

不同鋅含量鋁鋅合金腐蝕行為研究

張世穎¹、陳富謀²、莊東漢^{1*}

Corrosion Behavior of Al-Zn Alloys with Various Zn Contents

Shih-Ying Chang¹, Fu-Mo Chen², Tung-Han Chuang^{1*}

摘要

針對鋁鋅合金鍍層之防蝕應用需求，本研究配製 15 種不同鋅含量 (at.%) 之鋁鋅合金 (純 Al、Al-5Zn、Al-10Zn、Al-12.1Zn、Al-16Zn、Al-22Zn、Al-28.4Zn、Al-38Zn、Al-42Zn、Al-46Zn、Al-52Zn、Al-54Zn、Al-56Zn、Al-98.5Zn、純 Zn)，並利用電化學方法評估這些不同成分鋁鋅合金在 3% NaCl 水溶液中之腐蝕行為，包括其腐蝕電位、孔蝕電位、腐蝕電流以及耐間隙腐蝕趨勢。綜合各項量測結果顯示鋅含量在 5 至 10 at.% 之鋁鋅合金同時具有較佳之耐蝕性及陰極保護效果。

關鍵詞：鋁鋅合金；3% NaCl；鋅含量；耐蝕性。

ABSTRACT

For the application needs of Al-Zn alloy coatings in corrosion prevention, 15 Al-Zn alloys with various Zn contents (pure Al, Al-5Zn, Al-10Zn, Al-12.1Zn, Al-16Zn, Al-22Zn, Al-28.4Zn, Al-38Zn, Al-42Zn, Al-46Zn, Al-52Zn, Al-54Zn, Al-56Zn, Al-98.5Zn and pure Zn) were used in the study. The electrochemical techniques were used to evaluate the corrosion behavior of Al-Zn alloys in 3% NaCl solution, including corrosion potential, pitting corrosion potential, corrosion current, and crevice corrosion resistance. The results of experiments showed that the Al-Zn alloys which contain Zn between 5 and 10 at.% have better corrosion resistance and cathodic protection.

Keywords: Al-Zn alloys; 3% NaCl; Zn contents; Corrosion resistance.

1 台灣大學材料科學與工程學系所

Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University

2 南開技術學院自動化工程系

Department of Automation Engineering, Nan Kai College

* 連絡作者 (tunghan@ccms.ntu.edu.tw)



1. 前言

鋼材鍍鋅已被長久使用，由於鋅鍍層本身的耐蝕作用及鋅對鋼底材的陰極保護作用^[1]，證實為一種極有效的防蝕方法。尤其針對電子資訊產品外殼，例如一般電腦外殼，採用鍍鋅鋼板具有耐蝕、堅固及完全電磁遮蔽效果，但是對於腐蝕性較強的環境，鋅本身的耐蝕作用仍不夠。因此而有鍍鋁鋼的發展，但是純鋁由於其表面氧化層的存在，無法對鋼材發揮有效的陰極保護作用^[2]，一旦鍍層破裂，鋼材裸露將發生嚴重腐蝕。針對此問題而逐漸採用鋼材鍍鋁鋅合金，使其一方面具備鋁的耐蝕作用，另一方面一旦鍍層破裂可利用其鋅含量對鋼材產生陰極保護作用，並進一步藉著延性較佳之鋁將脆性鋅固結亦可改善鍍層的機械性質。

針對鋁鋅合金鍍層材料之耐蝕能力，鋅含量為一重要因素，有關不同鋅含量之鋁鋅合金腐蝕行為，Nagasaka 等人^[3,4,5]曾加以探討，但其成分偏於鋅含量較高之部份，為了進一步了解各種不同鋅含量之鋁鋅合金腐蝕行為，以提供業界發展鋁鋅合金鍍層之參考，本研究配製 15 種成分之鋁鋅合金，利用電化學方法評估各種鋁鋅合金的腐蝕電位、孔蝕電位、腐蝕電流以及間隙腐蝕趨勢。

