了预测探索，发现难以实现有效的数据处理。
2. 首次采用人工神经网络技术对惰性阳极的腐蚀率进行了预测探索，研究了 BP 算法的改进和网络结构的设计。
3. 采用 MATLAB 与 Visual C++混合编程，开发了基于 ADO 编程技术的预测系统，实现了系统的移植性。
4. 提出了基于区间预测的预测精度评定方法，预测系统的命中率达到 95% 以上，为惰性阳极电解槽的优化控制奠定了坚实的基础。

第六章 总结与展望

6.1 全文总结

铝电解过程各操作参数、状态参数与腐蚀率的关系十分复杂,是一个典型的强耦合、大滞后的非线性过程,深入研究电极材料的腐蚀及腐蚀预测已成为推动惰性阳极技术及其产业化的关键因素。本论文通过惰性阳极材料的研制、连接、电解测试,开发出了腐蚀率预测系统,在如下方面取得开拓性成果。

1. 对惰性阳极的研制表明, NiFe_2O_4 比 ZnFe_2O_4 和 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的溶解度低,而 ZnAl_2O_4 和 NiAl_2O_4 都是高温绝缘体, NiFe_2O_4 可作为电极的基体材料。通过对 NiFe_2O_4 的溶解度与电解质组成、温度关系的研究,发现低温、低分子比、高氧化铝浓度对降低溶解度有利。
2. 在溶解度研究的基础上,对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的烧结进行了重点研究。通过研究烧结温度、烧结时间、气氛、金属相种类及含量对金属陶瓷性能的影响,提出了电极的可行制备工艺。另外,还探索了金属陶瓷的加压烧结,发现了陶瓷氧化物的还原现象。
3. 对金属陶瓷阳极的抗热震性和导电性分别进行了研究。通过水淬试验发现 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的抗热震能力有待进一步提高。通过测定 NiFe_2O_4 基材料的高温导电性,发现在 NiFe_2O_4 中加入 NiO 时,随 NiO 含量的增加, NiFe_2O_4 - NiO 复合陶瓷的孔隙率上升,高温电阻率也升高;低致密度的 NiFe_2O_4 基金属陶瓷在升温过程中,存在金属相被氧化的风险。
4. 首次提出了 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的瞬间液相连接技术。电极与金属导杆的连接是一项关键技术,然而,金属陶瓷与金属的显著性能差异使得电极与导杆的可靠连接及其困难,采用含金属 Cu 的中间层,成功进行了 $5\%\text{Ni}-\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ 的部分瞬间液相连接。
5. 对 $5\%\text{Cu}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 和 $5\%\text{Ni}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷惰性阳极在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔体中的腐蚀行为进行了初步电解评估,发现 $5\%\text{Cu}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的过低致密度会导致电解质的侵蚀,电极肿胀、开裂,而 $5\%\text{Ni}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 比较容易实现致密化,表现出相对好的耐蚀性,确定为进一步研究的目标。
6. 对 $5\%\text{Ni}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷阳极在极化条件下腐蚀率与电解参数的定量关系进行了系统深入的研究,对腐蚀破坏形貌提供了较为合理的解释。发现温度、分子比、氧化铝浓度等基本参数之间相互耦合,难以进行统

计处理，提出了基于灰关联分析的腐蚀因素分析方法，根据灰关联度的计算，实现了电解参数与腐蚀率关系的量化、序化、显化。

7. 提出了基于数据分析法建立惰性阳极腐蚀率预测模型的思想。首次采用传统数学模型（如幂函数模型、灰预测模型、多元线性回归模型等）对铝电解惰性阳极的腐蚀率进行了预测探索，发现难以实现有效的数据处理。灰预测模型及幂函数模型对于较长时刻的腐蚀失重预测误差较大，幂函数模型对加速腐蚀数据具有较好的拟合精度，而多元线性回归模型的拟合精度较低。
8. 首次采用人工神经网络技术探索预测惰性阳极的腐蚀率，开发了基于 ADO 编程技术的预测系统。同时，采用实数编码方式实现了遗传算法，对操作参数及目标参数进行了优化。系统的良好移植性和模块化也方便了其它成分电极材料的腐蚀预测。此系统的成功开发在铝业界尚属首次，该系统对惰性阳极腐蚀预测的命中率达到 95 % 以上，为惰性阳极电解槽的优化控制奠定了坚实的基础，提高了我国铝冶金工业惰性阳极技术的自主创新能力。

6.2 研究展望

1. 在寻找惰性阳极材料时，通常采用的试错（trial and error）法，即所谓的“炒菜法”，其盲目性大，应从理论上预见潜在的材料及其稳定性，有目的地设计电极材料，以适应电解的实际需要，至今，惰性阳极材料开发的大门仍是敞开的。
2. 进一步了解材料制备过程中工艺控制与材料性能、成本等的关系，有目的地设计电极材料的生产工艺流程，优化大型致密化高温电极的制备技术。
3. 优化电解质组成的控制，开发新型低温电解质。
4. 优化电极的连接技术，研究大型金属陶瓷与导杆连接的耐久性。
5. 惰性阳极腐蚀机理是一项既有理论意义又有工程意义的课题，对腐蚀机理的研究将为控制腐蚀率提供理论基础。在腐蚀机理研究方面，尚需要引进更先进的现代物理研究方法和电化学测试技术，以获得更丰富的腐蚀信息。
6. 深化惰性阳极材料的腐蚀评估。由于本论文建立的腐蚀预测模型及系统，是基于数据分析法建模，典型样本还比较少，也没有反应腐蚀机理，应在腐蚀机理分析的基础上，将机理分析与数据建模进一步结合起来，完善惰性阳极的腐蚀率预测系统。

参考文献

- [1] Hall Charles M. Process of reducing aluminium from its fluoride salts by electrolysis. US Patent 400,664; Filed July 9, 1886; Patented April 2, 1889.
- [2] Hall Charles M. Process of reducing aluminium by electrolysis. US Patent 400,776; Filed July 9, 1886, Patented April 2, 1889.
- [3] Grjotheim K, Krohn C, Malinovsky M, et al. Aluminium Electrolysis: The Chemistry of the Hall-Héroult process. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1977. 1~17.
- [4] Grjotheim K, Welch B J. Aluminium Smelter Technology: A Pure and Applied Approach. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1980. 1~10.
- [5] Altenpohl A. Aluminum Viewed from Within. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1982. 10~27.
- [6] Grjotheim K, Krohn C, Malinovsky M, et al. Aluminium Electrolysis (2nd Edition): Fundamentals of the Hall-Héroult Process. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1982. 1~22.
- [7] Berkin A R. Production of Aluminium and Alumina. John Wiley & Sons, 1987. 1~10.
- [8] Dewing Ernest W. The Chemistry of the Alumina Reduction Cell. Canadian Metallurgical Quarterly, 1991, 30(3): 153~161.
- [9] Downs A J. Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium. Chapman & Hall, 1993. 85~88.
- [10] Øye H A. Materials Used in Aluminum Smelting. In: Peterson Ray D, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 129th TMS Annual Meeting. Nashville, Tennessee: The Minerals, Metals & Materials Society, 2000. 3~15.
- [11] 邱竹贤. 泥土中的铝——科技腾飞的使者. 北京: 清华大学出版社, 2000. 48~90.
- [12] Thonstad J, Fellner P, Haarberg G M, et al. Aluminium electrolysis (3rd edition): Fundamentals of the Hall-Héroult process. Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, 2001. 1~8.
- [13] 田应甫. 大型预焙铝电解槽生产实践. 长沙: 中南大学出版社, 2003. 21~33.
- [14] 殷恩生. 160kA 中心下料预焙铝电解槽生产工艺及管理. 长沙: 中南大学出版社, 2003. 53~82.
- [15] Huglen Reidar, Kvande Halvor. Global Considerations of Aluminium Electrolysis on Energy and the Environment. In: Mannweiler U, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 123rd TMS Annual Meeting. San Francisco, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1994. 373~380.
- [16] Sen Utpal. Towards Energy Saving in Aluminium Electrolysis. Bulletin of Electrochemistry, 1996, 12(9): 537~539.
- [17] The Aluminum Association. Aluminum Industry Technology Roadmap. The Aluminum Association, Inc. May 1997. 1~45.
- [18] Margolis Nancy, Eisenhauer Jack. Inert Anode Roadmap: A framework for

