

## 5083 鋁合金在含硫離子的氯化鈉水溶液中之電化學 阻抗頻譜研究

張錦泉<sup>1,\*</sup>、莊東漢<sup>2</sup>、吳貞欽<sup>1</sup>、林義宗<sup>1</sup>

### EIS study of 5083 Aluminum Alloy in Sulfide Containing 3.5% NaCl Solution

J. C. Chang<sup>1,\*</sup>, T. H. Chuang<sup>2</sup>, J. C. Wu<sup>1</sup>, and Y.T. Lin<sup>1</sup>

#### 摘 要

5083 鋁合金在 3.5% NaCl 水溶液中的電化學阻抗頻譜量測結果顯示，其腐蝕反應為活化控制機構。當溶液中添加 1 ppm 硫離子時，由電荷轉移阻抗變化值得知，其腐蝕速率降為約原來的三分之一；但當硫離子濃度介於 10~1000 ppm 時，其腐蝕速率隨硫離子濃度升高而增大。另一方面，在含 100ppm 硫離子的溶液中，且電位控制在低於鈍態膜崩破電位時，腐蝕反應受擴散控制；而在鈍態膜崩破電位或是電位高於該值時，電荷轉移電阻急遽降低，且出現感抗效應。

關鍵詞：電化學阻抗頻譜；5083 鋁合金；硫離子；腐蝕。

#### ABSTRACT

EIS study of 5083 aluminum alloy in sulfide containing 3.5% NaCl solution showed that the corrosion reaction was under activation control. The corrosion rate was reduced to one third when 1 ppm of sulfide was added. However, the corrosion rate increased as increasing of sulfide concentration when its amount between 10 ppm and 1000 ppm. On the other hand, in the 3.5% NaCl solution containing 100 ppm of sulfide, the corrosion reaction was under diffusion control when the electrode potentials were more active than the breakdown potential ( $E_b$ ). At  $E_b$  or potentials more noble than  $E_b$ , the charge transfer resistance decreased rapidly and inductive resistance appeared.

Keywords: EIS; 5083 aluminum alloy; sulfide; corrosion.

---

1 中山科學研究院 化學研究所

Chemical Systems Research Division, Chung-Shan Institute of Science and Technology

2 國立臺灣大學 材料科學與工程學研究所

Institute of Materials Science and Engineering, National Taiwan University, Taipei, 106 Taiwan, R. O. C.

\* 連絡作者 (TEL:03-445-4046)

## 一、前言

鋁合金之優點為質量輕、強度高，乃主要航太結構材料之一。另一方面，材料耐蝕性質一向為工業產品品質及可靠度評估重點所在，據統計資料顯示，腐蝕在美國所造成之損失金額約為該國國民生產毛額的 5%<sup>[1]</sup>。因此，腐蝕問題不但是設計階段選擇材料規格時應考慮之要項，同時也是機具、設備使用當中，維護保養時所不可忽視者。

一般而言，5083 鋁合金具有良好的抗蝕性和中等以上的強度，為海洋性環境中結構物件之常用材料，其主要合金元素為鎂 (Mg)。此一鋁合金乃藉固溶強化提昇其機械性質，故若以熱處理特性歸類時，屬非熱處理型鋁合金，亦即此等材料無法利用熱處理方式達到強化的效果。在眾多鋁合金材料之中，5083 鋁合金是屬於耐蝕性較佳者，因此文獻上腐蝕相關的研究報告並不多。但因該合金之鎂含量較高，若曝露於 100°C 以上的環境，易在晶界處析出  $\beta$  相 ( $Mg_2Al_3$ )，此即所謂之敏化 (sensitization)<sup>[2-4]</sup>。由於  $\beta$  相具有高度化學活性<sup>[5]</sup>，是腐蝕最容易起始 (initiation) 的部位，又因  $\beta$  相與基體鋁之間會有所謂的伽凡尼效應 (galvanic effect)，因而容易造成局部腐蝕現象。