2. 實驗方法

實驗使用之鋁鋅合金是以 99.98% 純鋁及 99.995% 純鋅在氬氣保護氣氛下熔煉配製，在銅模中澆鑄成 15 mm x 80 mm x 100 mm 之板塊，並以砂輪切割機切割成適當尺寸樣品。合金含鋅量標示於圖 1 之鋁鋅合金相平衡圖^[6]，另外，圖 1 之虛線箭頭部份為 Nagasaka 等人^[5]之研究所用鋁鋅合金含鋅量，所有樣品均先於 673K 空氣爐內進行 4 小時均質化處理，然後用 1000 號砂紙磨除表面氧化物，並以丙酮清洗後，立刻進行電化學腐蝕試驗。

電化學實驗包括腐蝕電位量測、動態電位極化及線性極化法量測腐蝕電流，其中動態電位極化是由 1900 mV（較腐蝕電位活性位置）開始，以 1 mV/sec 向貴重電位方向極化，當電位高於孔蝕

電位且陽極電流密度達 100 mA/cm² 時改變掃描方向，使電位向活性方向極化，直到起始電位 (-1900 mV) 為止，此種「活性到貴重循環極化法」^[7] (active to noble forward and reverse polarization) 在陰極極化過程可將金屬表面之氧化物清除，而得到真正新鮮表面之鈍態資料，此外由過鈍態區 (transpassive) 反向極化所得的遲滯環可判斷材料經孔蝕後之再鈍化能力及抗間隙腐蝕能力^[8]。

由於鋁和鋅具不同之價數與原子量，在比較各種鋅含量鋁鋅合金之腐蝕速率，應將線性極化法所得腐蝕電流再換算成腐蝕重量損失速率 mdd：

$$mdd = 89.53 J_{corr} \cdot E$$

此處 J_{corr} 為腐蝕電流密度，E 為組成合金之電化學當量 ($E = N_{Al}E_{Al} + N_{Zn}E_{Zn}$ ，N 為合金元素分量，E 為其個別之電化學當量)。

3. 結果與討論

3.1 腐蝕電位 (corrosion potential, ϕ_c)

本實驗各種鋅含量之鋁鋅合金腐蝕電位隨時間之變化示於圖 2，純鋁的電位連續下降至大約 -1050 mV 後保持不變，純鋁與鋁鋅合金的腐蝕電位開始呈現極活性，甚至低於純鋁的腐蝕電位，但是隨著鈍態保護膜的生長，逐漸上升至一較貴重的電位。鋁鋅合金大約 3 小時後腐蝕電位達一穩定值，此時表示已形成穩定之鈍態保護膜，純鋁腐蝕電位上升較慢，約 5 小時後達到穩定態。穩定後之腐蝕電位值列於表 1。圖 3 表示腐蝕電位與鋅含量的關係，由圖中可知鋁鋅合金的腐蝕電位隨鋅含量的增加而大幅下降，至 5 at.% 鋅以上下降較為平緩。本研究所得之腐蝕電位值與 Suzuki 等人的結果^[9] 有些許差異，可能是因為樣品製作方法不同所致，本實驗之試樣為鑄造後均質化，Suzuki 等人則採用火焰噴佈，其晶粒較細且可能存有大量殘餘應力。

由於一般碳鋼在同樣 3% 氯化鈉溶液中之腐蝕電位大約為 -615 mV^[9]，圖 3 之結果顯示除純鋁外，其餘鋁鋅合金均可與純鋁同樣對鋼材形成極佳之陰極保護作用（腐蝕電位遠比鋼材活性），且鋅含量

只需大約 5 at.% 以上即可達到接近純鋅之陰極保護效果，遠較純鋁對鋼材之陰極保護效果為佳。因此應用在鋼材之防蝕，鍍鋁鋼一旦鍍層破裂，即會發生局部加速腐蝕，而改用鍍鋁鋅合金，即使鍍層破裂亦如同鍍鋅鋼繼續產生陰極防蝕作用。