- Technology Development. The Aluminum Association, Inc. February 1998. 1~29.
- [19] Margolis Nancy, Sousa Louis. Energy and Environmental Issues for Aluminum Production. In: Welch Barry J, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 127th TMS Annual Meeting. San Antonio, Texas: The Minerals, Metals & Materials Society, 1998. 1279~1286.
- [20] Hanneman R E, Hayden H W, Goodnow W, et al. Report of the American Society of Mechanical Engineers' Technical Working Group on Inert Anode Technologies. The U.S. Department of Energy, July 1999. 1~45.
- [21] Tabereaux Alton T. Aluminium Reduction Technology—Where to from Here. JOM, 2000, 52(8): 35~39.
- [22] The Aluminum Association. Aluminum Industry version: Sustainable Solutions for a Dynamic World. The Aluminum Association, Inc. November 2001. 1~33.
- [23] The Aluminum Association. Aluminum Industry Technology Roadmap. The Aluminum Association, Inc. February 2003. 1~14.
- [24] 邱竹贤. 21世纪伊始铝电解工业的新进展. 中国工程科学, 2003, 5(4): 41~46.
- [25] 国家自然科学基金委员会. 冶金与矿业科学. 北京: 科学出版社, 1997. 72~74.
- [26] Pawlek R P. New materials for cells of the primary aluminium industry. Aluminium, 1997, 73(1-2): 40~44.
- [27] Kvande Halvor. Inert Electrodes in Aluminium Electrolysis Cells. In: Eckert Edward C, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 128th TMS Annual Meeting. San Diego, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1999. 369~376.
- [28] Altdorfer John. DOE Follows Roadmap to Al Technologies of the Future. JOM, 2000, 52(11): 19~25.
- [29] de Nora Vittorio. Aluminium electrowinning—the future. Aluminium, 2000, 76(12): 998~999
- [30] 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. 轻金属, 2001, (5): 26~29.
- [31] Welch B J, Hyland M M, James B J. Future Materials Requirements for the High-Energy-Intensity Production of Aluminum. JOM, 2001, 53(2): 13~18.
- [32] Edwards Les, Richards Nolan, Kvande Halvor. Inert Anodes and Other New Al Technologies—Benefits, Challenges, and Impact on Present Technology. JOM, 2001, 53(5): 48~50.
- [33] Christini R A, Dawless R K, Ray S P, et al. Phase III Advanced Anodes and Cathodes Utilized in Energy Efficient Aluminum Production Cells. Alcoa Inc. November 2001. 1~17.
- [34] 吕子剑. 对于铝电解惰性阳极的选材与研究方向的思考. 轻金属, 2003, (10): 3~5.
- [35] Billehaug K, Øye H A. Inert cathodes and Anodes for Aluminium Electrolysis. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1981. 15~23.
- [36] Horinouchi Kazuo, Tachikawa Noboru, Yamada Koichi. DSA in aluminum reduction cells. In: Organizing Committee of the First International

- Symposium on Molten Salt and Technology, eds. Proceedings of the first international symposium on molten salt chemistry and technology. Kyoto, Japan: Molten Salt Committee of the Electrochemical Society of Japan, 1983. 65~68.
- [37] Weyand J D, DeYoung D H, Ray S P, et al. Inert Anodes for Aluminum Smelting (Final Report). Alcoa Center, February 1986. 1~516.
- [38] Pawlek R P. Entwicklung dimensions-stabiler Anoden für die Aluminiumelektrolyse. *Aluminium*, 1989, 65(12): 1252~1258.
- [39] de Nora Vittorio. NCA for Alumina Electrolysis. In: Hussey Charles L, eds. Proceedings of the seventh international symposium on molten salts. Quebec, Canada: The Electrochemical Society, 1990. 761~770.
- [40] Windisch Charles F Jr. An Electrochemical Impedance Study on Cermet Anodes in Alumina-Saturated Molten Cryolite. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138(7): 2027~2029.
- [41] Xiao Haiming, Hovland Rune, Rolseth Sverre, et al. On the corrosion and the behavior of inert anodes in aluminum electrolysis. In: Cutshall E R, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 121st TMS Annual Meeting. San Diego, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1992. 389~399.
- [42] Thonstad J, Xiao H. A comparison of current efficiencies obtained with inert anodes and carbon anodes in a laboratory aluminium cell. *Aluminium*, 1992, 68(12): 1088~1090.
- [43] Alcorn T R, Tabereaux A T, Richards N E, et al. Operational results of pilot cell test with cermet "inert" anodes. In: Das S K, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 122nd TMS Annual Meeting. Denver, Colorado: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993. 433~443.
- [44] Windisch C F Jr, Strachan D M, Henager C H Jr, et al. Materials characterization of cermet anodes tested in a pilot cell. In: Das S K, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 122nd TMS Annual Meeting. Denver, Colorado: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993. 445~454.
- [45] Gregg J S, Frederick M S, King H L, et al. Testing of cerium oxide coated cermet anodes. In: Das S K, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 122nd TMS Annual Meeting. Denver, Colorado: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993. 455~464.
- [46] Gregg J S, Frederick M S, Vaccaro A J, et al. Pilot cell demonstration of cerium oxide coated anodes. In: Das S K, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 122nd TMS Annual Meeting. Denver, Colorado: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993. 465~473.
- [47] Hryn John N, Sadoway Donald R. Cell testing of metal anodes for aluminum electrolysis. In: Das S K, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 122nd TMS Annual Meeting. Denver, Colorado: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993. 475~483.
- [48] 杨建红, 王化章, 刘业翔, 等. 铝电解用 NiO-NiFe₂O₄ 基金属陶瓷的制备

- 和性能研究. 中南矿冶学院学报, 1993, 24 (3): 326~331.
- [49] Beck Theodore R. Production of aluminum with low temperature fluoride melts. In: Mannweiler U, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 123rd TMS Annual Meeting. San Francisco, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1994. 417~423.
- [50] Beck Theodore R. A non-consumable metal anode for production of aluminum with low-temperature fluoride melts. In: Evans J, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 124th TMS Annual Meeting. Las Vegas, Nevada: The Minerals, Metals & Materials Society, 1995. 355~360.
- [51] Djokić S S, Conway B E. Comparison of the behaviour of glassy carbon and some metals for use as nonconsumable anodes in alumina-cryolite melts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995, 25(2): 106~113.
- [52] Pawlek R P. Recent developments of inert anodes for the primary aluminium industry, Part I. *Aluminium*, 1995, 71(2): 202~205.
- [53] Pawlek R P. Recent developments of inert anodes for the primary aluminium industry, Part II. *Aluminium*, 1995, 71(2): 340~342.
- [54] Pawlek R P. Inert Anodes for the Primary Aluminium Industry: An Update. In: Hale Wayne, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 125th TMS Annual Meeting. Anaheim, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1996. 243~248.
- [55] Olsen Espen, Thonstad Jomar. The Behaviour of Nickel Ferrite Cermet Materials as Inert Anodes. In: Hale Wayne, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 125th TMS Annual Meeting. Anaheim, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1996. 249~257.
- [56] Vecchio-Sadus A M, Constable D C, Dorin R, et al. Tin dioxide-based ceramics as inert anodes for aluminium smelting: a laboratory study. In: Hale Wayne, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 125th TMS Annual Meeting. Anaheim, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1996. 259~265.
- [57] Chin P, Sides P J, Keller R. The Transfer of Nickel, Iron, and Copper from Hall Cell Melts to Molten Aluminum. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1996, 35(1): 61~68.
- [58] Sekhar J A, Deng H, Liu J, et al. Micropyretically synthesized porous non-consumable anodes in the Ni-Al-Cu-Fe-X system. In: Huglen Reidar, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 126th TMS Annual Meeting. Orlando, Florida: The Minerals, Metals & Materials Society, 1997. 347~354.
- [59] Blinov V, Polyakov P, Thonstad J, et al. Behaviour of inert anodes for aluminium electrolysis in a low temperature electrolyte, part I. *Aluminium*, 1997, 73(12): 906~910.
- [60] Blinov V, Polyakov P, Thonstad J, et al. Behaviour of inert anodes for aluminium electrolysis in a low temperature electrolyte, Part II. *Aluminium*, 1998, 74(5): 349~351.
- [61] Sekhar J A, Liu J, Deng H, et al. Graded non-consumable anode materials. In: Welch Barry J, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the

