

高電流效率鋁陽極錠的開發研究

魏豐義 廖啓民 廖慶麟

A Study of the Development of Aluminium Anodes with High Galvanic Current Efficiency

Feng-I Wei Chi-Min Liao Ching-Lin Liaw

摘 要

鋁陽極錠早已廣泛被用來保護鋼製的海上設備及海邊結構物，而開路電位和電位效率為此陽極錠必須考慮的主要特性。本研究利用田口法L18表來探討合金成份對此電氣特性的效應，尤其是電流效率；並利用金屬模和砂模澆鑄成不同尺寸的陽極錠來觀察其電氣特性的差異。結果顯示田口法可有效尋找出較佳合金組成，並顯示添加銦或減少鐵含量均可明顯提高電流效率。電流效率高之陽極錠於試驗後之表面較亮白且平滑，為一均勻腐蝕；反之，則表面較暗且粗糙，且於晶界存有較多含鐵析出物，產生沿晶腐蝕，此主要受鐵含量高，銦和鎂添加量不足所致。另外，鑄錠增大或使用砂模均會使凝固速率降低，鑄造組織也會由共存之柱狀晶和等軸晶變成均為等軸晶，同時促使鋅和鎂在晶粒凝固時產生偏析，此導致初期的腐蝕電位降低，腐蝕得以均勻平滑，並提高了電流效率。經由合金設計和凝固條件控制，電流效率達96%以上，開路電位-1100mV以下之高品級鋁陽極錠已成功的被開發出。

關鍵詞：電流效率、鋁陽極錠、凝固、偏析、開路電位

ABSTRACT

Aluminium anodes have been widely used to protect marine equipments and offshore structures. Both open circuit potential and galvanic current efficiency are the main requirements for this anode material. In this study, the orthogonal array L18 of Taguchi method was employed to study the effects of alloy elements on both of these characteristics of aluminium anodes, especially galvanic current efficiency. Additionally the differences in both characteristics of those anodes casted by metal and sand molds into different section sizes also have been investigated. The results indicate that the Taguchi method can effectively search the better alloy design for the anodes, and the galvanic current efficiency can be improved by addition of indium or decrease of iron content. The surface of the anode with high galvanic current efficiency is bright and smooth after test because of the occurrence of uniform corrosion. On the other hand, because more iron-containing precipitates developed along the grain boundaries resulting from the high content of iron on deficit of indium and magnesium the surface of the anode with low galvanic current efficiency is dark and rough. In addition, a decrease of solidification rate by increasing cast size or using sand mold makes the casted structure change from a coexistence of columnar and equiaxed into equiaxed. This slow solidification rate results in microsegregation of zinc and magnesium in cellular solidification which induces decrease of initial corrosion potential, uniform corrosion and increase of

galvanic current efficiency. A high grade aluminium anode with over 96% galvanic current efficiency and -1100mV open circuit potential has been developed by the alloy design and control of solidification condition.

Key words: Galvanic current efficiency, Aluminium anode, Solidification, Segregation, Open circuit potential

一、前言

防蝕鋁陽極錠早已被廣泛用來保護海邊和海上鋼結構物，此材料性質的主要要求是電流效率要高，開路電位要足夠負⁽¹⁾，文獻資料(2)中亦已詳細述及。依據Pourbaix diagram得知要達到完全保護鋼鐵的效果，其理論上的電位必須低於 -0.8V v.s. SCE⁽³⁾；鈍鋁在一般pH值為8.2之海水中的理論電位為 -2.3V v.s. SCE⁽³⁾，可是實際量測則僅為 -0.73V ，主要是鋁為容易生成阻絕性氧化膜的材料，因此即使在含氯的海水中，仍需添加一些元素，如：Hg，In，Sn，Ga等⁽⁴⁾，利用溶解出的離子使鋁材變得活化，電位降低，其機構被認為是 $\text{Al}(\text{M}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Mn}^+$ ，此M為Hg，In，Ga，Sn等，這些元素的電位均比Al者高，所以 M^{n+} 比 Al^{3+} 更容易被還原回來， $n\text{Al} + 3\text{M}^{n+} \rightarrow n\text{Al}^{3+} + 3\text{M}$ ， Mn^{n+} 在鋁材上析出成M，同時Al會被溶解成 Al^{3+} ，使得鋁材電位往負的方向移動，不致產生 Al_2O_3 阻絕膜⁽⁵⁾。電流效率影響鋁陽極的使用壽命和安裝設計，因此備受重視，而一般二元鋁合金之電流效率均很低，如：Al-6%Zn即低於60%，因此三元以及多元之高電流效率鋁合金陽極錠就逐漸被開發出。

以往之文獻資料均強調合金元素對二元或三元鋁合金電氣特性的效應，以及對鋁材活化之機構和效應；極少述及常用之多元鋁合金的這些特性和顯微組織對電氣特性的影響；而對澆鑄、凝固造成的效應更是未被提及。再者鋁陽極之電氣特性是以小試棒來做檢測，但真正使用的又是不同尺寸之大陽極錠；加上鑄模可能亦不同。故本文特別以田口法和實驗計畫法來探討多種元素含

量對鋁陽極電氣特性，尤其是電流效率的影響；另外，澆鑄凝固條件的效應亦加以研究。

二、實驗過程

合金元素的效應以田口法L18表來設計^(6,7)如表1所示。熔鑄是以感應爐熔融後，使用鑄鐵模澆鑄成 $2.2\text{cm} \phi \times 10\text{cm}$ 高的試棒，化學成份如表2所示。凝固條件之效應，則使用鑄鐵模和砂模兩種，前者澆鑄成兩種尺寸： $2.2\text{cm} \phi \times 10\text{cm}$ 高和 $5.0\text{cm} \phi \times 10\text{cm}$ 高；後者則僅用於澆鑄成 $5.0\text{cm} \phi \times 10\text{cm}$ 高者，化學成份如表3所示。試棒均被加工成 $1.8\text{cm} \phi \times 4.5\text{cm}$ 高，然後研磨至600號SiC砂紙，以丙酮清洗兩分鐘，水檢視無殘留油污，即進行吹乾、稱重和量尺寸，再以矽薄帶(silicon tape)包覆至僅露出 20cm^2 ，然後放到人工海水(ASTM D1141)中進行測試。圖1(a)為陽極開路和閉路電位測量裝置示意圖，圖1(b)則為定電流試驗。閉路電位以外加電流方式量測，陽極電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 連續通電240小時，每24小時記錄電位乙次，取最後三個之平均值。開路電位則不外加電流，其值取法與閉路電位者相同。定電流試驗是通電流 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ，240小時，試驗結束後，試片先以毛刷刷洗，若仍有沈積物，先將試片浸於 HNO_3 (比重0.9)150ml加水至1000ml之溶液數分鐘後，再水洗，然後浸於50g無水鉻酸(CrO_3)與10g硝酸銀(AgNO_2)加水至1000ml之溶液中15~20秒(先將水煮沸再分別加入藥品，不可先將兩種藥品混合)，再取出水洗、吹乾、稱重，以計算電流效率。目視試片表面不得超過10%不腐蝕，否則重新取樣檢驗。陽極特性之計算方法如下：