5083 鋁合金亦常被使用於海洋性環境中，而近年來海域硫化物污染和海洋微生物 (硫酸還原菌) 腐蝕問題日趨嚴重<sup>[6-8]</sup>，故本研究針對 5083 鋁合金，探討其在不同硫離子濃度的 3.5% NaCl 水溶液中之腐蝕電化學行為。

## 二、實驗方法

本研究所使用之 5083 鋁合金為美國 Alcoa Co. 公司產品，其主要化學成份 (wt. %) 為 Mg (4.46%) 和 Mn (0.67%)，其它元素 (Cr, Si, Fe, Cu, Ti, Zn 等) 含量均低於 0.1%。

試片尺寸為  $50 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ ，首先以砂紙由粗

至細濕磨至 #600，再以丙酮去脂及去離子水清洗並吹乾，然後進行電化學測試。電化學量測和阻抗頻譜量測所使用之儀器為 EG & G M273A 恆電位儀和 M5210 鎖相放大分析儀 (lock-in amplifier)。阻抗頻譜量測之頻率範圍由 100 kHz 至 50 mHz，而所施加之 AC 電壓為 10 mV。電化學測試之三電極系統是以飽和甘汞電極 (saturated calomel electrode, SCE) 為參考電極，白金 (Pt) 電極為輔助電極 (counter electrode)，工作電極 (試片) 曝露面積為  $28.3 \text{ mm}^2$  (半徑為 3mm)。

本實驗測試溶液以試藥級 NaCl 和高純度去離子水 (Millipore Milli-Q SP,  $18 \text{ M} \Omega\text{-cm}$ ) 先配製成為 3.5% NaCl 溶液，再於其中添加適量之  $\text{Na}_2\text{S}$  配製成含硫離子濃度為 1~1000 ppm 的測試溶液。

## 三、結果與討論

圖 1 為 5083 鋁合金在含不同硫離子濃度的 3.5% NaCl 水溶液中之電位-時間曲線。由圖中可知，當硫離子濃度為 0 至 100 ppm 時，在合金浸入測試溶液之後，由於其表面逐漸生成氧化物，故腐蝕電位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 趨向貴性方向，約在 1500 秒後達穩定值。其次，當 3.5% NaCl 溶液中硫離子濃度增加為 1000 ppm 時，5083 鋁合金之腐蝕電位亦先移向貴性方向，但隨即又趨向活性方向，然後才漸漸穩定，其電位變化現象是由於合金表面氧化層被溶解的所致，Otero 和 Achucarro<sup>[9]</sup> 亦曾發現類似的結果。圖 1 同時顯示，5083 鋁合金之腐蝕電位隨溶液中所含硫離子濃度增加而趨於更活性方向。

由電化學阻抗頻譜 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 分析結果顯示，5083 鋁合金在 3.5% NaCl 水溶液中之腐蝕電化學行為明顯受到硫離子濃度的影響。圖 2a 為含 0 ppm 和 1 ppm 硫離子溶液中之量測結果，以 Nyquist 圖示 (Nyquist plot) 之電化學阻抗頻譜，半圓圖形代表腐蝕反應過程主要是在活化控制 (activation control) 下進行，值得注