3.2 動態極化特性

圖 4 至圖 8 為純鋁、純鋅及鋁鋅合金之動態極化曲線，純鋅之陽極極化曲線無鈍態區，為均勻溶解，且其往返陽極極化曲線完全重合而無遲滯環；純鋁及鋁鋅合金則顯示典型的電化學遲滯曲線^[10]，並有明顯之鈍態行為。

由本實驗之「活性到貴重循環極化法」可得到另一動態腐蝕電位 (dynamic corrosion potential, ϕ'_c)，此電位代表真正新鮮金屬表面之腐蝕電位，其值亦列於表 1，圖 9 表示此動態腐蝕電位與鋅含量之關係，由圖中可見鋁鋅合金的動態腐蝕電位隨鋅含量的增加，先直線下降至鋁鋅原子比例大約相等時又直線上升，與圖 2 之穩定態腐蝕電位隨鋅含量增高而連續下降之關係不同。

由極化曲線所得各種鋁鋅合金之孔蝕電位 (breakdown potential, ϕ_b) 列於表 1，孔蝕電位與鋅含量關係示於圖 10，此孔蝕電位值最初隨鋅含量的增加而大幅下降，至鋅含量高於 12 at.% 後即保持在 -1110 mV 左右而無顯著變化。從孔蝕電位與動態腐蝕電位之間的差值 (亦即鈍態區寬度, $\Delta\phi_p$) 可判斷材料發生孔蝕的趨勢，其值亦列於表 1，此外由圖 11 發現當鋅含量在 5-10 at.% 及 38-56 at.% 兩個範圍，鈍態區寬度 $\Delta\phi_p$ 較大，亦即耐孔蝕能力較佳。

極化圖上鈍態電流值列於表 1，此鈍態電流與鋅含量之關係示於圖 12，由圖中可見鋅含量低於 10 at.% 之鋁鋅合金鈍態電流較大，鋅含量高於 10 at.% 之鈍態電流均在 0.05 mA/cm² 以下。

由陽極極化至過鈍態區，當電流密度達一定值後 (本實驗為 100 mA/cm²) 改變極化方向，此往返之陽極極化曲線常無法重合而形成電化學遲滯曲線環^[10]，往返之陽極極化曲線交點稱為保護電位 (protective potential, ϕ_p)，此種電化學遲滯現象是

因為過鈍態區陽極極化所產生之孔蝕在反向極化時無法及時癒合，而仍保持較高電流密度。因此由保護電位與孔蝕電位之差值 $\Delta\phi_{pp} = \phi_b - \phi_p$ (亦相當於遲滯環電位寬度) 可表示孔蝕被再癒合之能力，亦可用以間接判斷材料發生間隙腐蝕之趨勢。表 1 列有保護電位及值 $\Delta\phi'_{pp}$ 值，由圖 13 顯示鋁鋅合金之 ϕ'_{pp} 值與鋅含量無規則關係，亦即鋁鋅合金之孔蝕再癒合能力及間隙腐蝕趨勢與鋅含量並無一致關係。

3.3 腐蝕速率

由線性極化所得各種鋁鋅合金之腐蝕電流密度示於圖 14，由於鋁與鋅具不同之價數及原子量，比較不同鋅含量之鋁鋅合金腐蝕速率應將腐蝕電流密度換算成重量損失速率 *mdd*。圖 15 表示此腐蝕速率與鋅含量之關係，圖中同時列有 Nagasaka 等人^[3,4,5] 之結果，其值與本實驗結果相當接近，由圖 14 同時可發現純鋅及鋅含量在 10-20 at.% 之鋁鋅合金腐蝕速率相當高，其餘範圍之鋁鋅合金則具有與純鋁相近之低腐蝕速率。