實際發生電量(有效電量) = $\frac{\text{電量計所測得的電量}(A \cdot hr)}{\text{陽極減少的重量}(g)}$

電流效率 = $\frac{\text{實際發生電量}}{\text{理論發生電量}} \times 100\%$

理論發生電量即電化學當量的倒數；鋅是0.82 A · hr/g，鋁是2.98A · hr/g，鎂是2.20A · hr/g。

理論發生電量：E = (Ax + By + Cz + ……)/100

表 1 L18表和設計之合金成份之含量水準

Table 1 Layout of selected factors in orthogonal array L18 and designed levels

No.	B	Zn	In		Ti	Fe	Si	Mg	22°C	30°C	S/N
	1	2	3	4	5	6	7	8			
1	1	1	1	—	1	1	1	1			
2	1	1	2	—	2	2	2	2			
3	1	1	3	—	3	3	3	3			
4	1	2	1	—	2	2	3	3			
5	1	2	2	—	3	3	1	1			
6	1	2	3	—	1	1	2	2			
7	1	3	1	—	1	3	2	3			
8	1	3	2	—	2	1	3	1			
9	1	3	3	—	3	2	1	2			
10	2	1	1	—	3	2	2	1			
11	2	1	2	—	1	3	3	2			
12	2	1	3	—	2	1	1	3			
13	2	2	1	—	3	1	3	2			
14	2	2	2	—	1	2	1	3			
15	2	2	3	—	2	3	2	1			
16	2	3	1	—	2	3	1	2			
17	2	3	2	—	3	1	2	3			
18	2	3	3	—	1	2	3	1			
	B	Zn	In		Ti	Fe	Si	Mg	(wt%)		
Level 1	0	2.5	0		0	0.05	0.08	0.50			
Level 2	.0002	3.5	.014		.01	.10	1.2	0.13			
Level 3	0	4.5	.027		.02	.15	.20	2.0			

表 2 表 1 設計之合金實際化學組成(wt%)

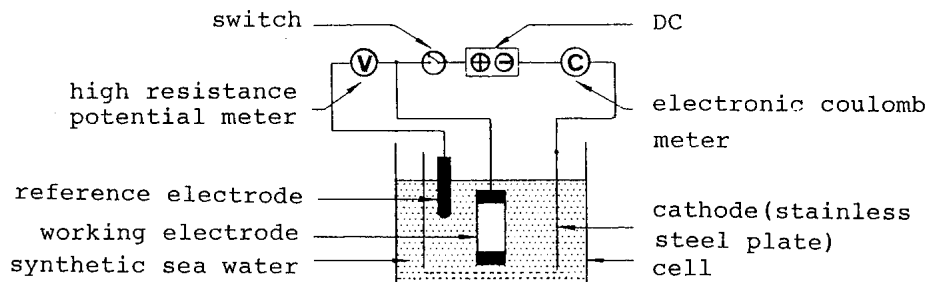
Table 2 Chemical compositions of specimens designed by Table 1. (wt%)

No.	B	Zn	In	Ti	Fe	Si	Mg
1	—	2.3	—	—	.051	.08	.47
2	—	2.75	.017	.0015	.10	.13	1.28
3	—	2.79	.027	.0060	.16	.20	1.99
4	—	3.63	—	.0015	.11	.21	2.03
5	—	3.39	.012	.0200	.12	.079	.45
6	—	3.35	.028	—	.053	.13	1.28
7	—	4.49	—	—	.12	.12	2.03
8	—	4.34	.010	.0080	.04	.21	.47
9	—	4.44	.026	.0170	.08	.088	1.31
10	.0020	2.40	—	.0140	.10	.12	.48
11	.0010	2.34	.009	—	.12	.20	1.24
12	.0020	2.45	.029	.0050	.048	.084	2.0
13	.0012	2.54	—	.0150	.049	.19	1.35
14	.0017	3.33	.010	—	.072	.083	1.90
15	.0017	3.33	.027	.0062	.18	.13	.48
16	.0006	4.46	—	.0050	.18	.09	1.34
17	.0005	4.20	.014	.0050	.05	.12	1.97
18	.0021	4.53	.026	—	.09	.22	.48

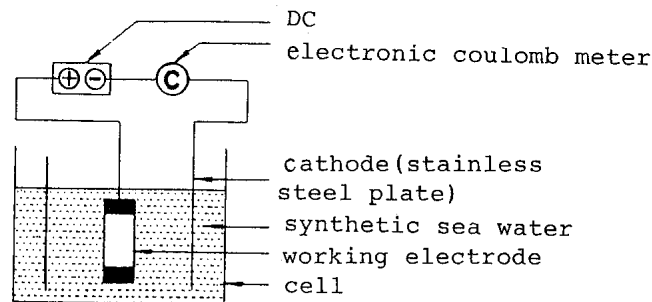
表 3 鋁陽極錠的化學組成

Table 3 Chemical compositions of aluminium anodes

No.	Element (wt%)	Zn	Mg	Si	In	Fe	Ti	Al
1		4.23	1.77	0.12	0.027	0.086	0.019	bal.
2		2.89	1.93	0.071	0.025	0.09	—	bal.



(a)



(b)

圖 1 (a)開路和閉路電路之測試裝置，(b)定電流試驗裝置之示意圖

Fig. 1 (a) Apparatus for open circuit and close circuit potential measurement, (b) Apparatus for constant current test.

A,B,C,……合金成份

X,Y,Z,……各合金元素的理論發生電量

$\text{Si} \rightarrow +4$, $\text{Fe} \rightarrow +2$, $\text{Cu} \rightarrow +2$, $\text{Mn} \rightarrow +2$,

$\text{Zn} \rightarrow +2$, $\text{Ti} \rightarrow +4$, $\text{In} \rightarrow +3$, $\text{Al} \rightarrow +3$

消耗率($\text{kg}/\text{A} \cdot \text{Y}$) = $365 \times 24 \div$ 有效電量

試片顯微組織是以 10% Keller's reagent

(HF: 0.5ml, HCl: 1.5ml, HNO_3 : 2.5ml 和 H_2O : 90ml) 來浸蝕，然後以光學顯微鏡觀察；

部份試片則以電解浸蝕後，於分析式電子顯微鏡 (AEM + EDAX) 對析出物加以分析。試驗完之試片，部份以其表面和橫截面來做掃描式電子顯微鏡 (SEM + EDAX) 的觀察和分析。