意的是圖中亦顯示含 1 ppm 硫離子溶液中所測得之電荷轉移電阻 ( $R_{ct}$ ) 約為不含硫離子條件下的3倍。

其次，在含 10~1000 ppm 硫離子 3.5% NaCl 溶液中量測所得的 Nyquist 圖，分別示於如圖 2b~d，其共同特徵是在這些較高濃度的硫離子情況下，腐蝕電化學反應機構均受擴散控制，亦即質傳效應扮演重要的角色，而顯現出 Warburg 阻抗 (Warburg impedance) 的特徵，亦即在圖譜低頻部份出現 $45^\circ$  仰角的直線<sup>[10]</sup>。而在含有 1000 ppm 硫離子溶液中測得之 Nyquist 圖譜，則包含兩個半圓和 Warburg 阻抗，就學理而論，在金屬表面被薄膜覆蓋的情況下，其 Nyquist 圖譜可能出現兩個半圓，較高頻的半圓代表該表面膜的阻抗 ( $R_f$ )；而在較低頻的半圓則為電荷轉移的現象<sup>[11, 12]</sup>。因此，圖 2d 中高頻區域的半圓為 5083 鋁合金電極表面被硫化物或氧化物等腐蝕生成物沈積覆蓋所致，而電極表面腐蝕生成物實際沈積情形，可由圖 3 之 SEM 觀察結果獲得證明。圖2d中頻區域的半圓則為腐蝕反應電荷轉移電阻 ( $R_{ct}$ )；而低頻區域的 Warburg 阻抗則表示此反應系統同時受擴散效應的影響<sup>[13-15]</sup>。

在解析腐蝕電化學阻抗頻譜時，亦可利用 Bode 圖示來說明該反應系統之相關參數，圖 4 和圖 5 分別為阻抗模數 (impedance modulus) 和相位角 (phase angle) 對頻率作圖的結果。圖 4 圖譜低頻部份顯示，阻抗模數隨硫離子濃度增加而降低，此乃因硫離子濃度增加使得腐蝕起始反應和隨後的持續反應都變快，同時亦為金屬腐蝕速度加快之故<sup>[16, 17]</sup>。再者，圖5顯示隨硫離子濃度之增加，相位角尖峰值降低且尖峰圖譜變窄，此現象說明了電極表面覆蓋的硫化物和氧化物等腐蝕生成物具多孔性的特質<sup>[18]</sup>。

由圖 2、圖 4 和圖 5 所獲得之電化學阻抗頻譜相關參數詳列於表 1，其中值得注意的是在所有測試當中，電解液電阻和未補償之電位降 (IR drop) 等所導致之  $R_{\Omega}$  值均約為  $5 \Omega\text{-cm}^2$ ；而當硫離子濃度增加時，其電雙層電容值亦隨之增加，蓋因硫離子濃度增加時，電極表面沈積的硫化物厚度亦隨著增加。此外，在含 1000 ppm 硫離子的 3.5% NaCl 溶液

中，由圖 2d 高頻半圓計算可得電極表面膜電阻和對應之電容值分別為  $57 \Omega\text{-cm}^2$  和  $13.9 \mu\text{F/cm}^2$ ，表面膜電阻低亦表示該膜層具有多孔性的特質。

為了更徹底瞭解外加電位對 5083 鋁合金電化學行為的影響，特別針對含 100 ppm 硫離子之 3.5% NaCl 水溶液，進行一系列定電位試驗和電化學阻抗頻譜分析。外加電位條件選取 -1400 mV、-1000 mV、-650 mV 和 -600 mV，其分別代表材料處於陰極區、陽極區、鈍態膜崩破電位和過鈍態區。由圖 6 之電流-時間曲線可明顯看出外加電位分別為 -1400 mV 和 -1000mV 時，在電極浸入溶液瞬間，其所對應之電流急速下降，因此在很短時間就達穩定值，表示腐蝕反應處於成核 (nucleation) 階段；另一方面，當外加電位為 -650 mV 和 -600 mV，其對應之電流則有持續緩慢升高的現象，表示腐蝕反應是處於傳播 (propagation) 階段。圖 7 則為上述不同外加電位條件下量得之 Nyquist 圖譜，其電化學參數列於表 2。當外加電位為 -1400 mV (陰極區) 時，腐蝕反應同時受活化控制和擴散控制 (圖 7a)，故質傳效應也扮演著重要的角色；當外加電位保持在 -1000 mV 時，亦即合金處於鈍態區域，Nyquist 圖譜顯示此情況下之腐蝕反應仍然受到活化和擴散雙重效應的影響 (圖 7b)；當外加電位控制在鈍態膜崩破點時 (-650 mV)，Nyquist 圖譜顯現巨大的改變，此時其電荷轉移電阻 ( $R_{ct}$ ) 降至大約為  $404 \Omega\text{-cm}^2$  (如表 2)，而且感抗 (inductive) 效應取代了擴散現象；電荷轉移電阻急遽降低，表示腐蝕反應急速加快，而感抗效應則歸因於電極表面被腐蝕生成物覆蓋<sup>[16, 17]</sup>；再將外加電位升高到過鈍態 (-600 mV) 時，其 Nyquist 圖 (圖 7d) 形狀與電位設定在鈍態膜崩破點相似，但  $R_{ct}$  值則降得更低，僅約  $272 \Omega\text{-cm}^2$ ，顯示腐蝕反應更加激烈，而且半圓圖形亦變扁 (depressed)。Nyquist 圖形半圓扁化現象，乃因電極發生腐蝕而使得表面粗糙度 (roughness) 增加所致，Roberge 等<sup>[18]</sup> 研究 Cu-Ni 合金在 3%NaCl 水溶液中亦曾發現類似情形。上述試驗結果之 Bode 圖示分別如圖 8 和圖 9 所示，其中阻抗模數在低頻範圍變