4. 結論

1. 鋁鋅合金之腐蝕電位隨鋅含量增加而大幅下降，鋅含量在 5 at.% 以上，腐蝕電位已降至 -1000 mV，足夠對一般鋼材產生陰極保作用，當鋅含量繼續增加，腐蝕電位保持平緩下降至純鋅之腐蝕電位。
2. 動態極化顯示純鋁之孔蝕電位最高，隨鋅含量增加，鋁鋅合金之孔蝕電位最初大幅降低，至鋅含量在 12 at.% 後即保持在 -1100 mV 左右而無顯著變化。
3. 鋅含量在 5-10 at.% 及 38-56 at.% 兩個合金範圍，鋁鋅合金之鈍態區寬度最大，耐孔蝕能力較佳。
4. 比較極化圖上保護電位與孔蝕電位間之寬度 (亦即電化學遲滯曲線環之電位寬度) 發現鋁鋅合金之孔蝕再癒合能力及間隙腐蝕趨勢與鋅含量無規則關係。

5. 純鋅及鋅含量在 10-20 at.% 之鋁鋅合金腐蝕速率較高，其餘範圍之鋁鋅合金則具有與純鋁相近之低腐蝕速率。

謝誌

本研究感謝國科會產學合作計畫「防電磁波干擾電子資訊產品外殼之超塑性成型加工技術研究」(NSC89-2622-E002-011) 經費支持。

參考文獻

1. D. A. Jones and N. R. Nair, *Corrosion*, 41 (1985) pp. 357~362.
2. K. Ichiyama, J. Kobayashi, and S. Sugimoto, 4th Proc. of 4th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Tokyo, 1985.
3. H. Nagasaka and R. Suzuki, Proc. of 3rd Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Taipei, 1983.
4. N. Nagasaka, *Plating and Coating*, 2 (1986) 75.
5. R. Suzuki, H. Nagasaka, and N. Ago, Proc. of 4th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Tokyo, 1985.
6. J. L. Murray, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4 (1983) 103.
7. T. T. Ramchandran and T. K. G. Namboodhiri, *Corrosion*, 40 (1984).
8. J. W. West, *Brit. Corro. J.*, 5 (1970) 65.
9. 莊東漢，「不銹鋼在氯化鈉溶液中的伽凡尼腐蝕」，國立清華大學材料工程研究所碩士論文，1979 年。
10. B. E. Wilde and E. Williams, *Electrochimica Acta*, 16 (1971) 1977.

收到日期：2003 年 7 月 10 日

接受日期：2003 年 11 月 12 日



表1. 鋁鋅合金於 3% NaCl 溶液中之腐蝕性質

Table 1 Corrosion properties of Al-Zn alloys in 3% NaCl solution

	ϕ_{corr} (mV vs S.C.E.)	ϕ'_c (mV vs S.C.E.)	ϕ_b (mV vs S.C.E.)	ϕ_p (mV vs S.C.E.)	$\Delta\phi_p$ ($\phi_b - \phi'_c$)	$\Delta\phi_{pp}$ ($\phi_b - \phi_p$)	i_p (mA/cm ²)
Al	-527	-940	-760	----	180	----	1.20x10 ⁻¹
Al-5Zn	-976	-1350	-980	-1020	370	40	1.70x10 ⁻¹
Al-10Zn	-980	-1370	-990	-1020	380	30	1.50x10 ⁻¹
Al-12.1Zn	-994	-1380	-1105	-1180	275	65	3.63x10 ⁻¹
Al-16Zn	-996	-1420	-1115	-1185	305	80	2.73x10 ⁻¹
Al-22Zn	-1000	-1410	-1120	-1180	290	60	1.82x10 ⁻¹
Al-28.4Zn	-1030	-1430	-1110	-1205	320	100	2.32x10 ⁻¹
Al-38Zn	-1034	-1500	-1110	-1155	390	45	3.80x10 ⁻¹
Al-42Zn	-1038	-1530	-1105	-1185	425	80	2.85x10 ⁻¹
Al-46Zn	-1040	-1530	-1110	-1130	430	30	4.82x10 ⁻¹
Al-52Zn	-1044	-1460	-1100	-1180	360	85	3.20x10 ⁻¹
Al-54Zn	-1044	-1460	-1100	-1180	360	80	1.33x10 ⁻¹
Al-56Zn	-1041	-1450	-1100	-1185	340	75	2.15x10 ⁻¹
Al-98.5Zn	-1060	-1380	-1100	----	280	----	5.12x10 ⁻¹
Zn	-1052	-1020	----	----	----	----	----