三、結果

3.1 L18表之試驗

表 4 表 2 之鋁陽極錠於22°C下之特性值

Table 4 Performance values of aluminium anodes shown in Table 2 at 22°C

No.	Open circuit potential (mV vs. SCE)	Theoretic current capacity (A · H/kg)	Effective current capacity (A · H/kg)	Galvanic current efficiency (%)	Consumption rate (kg/A.Y)	Close circuit potential (mV vs. SCE)
1	-915	2926	1640	56.05	5.341	-921
2	-927	2909	1402	48.18	6.250	-934
3	-1076	2901	2803	96.61	3.126	-1032
4	-930	2886	940	32.57	9.318	-938
5	-1072	2901	2706	93.27	3.238	-1085
6	-1088	2897	2706	93.42	3.237	-1100
7	-936	2866	986	34.41	8.882	-951
8	-932	2882	1403	48.67	6.245	-940
9	-1095	2873	2658	92.50	3.296	-1092
10	-927	2922	893	30.56	9.811	-938
11	-922	2919	996	34.13	8.792	-928
12	-1102	2910	2739	94.12	3.198	-1101
13	-935	2893	1213	41.92	7.222	-940
14	-939	2892	1650	57.04	5.311	-952
15	-929	2894	850	29.37	10.307	-921
16	-933	2870	830	28.93	10.551	-921
17	-935	2874	1872	65.12	4.680	-953
18	-1084	2878	2674	92.90	3.276	-1093

表 4 是以 L18 表配製之試棒於 22°C 下測試之結果，顯示開路和閉路電位均有低於 -1050mV 之一般要求，因此不再探討；而對電流效率之訊號雜音比（S/N 值）則示於表 5，做成之 S/N 回應圖，則如圖 2 所示。由於電流效率是以較大者為佳，因此得知在此之最佳組合為 B1，Zn3，In3，Ti3，Fe1，Si1 和 Mg3，也就是 B：0%，Zn：4.5%，In：0.027%，Ti：0.02%，Fe：0.05%，Si：0.08%，Mg：2%。但因各合金元素之 S/N 圖斜率不同，同時有轉折發生，故以變異數分析(ANOVA)程式⁹做各合金元素對電流效率影響程度之分析，結果如表 6 所示，由此表可知 In 含量影響最大，其次為 Ti 含量，依序為 Si，B，Fe，而 Mg 和 Zn 之影響最小。

圖 3 為鋁陽極錠電流效率測試後之外觀，由

此可知表面積超過 10% 不被腐蝕者依序有 No.3 > No.5 > No.17 ≈ No.14。此將導致上述之分析存有違反測試之規定，其中影響較大者為 No.3，但分析上卻無法克服此一困難，因此將其列為其特性。另外，電流效率高者，外觀均較亮白，由橫截面觀察，亦顯示為均勻腐蝕（圖 4(a,c)）；而電流效率低者，主要是沿晶腐蝕，如圖 4(b,d) 所示，其外觀看來較暗，晶粒在還沒發揮功能，即會整顆掉落。另外，由金相亦顯示電流效率高者，柱狀晶少，主要為等軸晶；而電流效率低者，則柱狀晶的量增加。圖 4(a) 和 (b) 顯示 Fe 含量高，會有沿晶腐蝕，而由圖 4(c) 和 (d) 得知 In 添加量不足，亦會產生沿晶腐蝕，使電流效率降低。而此一原因乃是含 Fe，Al 或 Fe，Al，Si 之析出物（圖 5）於晶界上生成所致。

表 5 表 2 試片之電流效率的S/N比

Table 5 S/N ratio of galvanic current efficiency for each row in Table 2.

No.	B 1	Zn 2	In 3	4	Ti 5	Fe 6	Si 7	Mg 8	Galvanic current efficiency (%)		S/N
									22°C	29°C	
1	1	1	1	—	1	1	1	1	56.05	46.64	34.10
2	1	1	2	—	2	2	2	2	48.18	47.05	33.56
3	1	1	3	—	3	3	3	3	96.61	92.55	39.51
4	1	2	1	—	2	2	3	3	32.57	28.27	29.60
5	1	2	2	—	3	3	1	1	93.27	93.21	39.39
6	1	2	3	—	1	1	2	2	93.419	93.77	39.42
7	1	3	1	—	1	3	2	3	34.412	34.433	30.74
8	1	3	2	—	2	1	3	1	48.67	47.69	33.66
9	1	3	3	—	3	2	1	2	82.50	92.70	39.33
10	2	1	1	—	3	2	2	1	30.56	33.65	30.10
11	2	1	2	—	1	3	3	2	34.13	32.81	30.49
12	2	1	3	—	2	1	1	3	94.12	93.16	39.43
13	2	2	1	—	3	1	3	2	41.92	38.99	32.12
14	2	2	2	—	1	2	1	3	57.04	55.70	35.02
15	2	2	3	—	2	3	2	1	29.37	33.45	29.89
16	2	3	1	—	2	3	1	2	28.93	28.33	29.13
17	2	3	2	—	3	1	2	3	65.12	55.25	35.50
18	2	3	3	—	1	2	3	1	92.90	93.69	39.40

$$MSD = \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{y_i} \right) \right]$$

$$S/N = -1 \cdot \log [MSD]$$

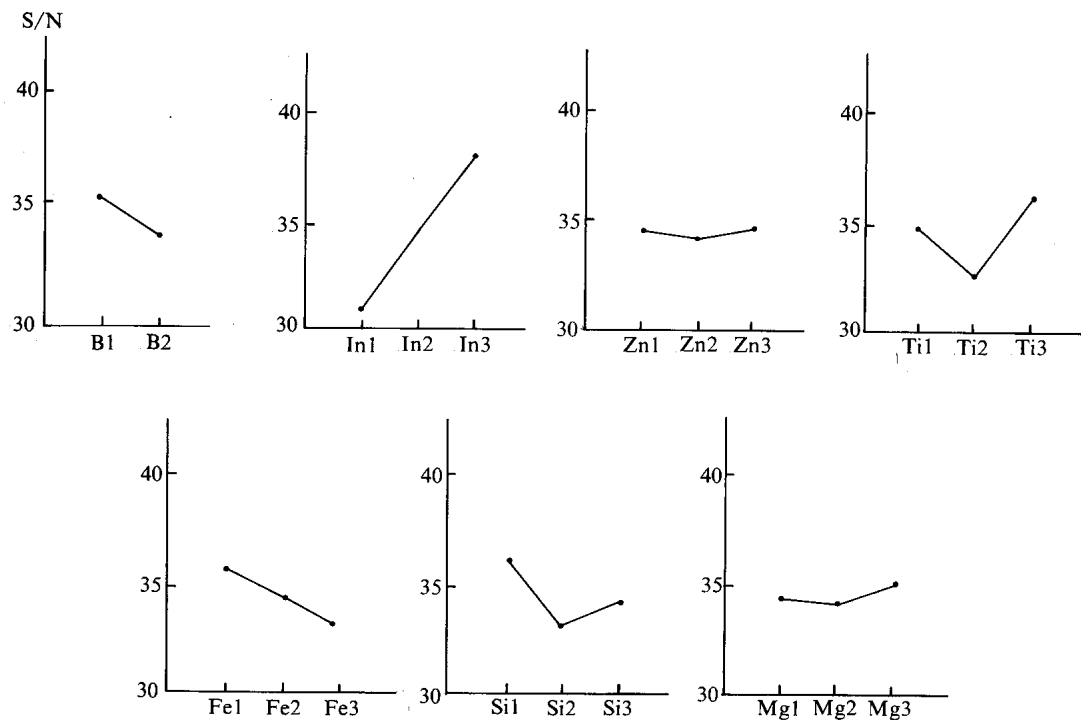


圖 2 表 5 之S/N回應圖

Fig. 2 Responses graph of S/N ratios shown in Table. 5

表 6 表 5 之電流效率變異數分析(ANOVA)值

Table 6 ANOVA for galvanic current efficiency shown in Table 5.