化最為明顯，隨著外加電位之升高而逐漸變小，表示腐蝕反應隨著外加電位升高而增快。而在圖 9 之 Bode 圖示中發現，相位角尖峰逐漸變低及變窄，與圖 5 類似，亦即顯示金屬遭受孔蝕破壞的特徵<sup>[19, 20]</sup>。值得注意的是外加電位保持在過鈍態區域時，表 2 顯示其對應之  $C_{dl}$  值急遽升高，此乃由於合金被快速侵蝕所致。

#### 四、結論

5083 鋁合金在 3.5%NaCl 水溶液中液中之腐蝕電位隨所含的硫離子濃度增加而趨向活性。當添加 1ppm 硫離子時，由電化學阻抗頻譜均證實其腐蝕速率降為原來的三分之一；但硫離子濃度在 10 ppm ~ 1000 ppm 之間時，腐蝕速率隨硫離子濃度升高而增大。另一方面，在含 100ppm 硫離子溶液中，當電位低於鈍態膜崩破電位時，腐蝕反應亦受擴散控制，但在鈍態膜崩破電位或電位高於該值時，電荷轉移電阻急遽降低，且因腐蝕生成物覆蓋於電極表面而形成感抗效應。

#### 五、參考文獻

1. S. A. Bradford, Corrosion Control, Van Nostrand Reinhold, New York, (1993) 3.
2. M. G. Vassilaros, in Life Prediction of Corrodible Structure, R. N. Parkins (ed.), NACE, Houston TX, (1994) 1656.
3. R. A. Corbett and B. J. Soldanha, in Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13, Corrosion, Metals Park, Ohio, ASM, (1988) 239.
4. R. B. Niederbwegger, J. L. Basil, and G. T. Bedford, Corrosion, 22 (1966) 68.
5. R. G. Buchheit, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 3994.
6. R. C. Newman, K. Rumash, and B.J Webster, Corros. Sci., 33 (1992) 1877.
7. M. B. McNeil, J. M. Jones, and B. J. Little, Corrosion, 47 (1991) 674.
8. B. Littke, P. Wagner, and F. Mansfeld, Int. Mater. Rev., 36 (1991) 253.
9. T. F. Otero and C. Achucarro, Corrosion, 50 (1994) 576.
10. G. W. Walter, Corros. Sci., 26 (1986) 681.
11. F. Mansfeld and M. W. Kendig, Corrosion, 41 (1985) 490.
12. F. Mansfeld and M. W. Kendig, Materials Science Forum, 8 (1986) 1.
13. H. J. de Witt, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 779.
14. J. Hitzig, W. J. Lorenz, and W. Paatsch, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 887.
15. T. A. Libsh and O. F. Devereux, J Electrochem. Soc., 121 (1974) 400; 122 (1975) 1654; 123 (1976) 864.
16. D.C. Silverman, Corrosion, 45 (1989) 824.
17. R. Babic, M. Metikos-Hukovic, S. Omanovic, Z. Grubac, and S. Brinic, Br. Corros. J., 30 (1995) 288.
18. P. R. Roberge, E. Halliop, and M. Asplund, J. Appl. Electrochem., 20 (1990) 1004.
19. F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, and H. Shih, Werkstoffe und Korrosion, 39 (1988) 487.
20. M. W. Kendig, E. M. Meger, G. Lindebrgh, and F. Mansfeld, Corros. Sci., 23 (1983) 1007.