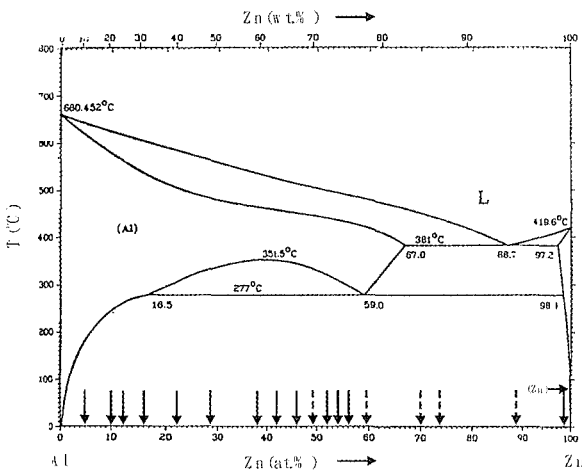


圖1. 本研究鋁鋅合金樣品成分 (實線箭頭指示鋅含量), 圖上同時標示出 Nagasaka 等人研究之鋁鋅合金成份 (虛線箭頭標示)

Fig.1 Chemical compositions of Al-Zn alloys used in this study (normal arrow) and in Nagasaka's study (dotted arrow)

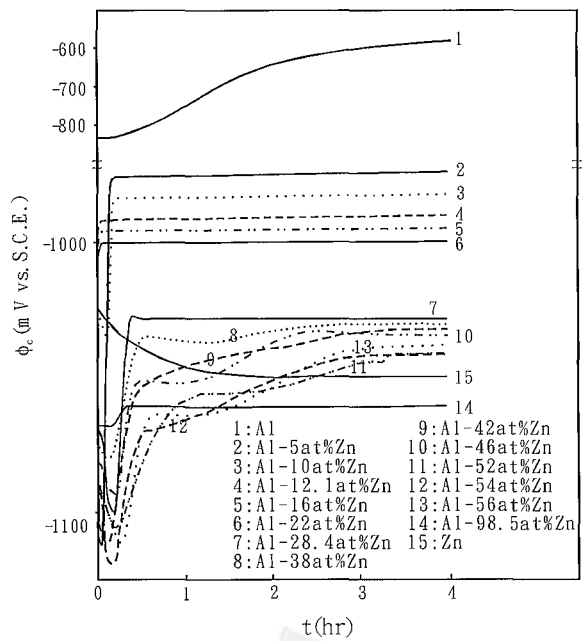


圖2. 腐蝕電位對時間之變化

Fig.2 Corrosion potential versus time

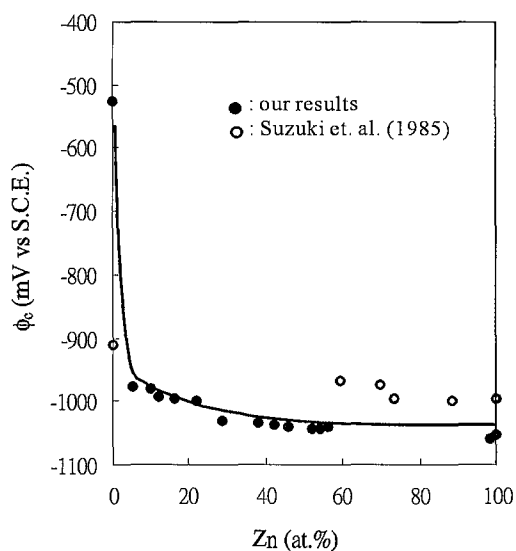


圖3. 穩定腐蝕電位 ϕ_c 與鋅含量的關係
Fig.3 Stable potential ϕ_c versus Zn contents

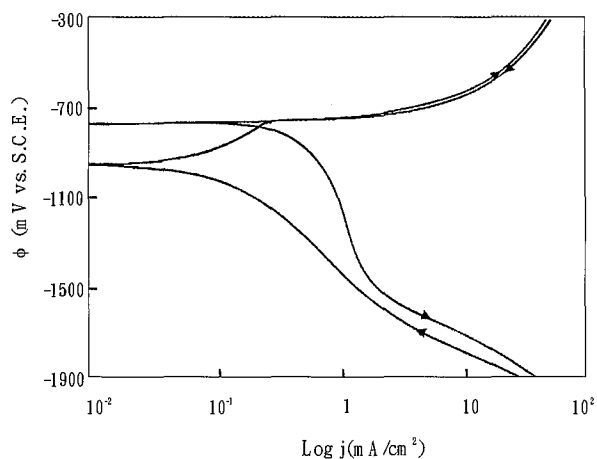


