第7卷 第2期 中国腐蚀与防护学 Vol. 7, No. 2
1987年6月 JOURNAL OF CHINESE SOCIEIY OF CORROSION AND PROTECTION June 1987

铟在铝基牺牲阳极溶解过程中的作用*

孙鹤建 火时中
（大连工学院）

摘 要

研究了铟对铝基牺牲阳极溶解的影响。结果表明：铟量增加，使铝阳极电位负移，电流效率下降；铟在合金中以偏析相存在，阳极表面具有均匀分布的蚀孔，在蚀孔中有富铟的岛状物；铟的溶解量随时间呈U型曲线。提出了偏析的富铟相使铝阳极活化而溶解的假说。

一、前 言

铝基牺牲阳极具有优良的电化学性能，广泛用于保护海洋构筑物。在本世纪六十年代，Redjng和Newport[1]就研制了性能优良的Al-Zn-Hg系合金。Sakano等人[2]提出的Al-Zn-In系合金，也具有较好的电化学性能。Bessone[3]，Smith[4]，Lennox[5]等都为新型阳极的研制作了大量工作。Alsaffar[6]及Reboul[7]等研究了汞在铝基牺牲阳极中的作用；但是关于铟在Al-Zn-In系阳极中作用机理的文献报导却很少。由于阳极中铟的含量仅为0.02～0.05%（wt），在通常情况下难以检测[8]，因而大大增加了有关铟的作用机理研究的难度。

本工作研究了铟对铝基牺牲阳极溶解电位和电流效率的影响，考察了铟在Al-Zn-In系合金中的存在形式和分布特点。用检测灵敏度较高的谱仪分析腐蚀产物，以研究腐蚀过程中的铟溶解特性。对牺牲阳极的腐蚀形貌及蚀孔中的岛状物进行了观察和分析，并讨论了铟在铝合金阳极溶解过程中所起的作用。在这基础上，提出了偏析的富铟相使铝阳极活化而溶解的假说。

二、实验方法

1．材料

实验合金均在石墨坩埚中熔炼[8]，使用石墨模具，并预热至400℃，合金浇铸后随模具自然冷却。所得合金将具有近似平衡凝固条件下的组织状态。

2．试样制备

测定电流效率的试样尺寸为φ16×60（mm×mm），两端用石腊—松香涂封，中段工作表面积为20cm²。

作电子探针分析的试样从浇铸的棒料上截取，尺寸为20×5×10（mm），表面采用多级机械抛光，抛光面平行于棒料柱面，依次用Cr_2O_3，MgO粗抛光，再用SrO精抛光。

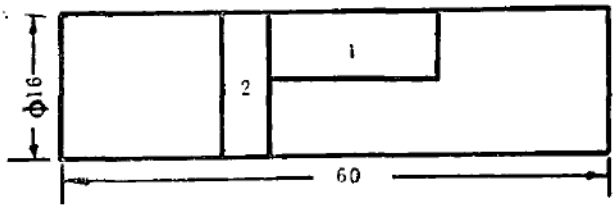


图1 形貌分析的样品截取部位

从电流效率试验后的试样上截取形貌分析的样品，其截取部位及编号见图1。样品1用作分析腐蚀后表面，样品2用作分析腐蚀后横截面。

1985年11月6日收到 1986年11月5日收到修改稿 * 中国科学院科学基金资助课题

3．电化学性能试验及极谱分析

参照标准[9]，在天然海水（1000ml）中以1mA/cm²的阳极电流密度进行电流效率试验，用铜库仑计测定实际通过的电量，用高纯铜板（99.999%）作电极。在试验过程中，每天测取一次阳极的电位值（相对饱和甘汞电极）。根据铝阳极的失重计算电流效率。每二天抽取一部份溶液，用阳极溶出伏安法分析含铟量。标准溶液按资料[10]用纯度为99.95%的金属铟配制。溶液中In^{3+}离子的浓度在0.05～50μg/ml范围内与阳极溶出峰高成正比[11]，这样就可用标准溶液叠加标定的方法来测定未知溶液中In^{3+}离子的浓度。电位扫描范围为－0.2～－0.9V（相对Ag/AgCl电极），使用银基汞膜电极，并在0.2MN H_4Cl底液中电析。