表1. 5083 鋁合金在含不同硫離子的 3.5%NaCl 水溶液中量得之電化學阻抗頻譜參數

Table 1. EIS parameters of Al 5083 in different sulfide containing 3.5% NaCl solutions

[S <sup>2-</sup> ] (ppm)	R <sub>Ω</sub> (Ω-cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω-cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )
0	5.1	116732	14.0
1	4.8	310414	17.3
10	4.9	29271	25.1
100	4.7	2513	50.2
1000	5.2	46	-----

表2. 5083 鋁合金在含 100ppm 硫離子之3.5% NaCl 水溶液中不同外加電位下量得之電化學阻抗頻譜參數

Table 2. EIS parameters of Al 5083 at various applied potentials in 100 ppm sulfide containing 3.5% NaCl solution

E vs SCE (mV)	R <sub>Ω</sub> (Ω-cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω-cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )
-1400	4.9	2749	17.3
-1000	4.8	3776	19.6
-650	5.1	404	28.1
-600	5.0	272	39.1

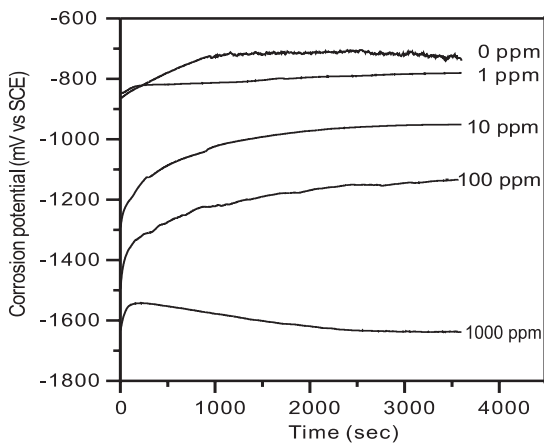


圖1. 5083 鋁合金在不同硫離子濃度的 3.5%NaCl 水溶液中之電位-時間曲線

Fig. 1. Potential-time curves of Al 5083 in various sulfide containing 3.5% NaCl solutions.

