

腐蝕抑制劑對 Fe-Co-Ni-Cu-Al 高熵合金在 3.5%NaCl 水溶液中之抑制效應

葉威德、陳柏洲、開物*、吳建國

Effects of Corrosion Inhibitors on the Fe-Co-Ni-Cu-Al High Entropy Alloy in 3.5% NaCl Solution.

W. D. Yeh, P. C. Chen, W. Kai*, J. K. Wu

摘 要

本研究主要探討三種腐蝕抑制劑對 FeCoNiCuAl 高熵合金在 3.5%NaCl 水溶液中的抑制行為。由電化學實驗結果得知，三種抑制劑中，添加 Na_3PO_4 將使高熵合金的孔蝕電位值 (E_{pit}) 最高且鈍化區 (ΔE_p) 範圍最大， NaNO_2 次之，而 Na_2MoO_4 最小；同時，鈍化電流密度 (i_{pass}) 則以 Na_3PO_4 最小， Na_2MoO_4 次之， NaNO_2 最大，顯示添加 Na_3PO_4 對高熵合金的腐蝕抑制效果最好。

關鍵字：腐蝕抑制劑；高熵合金 (FeCoNiCuAl)；鈍化。

ABSTRACT

This study is to evaluate the corrosion resistance of the newly developed Fe-Co-Ni-Cu-Al high entropy alloy (HEA) in 3.5% NaCl solutions. Three corrosion inhibitors (Na_3PO_4 , Na_2MoO_4 and NaNO_2) were chosen to improve the corrosion resistance in test solutions. The results indicated that Na_3PO_4 exhibited the best corrosion inhibition efficiency among the test inhibitors due to improving the passivity region and reducing the passivation current in polarization curves.

Keywords : Corrosion inhibitors ; High entropy alloy (HEA) ; Passivity.

1. 前言

傳統上合金系統的開發，包括超合金或非晶質合金，主要都是以鐵、銅、鋁、鎳、鎂、鈷等元素為主，這些合金設計與合金選擇之理念幾乎被限制在以 1~2 種元素為主的觀念，使得材料科學與工程的研究發展一直侷限在此框架中。為了突破傳統上的限制，國立清華大學 葉均蔚教授乃發展出新的合金觀念：「高熵合金」。所謂高熵合金，就是含 n 個主要合金元素的 n 元合金，特別是指五元以上的合金，其中各元素等莫耳比時，合金具有最大亂度⁽¹⁾。

許多文獻⁽¹⁻³⁾指出高熵合金和傳統合金有下列差異：(1) 容易產生無序的非晶質相、(2) 高硬度與高強度、(3) 熱穩定性佳、(4) 良好的電化學特性，使得高亂度合金的應用潛力十分廣泛，所以此類合金的研究及抗蝕機構的探討有其必要性。

不過高熵合金的腐蝕行為與腐蝕抑制劑對它的抗蝕行為影響則少有文獻探討，有鑑於此，本研究採用電化學循環極化法量測 FeCoNiCuAl 高熵合金在 25°C 下，於未添加及添加不同含量三種腐蝕抑制劑之 3.5%NaCl 水溶液中的極化曲線，來評估高熵合金在不同測試溶液的腐蝕行為及不同抑制劑的特性。

2. 實驗步驟

2.1 材料製備

本實驗所使用之合金係由高純度元素 (99.99% 之 Fe、Co、Ni、Cu 與 Al) 以真空電弧熔煉爐進行合金熔煉。熔煉前，爐內先用機械幫浦抽真空至 100Pa，並通入 99.99% 高純度氬氣，反覆抽換三次以上以降低氧含量，最後灌入 6.6×10^{-3} Pa 的高純度氬氣。開始進行合金熔煉時，先熔煉少量的鈦塊以去除殘餘的氧氣，再熔煉高熵合金材，為確保合金的均勻度，並將合金反覆翻煉六次。熔煉後，合金以 EDX 分析主要成份之含量，如表 1 所列。熔煉後的試片經鑽石切割機加工成面積 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times$