- TMS Aluminum Committee at the 127th TMS Annual Meeting. San Antonio, Texas: The Minerals, Metals & Materials Society, 1998. 597~603.
- [62] Olsen E, Thonstad J. Nickel ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis: Part I Materials fabrication and preliminary testing. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, 29(3): 293~299.
- [63] Olsen E, Thonstad J. Nickel ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis: Part II Material performance and long-term testing. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, 29(3): 301~311.
- [64] Hryn J N, Pellin M J. A dynamic metal anode. In: Eckert Edward C, eds. *Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 128th TMS Annual Meeting*. San Diego, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1999. 377~381.
- [65] de Nora Vittorio. How to Find an Inert Anode for Aluminum Cells. In: Haarberg Geir Martin, eds. *Proceedings of Eleventh International Aluminium Symposium*. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2001. 155~160.
- [66] Kvande Halvor, Thonstad Jomar. Inert Anodes — an Update. In: Haarberg Geir Martin, eds. *Proceedings of Eleventh International Aluminium Symposium*. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2001. 161~170.
- [67] Benedyk Joseph C. Status Report on Inert Anode Technology for Primary Aluminium. *Light Metal Age*, 2001, 59(1-2): 36~37.
- [68] Thonstad Jomar, Olsen Espen. Cell Operation and Metal Purity Challenges for the Use of Inert Anodes. *JOM*, 2001, 53(5): 36~38.
- [69] Pawlek R P. Inert Anodes: An Update. In: Schneider Wolfgang, eds. *Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 131st TMS Annual Meeting*. Seattle, Washington: The Minerals, Metals & Materials Society, 2002. 449~456.
- [70] Thonstad J, Kvande Halvor. New development for inert anodes in aluminium electrolysis. In: The Hungarian National Committee of ICSOBA, eds. *9th International Congress of ICSOBA*. Vienna, Austria: Hungarian Mining and Metallurgical Society, 2002. 175~184.
- [71] Pawlek Rudolf P. Inert Anodes: Research, Development, and Potential. *Light Metal Age*, 2002, 60(1-2): 50~55.
- [72] Lorentsen Odd-Arne, Thonstad Jomar. Electrolysis and post-testing of inert cermet anodes. In: Schneider Wolfgang, eds. *Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 131st TMS Annual Meeting*. Seattle, Washington: The Minerals, Metals & Materials Society, 2002. 457~462.
- [73] Rapp Robert A, Zhang Yunshu. Fate of SOFC-type inert anode for production of primary aluminum. In: Schneider Wolfgang, eds. *Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 131st TMS Annual Meeting*. Seattle, Washington: The Minerals, Metals & Materials Society, 2002. 463~468.
- [74] Rapp Robert A, Zhang Yunshu. An alternate fused electrolyte/solvent suited to the SOFC-type anode for electrowinning aluminum. In: Schneider Wolfgang, eds. *Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 131st TMS Annual Meeting*. Seattle, Washington: The

- Minerals, Metals & Materials Society, 2002. 469~474.
- [75] de Nora Vittorio. VERONICA and TINOR 2000: New Technologies for Aluminum Production. *Interface*, 2002, 11(4): 20~24.
- [76] Pawlek Rudolf P. Inert Anodes: An Update. In: Tabereaux Alton T, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 133rd TMS Annual Meeting. Charlotte, North Carolina: The Minerals, Metals & Materials Society, 2004. 283~287.
- [77] Jianhong Yang, John N. Hryn, Boyd R. Davis, et al. New opportunities for aluminum electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolysis system. In: Tabereaux Alton T, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 133rd TMS Annual Meeting. Charlotte, North Carolina: The Minerals, Metals & Materials Society, 2004. 321~326.
- [78] Thonstad J. Chronopotentiometric measurements on graphite anodes in cryolite–alumina melts. *Electrochimica Acta*, 1969, 14(2): 127~134.
- [79] Kronenberg M L. Gas Depolarized Graphite Anodes for Aluminum Electrowinning. *J. Electrochem. Soc.*, 1969, 116(8): 1160~1164.
- [80] Haupin Warren E. Electrode reaction in Hall–Héroult cells. In: Burkin A R, eds. Production of aluminium and alumina. John Wiley & Sons, 1987. 120~133.
- [81] Picard G S, Prat E C, Bertaud Y J, et al. Evidencing the electrochemical mechanism at carbon/bath interface by means of impedance measurement: an improved approach to the aluminum reduction process. In: Zabreznik R D, eds. Proceedings of the technical sessions sponsored by the TMS Light Metal Committee at the 116th Annual Meeting. Denver, Colorado: The Metallurgical Society, 1987. 507~517.
- [82] Jarek S, Thonstad J. Voltammetric study of anodic adsorption phenomena on graphite in cryolite–alumina melts. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134(4): 856~858.
- [83] Djokić S S, Conway B E. Specificity of anodic processes in cyclic voltammetry to the type of carbon used in electrolysis of cryolite–alumina melts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994, 24(9): 827~834.
- [84] Djokić S S, Conway B E, Belliveau T F. A Chronoamperometric Study of Anodic Processes at Various Types of Carbon Anode in Al_2O_3 – Na_3AlF_6 Melts Used in the Electrolytic Production of Aluminum. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141(8): 2103~2107.
- [85] Kiswa Adolf, Thonstad Jomar, Eidet Trygve. An Impedance Study of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Reaction on Graphite Anodes in Saturated Cryolite–Alumina Melts. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(6): 1840~1847.
- [86] 刘业翔. 功能电极材料及其应用. 长沙: 中南大学出版社, 1996. 137~141.
- [87] Kiswa Adolf, Kazmierczak Jerzy, Thonstad Jomar, et al. The kinetics and mechanism of the electrode reactions in aluminium electrolysis. In: Eckert Edward C, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 128th TMS Annual Meeting. San Diego, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1999. 423~429.
- [88] Thonstad J, Fellner P, Haarberg G M, et al. Aluminium electrolysis (3rd edition): Fundamentals of the Hall–Héroult process. Aluminium–Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, 2001. 145~215.

- [89] Jarrett Noel. Future developments in the Bayer–Hall–Hérault process. In: Burkin A R, eds. Production of aluminium and alumina. John Wiley & Sons, 1987. 188~207.
- [90] Hall Charles M. Process of electrolyzing fused salts of aluminium. US Patent 400,667; Filed September 21, 1888; Patented April 2, 1889.
- [91] Sadoway D R. Inert Anodes for the Hall–Hérault Cell: The Ultimate Materials Challenge. JOM, 2001, 53(5): 34~35.
- [92] McLeod Alan D, Lihmann Jean-Marc, Haggerty John S, et al. Selection and testing of inert anode materials for Hall cells. In: Zabreznik R D, eds. Proceedings of the technical sessions sponsored by the TMS Light Metal Committee at the 116th Annual Meeting. Denver, Colorado: The Metallurgical Society, 1987. 357~365.
- [93] Belyaev A I, Studentsov Ya E. Electrolysis of Alumina with Metallic Anodes. Legkie Metally, 1936, 5(3): 15~24.
- [94] Belyaev A I, Studentsov Ya E. Electrolysis of Alumina in fused cryolite with oxide anodes. Legkie Metally, 1937, 6(3): 17~24.
- [95] Belyaev A I. Electrolysis of (fused) alumina with Ferrite Anode. Legkie Metally, 1938, 7(1): 7~20.
- [96] Alder Hanspeter. Process for the electrolysis of a molten charge using inconsumable bi-polar electrodes. US Patent 3,930,967; File July 3, 1974; Patent January 6, 1976.
- [97] Alder Hanspeter. Electrolysis of a molten charge using incomsumable electrodes. US Patent 3,960,678; File May 15, 1974; Patent June 1, 1976.
- [98] Alder Hanspeter. Process for the electrolysis of a molten charge using inconsumable anodes. US Patent 3,974,046; File September 30, 1974; Patent August 10, 1976.
- [99] Alder Hanspeter. Inconsumable electrodes. US Patent 4,057,480; File January 19, 1976; Patent November 8, 1977.
- [100] Xiao Haiming. On the corrosion and the behavior of inert anodes in aluminium electrolysis: [Doctor thesis]. Trondheim, Norway: Norwegian Institute of Technology, 1993.
- [101] Yang J H, Thongstad J. On the behaviour of tin-containing species in cryolite–alumina melts. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(4): 422~427.
- [102] Issaeva Liuoba, Yang Jianhong, Haarberg Geir Martin, et al. Electrochemical behaviour of tin species dissolved in cryolite–alumina melts. Electrochimica Acta, 1997, 42(6): 1011~1018.
- [103] 别略耶夫 А И, 热姆邱仁娜 Е А, 费尔散诺娃 И А. 熔盐物理化学. 胡方华, 译. 北京: 中国工业出版社, 1963. 50~56.
- [104] Rolin Maurice, Bernard Claude. Solubilité des oxides dans la cryolithe fondue. Bulletin de la Société chimique de France, 1963, (5): 1035~1038.
- [105] Grjotheim K, Krohn C, Malinovsky M, et al. Aluminium Electrolysis: The Chemistry of the Hall–Hérault process. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1977. 307~321.
- [106] Grjotheim K, Krohn C, Malinovsky M, et al. Aluminium Electrolysis (2nd Edition): Fundamentals of the Hall–Hérault Process. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1982. 364~367.
- [107] [英]理查德 J 布鲁克. 陶瓷工艺 (第 I 部分). 清华大学新型陶瓷与精细