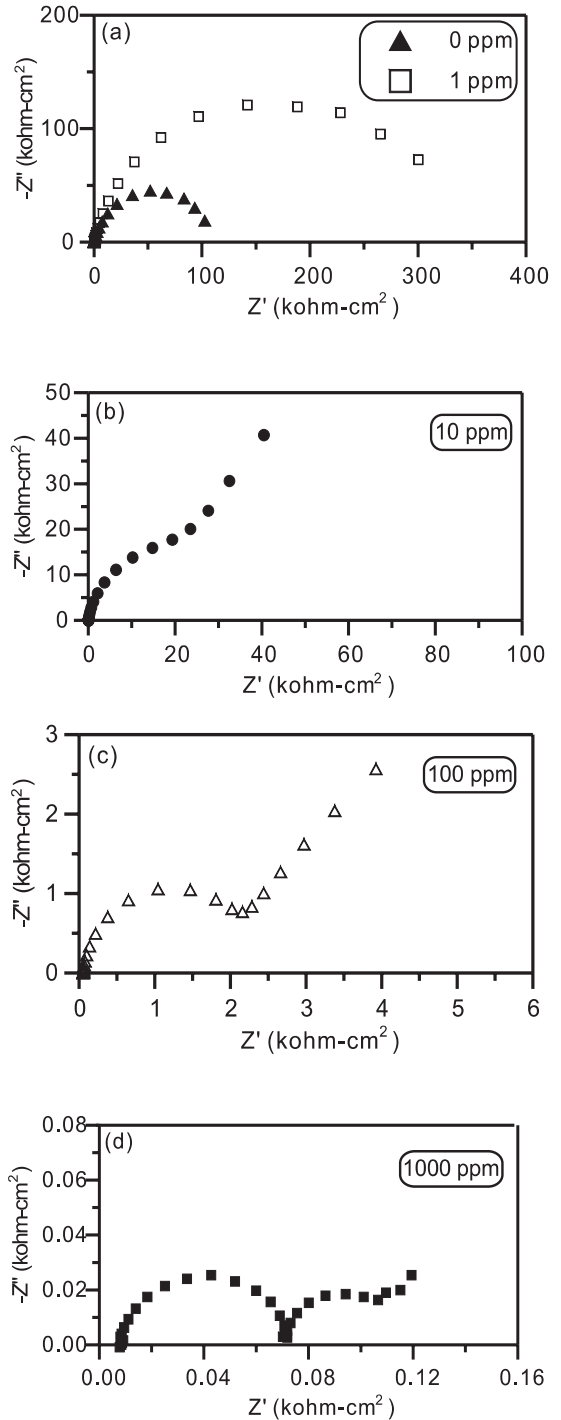


圖2. 5083 鋁合金在不同濃度硫離子的 3.5%NaCl 水溶液中之電化學阻抗頻譜

Fig. 2. Nyquist plots of Al 5083 in various sulfide containing 3.5% NaCl solutions.

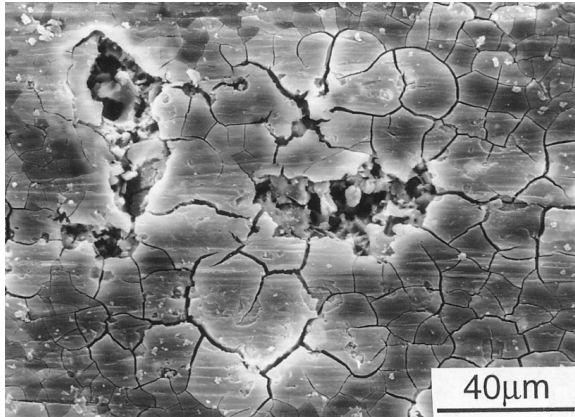


圖 3. 5083 鋁合金在含硫離子的 3.5%NaCl 水溶液中腐蝕表面之 SEM 圖

Fig. 3. SEM micrograph of Al 5083 corroded sulfide containing 3.5% NaCl solutions.

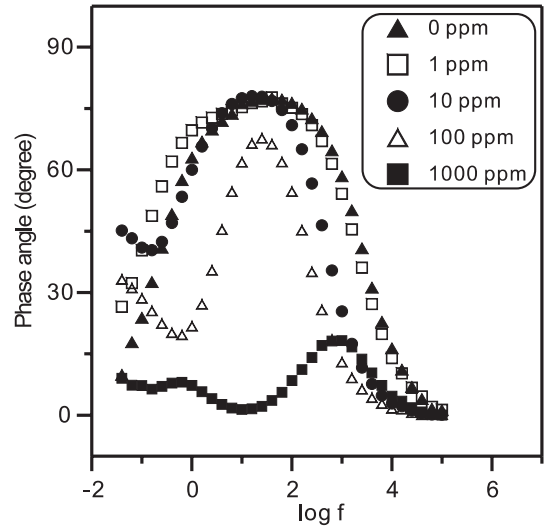


圖 5. 5083 鋁合金在在含不同硫離子濃度的 3.5%NaCl 水溶液中電化學阻抗頻譜 Bode 圖示 (相位角)

Fig. 5. Bode plots (phase) of Al 5083 in various sulfide containing 3.5% NaCl solutions.