1mm 的試片，以供電化學實驗使用。

2.2 電化學實驗

本研究之試片準備與實驗流程皆參考美國材料試驗協會 (American Society for Testing and Materials, ASTM)G1-96、G3-89 及 G5-87 之實驗規範⁽⁴⁾，以求數值之準確性。首先在試片兩面先以 SiC 水砂紙研磨至 1000 號，將表面以去離子水洗滌，之後浸泡於丙酮以超音波震盪洗淨，再經暖風機烘乾，以 3M 耐酸鹼膠帶密封，僅裸露 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的極化面積，浸置於已配妥的測試溶液中作為工作電極。本實驗所使用之測試溶液是以每 35g 之 NaCl 溶解於 965g 的蒸餾水中，並攪拌均勻；再分別加入不同含量：1g/L ($2.63 \times 10^{-3} \text{ m for Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $4.13 \times 10^{-3} \text{ m for Na}_2\text{MO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $1.45 \times 10^{-2} \text{ m for NaNO}_2$)、0.05m、0.1m 的 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{MO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 NaNO_2 三種不同化學添加劑。所有測試溶液在開始實驗之前，先通入氮氣以消除水中溶氧可能帶來的實驗誤差。本研究的實驗裝置示意圖如圖 1 所示，電化學槽中採用三電極體系進行電化學循環極化法，以試片為工作電極，白金為輔助電極，參考電極則使用飽和甘汞電極。首先試片必須在溶液中浸漬一小時，使其與環境達成較穩定的狀態方可進行試驗，以相對開路電位往下 -0.5V 為掃描起始電位朝貴性 (noble) 方向掃描，動態電位掃描速率為 1.0mVs^{-1} ，經過回掃電位，直到電位比參考電位低 -0.5V 時才停止，又為確保實驗的再現性，每一個條件都重複進行三次測試。圖 2 是電化學循環極化曲線之示意圖，由圖得知，當電位掃描到 E_{pit} 以上時，電流密度快速增加，材料表面將有孔蝕形成，並產生大量的孔坑，於是 E_{pit} 被稱作孔蝕電位；當電位大於 E_{pit} 後做電位回掃，此時電流密度快速降低並交於鈍化區之電位，此電位稱為保護電位 (E_{prot} 表示)；當電位低於 E_{prot} 時，孔坑區會被再次鈍化。另外，當電位高於 E_{corr} 且不斷提高，陽極電流密度維持低值且持續未變或緩慢增加時，此即為鈍態層形成的電位範圍 ΔE_p ^(5,6)，我們以腐蝕電位 E_{corr} 和孔蝕電位 E_{pit} 之間的差值 ($E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$) 來近似

ΔE_p 值。一般來說，電位低於 $E_{p_{prot}}$ 時，鈍態層不會遭受破壞且原有的孔坑會被修補，此鈍化區為完美鈍化 (perfect passivity)，以 $(E_{p_{prot}} - E_{c_{corr}})$ 表示；而電位高於 $E_{p_{prot}}$ 時，鈍態層不會遭受破壞但是原有的孔坑不會被修補，此鈍化區為不完美鈍化 (imperfect passivity)，以 $(E_{p_{pit}} - E_{p_{prot}})$ 表示；當鈍化區 (ΔE_p) 範圍固定時， $(E_{p_{prot}} - E_{c_{corr}})$ 值越大，也就是 $(E_{p_{pit}} - E_{p_{prot}})$ 值越小，則材料的抗孔蝕能力越強。另外，本實驗以鈍化區的平均電流密度作為鈍化電流密度 (以 i_{pass} 表示)，而腐蝕電位 $E_{c_{corr}}$ 可直接測量。