- 工艺国家重点实验室, 译. 北京: 科学出版社, 1999. 19~20.
- [108] Popescu A M, Constantin V. The influence of interelectrode distance on current efficiency in aluminium electrolysis with inert anodes. *Bulg. Chem. Commum.*, 2000, 32(2): 140~149.
- [109] Popescu A M. Current efficiency obtained with SnO₂-based inert anode in laboratory aluminium cell. *Zeitschrift für Naturforschung A: Physical Sciences*, 2001, 56(11): 735~738.
- [110] Cassayre Laurent, Utigard Torstein A and Bouvet Sylvie. Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anodes. *JOM*, 2002, 54(5): 41~45.
- [111] 薛济来, 邱竹贤. 铝电解用 SnO₂ 基惰性阳极的制备及其性能. *东北工学院学报*, 1984, (2): 107~115.
- [112] 薛济来, 邱竹贤. 铝电解用惰性电极的研究. *有色金属*, 1988, 40 (4): 55~59.
- [113] 薛济来, 邱竹贤. 铝电解用 SnO₂ 基惰性阳极导电性的研究. *东北工学院学报*, 1990, 11 (4): 362~365.
- [114] 刘业翔, Thonstad J. 冰晶石-氧化铝熔体中 SnO₂ 基惰性阳极上氧的超电压. *中南矿冶学院学报*, 1982, (3): 66~73.
- [115] Liu Y X, Thonstad J. Oxygen overvoltage on SnO₂-based anodes in NaF-AlF₃-Al₂O₃ melts. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(1): 113~116.
- [116] 蔡祺风, 刘业翔. SnO₂ 基惰性阳极在 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 熔融电解质中腐蚀行为的研究. *轻金属*, 1986, (9): 28~33.
- [117] 肖海明, 刘业翔. 铝电解时 SnO₂ 基电极上阳极过程的研究. *有色金属*, 1986, 38 (4): 57~62.
- [118] 王化章, 刘业翔, 肖海明. 铝电解用 SnO₂ 基惰性阳极的研究. *中南矿冶学院学报*, 1988, 19 (6): 636~642.
- [119] Wang H, Thonstad J. The Behaviour of Inert Anodes as a Function of Some Operating Parameters. In Campbell P G, eds. *Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 118th TMS Annual Meeting*. Las Vegas, Nevada: The Minerals, Metals & Materials Society, 1989. 283~290.
- [120] 王化章, Thonstad J. 二氧化锡基惰性阳极的耐腐蚀性研究. *有色金属*, 1990, 42 (3): 54~58.
- [121] 杨建红. 铝电解惰性电极暨双极多室槽模拟研究: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 1992.
- [122] 李世普. 特种陶瓷工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990. 156~159.
- [123] 黄银松, 诸培南. 金属陶瓷复合材料的主要制备方法. *粉末冶金技术*, 1996, 14 (4): 305~309.
- [124] Peterson R D, Richards N E, Tabereaux A T. Results of 100-hour electrolysis test of a cermet anode: operational results and industry perspective. In: Bickert C M, eds. *Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 119th TMS Annual Meeting*. Anaheim, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1990. 385~393.
- [125] Strachan D M, Koski O H, Morgan L G, et al. Results from a 100-hour electrolysis test of a cermet anode: materials aspects. In: Bickert C M, eds. *Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals*

- Committee at the 119th TMS Annual Meeting. Anaheim, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1990. 395~401.
- [126] Ray Siba P, Woods Robert W. Controlled atmosphere for fabrication of cermet electrodes. US Patent 5,794,112; Filed June 26, 1997; Patent August 11, 1998.
- [127] Ray Siba P, Woods Robert W, Dawless Robert K. Electrolysis with an inert electrode containing a ferrite, copper and silver. US Patent 5,865,980; Filed June 26, 1997; Patent February 2, 1999.
- [128] Dawless Robert K, Ray Siba P, Hosler Robert B. Reduced temperature aluminum production in an electrolytic cell having an inert anode. US Patent 6,030,518; Filed September 10, 1997; Patent February 29, 2000.
- [129] Ray Siba P, Woods Robert W, Dawless Robert K. Inert electrode containing metal oxides, copper and noble metal. US Patent 6,126,799; Filed February 1, 1999; Patent October 3, 2000.
- [130] Ray Siba P, Liu Xinghua. Inert anode containing base metal and noble metal useful for the electrolytic production of aluminum. US Patent 6,162,334; Filed October 27, 1999; Patent December 19, 2000.
- [131] Ray Siba P, Liu Xinghua, Weirauch Jr Douglas A. Inert anode containing oxides of nickel iron and cobalt useful for the electrolytic production of metals. US Patent 6,372,119; Filed April 4, 2000; Patent April 16, 2002.
- [132] Ray Siba P, Weirauch Jr Douglas A, Liu Xinghua. Inert anode containing oxides of nickel, iron and zinc useful for the electrolytic production of metals. US Patent 6,423,195; Filed April 4, 2000; Patent July 23, 2002.
- [133] Ray Siba P, Liu Xinghua, Weirauch Jr Douglas A. For cermet inert anode containing oxide and metal phases useful for the electrolytic production of metals. US Patent 6,423,204; Filed August 1, 2000; Patent July 23, 2002.
- [134] Blinov V, Polyakov P, Thonstad J, et al. Behaviour of Cermet Inert anodes for Aluminium Electrolysis in a Low Temperature Electrolyte. In: Haarberg Geir Martin, eds. Proceedings of Eleventh International Aluminium Symposium. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2001. 123~131.
- [135] Lorentsen O A, Thonstad J. Laboratory Cell Design Considerations and Behaviour of Inert Anodes in Cryolite-Alumina Melts. In: Haarberg Geir Martin, eds. Proceedings of Eleventh International Aluminium Symposium. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2001. 145~154.
- [136] Stender V V, Trofimenko V V. A Solution to the Anode Problem in the Electrolytic Production of Aluminum. *Khim. Tekhnol.*, 1969, (12): 41~49.
- [137] Brown Craig W. Laboratory Experiments with Low-Temperature Slurry-Electrolyte Alumina Reduction Cells. In: Peterson Ray D, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 129th TMS Annual Meeting. Nashville, Tennessee: The Minerals, Metals & Materials Society, 2000. 391~396.
- [138] Brown Craig. Next Generation Vertical Electrode Cells. *JOM*, 2001, 53(5): 39~42.
- [139] [英]理查德 J.布鲁克. 陶瓷工艺 (第 I 部分). 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 译. 北京: 科学出版社, 1999. 23~55.
- [140] 李国勋, 王传福, 屈树岭, 等. 铝电解惰性阳极材料的制备及抗腐蚀研究. *有色金属*, 1993, 45 (2): 53~57.
- [141] Sekhar J A, Liu J, Deng H. Reduction conduction encountered in the cryolite