Source	Poll	Df	S	V	F	S'	rho%
B	[N]	1	18.499	18.449	7.412	15.960	5.76
ZN	[Y]	2	0.484	0.242			
IN	[N]	2	141.524	70.762	28.430	136.546	49.24
TI	[N]	2	37.122	18.561	7.457	32.144	11.59
FE	[N]	2	18.979	9.490	3.813	14.001	5.05
SI	[N]	2	25.687	12.844	5.160	20.709	7.47
MG	[Y]	2	2.761	1.381			
BxZN	[Y]	2	11.688	5.844			
el	[Y]	0	0.000				
e2	[Y]	0	0.000				
(e)		6	14.933	2.489		42.312	15.26
Total	[—]	17	277.295	16.312			

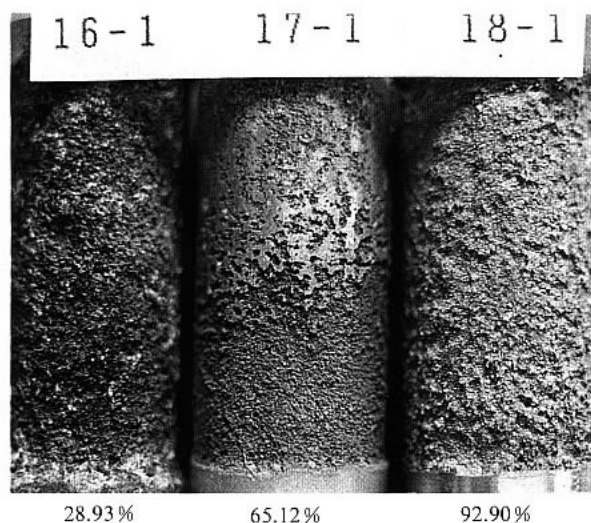


圖 3 鋁陽極錠試驗後外觀和電流效率

Fig. 3 Appearance and galvanic current efficiency of aluminium anodes after test

3.2 確認試驗

依前節L18表之試驗分析，可得較佳之合金組成，但因Zn含量影響不大，Fe含量低又嚴重影響成本，以及添加Ti亦會使成本提高，因此設計Zn：3.0和4.5%，In：0.025%，Ti：0和0.02%，Fe：0.10%，Si：0.08%，Mg：2.0%，經熔煉後成份如表3所示，測試所得性能如表7

所示，顯示結果相當優異。

3.3 澆鑄凝固條件試驗

前述之確認試驗時，即同時探討此澆鑄凝固條件的效應，其試驗之合金組成和測試結果分別示於表3和表7。由此可明顯看出同是金屬模，試棒愈大，電流效率愈高，同時最初之電位亦較負；當採用砂模澆鑄出之大試棒時，此情形變得更為明顯。由於所有試片之電流效率除2號外，均高於93%，因此試驗後試棒外觀均非常亮、白且平滑，若將其放大觀察，則可發現電流效率較高之砂模試片表面，被侵蝕得相當平整，其它者稍較粗糙，但仍未有沿晶腐蝕的現象發生，如圖6所示。圖7為試片之光學顯微金相，顯示兩種組成之小試棒金相差異不大，而同是以金屬模澆鑄之大小試棒之金相亦尚無明顯差異；但以砂模澆鑄者即有很大之差異，不僅晶粒有較粗大，而且由晶界往晶粒內之侵蝕現象也不同，經利用EPMA分析，可發現Mg和Zn在此區域之濃度較晶粒內者高，而且此濃度的改變相當平滑，如圖8所示，但其它合金元素則無此現象。在析出物方面，幾乎均為塊狀或粒狀的析出物，且常存於晶粒內，成份有SiO₂，(Al,Si,Ca,O)，(Al,Zn,Mg)之化合物等，典型之分析結果，如圖9，10