3. 結果與討論

圖 3~5 顯示出高熵合金在未添加腐蝕抑制劑之 3.5%NaCl 水溶液中，極化曲線有寬廣的陽極溶解現象且沒有鈍態層產生，呈現完全均勻腐蝕，由此可見合金在此測試溶液中呈現極差的抗蝕能力，此現象與文獻⁽¹⁾中提出的高熵合金在酸性水溶液中有良好的抗蝕性不同。但是，一旦添加腐蝕抑制劑時，其陽極極化曲線即會出現大小不一的鈍化區，此表示在測試溶液中合金表面有鈍態層形成來保護合金本身，使得合金的均勻腐蝕現象受到抑制，提高了合金的抗腐蝕能力。由上可知高熵合金在 3.5%NaCl 水溶液中，由於 Cl^- 的作用，自然狀態下不會形成鈍態層，而在添加腐蝕抑制劑後， Cl^- 的作用遭到抑制，鈍態層得以形成；而不同抑制劑對高熵合金之抗蝕效應將在以下分段敘述之：

3.1 不同含量的 Na_3PO_4 在 3.5%NaCl 水溶液中對高熵合金的影響

圖3為添加不同含量的 Na_3PO_4 對高熵合金的電化學循環極化曲線之影響。圖中顯示，隨著 Na_3PO_4 添加含量的增加，孔蝕電位 $E_{p_{pit}}$ 明顯上升，也使得鈍化區 ΔE_p 呈現大幅增加的現象，由此可以推測：當 Na_3PO_4 含量增加時，合金的抗孔蝕能力表現越佳，同時合金表面的鈍態層有越來越穩定的趨勢；但是，由於保護電位 $E_{p_{prot}}$ 變異不大，所以鈍化區增加的部分是由於不完美鈍化 ($E_{p_{pit}} - E_{p_{prot}}$) 增加所造成

的，此區域的鈍態層不會遭受破壞，但是原有的孔坑不會被修補，也因此對於局部性的孔蝕反應變得較為敏感，這也可以從磁滯環 (hysteresis loop) 變大觀察到。再由表 2 可得知，鈍化電流密度 i_{pass} 隨著 Na_3PO_4 添加含量的增加而增加，此種現象使得合金表面的鈍態層形成能力下降；所以，雖然合金表面的鈍態層有越來越穩定的趨勢，但是鈍態層的品質則有下降的現象且容易產生孔蝕。另外，由圖 3 可以發現，當 Na_3PO_4 添加 1g/L ($2.63 \times 10^{-3} m$) 時，鈍化區 ΔE_p 小，而且沒有保護電位的產生，由此可知在添加低量抑制劑的測試溶液下，合金的鈍態層處於不穩定狀態，極易遭受孔蝕攻擊；從複雜的電位回掃曲線部份可以推測合金的鈍態層與測試溶液之間應該有許多化學反應產生，仍待進一步釐清它們之間的特性。

3.2 不同含量的 Na_2MoO_4 在 3.5%NaCl 水溶液中對高熵合金的影響

圖 4 為添加不同含量的 Na_2MoO_4 對高熵合金的電化學循環極化曲線之影響。圖中顯示，高熵合金在不同含量之 Na_2MoO_4 溶液下彼此間之極化曲線差異不大；隨著 Na_2MoO_4 添加含量的增加，孔蝕電位 $E_{p_{pit}}$ 及鈍化區 ΔE_p 的範圍變動並不大，顯示出合金的抗孔蝕能力與合金表面鈍態層的穩定程度沒有明顯的改善趨勢。再從表 3 的相關腐蝕數據可得知，隨著 Na_2MoO_4 添加含量的增加，鈍化區 ΔE_p 約略增加，但是，由於孔蝕電位 $E_{p_{pit}}$ 及保護電位 $E_{p_{prot}}$ 變異都不大，所以鈍化區增加的部分是由於完美鈍化 ($E_{p_{prot}} - E_{c_{corr}}$) 增加所造成的，此區域的鈍態層不會遭受破壞且原有的孔坑會被修補，此種現象使得合金對於局部性孔蝕反應的敏感度降低；另外，鈍化電流密度 i_{pass} 在 Na_2MoO_4 添加含量的增加下無明顯變化，所以合金表面的鈍態層形成能力不受 Na_2MoO_4 添加含量影響。