- baths. In: Eckert Edward C, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 128th TMS Annual Meeting. San Diego, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1999. 383~387.
- [142] [荷兰] Smit J, Wijn H P J. 铁氧化物. 王遵仲, 译. 北京: 国防工业出版社, 1966. 238~245.
- [143] 科利弗 D J. 化合物半导体工艺. 北京: 冶金工业出版社, 1980. 318~321.
- [144] 黄昆. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1988. 368~377.
- [145] 吴鼎芬, 颜本达. 金属——半导体界面欧姆接触的原理、测试与工艺. 上海: 上海交通大学出版社, 1989. 50~66.
- [146] 徐毓龙. 氧化物与化合物半导体基础. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1991. 205~212.
- [147] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学 (第四版). 北京: 国防工业出版社, 1994. 192~194.
- [148] 郭伟玲, 李志国. 半导体器件金属化与接触可靠性的改善. 微电子学, 1996, 26 (4): 235~239.
- [149] 陈维德, 谢小龙, 陈春华, 等. 利用快速热退火在 n-GaAs 上形成浅欧姆接触. 真空科学与技术, 1997, 17 (1): 51~55.
- [150] 李秉臣, 王玉田, 庄岩. Pt-Ni/p-InP 低阻欧姆接触的机理研究. 半导体学报, 1998, 19 (5): 397~400.
- [151] 许振嘉. 金属/半导体的应用与基础研究近况. 物理, 1998, 27 (8): 471~477.
- [152] 李秉臣, 彭晔, 李建中. Au-Pt-Ni/p-InP 新的低欧姆接触电极. 科学通报, 1998, 43 (20): 2167~2170.
- [153] 杰克逊 K A. 半导体工艺. 屠海令, 万群, 等译校. 北京: 科学出版社, 1999. 453~460.
- [154] [日]中嶋坚志郎. 半导体工程学. 北京: 科学出版社, 2001. 64~71.
- [155] 施罗特 W. 半导体的电子结构与性能. 甘骏人, 等译. 北京: 科学出版社, 2001. 439~443.
- [156] 张锦文, 张太平, 王玮, 等. Ti/Al/Ti/Au 与 AlGaIn 欧姆接触特性. 半导体学报, 2001, 22 (6): 737~740.
- [157] 周慧梅, 沈波, 周玉刚, 等. 金属/n 型 AlGaIn 欧姆接触. 半导体学报, 2002, 23 (2): 153~156.
- [158] Peteves S D, Paulasto M, Ceccone G, et al. The reactive route to ceramic joining: fabrication, interfacial chemistry and joint properties. Acta Materialia, 1998, 46(7): 2407~2414.
- [159] 邹贵生, 任家烈, 吴爱萍. Al 及其合金作钎料或中间层连接陶瓷—金属. 材料导报, 1999, 13 (2): 16~18.
- [160] 刘会杰, 冯吉才. 陶瓷与金属的连接方法及应用. 焊接, 1999, (6): 5~9.
- [161] 理查德 J. 布鲁克. 陶瓷工艺 (第 II 部分). 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 译. 北京: 科学出版社, 1999. 229~252.
- [162] Passerone A, Muolo M L. Joining technology in metal-ceramic systems. Materials and Manufacturing Processes, 2000, 15(5): 631~648.
- [163] 陈铮、周飞、王国凡. 材料连接原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社,

2001. 217~222.
- [164] 吴爱萍, 邹贵生, 任家烈. 先进结构陶瓷的发展及其钎焊连接技术的进展. 材料科学与工程, 2002, 20 (1): 104~106.
- [165] 杨伟群, 李树杰. 陶瓷/金属的连接工艺. 航空制造工程, 1998, (1): 17~19.
- [166] 邹贵生, 吴爱萍, 任家烈, 等. 耐高温陶瓷—金属连接研究的现状及发展. 中国机械工程, 1999, 10 (3): 330~333.
- [167] Passerone A, Muolo M L. Joining technology in metal-ceramic systems. *Materials and Manufacturing Processes*, 2000, 15(5): 631~648.
- [168] 李淑华, 李树堂, 尹玉军, 等. 陶瓷—金属焊接研究的现状与分析. 河北科技大学学报, 2001, 22 (2): 35~40.
- [169] Jadoon A K. Employing reactive synthesis for metal to ceramic joining for high temperature applications. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(2): 593~604.
- [170] Chaumat G, Drevet B, Vernier L. Reactive Brazing Study of a Silicon Nitride to Metal Joining. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17(15-16): 1925~1927.
- [171] ElSawy A H, Fahmy M F. Brazing of Si_3N_4 ceramic to copper. *Journal of Materials Processing Technology*. 1998, 77(1-3): 266~272.
- [172] Kay W Daniel. Ten reasons to choose brazing. *Welding Journal*, 2000, 79(9): 33~35.
- [173] Hanson W B, Ironside K I, Fernie J A. Active metal brazing of zirconia. *Acta Materialia*, 2000, 48(18-19): 4673~4676.
- [174] Sciti D, Bellosi A, Esposito L. Bonding of zirconia to super alloy with the active brazing technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(1): 45~52.
- [175] Ljungberg Lennart Y. Brazing of ceramics to metals. *British Ceramic Transactions*, 2001, 100(5): 218~228.
- [176] Fukumoto Shinji, Hirose Akio, Kobayashi Kojiro F. An effective joint of continuous $\text{SiC}/\text{Ti-6Al-4V}$ composites by diffusion bonding. *Composites Engineering*, 1995, 5(6): 1081~1089.
- [177] Orhan N, Aksoy M, Eroglu M. A new model for diffusion bonding and its application to duplex alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 1999, 271(1-2): 458~468.
- [178] Lemus J, Drew R A L. Diffusion bonding of silicon nitride to titanium. *British Ceramic Transactions*, 2000, 99(5): 200~205.
- [179] Travessa Dilermando, Ferrante Maurizio, den Ouden Gert. Diffusion bonding of aluminium oxide to stainless steel using stress relief interlayers. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 337(1-2): 287~296.
- [180] Ceccone G, Nicholas M G, Peteves S D. An evaluation of the partial transient liquid phase bonding of Si_3N_4 using Au coated Ni-22Cr foils. *Acta Materialia*, 1996, 44(2): 657~667.
- [181] Glaeser A M. The use of transient FGM interlayers for joining advanced ceramics. *Composites Part B: Engineering*, 1997, 28(1-2): 71~84.
- [182] Locatelli M R, Dalgleish B J, Nakashima K, et al. New Approaches to Joining Ceramics for High-Temperature Applications. *Ceramics International*, 1997, 23(4): 313~322.
- [183] 陈铮, 赵其章, 楼宏青, 等. 用 Ti/Ni/Ti 多层中间层进行陶瓷的部分瞬间

- 液相连接. 硅酸盐学报, 1998, 26 (1): 33~40.
- [184] 周飞, 李志章. 活性金属部分瞬间液相连接氮化硅陶瓷的研究. 金属学报, 2000, 36 (2): 171~176.
- [185] Zhang Chunguang, Qiao Guanjun, Jin Zhihao. Active brazing of pure alumina to Kovar alloy based on the partial transient liquid phase (PTLP) technique with Ni-Ti interlayer. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(13): 2181~2186.
- [186] 肖纪美, 曹楚南. 材料腐蚀学原理. 北京: 化学工业出版社, 2002. 1~18.
- [187] Diep Quoc Bao, Dewing Ernest W, Sterten Asmund. The Solubility of Fe_2O_3 in Cryolite-Alumina Melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2002, 33B(1): 140~142.
- [188] Tarcy Gary P. Corrosion and passivation of cermet inert anodes in cryolite-type electrolytes. In: Miller R E, eds. *Proceedings of the technical sessions sponsored by the TMS Light Metal Committee at the 115th Annual Meeting*. New Orleans, Louisiana: The Metallurgical Society, 1986. 309~320.
- [189] 肖纪美. 腐蚀总论——材料的腐蚀及其控制方法. 北京: 化学工业出版社, 1994. 338~346.
- [190] 肖纪美. 类比与交叉. *世界科技研究与发展*, 1995, 17 (6): 9~14.
- [191] 肖纪美. 科技研究与开发的类型与选题——运用类比与交叉. *世界科技研究与发展*, 1996, 18 (2): 36~39.
- [192] 肖纪美. 再论类比与交叉. *世界科技研究与发展*, 1999, 21 (4): 19~23.
- [193] 肖纪美. 宏观材料学的结构——技术科学分支的思考. *国际技术经济研究*, 2000, 3 (1): 1~14.
- [194] 宋诗哲, 王光雍, 王守琰. 我国材料自然环境腐蚀数据处理研究进展. *中国腐蚀与防护学报*, 2003, 23 (1): 56~64.
- [195] Lee Bom Soon, Chung Han Sub, Kim Ki Tae, et al. Remaining life prediction methods using operating data and knowledge on mechanisms. *Nuclear Engineering and Design*, 1999, 191(2): 157~165.
- [196] 刘陈, 萧以德, 张三平, 等. CPAS 腐蚀防护咨询系统. *材料保护*, 2001, 34 (5): 46~47.
- [197] 马小彦, 汪轩义, 屈祖玉, 等. 几种不同大气腐蚀预测模型比较. *北京科技大学学报*, 2000, 22 (2): 145~148.
- [198] 程基伟, 张琦. 材料腐蚀预测数学模型的研究. *航空学报*, 2000, 21 (2): 183~196.
- [199] 邓扬晨, 酃正能, 章怡宁, 等. 近似函数用于材料腐蚀的数学建模. *北京航空航天大学学报*, 2002, 28 (1): 74~77.
- [200] 罗金恒, 赵新伟, 白真权, 等. 输油管道腐蚀剩余寿命的预测. *石油机械*, 2000, 28 (2): 30~32.
- [201] 翁永基, 李相怡. 金属土壤腐蚀模型中关键参数选择的研究. *腐蚀科学与防护技术*, 1997, 9 (4): 281~285.
- [202] Pintos Salvador, Queipo Nestor V, Troconis de Rincón Oladis, et al. Artificial neural network modeling of atmospheric corrosion in the MICAT project. *Corrosion Science*, 2000, 42(1): 35~52.
- [203] Cai Jianping, Cottis R A, Lyon S B. Phenomenological modelling of atmospheric corrosion using an artificial neural network. *Corrosion Science*, 1999, 41(10): 2001~2030.