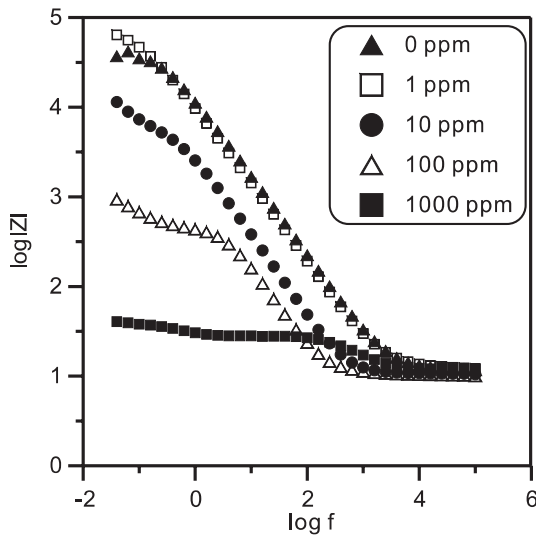


圖 4. 5083 鋁合金在在含不同硫離子濃度的 3.5%NaCl 水溶液中電化學阻抗頻譜 Bode 圖示 (阻抗模數)

Fig. 4. Bode plots (impedance) of Al 5083 in various sulfide containing 3.5% NaCl solutions.

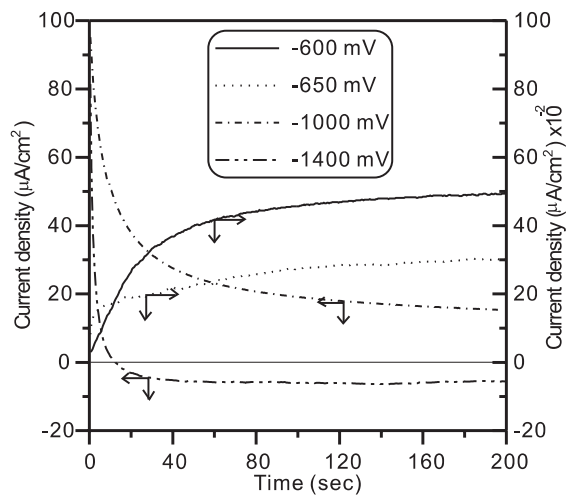


圖 6. 5083 鋁合金在含 100ppm 硫離子之 3.5% NaCl 水溶液中不同定電位條件下之電流-時間曲線

Fig. 6. Current-time curves of Al 5083 at various applied potentials in 100 ppm sulfide containing 3.5% NaCl solution.