3.3 不同含量的 $NaNO_2$ 在 3.5%NaCl 水溶液中對高熵合金的影響

圖 5 為添加不同含量的 NaNO_2 對高熵合金的電化學循環極化曲線之影響。圖中顯示，高熵合金在不同含量之 NaNO_2 溶液下彼此之間極化曲線的差異比 Na_2MoO_4 (如圖 4 所示) 稍微明顯；隨著 NaNO_2 添加含量的增加，可以發現孔蝕電位 $E_{p_{it}}$ 及保護電位 $E_{p_{rot}}$ 隨著 NaNO_2 添加含量的增加而約略上升，其中孔蝕電位 $E_{p_{it}}$ 的上升幅度較為明顯，鈍化區 ΔE_p 也約略增加，由此可以推測：當 NaNO_2 抑制劑含量增加時，其在合金表面形成的鈍態層越行緻密，能有效抑制孔蝕生成；而由表 4 可發現鈍化電流密度 $i_{p_{ass}}$ 隨著 NaNO_2 添加含量的增加而減小，使得合金表面的鈍態層形成能力提高，所以鈍態層的整體鈍化效果有增強的趨勢。

3.4 不同的腐蝕抑制劑對高熵合金影響之比較

圖 6 是以 0.1M 濃度下不同的腐蝕抑制劑對高熵合金影響之比較。由圖可相當清楚地顯示出高熵合金的孔蝕電位 $E_{p_{it}}$ ： $\text{Na}_3\text{PO}_4(0.40\text{V}) > \text{NaNO}_2(0.01\text{V}) > \text{Na}_2\text{MoO}_4(-0.10\text{V})$ ，鈍化區 ΔE_p 範圍： $\text{Na}_3\text{PO}_4(0.80\text{V}) > \text{NaNO}_2(0.32\text{V}) > \text{Na}_2\text{MoO}_4(0.26\text{V})$ ，而鈍化電流密度 $i_{p_{ass}}$ ： $\text{Na}_3\text{PO}_4(4.05 \times 10^{-6}\text{A/cm}^2) < \text{Na}_2\text{MoO}_4(1.72 \times 10^{-5}\text{A/cm}^2) < \text{NaNO}_2(8.79 \times 10^{-5}\text{A/cm}^2)$ ，由此可知，不論從熱力學或是動力學上的角度，均證實 Na_3PO_4 對於高熵合金是最有效的腐蝕抑制劑，而 Na_2MoO_4 與 NaNO_2 效果較差且兩者之間差異不大。另外，三種腐蝕抑制劑在完美鈍化 ($E_{p_{rot}}-E_{c_{orr}}$) 範圍的大小相當，所以不完美鈍化 ($E_{p_{it}}-E_{p_{rot}}$) 的大小影響鈍化區 ΔE_p 範圍甚為重要；由於不完美鈍化 ($E_{p_{it}}-E_{p_{rot}}$)： $\text{Na}_3\text{PO}_4(0.56\text{V}) > \text{NaNO}_2(0.10\text{V}) > \text{Na}_2\text{MoO}_4(0.02\text{V})$ ，再加上磁滯環 (hysteresis loop) 大小的比較，可以得知 Na_3PO_4 形成的鈍態層雖然穩定度最高，但是其對局部性的孔蝕反應較為敏感。

根據傳統合金的相關文獻⁽⁷⁻¹⁰⁾，腐蝕抑制劑可分成鈍化 (passivating)、陰極 (cathodic)、有機 (organic)、沉澱 (precipitate-inducing) 等四大類型。 Na_2MoO_4 與 NaNO_2 是屬於鈍化抑制劑，具有改變陽

極電位之作用，而 Na_3PO_4 是屬於沉澱抑制劑，具有改變陽極電位與改變陽極極化及陰極極化 Tafel 斜率之三種作用；鈍化抑制劑之 Na_2MoO_4 與 NaNO_2 其腐蝕抑制效果比屬於沉澱抑制劑之 Na_3PO_4 好，但是本研究結果顯示 Na_3PO_4 對於高熵合金是最有效的腐蝕抑制劑的情況不同於傳統合金。此外，圖 6 亦可看出添加 Na_3PO_4 的極化曲線之 Tafel 斜率遠大於未添加腐蝕抑制劑的極化曲線，而 Na_2MoO_4 與 NaNO_2 對 Tafel 斜率沒有顯著的影響，此乃由於沉澱抑制劑除了能改變陽極電位，還具有改變陽極極化及陰極極化 Tafel 斜率之作用，所以 Tafel 斜率會變大。