- [204] 汪轩义, 王光雍, 屈祖玉, 等. 模式识别在金属大气腐蚀预测中的应用. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10 (3): 171~173.
- [205] 楚喜丽, 郭稚弧, 黄剑, 等. 灰色动态模型应用于土壤腐蚀的研究. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20 (1): 54~58.
- [206] 戴志军, 彭晓春, 黄鹄. 灰色模型理论在河流水污染预测中的应用. 环境保护, 2002, (1): 28~29.
- [207] 郝永红, 王学荫. 灰色动态模型及其在人口预测中的应用. 数学的实践与认识, 2002, 32 (5): 813~820.
- [208] 石岩, 胡昌振, 马宝华, 等. 模糊时间序列的最优预测方法. 探测与控制学报, 1999, 21 (3): 53~56.
- [209] 耿光飞, 郭喜庆. 模糊线性回归法在负荷预测中的应用. 电网技术, 2002, 26 (4): 19~21.
- [210] 谢开贵, 周家启. 组合预测模型的回归分析方法. 重庆大学学报, 2003, 26 (1): 62~65.
- [211] 张雅君, 刘全胜, 冯萃敏. 多元线性回归分析在北京城市生活需水量预测中的应用. 给水排水, 2003, 29 (4): 26~29.
- [212] Kalogirou Soteris A, Panteliou Sofia, Dentsoras Argiris. Artificial neural networks used for the performance prediction of a thermosiphon solar water heater. Renewable Energy, 1999, 18(1): 87~99.
- [213] Pintos Salvador, Queipo Nestor V, Troconis de Rincón Oladis, et al. Artificial neural network modeling of atmospheric corrosion in the MICAT project. Corrosion Science, 2000, 42(1): 35~52.
- [214] Pleune T Todd, Chopra Omesh K. Using artificial neural networks to predict the fatigue life of carbon and low-alloy steels. Nuclear Engineering and Design, 2000, 197(1-2): 1~12.
- [215] Nestic Srdjan, Nordsveen Magnus, Maxwell Nigel, et al. Probabilistic modelling of CO₂ corrosion laboratory data using neural networks. Corrosion Science, 2001, 43(7): 1373~1392.
- [216] Bucolo M, Fortuna L, Nelke M, et al. Prediction models for the corrosion phenomena in Pulp & Paper plant. Control Engineering Practice, 2002, 10(2): 227~237.
- [217] 梅辉, 费敬银. 面向腐蚀工程的人工神经网络应用设想. 腐蚀与防护, 2002, 23 (1): 35~38.
- [218] Malinov S, Sha W. Software products for modelling and simulation in materials science. Computational Materials Science, 2003, 28(2): 179~198.
- [219] Licznar P, Nearing M A. Artificial neural networks of soil erosion and runoff prediction at the plot scale. Catena, 2003, 51(2): 89~114.
- [220] Chun Se Hak, Kim Steven H. Data mining for financial prediction and trading: application to single and multiple markets. Expert Systems with Applications, 2004, 26(2): 131~139.
- [221] Lee Tsong Lin. Back-propagation neural network for long-term tidal predictions. Ocean Engineering, 2004, 31(2): 225~238.
- [222] 杜尧东, 赵国强. 马尔可夫链模型在灾变预测中的应用. 运筹与管理, 1997, 6 (3): 61~66.
- [223] 董胜, 刘德辅. 年极值水位的灰色马尔科夫预报模型. 水利学报, 1999, (1): 60~63.

- [224] Deyoung David H. Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based melts. In: Miller R E, eds. Proceedings of the technical sessions sponsored by the TMS Light Metal Committee at the 115th Annual Meeting. New Orleans, Louisiana: The Metallurgical Society, 1986. 299~307.
- [225] Thonstad J, Fellner P, Haarberg G M, et al. Aluminium electrolysis (3rd edition): Fundamentals of the Hall-Héroult process. Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, 2001. 272~283.
- [226] 苏勉曾. 固体化学导论. 北京: 北京大学出版社, 1986. 217~225.
- [227] Anthony R. West. 固体化学及其应用. 苏勉曾, 谢高阳, 申洋文, 等译. 上海: 复旦大学出版社, 1989. 4~12.
- [228] 赵品, 谢辅洲, 孙文山. 材料科学基础. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999. 338~346.
- [229] 沈时英, 赵可器, 张怡静. 稀土氧化物(氧化镧)在冰晶石-氟化铝-氧化铝系熔体中溶解度的研究. 稀有金属, 1983, 7(3): 1~6.
- [230] 赵敏寿, 杜富英, 鲍晓军, 等. 氧化钇在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 熔体中溶解度的数学模型. 中国稀土学报, 1985, 3(2): 25~28.
- [231] 任万忠, 陈小平, 于维谦, 等. 稀土氧氯化物在冰晶石-氧化铝熔体中的溶解度. 中国稀土学报 2001, 19(4): 343~345.
- [232] 《有色金属工业分析丛书》编辑委员会. 轻金属冶金分析. 北京: 冶金工业出版社, 1992. 97~110.
- [233] 中华人民共和国国家技术监督局. GB/T 15337—1994. 原子吸收光谱分析法通则. 北京: 中国标准出版社, 1995-10-01.
- [234] Dewing E W, Rolseth S, Støen L. et al. The Solubility of ZnO and ZnAl_2O_4 in Cryolite Melts. Metallurgical and Materials Transaction B, 1997, 28B(6):1099~1101.
- [235] Dewing Ernest W, Thonstad Jomar. Solutions of Iron Oxides in Molten Cryolite. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31B(4): 609~613.
- [236] Jentoftsen T E, Lorentsen O A, Dewing E W, et al. Solubility of iron and nickel oxides in cryolite-alumina melts. In: Anjier J L. eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 130th TMS Annual Meeting. New Orleans, Louisiana: The Minerals, Metals & Materials Society, 2001. 455~461.
- [237] Jentoftsen Trond E, Lorentsen Odd-Aren, Dewing. Ernest W, et al. Solubility of Some Transition Metal Oxides in Cryolite-Alumina Melts: Part I. Solubility of FeO , FeAl_2O_4 , NiO , and NiAl_2O_4 . Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 33B(6): 901~908.
- [238] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002. 181~182.
- [239] Solheim A, Rolseth S, Skybakmoen E, et al. Liquidus temperature and alumina solubility in the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{MgF}_2$. In: Evans J, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 124th TMS Annual Meeting. Las Vegas Nevada: The Minerals, Metals & Materials Society, 1995. 451~460.
- [240] Solheim Asbjørn, Rolseth Sverre, Skybakmoen Egil, et al. Liquidus temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis. Metallurgical and Materials Transactions B, 1996, 27B(5): 739~744.