三、实验结果和讨论

1．铟对溶解电位和电流效率的影响

表1为实验合金的名义成份及其电化学性能。

Al-Zn 和 Al-In 二元合金都没有达到足够负的电位，阳极没有获得足够的活性，这说明合金元素锌或铟单独加入对铝的电化学性能影响不明显。比较C与D的结果可见，添加0.02%In，电位几乎没有变化，但显著地提高了电流效率。随着铟量的进一步增加，阳极电位负移，合金的活性明显增加，但电流效率大为下降，当铟含量达到0.10%时，电流效率仅为63.8%。因此，为了使阳极获得良好的综合电化学性能，必须选择一个合适的铟量，例如，当其它合金元素的含量不变时，铟量在0.02%与0.05%之间较为适宜。

表1 合金成份及电化学性能

试样编号	合金成份（%，余量为铝）			电位（mV,SCE）	电流效率（%）
	Zn	In	Si		
A	6.00	0	0	－935	90.4
B	0	0.02	0	－840	91.2
C	6.00	0	0.10	－945	78.1
D	6.00	0.02	0.10	－950	90.2
E	6.00	0.05	0.10	－1095	83.2
F	6.00	0.10	0.10	－1110	63.8

2．铟的偏析分布

用电子探针分析了合金中铟的分布，同时检测了Zn、Si等元素。含0.05%In的E号合金的金相组织见图2。

合金中存在偏析相，其形状呈较规则的球形。图3为含0.02%In的D号合金形貌，其偏析点的数量减少，偏析相的直径也较小，表明合金中铟含量的改变对第二相粒子的数量和大小有可觉察的影响。定量分析表明，偏析相中的In、Si、Cu等元素的含量远高于合金中各自的平均含量；合金中Zn的分布比较均匀；基体中没有检测到In（表2）

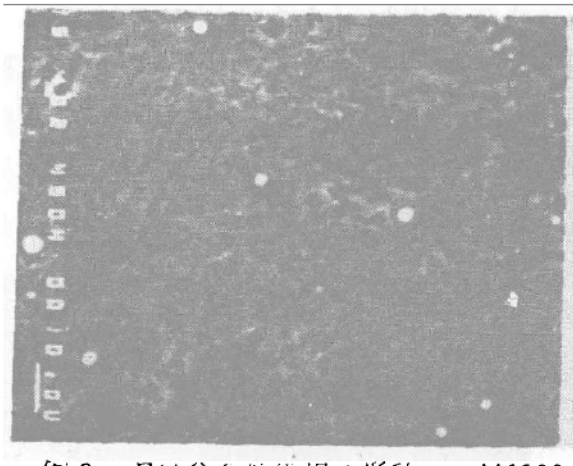


图2　E号合金偏析相的形貌　×1000

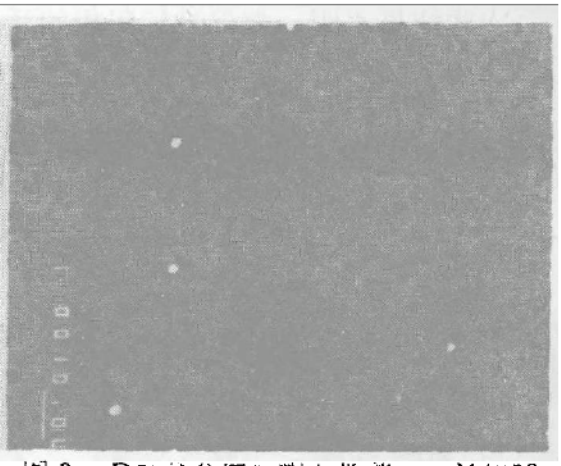


图3　D号合金偏析相的形貌　×1000

表2　偏析相成份的电子探针分析

试样编号	分析元素的成份(%)				
	Al	Zn	In	Si	Cu*
E号合金No.1	75.34	7.18	16.70	0.75	0.03
E号合金No.2	77.35	5.18	16.91	0.47	0.09
E号合金基体	93.62	6.28	0	0.09	0.007
D号合金	70.81	5.86	22.41	0.78	0.13