4. 結論

1. 添加腐蝕抑制劑可以使高熵合金在 3.5%NaCl 水溶液中從完全均勻腐蝕轉變成合金表面產生鈍態層來保護合金。其中，以 FeCoNiCuAl 高熵合金來說， Na_3PO_4 是最有效的腐蝕抑制劑。
2. 腐蝕抑制劑的添加量對於高熵合金之電化學循環極化曲線圖的影響以 Na_3PO_4 較為明顯。但是，當 Na_3PO_4 添加少量 1g/L ($2.63 \times 10^{-3}\text{M}$) 時，合金的鈍化膜是處於不穩定狀態，也極易遭受孔蝕攻擊。
3. 添加 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的極化曲線 Tafel 斜率遠大於未添加腐蝕抑制劑的極化曲線。

參考文獻

1. 洪育德，「Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si-Ti 高亂度合金之探討」，國立清華大學材料科學與工程研究所碩士論文，2001。
2. 黃國雄，「等莫耳比多元合金系統之研究」，國立清華大學材料科學與工程研究所碩士論文，1996。
3. 賴高廷，「高亂度合金微結構及性質探討」，國立清華大學材料科學與工程研究所碩士論文，1998。
4. 1991 Annual Book of ASTM Standards, 03.02 (1990).

5. J. W. Oldfield, International Materials Review, 32 (1987) 153.
 6. N. G. Thompson and B. C. Syrett, Corrosion, 48 (1992) 649.
 7. G. Bailey and M.E.D.Turney, Industrial Corrosion, Vol. 4, No. 4 (1986) 8.
 8. Corrosion Basics, NACE, Houston, TX77084, (1984) 127.
 9. 吳茂賓, “熱浸鍍鋅鋼材在 3.5% 鹽水中腐蝕抑制劑之評估”, 國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士論文, 1995。
 10. B. F. Wu, Y. M. Kuo, and J. K. Wu, Journal of Chinese Corrosion Engineering, 17 (2003) pp. 27~34.
- 收到日期：2003 年 7 月 21 日
 修訂日期：2003 年 10 月 22 日
 接受日期：2003 年 11 月 7 日

表1. 高熵合金的化學成分表(at%)。

Table 1. Chemical composition of the HEA.

Elements	Fe	Co	Ni	Cu	Al
HEA	20.17	20.06	20.12	18.39	21.26

表2. 高熵合金在 25°C, 3.5%NaCl 水溶液中添加不同含量的 Na₃PO₄ 之腐蝕數據。

Table 2. The corrosion parameters of the HEA in 3.5% NaCl solutions containing different concentrations of Na₃PO₄ in 25°C.

	OCP	E _{corr}	E _{pit}	E _{prot}	i _{pass}	E _{pit} -E _{prot}	E _{prot} -E _{corr}	△E _p
3.5%NaCl	-0.27	-0.32	—	—	—	—	—	—
+1g/L(2.63×10 ⁻³ m) Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	-0.27	-0.34	-0.06	—	2.70×10 ⁻⁶	—	—	0.28
+0.05m Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	-0.32	-0.40	0.19	-0.12	3.21×10 ⁻⁶	0.31	0.28	0.59
+0.1m Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	-0.33	-0.40	0.40	-0.16	4.05×10 ⁻⁶	0.56	0.24	0.80

表3. 高熵合金在 25°C，3.5%NaCl 水溶液中添加不同含量的 Na_2MoO_4 之腐蝕數據。
 Table 3. The corrosion parameters of the HEA in 3.5% NaCl solutions containing different concentrations of Na_2MoO_4 in 25°C.