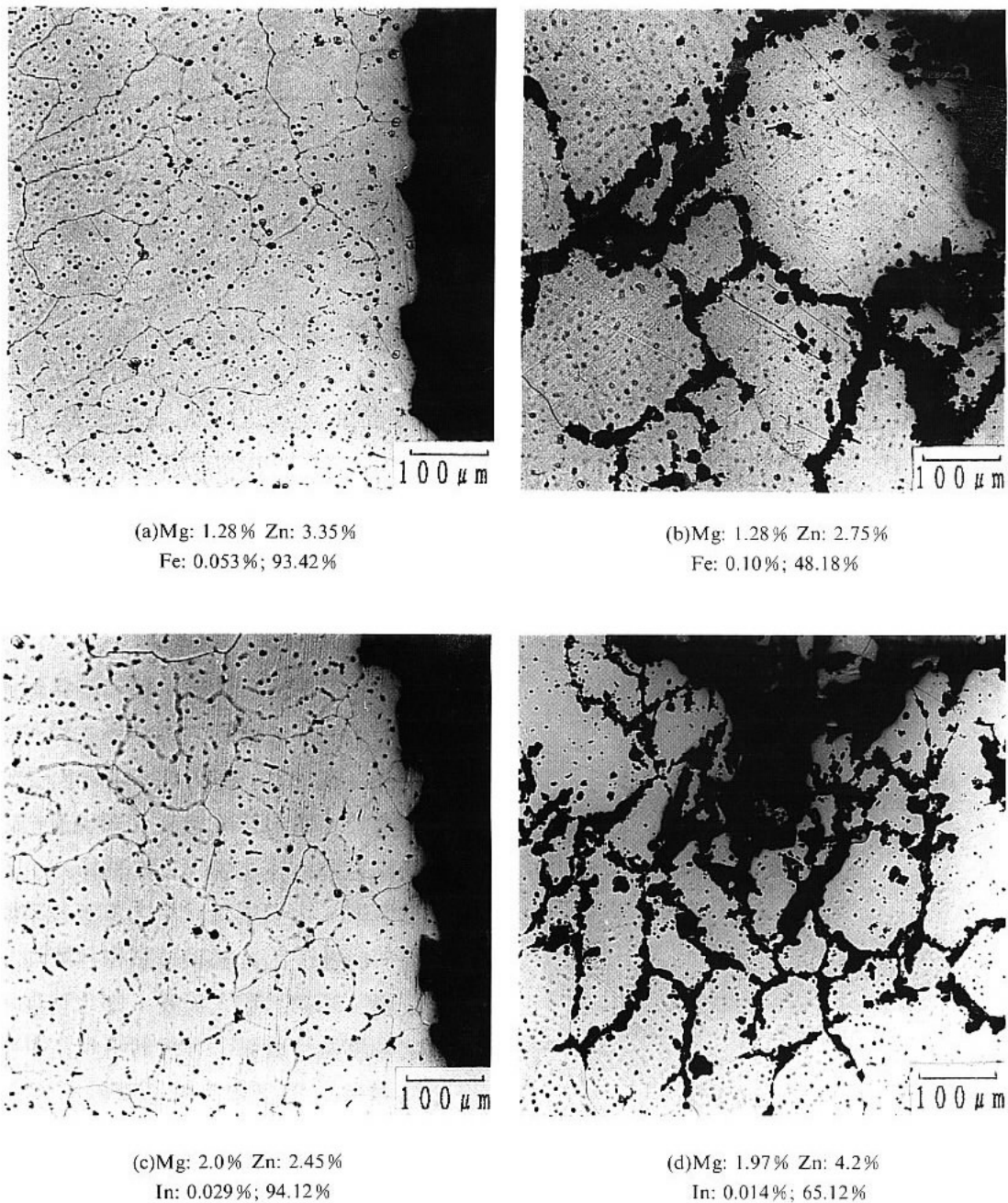


圖 4 鋁陽極錠試驗後橫截面外觀及電流效率 (a) No.6 , (b) No.2 , (c) No.12 和 (d) No.17)

Fig. 4 Cross-sections and current efficiency of aluminium anodes ((a) No.6, (b) No.2, (c) No.12 and (d) No.17)

所示。

四、討論

4.1 合金元素之效應

Al-Zn-In的鋁犧牲陽極錠早已被廣泛使用，但初期均只要求電流效率在80 %或85 %以上，而對其電流效率的機構不曾被清楚的發表過。近年來，逐漸有學者利用各種方法來說明其原因。

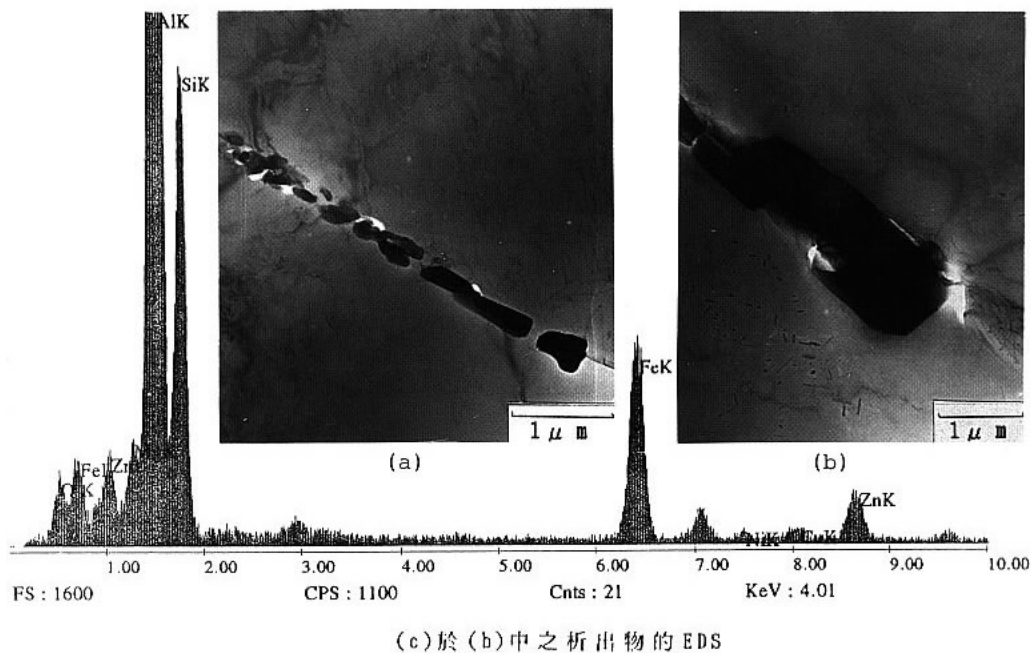


圖 5 No.17鋁陽極錠沿晶析出物及其能量分佈X-光譜圖

Fig. 5 Grain boundary precipitates of No.17 aluminium anode and a X-ray spectrum of a precipitate

表 7 表 3 之鋁陽極錠於29°C之特性值

Table 7 Performance values of aluminium anodes shown in Table 3 at 29°C

Specimen No.	Size of Diameter (cm)	Open circuit potential (mV vs. SCE)		Effective current capacity (A.H/kg)	Galvanic current efficiency (%)	Consumption rate (kg/A.Y)
		1hr	240hrs			
1	2.2	-1097	-1073	2681	93.51	3.268
1S	5.0	-1150	-1096	2799	97.65	3.129
2	2.2	-1099	-1091	2897	92.85	3.257
2M	5.0	-1125	-1087	2737	94.47	3.201
2S	5.0	-1135	-1087	2808	96.93	3.119

Remark: (1) 1, 2 and 2M were casted by metal mold
(2) 1S and 2S were casted by sand mold

Kulkarni和Gurrappa⁽⁸⁾即以Mg添加於Al-5%Zn-0.03%In，發現添加2%Mg，電流效率最高，而利用楊氏係數(Young's modulus)和晶格常數(Lattice parameter)計算表面自由能為最小，故氧的吸附速率會小，表面不易鈍化；但本研究亦曾試圖以相同方法進行測試，卻無法獲得相同結果。Kulkarni和Paranipe⁽⁹⁾亦發現添加2%Mg於Al-5%Zn-0.03%In中有最高效率，是因在室溫

下，Mg在Al的固溶量約為此值，且恰為開路電位達一最負之臨界值；超過2%而至3%，此電位又會往正的方向移動，同時試棒產生孔蝕。本研究亦發現Mg由0增加至約2%時，會大幅提高電流效率。

Peboul et. al.⁽¹⁰⁾認為Al-5%Zn中添加0.02%In時，只有固溶的In有活化作用，而In在Al的固溶濃度為0.017%^(11,12)，Wu和Wang⁽¹³⁾以外觀溶解