圖4. 純鋁動態電位極化曲線
Fig.4 Potentiodynamic polarization curve of pure Al

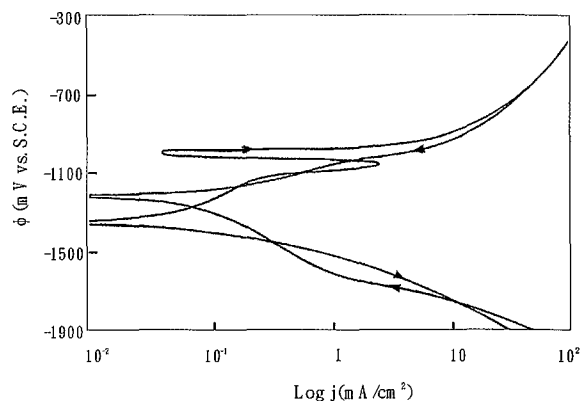


圖5. Al-5at.%Zn 動態電位極化曲線
Fig.5 Potentiodynamic polarization curve of Al-5at.%Zn

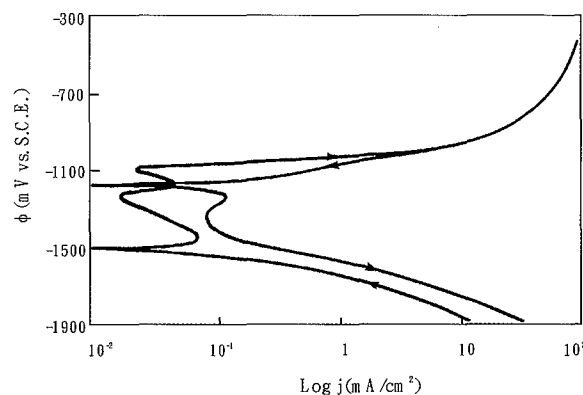


圖6. Al-42at.%Zn 動態電位極化曲線
Fig.6 Potentiodynamic polarization curve of Al-42at.%Zn

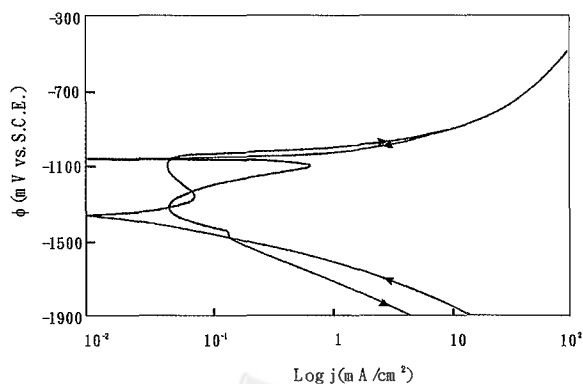


圖7. Al-98.5at.%Zn 動態電位極化曲線
Fig.7 Potentiodynamic polarization curve of Al-98.5at.%Zn