* 由原料铝（含Cu0.01%）带入

在平衡凝固条件下，铟在铝中没有固溶度；在常温下，硅在铝中的平衡固溶度也很小[12]，实验结果也表明了硅的偏析。但偏析相中铟与硅之间的组成比目前尚难以确定。

3．铟的溶解量随时间的变化

用阳极溶出伏安法测定了E号合金电流效率试验液中的In^{3+}离子浓度，图4示出其阳极溶出峰高（与溶液中离子浓度成正比）和试验时间的关系。可见在电流效率试验过程中，元素铟的溶解量是随时间而变化的。第一个试验点峰值较高，表明在铝的活性溶解之前，先进行铟的溶解。当随后铝大量溶解时，铟的溶解受到阻滞，且溶液中的In^{3+}离子将在铝表面上沉积：

$$Al + In^{3+} \longrightarrow Al^{3+} + In \downarrow$$

铟为阴极相，有利于合金阳极活性的维持。第五个试验点峰值较高，被认为是含铟的偏析相粒子脱落溶解而造成的。

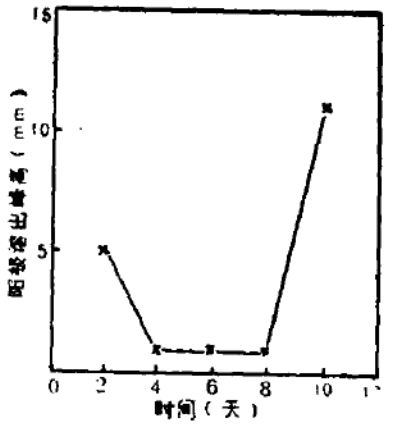


图4　试验溶液中In^{3+}离子浓度和时间的关系

4．铟对铝基牺牲阳极腐蚀形貌的影响

图5为牺牲阳极电流效率试验后的腐蚀形貌。

可见，随着铟含量的增加，局部腐蚀趋于全面分布，腐蚀程度也有所增加。此外，将腐蚀后的试样E按图1中的方式1取样后，用扫描电镜作分析，结果发现阳极表面大量蚀孔（图

6）。这些结果表明，铟促进了阳极的活化溶解，其特征是增加了合金的局部腐蚀。

Bessone等人[3]用光学显微镜和扫描电镜观察Al-Zn-Sn和Al-Zn-In合金的腐蚀形貌，观察到局部腐蚀。Hanry和Kurr[13]从分析Al-Zn-In-Cd合金的腐蚀形貌得出，该合金的腐蚀形貌介于Zn阳极和Al-Zn-Hg阳极之间，不如前者平滑，但比后者均匀些。我们的实验结果表明，Al-Zn-In和Al-Zn-In-Si合金的腐蚀形貌特点是，合金整个表面有分布较均匀的蚀孔。