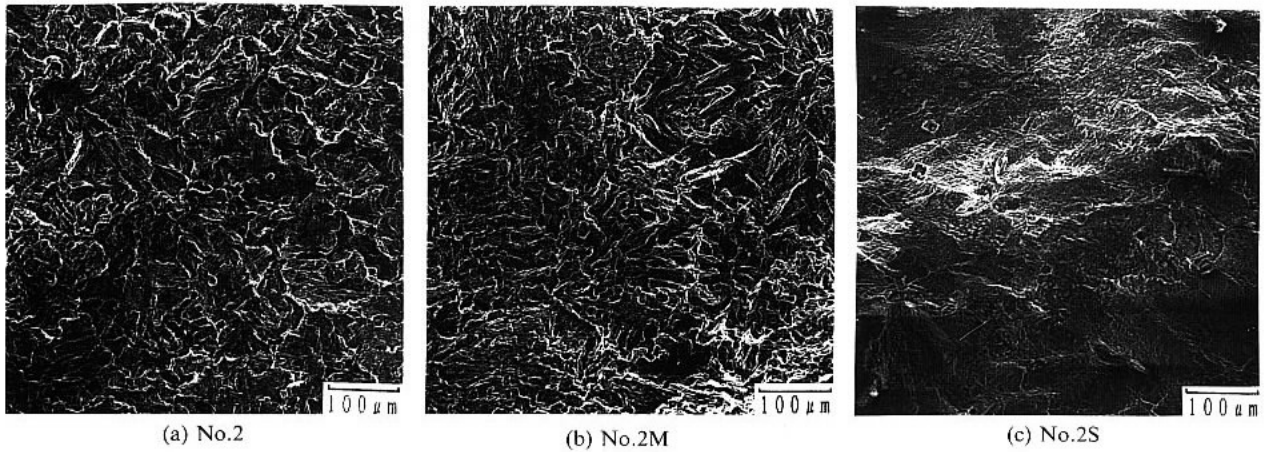


圖 6 鋁陽極錠於電流效率測試後之表面電子影像

Fig. 6 Electron images of aluminium anodes after measurement of galvanic current efficiency.

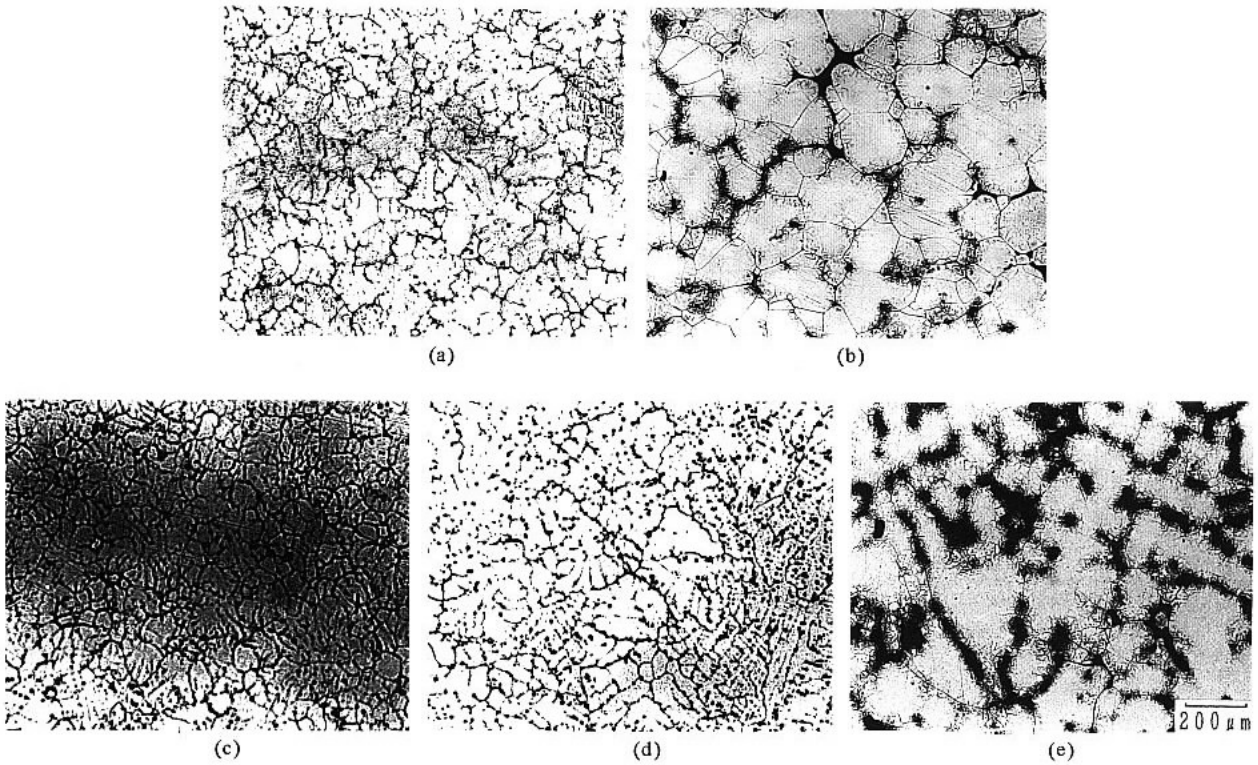


圖 7 鋁陽極錠之顯微金相 ((a) 1, (b) 1S, (c) 2, (d) 2M和(e) 2S)

Fig. 7 Microstructure of aluminium anodes ((a) 1, (b) 1S, (c) 2, (d) 2M and (e) 2S)

度法測得In在Al-5%Zn中之溶解度為0.02%，此時電氣特性變佳，超過時，電流效率會下降；而本研究在有添加Mg時，當In的濃度由0添加至約0.025~0.03%，電流效率也有較高之結果。

析出物之效應方面，添加多量的Mg會於晶界生成 Mg_2Al_3 ，導致沿晶腐蝕⁽⁸⁾，雖然添加適量的Mg有促進In於合金中均勻分佈之功效^(14,15)；Björn和Oskar⁽¹⁶⁾發現Fe會和Al生成 Al_3Fe ，其相

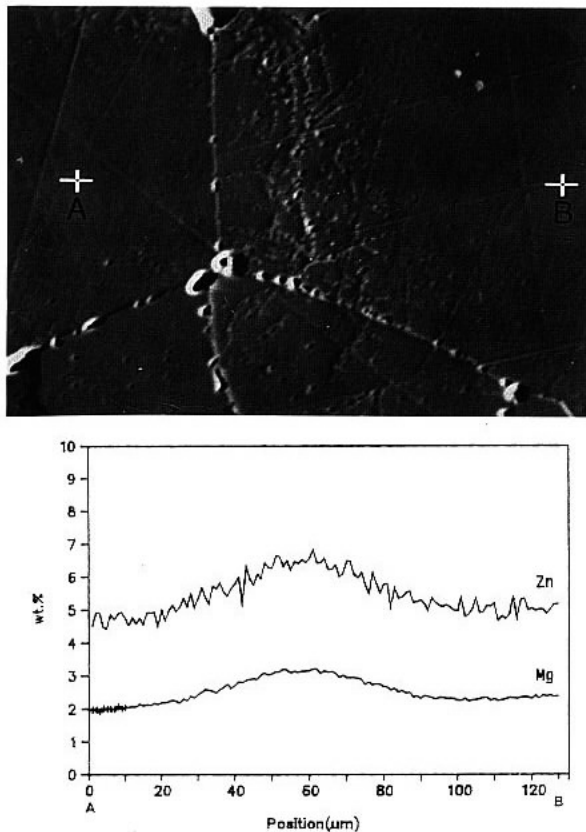


圖 8 No.1S鋁陽極錠的EPMA金相和鎂及鋅的濃度掃描曲線

Fig. 8 EPMA micrographs and Mg and Zn concentration profiles of No.1S aluminium anode.