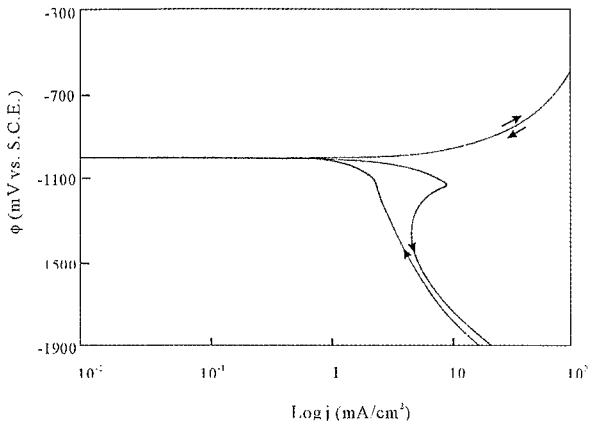


圖8. 純鋅動態電位極化曲線
Fig.8 Potentiodynamic polarization curve of pure Zn

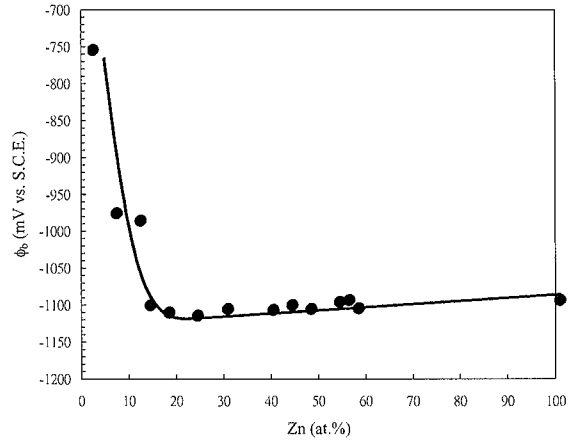


圖10. 孔蝕電位 ϕ_b 與鋅含量的關係
Fig.10 Breakdown potential ϕ_b versus Zn contents

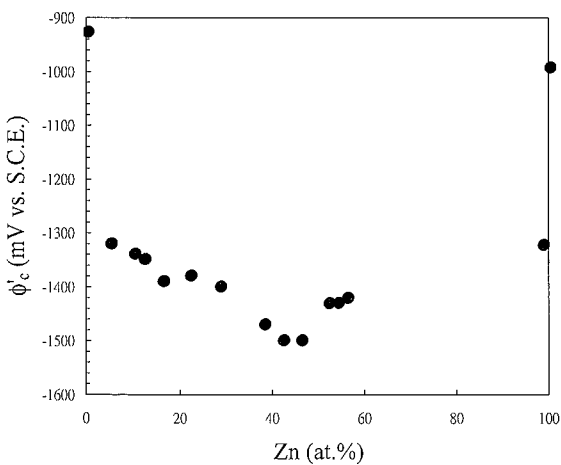


圖9. 動態腐蝕電位 ϕ_c 與鋅含量的關係
Fig.9 Dynamic corrosion potential ϕ_c versus Zn contents

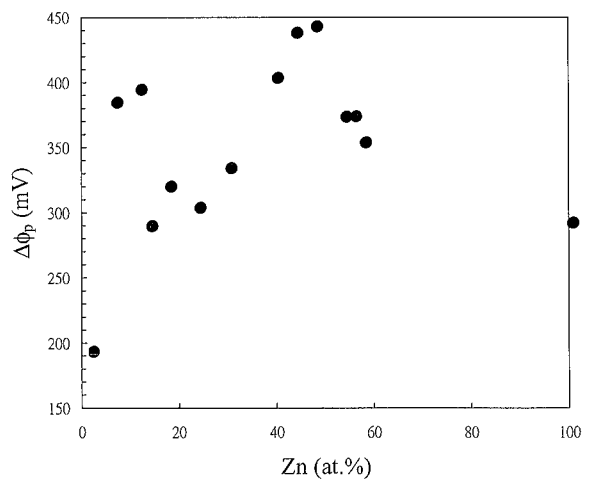


圖11. 鈍態區寬 $\Delta\phi_p$ 與鋅含量的關係
Fig.11 $\Delta\phi_p$ versus Zn contents

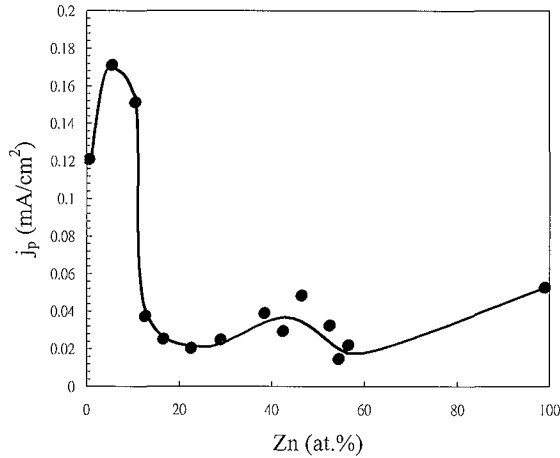


圖12. 鈍態電流密度與鋅含量的關係