	OCP	E_{corr}	E_{pit}	E_{prot}	i_{pass}	$E_{\text{pit}}-E_{\text{prot}}$	$E_{\text{prot}}-E_{\text{corr}}$	ΔE_p
3.5%NaCl	-0.27	-0.32	—	—	—	—	—	—
+1g/L(4.13×10^{-3} m) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-0.26	-0.32	-0.11	-0.13	1.75×10^{-5}	0.02	0.19	0.21
+0.05m $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-0.28	-0.34	-0.10	-0.13	1.62×10^{-5}	0.03	0.21	0.24
+0.1m $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-0.29	-0.36	-0.10	-0.12	1.72×10^{-5}	0.02	0.24	0.26

表4. 高熵合金在 25°C，3.5%NaCl 水溶液中添加不同含量的 NaNO_2 之腐蝕數據。
 Table 4. The corrosion parameters of the HEA in 3.5% NaCl solutions containing different concentrations of NaNO_2 in 25°C.

	OCP	E_{corr}	E_{pit}	E_{prot}	i_{pass}	$E_{\text{pit}}-E_{\text{prot}}$	$E_{\text{prot}}-E_{\text{corr}}$	ΔE_p
3.5%NaCl	-0.27	-0.32	—	—	—	—	—	—
+1g/L(1.45×10^{-2} m) NaNO_2	-0.27	-0.32	-0.07	-0.13	1.21×10^{-4}	0.06	0.19	0.25
+0.05m NaNO_2	-0.27	-0.31	-0.02	-0.12	1.07×10^{-4}	0.10	0.19	0.29
+0.1m NaNO_2	-0.26	-0.31	0.01	-0.09	8.79×10^{-5}	0.10	0.22	0.32

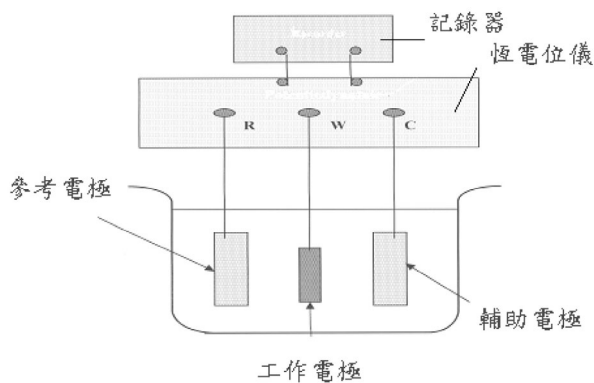


圖1. 三電極體系量測系統之示意圖。
Fig.1 Schematic diagram of three-electrode measuring system.

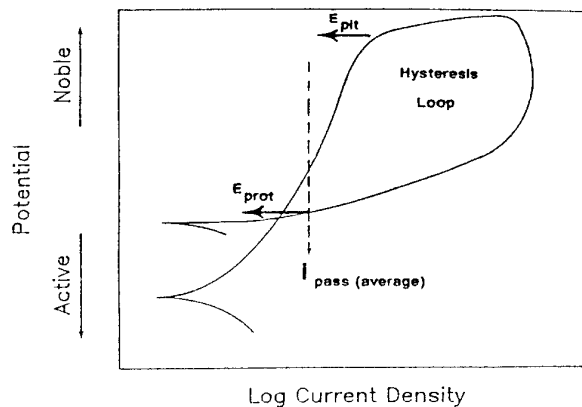


圖2. 電化學循環極化曲線之示意圖。
Fig.2. Schematic diagram of typical electrochemical cyclic polarization curve.

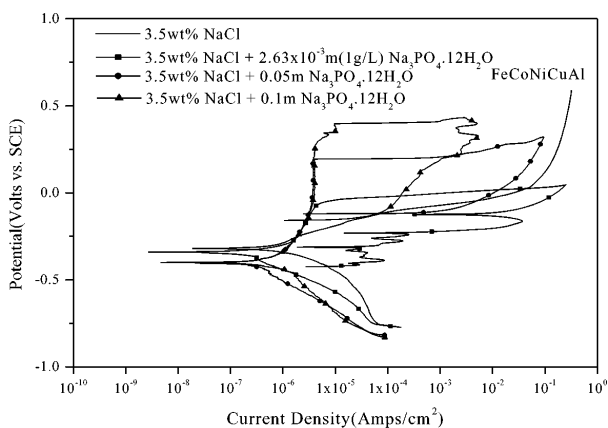


圖3. 高熵合金在 25°C 之 3.5%NaCl 水溶液中添加不同含量 Na_3PO_4 的電化學循環極化曲線圖。
Fig.3. Electrochemical cyclic polarization curves of the HEA in 3.5% NaCl solution containing different concentrations of Na_3PO_4 at 25°C.