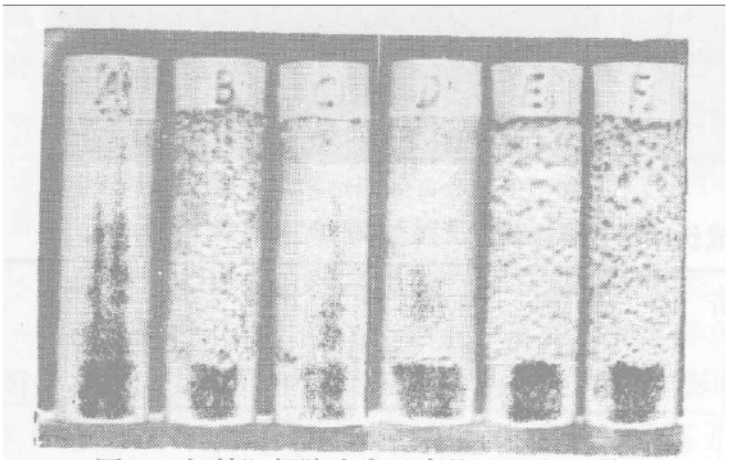


图5 牺牲阳极除去腐蚀产物后的宏观形貌 ×1

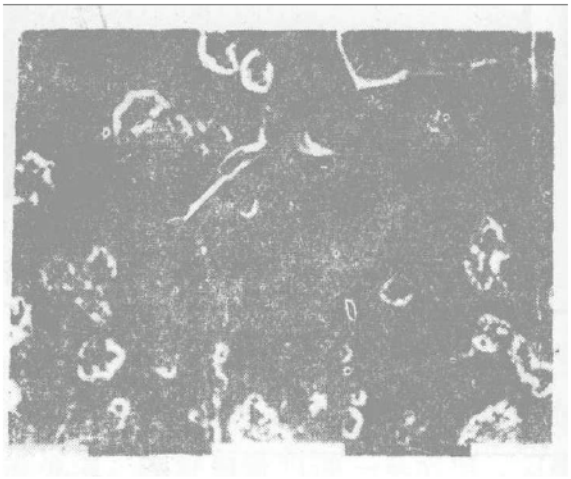


图6 合金的腐蚀形貌 ×200

对蚀孔底部的研究发现，其中存在一些突出的“岛状物”，它的周围都已腐蚀。图7为试样F蚀孔底的形貌扫描，图中亮块即为“岛状物”。定量分析结果表明，“岛状物”中In、Si、Fe等元素的含量都比合金中的平均含量高（见表3）。它们起到强阴极的作用，一方面使阳极加速溶解，另一方面使电流效率下降。文献[14,15]报导了与此一致的结果。

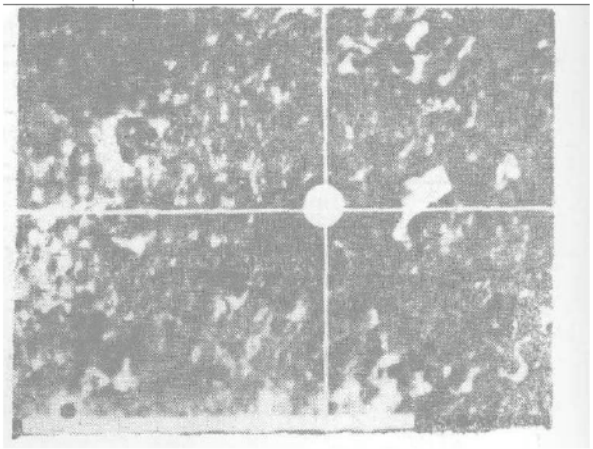


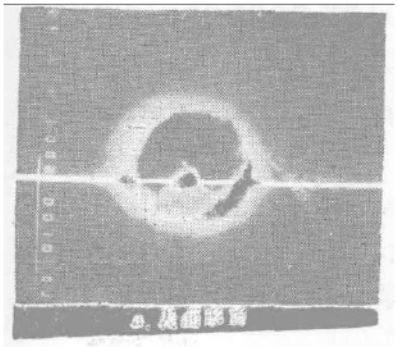
图7 合金F蚀孔底的“岛状物” ×600

又依图1中方式2取样，用电子探针沿径向扫描，分析其横截面，结果在外沿的大多数凹凸之间没有发现合金元素成分上的差异，但都不含铟，仅在定点分析一凹处时，发现铟的含量较高，达0.203%，铁的含量为0.008%，都超过合金中的平均含量，这和在蚀孔底部岛状物的分析结果相一致。

表3 蚀孔中的“岛状物”的成份分析

样品编号	元素成份（%）					分析位置
	Al	Zn	In	Si	Fe	
D	83.70	12.28	0.81	0	0	蚀孔边缘
F-1	90.09	9.96	0.38	0.34	0.18	孔底不规则岛状物
F-2	44.71	1.22	17.91	33.78	0	孔底圆形岛状物

为了研究偏析相与蚀孔底“岛状物”之间的关系，在30°C 0.5N NaCl溶液中，对合金D进行了-1000mV（SCE）的恒电位极化试验，分析比较了铝阳极在恒电位极化前后的表面状态。试样极化前的表面，存在富In、Si等元素的偏析相。极化后的表面，分析结果见图8。图8（a）为阳极表面某一蚀孔的形貌，中间亮块为偏析相，周围已被腐蚀，而且一侧腐蚀较严重；图8（b）为元素铟线扫描的结果，表明图中亮块也为富In的组织。由此可知，这些富铟偏析相有诱发孔蚀的作用。



a. 表面形貌

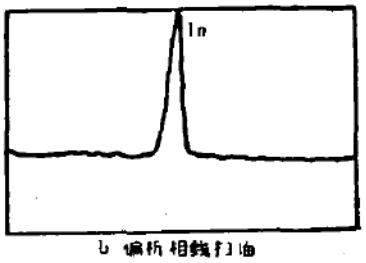


图8　试样D恒电位极化后的表面分析 ×4000

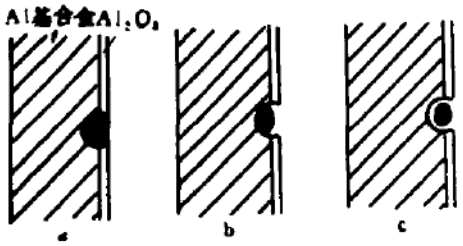


图9　富铟偏析相导致铝阳极活化的过程

5．铝阳极的活化溶解机制。

由以上实验结果和讨论，可以认为：Al-Zn-In合金阳极的活化过程将经历如下三个步骤，见图9，图中圆点为富铟偏析相。

（a）富铟偏析相的活性溶解：富铟偏析相在海水中和Al_2O_3膜构成小阳极和大阴极的电偶。作为阳极的富铟偏析相发生溶解，且越接近Al_2O_3膜处越优先溶解，直至暴露出基体铝。