對於基材為陰極，會造成旁邊之基材受侵蝕。本研究則發現電流效率低者，才有沿晶腐蝕，其原因是含有Fe的細長(Fe,Al)或(Fe,Si,Al)析出物於晶界析出，此析出則是受Fe含量，以及是否有添加足量的In和Mg所影響。

4.2 澆鑄凝固的反應

一般在澆鑄凝固中，由於組成的過冷(Constitutional Supercooling)，常有柱狀和等軸晶生成。而在本研究中，明顯發現以金屬模澆鑄出之小試棒確實存有此混合組織，大試棒則於表面僅存有些微之柱狀晶；至於以砂模鑄出之大試棒，均為等軸晶，其晶粒又較小試棒者大。一般影響

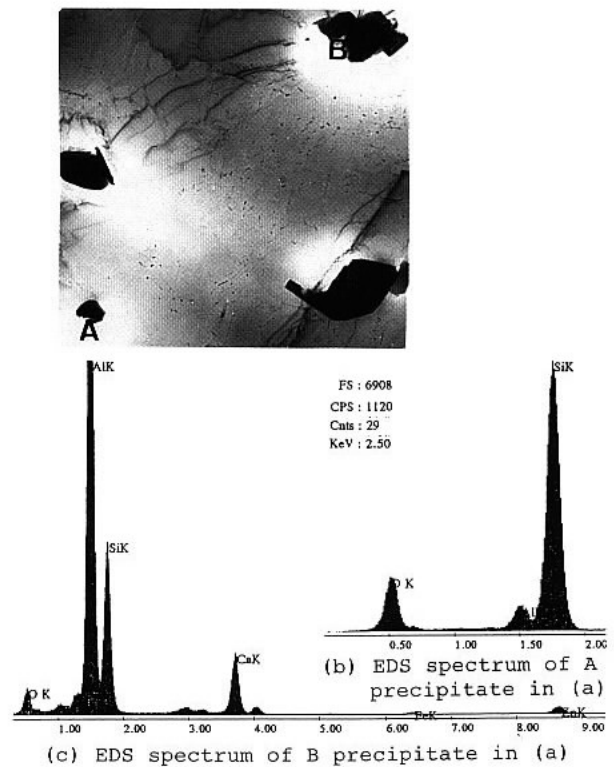


圖 9 No.1鋁陽極錠的TEM金相和析出物的能譜圖

Fig. 9 A TEM micrograph and EDS spectra of precipitates in No.1 aluminium anode.

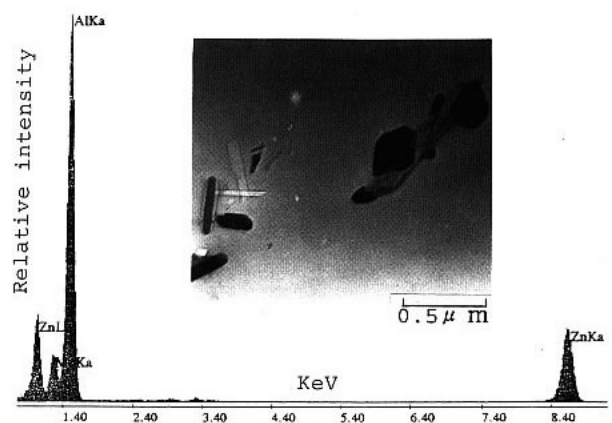


圖10 No.1S鋁陽極錠的TEM金相和析出物能譜圖

Fig. 10 A TEM micrograph and an EDS spectrum of precipitates in No.1S aluminium anode.

此兩種晶狀之主因有模的引拔熱之能力、澆鑄金屬的導熱性、以及金屬之固態和液態共存之溫度區間的大小⁽¹⁷⁾；而本研究所用材料為導熱性佳的

鋁合金，砂模熱傳較差，引拔熱的能力降低，固、液相共存之時間增加，較易生成等軸晶。同樣的在均使用金屬模之大、小試棒上，亦因大

試棒於澆鑄時，熱被引拔的速率下降，因此柱狀晶也因而減少。

Chalmers⁽¹⁸⁾認為降低過熱的澆鑄溫度和增加合金量可達此目的，而本研究則發現降低熱引拔的速率亦有此一效果。圖 7 顯示以砂模澆鑄之試棒有很明顯的向晶粒內侵蝕痕，其應是於凝固中產生之胞室偏析(Cellular segregation)⁽¹⁹⁾，此一般發生於單一相合金在低的過熱度下，澆鑄凝固成長時生成的，當溶質的分佈係數， K_0 ，小於 1 時，晶粒之晶界會含有此溶質，當 $K_0 > 1$ 時，晶粒中間會富集溶質。

$$K_0 = \frac{\text{溶質在固態相之濃度}}{\text{溶質在液態相之濃度}} \quad (\text{溫度均為相同情況下})$$

最大之偏析會發生在 K_0 很小時，此時向晶粒內侵蝕之情形最嚴重。由本研究顯示冷卻速率慢，本合金含量最多之Mg和Zn得以造成在固態相的濃度比在液相者低，因此有此現象產生，圖11為其生成之示意圖。一般晶界能量高，腐蝕容易由晶界開始產生，而本究所用之試棒未發現有沿晶之析出物，因此未有明顯沿晶侵蝕的現象；而在慢速冷卻的試棒中，因有Mg和Zn的富集，由晶界向晶粒內逐漸遞減。而添加Mg或Zn於Al中，又會降低腐蝕電位⁽²⁰⁾，使鋁易被腐蝕，因此海水對

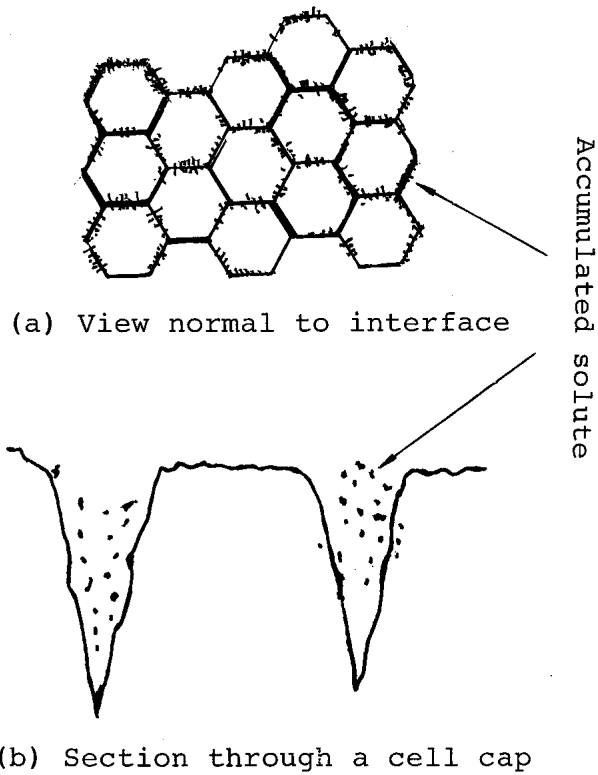


圖11 溶質（鋅和鎂）在晶粒凝固中之分佈示意圖

Fig. 11 Schematic representation of solute (Zn and Mg) distribution during cellular solidification.