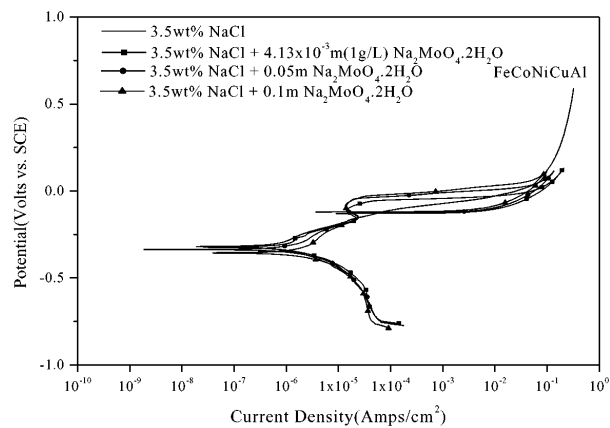


圖4. 高熵合金在 25°C 之 3.5%NaCl 水溶液中添加不同含量 Na_2MoO_4 的電化學循環極化曲線圖。
Fig.4. Electrochemical cyclic polarization curves of the HEA in 3.5% NaCl solution containing different concentrations of Na_2MoO_4 at 25°C.

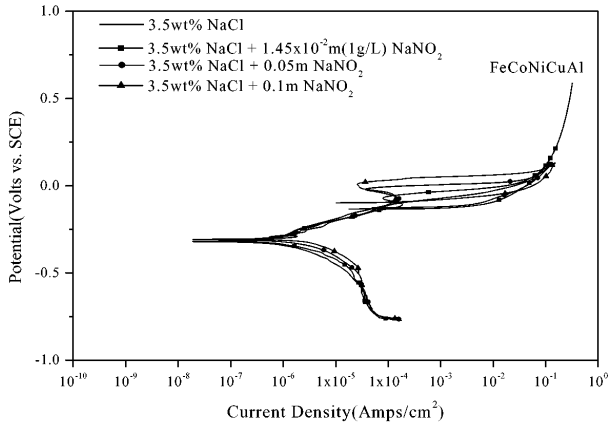


圖5. 高熵合金在 25°C 之3.5%NaCl 水溶液中添加不同含量 NaNO₂ 的電化學循環極化曲線圖。

Fig.5. Electrochemical cyclic polarization curves of the HEA in 3.5% NaCl solution containing different concentrations of NaNO₂ at 25°C.

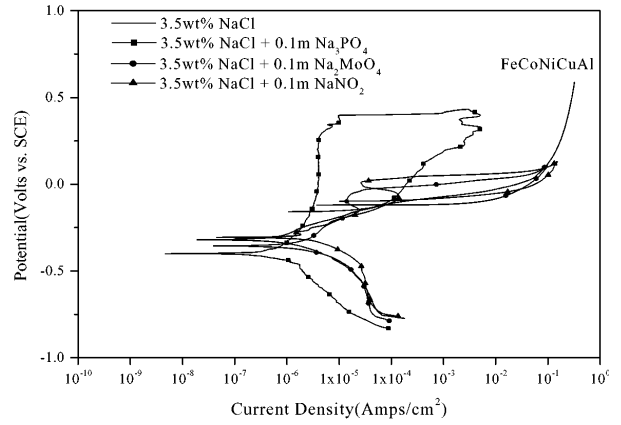


圖6. 高熵合金在 25°C 之3.5%NaCl 水溶液中添加 0.1m 不同腐蝕抑制劑的電化學循環極化曲線圖。

Fig.6. Electrochemical cyclic polarization curves of the HEA in 3.5% NaCl solution containing 0.1m different corrosion inhibitors at 25°C.