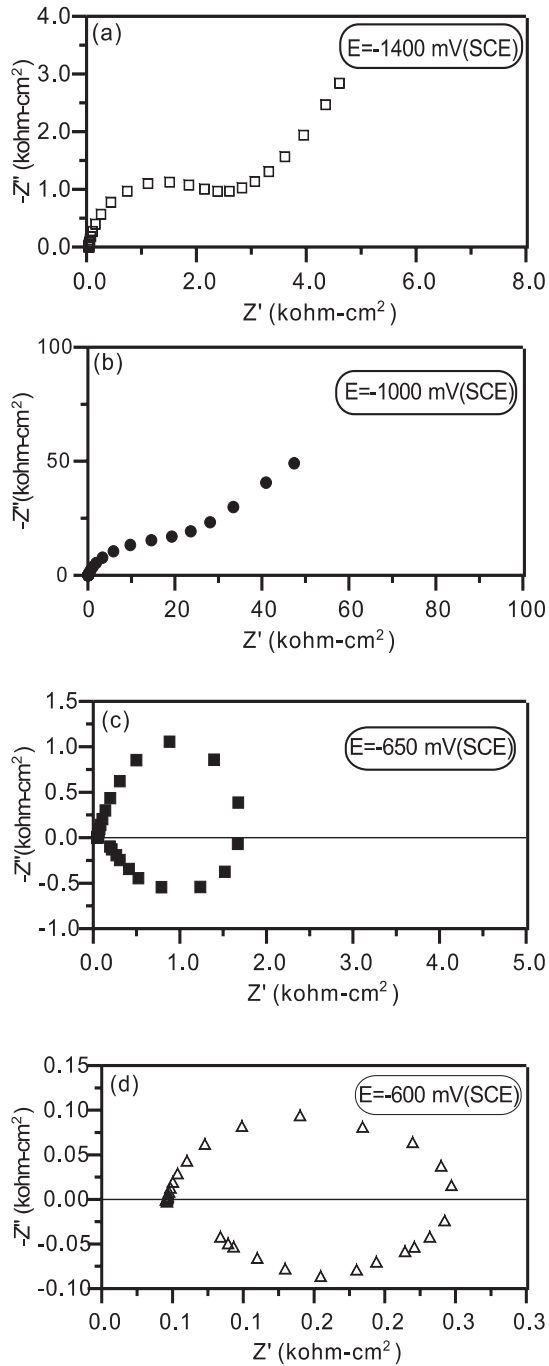


圖 7. 5083 鋁合金在含 100ppm 硫離子之 3.5% NaCl 水溶液中不同外加電位下量得之 Nyquist 圖  
 Fig. 7. Nyquist plots of Al 5083 at various applied potentials in 100 ppm sulfide containing 3.5% NaCl solutions.

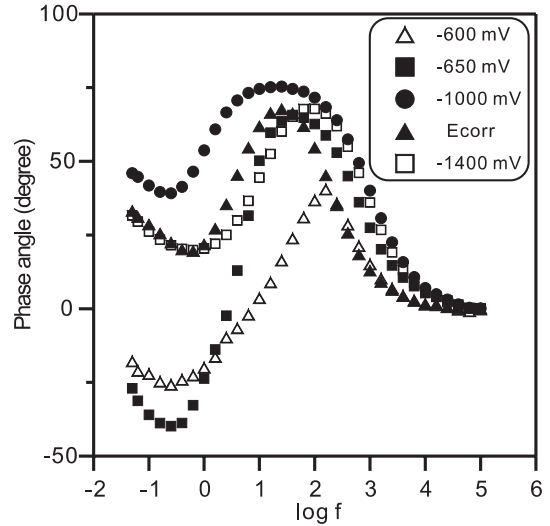


圖 8. 5083 鋁合金在含 100ppm 硫離子之 3.5% NaCl 水溶液中不同外加電位下量得之 Bode 圖 (阻抗模數)  
 Fig. 8. Bode plots (impedance) of Al 5083 at various applied potentials in 100 ppm sulfide containing 3.5% NaCl solutions.

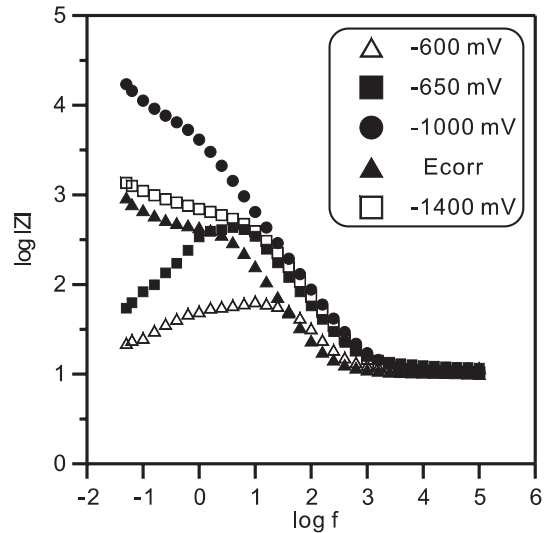


圖 9. 5083 鋁合金在含 100ppm 硫離子之 3.5% NaCl 水溶液中不同外加電位下量得之 Bode 圖 (相位角)  
 Fig. 9. Bode plots (phase) of Al 5083 at various applied potentials in 100 ppm sulfide containing 3.5% NaCl solutions.