（b）裸暴铝的活性溶解：裸露出来的基体铝和Al_2O_3膜组成新的电偶，其电位差大，溶解反应有很大的驱动力，因此，铝大量活化溶解。这时富铟相的极性转为阴极，溶解终因止，且溶液中的In^{3+}离子在铝合金表面上沉积。

（C）富铟偏析相脱落：富铟偏析相粒子因周围铝的大量溶解，使它与铝基分离而脱落溶解，造成部份电流效率的损失。

四、结　论

1．合金元素因铟含量的增加，使铝基牺牲阳极电位负移，同时电流效率下降。因此，必须在阳极有足够的活性和较高的电流效率之间选择合适的含铟量。

2．合金元素铟在铝合金中以偏析相的形式存在，其中In、Si、Fe等元素的含量高于合金中的平均含量。偏析相的分布较为均匀，它是合金的孔蚀源，也是阳极的活化源。

3．合金元素铟对牺牲阳极的腐蚀形貌有较大的影响，阳极表面具有均匀分布的孔蚀外貌，在蚀孔底部有富铟的岛状物。

4．在合金溶解初期，富因偏析相将作为阳极优先溶解，致使暴露出基体铝而促进了铝的活性溶解，然后偏析相与基体分离而脱落。偏析相的脱落是电流效率损失的原因之一。

参 考 文 献

〔1〕 Reding, J.T.; Newport, J.J., Materials protection, 5(12), 15(1966)

〔2〕 Sakano, T.; Toda, K.; Hanada, M., Materials Protection, 5(12), 45(1966)

〔3〕 Bessone, Jorge B.; Suarez Baldo Rafael A.; De De Micheli, Stella, M., Corrosion, 37(9), 533(1981)

〔4〕 Smith, S.N.; Reding, J.T.; Riley, R.L., Materials Performance, 17(3), 32(1978)

〔5〕 Lennox, T.J.; Groover, R.E.; Peterson, M.H., Materials Protection and Performance, 10(9), 39(1971)

〔6〕 Alsa-ffar, A.H; Ashworth, V.; Grant, W.A.; Proctor, R.P.M., Corrosion Science, 18, 687 (1978)

〔7〕 Reboul, M.C.; Delatte, M.C., Materials Performance, 19(5), 35(1980)

〔8〕大连工学院，铝-锌-铟-硅牺牲阳极鉴定会资料，(1983)(未发表)

〔9〕牺牲阳极试验及其说明，日本学术振兴会第九十七委员会，电化学保护第十一分会，(1964)

〔10〕李起隆，广东矿冶学院，原子吸收分析应用手册，P36，(1979)

〔11〕薛子文；俞德先，极谱分析新技术及其应用，冶金工业出版社，P218，(1981)

〔12〕日本金属学会编，金属データブック，P.389，P.402 (1974)

〔13〕 Haney, E.G.; Kurr, G.W., Materials Performance, 15(5), 27(1976)

〔14〕 Ponchel, B.M.; Horst, R.L., Materials Protection, 7(3), 38(1968)

〔15〕 Scott, J.R.; Craig, H.Lee., Proceedings of the 26th Conference NACE, 179 (1970)

THE ROLE OF INDIUM IN THE DISSOLUTION OF Al—Zn—In ANODES

Sun Hejian Huo Shizhong

(*Dalian Institute of Technology*)

Abstract

The effect of indium on the dissolution of aluminium sacrificial anode was studied. Results showed that the potential of Al-Zn-In anode shifted towards negative and its electrical efficiency descended with increasing amount of indium in alloy; indium segregated in such alloys; corrosion pits distributed uniformly on the whole surface of the anode, and the In-rich islands were discovered in these pits. U shaped curves of time versus the amount of indium dissolved were obtained. It is proposed that the In-rich segregated phase particles activate the dissolution process of aluminium sacrificial anode.