Fig.12 Passive current density versus Zn contents

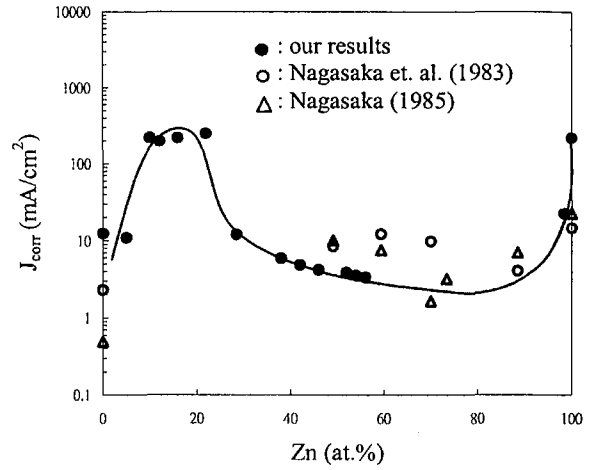


圖14. 不同鋅含量鋁鋅合金在 NaCl 水溶液之腐蝕電流密度
Fig.14 Corrosion current density for the Al-Zn alloys with various Zn contents in NaCl solution

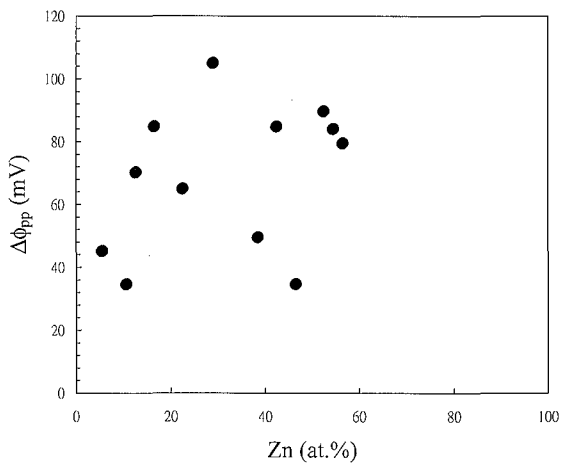


圖13. $\Delta \phi'_{pp} (= \Delta \phi_b - \Delta \phi_p)$ 與鋅含量的關係
Fig.13 $\Delta \phi'_{pp} (= \Delta \phi_b - \Delta \phi_p)$ versus Zn contents

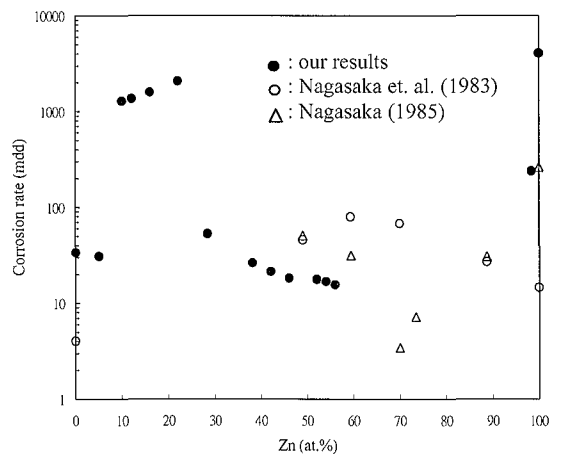


圖15. 不同鋅含量鋁鋅合金之腐蝕速率
Fig.15 Corrosion rate for the Al-Zn alloys with various Zn contents