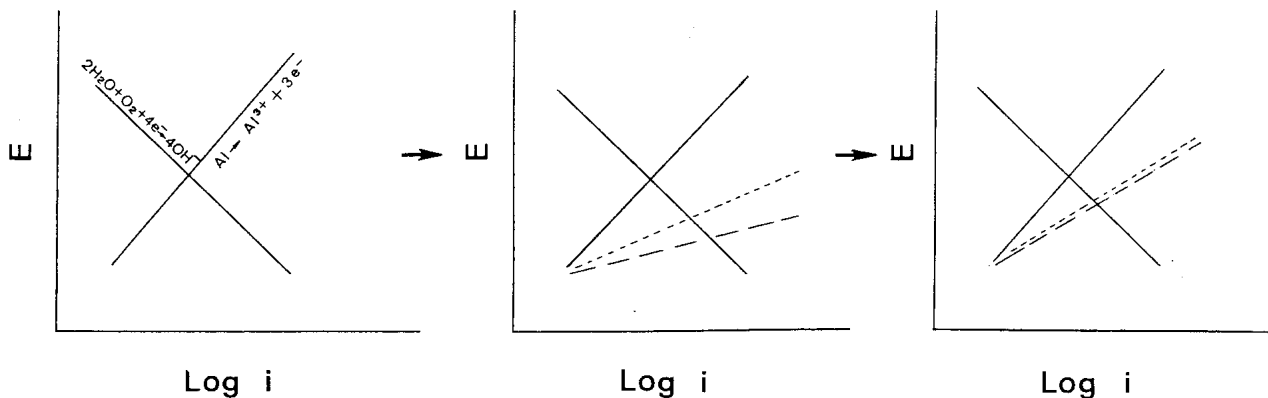


圖12 鋁陽極錠於人工海水中之開路電位隨時間改變示意圖

(-----金屬模之小試片，-----砂模之大試片)

Fig. 12 Schematic diagrams of the change of open circuit potential for aluminium anodes in synthetic sea water.

(-----Small cast produced by metal mold, -----Large cast produced by sand mold)

此合金的侵蝕得以全面的往晶粒內逐漸的進行，所以侵蝕後的表面較平滑，電流效率也較高，這也是為何使用砂模澆鑄和大試片於試驗初期電位較低的原因，此可以圖12所示之Evan's diagram來表之，於初期較易被侵蝕，產生陽極極化，腐蝕電流增加，腐蝕電位降低，但過一段時間後，因均有腐蝕生成物，因此腐蝕電位會近於相同。

一般鋁合金中，介在物若於晶界析出，則因介在物和晶粒間的電位差異，容易造成晶界腐蝕，尤其是細長或連續的介在物，而圖9、圖10之介在物非此類型，且數量不多，故在本研究中亦未見其明顯效應。

五、結論

1. 鋁陽極錠之電流效率高低大致可以下列特徵來區分：

項次	效率約高於90%	效率約低於90%
(1)	均勻腐蝕	沿晶腐蝕
(2)	表面較平滑、亮白	表面較粗糙、 暗黑
(3)	晶界無含Fe之細 長或串連式析出物	晶界有含Fe之細 長或串連式析出物
(4)	晶粒大多為等軸晶	長條晶粒比例高

2. 電流效率低是受Fe含量，In和Mg添加量的影響，前者含量高或後者含量不足，均會生成細長或串連式之含Fe析出物於晶界，導致沿晶腐蝕。

3. 田口法可有效的尋找出較佳合金組成，並顯示添加In或減少Fe含量均可明顯提高電流效率。

4. 鑄錠小，又使用金屬模，會生成柱狀和等軸晶，當鑄錠增大或改用砂模，均會降低凝固速率，以致傾向全面生成等軸晶。

5. 凝固速率低促使Zn和Mg有胞室偏析的生成，導致初期腐蝕電位較低，同時腐蝕均勻平滑，提高了電流效率。

6. 本研究經由合金成份的設計和澆鑄凝固條件的

控制已成功的開發出電流效率達96%以上，開路電位達-1100mV以下之高品級鋁陽極錠。

誌謝

作者感謝吳進福和許瑞民君在部份實驗工作上的幫忙，陸木榮博士的討論，以及蔡大和工程師在田口法分析的協助。

參考文獻

1. R.A. Hine and M.W. Wei: Materials Protection, 3, 11(1964)49.
2. 魏豐義；防蝕程，No.8, (1986)14
3. M. Pourbaix; "Atlas d'Equilibres Electrochimiques", Gauthier-Villars, Paris, (1963).
4. J.T. Reding and J.J. Newport; Materials Protection, 5, 12(1966)15.
5. B.M. Ponchel, R.L. Horst and W.P. Banks; *ibid.*, (1968)38.
6. 田口玄一，吉澤正孝；“開發、設計段階の品質工學”，日本規格協會，(1989)91, 272.
7. M.S. Phadke; "Quality Engineering Using Robust Design", Prentice-Hall International Ltd., (1989)58, 111.
8. A.G. Kulkarni and I. Gurrappa; British Corrosion Journal, 28, 1(1993)67.
9. A.G. Kulkarni and A.Y. Paranjpe; Proc of 10th International Congress of Metallic Corrosion, (1987)983.
10. M.C. Reboul, P.H. Gimenez and J.J. Rameau; Corrosion, 40, 7(1984)366.
11. G.J. Kimerick, F. Pleiter and G.H. Kruithof; Hyperfine Interactions, 35(1987)623.
12. L.E. Samuels; J. Inst. Met., 84(1955~1956)19.
13. Peiqiang Wu and Yuanxi Wang; Proc. of 10th International Congress of Metallic Corrosion, (1987)969.
14. T. Kobayashi and Y. Tamura; Proc. of 4th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Tokyo, (1985)1175.
15. T. Kobayashi and Y. Tamura; Proc. of 9th International Congress of Metallic Corrosion, Toronto, (1984)320.
16. Linder Björn and Klinghoffer; European Patent

0187127.

17. M.C. Flemings, "Solidification Processing", McGraw-Hill, (1973).

18. B. Chalmers, "Principles of Solidification", John Wiley and Sons, (1964).

19. G.J. Davies, "Solidification and Castings", Applied Sci., Pub., (1973)59.

20. M.C. Reboul, PH. Gimenez and J.J. Rameau; Corrosion, 40, 7(1984)366.