- [241] Skybakmoen Egil, Solheim Asbjørn, Sterten Åsmund. Alumina solubility in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis and related phase diagram data. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, 28B(1): 81~83.
- [242] McCauley Ronald A. 陶瓷腐蚀. 高南, 张启富, 顾宝珊, 译. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 54~60.
- [243] 黄培云, 金展鹏, 陈振华. 粉末冶金基础理论与新技术. 长沙: 中南大学出版社, 1995. 69~78.
- [244] 黄培云. 粉末冶金原理 (第2版). 北京: 冶金工业出版社, 1997. 265~267.
- [245] Matsuzaki Y. Thermomechanical Behavior of Functionally Gradient Material for Scramjet Engine Heat Insulation Structure: [Doctoral thesis]. Kyoto, Japan: Kyoto University, 1994.
- [246] [美] Suresh S, [瑞士] Mortensen A. 功能梯度材料基础——制备及热机械行为. 李守新, 等译. 北京: 国防工业出版社, 2000. 20~23.
- [247] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- [248] 王零森. 特种陶瓷. 北京: 中南大学出版社, 2000. 491~493.
- [249] 李世普. 特种陶瓷工艺学. 武汉工业大学出版社, 1990. 78~81.
- [250] 周玉. 陶瓷材料学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1995. 332~352.
- [251] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 378~379.
- [252] 沃丁柱. 复合材料大全. 北京: 化学工业出版社, 2000. 12~19.
- [253] Schmitt N, Burr A, Berthaud Y, et al. Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics. *Mechanics of Materials*, 2002, 34(11): 725~747.
- [254] 中华人民共和国国家技术监督局. GB 6569—1986. 工程陶瓷弯曲强度试验方法. 北京: 中国标准出版社, 1987-07-01.
- [255] 中华人民共和国国家技术监督局. GB/T 14390—1993. 工程陶瓷高温弯曲强度试验方法. 北京: 中国标准出版社, 1994-02-01.
- [256] 中华人民共和国国家技术监督局. GB/T 16534~16536—1996. 工程陶瓷试验方法. 北京: 中国标准出版社, 1997-04-01.
- [257] Collin M, Rowcliffe D. Analysis and prediction of thermal shock in brittle materials. *Acta Materialia*, 2000, 48(8): 1655~1665.
- [258] Singh Raj N, Wang Hongyu. Thermal shock behavior of fiber-reinforced ceramic matrix composites. *Composites Engineering*, 1995, 5(10-11): 1287~1297.
- [259] Absi J, Glandus J C. Improved method for severe thermal shocks testing of ceramics by water quenching. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(9): 2835~2838.
- [260] Zhao Jun, Ai Xing, Deng Jianxin, et al. Thermal shock behaviors of functionally graded ceramic tool materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(5): 847~854.
- [261] 中华人民共和国国家技术监督局. GB 6717—1986. 炭素材料电阻率测定方法. 北京: 中国标准出版社, 1987-08-01.
- [262] Massalski Thaddeus B. Binary Alloy Phase Diagrams. American Society For Metals, 1986. 942~943.
- [263] Keller R, Rolseth S, Thonstad J. Mass transport considerations for the

- development of oxygen-evolving anodes in aluminum electrolysis. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(12): 1809~1817.
- [264] Ray S P. Effect of cell operating parameters on performance of inert anodes in Hall-Héroult cells. In: Zabreznik R D, eds. Proceedings of the technical sessions sponsored by the TMS Light Metal Committee at the 116th Annual Meeting. Denver, Colorado: The Metallurgical Society, 1987. 367~380.
- [265] Ødegård R, Sterten Å, Thonstad J. On the solubility of aluminum carbide and electrodeposition of carbon in cryolitic melts. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134(4): 1088~1092.
- [266] Sadoway Donald R. A materials systems approach to selection and testing of nonconsumable anodes for the Hall cell. In: Bickert C M, eds. Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Light Metals Committee at the 119th TMS Annual Meeting. Anaheim, California: The Minerals, Metals & Materials Society, 1990. 403~407.
- [267] Deng Julong. Control Problems of Grey Systems. *Systems and Control Letters*, 1982, 1(5): 288~294.
- [268] 邓聚龙. 灰色系统基本方法. 武汉: 华中理工大学出版社, 1987. 17~41.
- [269] 邓聚龙. 灰理论基础. 武汉: 华中科技大学出版社, 2002. 137~141.
- [270] 罗逸, 李平, 许立铭, 等. 工业水腐蚀因素的灰关联分析方法. *腐蚀科学与防护技术*, 1997, 9 (1): 70~74.
- [271] 刘思峰, 郭天榜, 党要国. 灰色系统理论及其应用 (第二版). 北京: 科学出版社, 1999. 40~70.
- [272] 杨晓明, 陈明文, 张渝, 等. 海水对金属腐蚀因素的分析及预测. *北京科技大学学报*, 1999, 21 (2): 185~187.
- [273] 朱相荣, 张启富. 灰关联分析法探讨环境因素与海水腐蚀性的关系. *中国腐蚀与防护学报*, 2000, 20 (1): 29~34.
- [274] 罗佑新, 张龙庭, 李敏. 灰色系统理论及其在机械工程中的应用. 长沙: 国防科技大学出版社, 2001. 18~32.
- [275] 朱相荣, 郁春娟, 张晶. Al 合金海水腐蚀与环境因素的灰关联分析. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13 (1): 9~11.
- [276] Fu Chaoyang, Zheng Jiashen, Zhao Jingmao, et al. Application of grey relational analysis for corrosion failure of oil tubes. *Corrosion Science*, 2001, 43(5): 881~889.
- [277] 董泽华, 罗逸, 郑家燊, 等. 管线腐蚀与防护势态的灰色评估研究. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13 (6): 355~358.
- [278] 陈新军. 灰色系统理论在渔业科学中的应用. 北京: 中国农业出版社, 2003. 26~37.
- [279] Ødegard R, Sterten A, Thonstad J. On the Solubility of Aluminum in Cryolitic Melts. *Metallurgical Transaction B*, 1988, 19B(3): 449~457.
- [280] Windisch Charles F Jr, Marschman Steven C. Electrochemical polarization studies on Cu and Cu-containing cermet anodes for the aluminum industry. In: Zabreznik R D, eds. Proceedings of the technical sessions sponsored by the TMS Light Metal Committee at the 116th Annual Meeting. Denver, Colorado: The Metallurgical Society, 1987. 351~355.
- [281] 邓聚龙. 灰预测与灰决策 (修订版). 武汉: 华中科技大学出版社, 2002. 111~114.

- [282] 邓聚龙. 灰理论基础. 武汉: 华中科技大学出版社, 2002. 210~239.
- [283] Poulson Bryan. Complexities in predicting erosion corrosion. *Wear*, 1999, 233-235: 497~504.
- [284] 熊家炯. 材料设计. 天津: 天津大学出版社, 2000. 238~266.
- [285] [英]Russel S, [美]Norvin P. 人工智能: 一种现代方法. 北京: 人民邮电出版社, 2002. 525~625.
- [286] 刘业翔. 功能电极材料及其应用. 长沙: 中南大学出版社, 1996. 230~237.
- [287] Yalcyn H, Ergun M. The prediction of corrosion rates of reinforcing steels in concrete. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(10): 1593~1599.
- [288] Ahmad Shamsad. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction—a review. *Cement and Concrete Composites*, 2003, 25(4-5): 459~471.
- [289] 牛荻涛. 混凝土结构耐久性与寿命预测. 北京: 科学出版社, 2003. 167~169.
- [290] 茆诗松, 王玲玲. 加速寿命试验. 北京: 科学出版社, 1997. 3~9.
- [291] Altmayer Frank. Choosing an Accelerated Corrosion Test. *Metal Finishing*, 2000, 98(1): 585~591.
- [292] Zhang C, Chuckpaiwong I, Liang S Y, et al. Mechanical component lifetime estimation based on accelerated life testing with singularity extrapolation. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2002, 16(4): 705~718.
- [293] 张志华. 加速寿命试验及其统计分析. 北京: 北京工业大学出版社, 2002. 28~47.
- [294] Svozil Daniel, Kvasnicka Vladimír, Pospíchal Jirí. Introduction to multi-layer feed-forward neural networks. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 39(1): 43~62.
- [295] 蒋宗礼. 人工神经网络导论. 北京: 高等教育出版社, 2001. 7~10.
- [296] Rumelhart D E, McClelland J L. *Parallel Distributed Processing (Volume 1)*. Cambridge: MIT Press, 1986. 318~362.
- [297] 焦李成. 神经网络系统理论. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1990. 34~41.
- [298] 焦李成. 神经网络计算. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1993. 35~41.
- [299] 胡守仁, 余少波, 戴葵. 神经网络导论. 长沙: 国防科技大学出版社, 1993. 113~117.
- [300] 王科俊, 王克成. 神经网络建模、预报与控制. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 1996. 37~103.
- [301] [美]Pandya A S, Macy R B. 神经网络模式识别及其实现. 徐勇, 荆涛, 等译. 北京: 电子工业出版社, 1999. 57~84.
- [302] 张树侠, 吴简彤. 数据建模及预报. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 1999. 130~134.
- [303] 邓志东, 孙增圻. 利用线性再励的自适应变步长快速 BP 算法. *模式识别与人工智能*, 1993, 6 (4): 319~323.
- [304] 阎平凡, 张长水. 人工神经网络与模拟进化计算. 北京: 清华大学出版社, 2000. 17~26.
- [305] 苑希民, 李鸿雁, 刘树坤, 等. 神经网络和遗传算法在水科学领域的应用. 北京: 中国水利水电出版社, 2002. 13~20.
- [306] 韩力群. 人工神经网络理论、设计及应用——人工神经细胞、人工神经网络

- 络和人工神经网络. 北京: 化学工业出版社, 2002. 17~26.
- [307] 王小平, 曹立明. 遗传算法——理论、应用与软件实现. 西安: 西安交通大学出版社, 2002. 189~202.
- [308] 李鸿雁, 刘寒冰, 苑希民, 等. 提高人工神经网络洪水峰值预报精度的研究. 自然灾害学报, 2002, 11 (1): 57~61.
- [309] 翟宜峰, 李鸿雁, 刘寒冰. 人工神经网络与遗传算法在多泥沙洪水预报中的应用. 泥沙研究, 2003, (2): 7~13.
- [310] 戚德虎, 康继昌. BP 神经网络的设计. 计算机工程与设计, 1998, 19 (2): 48~50.
- [311] 刘洪霖, 包宏. 化工冶金过程人工智能优化. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 10~16.
- [312] 林海, 孙吉贵. 预测及其主要模型的实现系统. 吉林大学学报, 2000, 20 (4): 58~63.
- [313] 范晓慧, 王海东. 烧结过程数学模型与人工智能. 长沙: 中南大学出版社, 2002. 150~153.
- [314] 孙立清, 白文杰, 孙逢春. MATLAB 与 Visual C++混合编程在电动汽车仿真中的应用. 车辆与动力技术, 2003, (2): 16~19.
- [315] 李闽溟, 吴继刚, 周学明. Visual C++ 6.0 数据库系统开发实例导航. 北京: 人民邮电出版社, 2002. 11~38.
- [316] 成功, 杨佃福. VC 中几种数据库访问技术的比较与选择. 计算机应用研究, 2002, (2): 82~84.
- [317] 夏云庆. Visual C++ 6.0 数据库高级编程. 北京: 希望电子出版社, 2002. 2~33.
- [318] Archer Tom, Whitechapel Andrew. Visual C++ .NET 宝典. 北京: 电子工业出版社, 2003. 600~646.

致 谢

本文是在刘业翔院士的悉心指导和亲切关怀下完成的。从论文选题、文献调研、开展具体科研工作直至成文都凝结着导师的心血和操劳，谨此表示深深的感谢。导师渊博的专业知识、严谨的治学态度、务实开拓的工作作风和慎密的科学思维方式将使作者受益终生。

在论文工作期间，得到李劫教授、赖延清副教授、贺跃辉教授的指点和帮助，还得到了陈湘涛、张刚、段华南、孙小刚、李新征、田忠良、刘志伟、罗文斌、裴永霞、李诚国、文铨波、刘代飞、杨长辉等同学的帮助，研究所肖劲副所长、苏玉兰老师、黄永忠老师，谢建设老师、刘宏专老师等提供了工作上的方便，图书馆蒋建林老师等提供了文献资料的帮助。

在电极制备及检测过程中得到了 TiAl 组陈豫章师傅、陈立宝、贾宝平等同学的帮助，还得到了周涛、李宇春、李志友、刘咏等同学和老师的帮助，粉末冶金国家重点实验室 X 射线衍射室周桂芝老师、钱崇梁教授、冶金学院分析室马雅琳老师和长沙矿冶研究院电镜室田健飞、赵晓兆老师等为电极的检测提供了帮助。

本论文工作得到了国家自然科学基金、国家“八六三”计划、“九七三”计划的资助。

本论文引用了许多作者的研究成果和资料，在此一并致以诚挚的谢意。

攻读博士学位期间主要的研究成果

一、攻读博士学位期间发表的主要论文

1. Qingwei Qin, Yanqing Lai, Jin Xiao, Ji Li, Yexiang Liu. Preliminary testing of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiO}$ as ceramic matrix of cermet inert anode in aluminum electrolysis. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2003, 13(3): 1208~1212.
2. 秦庆伟, 赖延清, 张刚, 等. 铝电解惰性阳极用 Ni-Zn 铁氧体的固态合成. *中国有色金属学报*, 2003, 13 (3): 769~773.
3. 秦庆伟, 赖延清, 孙小刚, 李劫, 刘业翔. 电解工艺对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷阳极耐腐蚀性能的影响. *中南工业大学学报(自然科学版)*, 2004 (6).
4. 赖延清, 秦庆伟, 段华南, 张刚, 刘业翔. NiFe_2O_4 基金属陶瓷的制备及其耐腐蚀性能. *中南工业大学学报(自然科学版)*, 2004 (6).
5. 赖延清, 陈湘涛, 秦庆伟, 刘代飞, 刘业翔. NiFe_2O_4 基金属陶瓷阳极腐蚀因素分析及腐蚀率预测. *中南工业大学学报(自然科学版)*, 2004 (6).
6. 周涛, 周科朝, 李志友, 刘咏, 李宇春, 秦庆伟. 烧结工艺对 NiFeX 合金性能和组织的影响. *中国有色金属学报*, 2003, 13 (5): 1267~1272.
7. 赖延清, 秦庆伟, 李庆余, 李劫, 刘业翔. AlF_3 添加剂和焙烧温度对铝电解炭阳极过电位的影响. *中国有色金属学报*, 2003, 13 (3): 764~768.
8. 赖延清, 田忠良, 秦庆伟, 张刚, 李劫. 复合氧化物陶瓷在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔体中的溶解性. *中南工业大学学报(自然科学版)*, 2003, 34 (3): 245~248.
9. 黎文献, 张刚, 赖延清, 田忠良, 秦庆伟. 梯度功能材料的研究现状与展望. *材料导报*, 2003, 17 (9): 222~225.
10. 张刚, 赖延清, 田忠良, 秦庆伟, 李劫, 黎文献. 铝电解用 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的制备. *材料科学与工程*, 2003, 21 (4): 510~513.
11. 田忠良, 赖延清, 张刚, 秦庆伟. 铝电解用 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Cu}$ 金属陶瓷惰性阳极的制备. *中国有色金属学报*, 2003, 13 (6): 1540~1545.
12. Qingwei Qin, Yanqing Lai, Jie Li, Xiangtao Chen, Yexiang Liu. Grey Relational Analysis for Corrosion Behavior of Inert Anodes in Aluminum Electrolysis. *Corrosion Science*, (submitted).
13. Qingwei Qin, Yanqing Lai, Gang Zhang, Jie Li, Yexiang Liu. On the Corrosion Behavior of Cermet Inert Anodes in Aluminum Electrolysis. *Metallurgical and Materials Transactions B*, (submitted).

二、 申请专利

1. 熔盐电解用金属陶瓷惰性电极及其制备方法. 申请号: 03136924.3

三、 科研项目:

1. 铝电解惰性电极系统的研究 (973 计划: G1999064903)
2. 金属陶瓷梯度功能复合材料电极的制备技术 (863 计划: 2001AA335013)
3. 铝电解惰性阳极腐蚀率检测与加速试验的交流阻抗谱研究 (国家自然科学基金: 50204014)

四、 相关奖励:

1. 2002 年度中南大学赵天从奖学基金一等奖
2. 中南大学第二届“升华杯”学生课外学术科技作品竞赛一等奖
3. 中南大学 2002 年研究生学术年会优秀论文二等奖
4. 中南大学 2003 届优秀毕业论文 (设计) 二等奖