

5052 與 6061 鋁合金在鹽酸中腐蝕行為之比較

林景崎*、曾國華、鄧子平

Comparison of the Corrosion Behavior of AA5052 and AA6061 in HCl Solutions

J. C. Lin*, G. H. Zeng, T. Z. Teng

Received 31 August 2008; received in revised form 21 October 2009; accepted 4 November 2009

摘 要

5052 與 6061 鋁合金為目前消費性電子產品構裝常用之材料，其表面處理技術日益重要。本研究以電化學方法來研究、比較 5052 與 6061 鋁合金於鹽酸水溶液中腐蝕行為，並添加硫酸至腐蝕液中來探討其影響。電化學研究結果顯示：5052 比 6061 鋁合金的腐蝕電位低，但腐蝕速率較高。其原因在於 5052 鋁合金中高活性的鎂含量較高，鎂成分的腐蝕較高，因而加速鋁合金的腐蝕。在交流電蝕研究中，5052 鋁合金因均勻腐蝕嚴重，孔蝕則較不明顯，其表面累積有大量的深色腐蝕生成物。6061 鋁合金的腐蝕較不嚴重，但孔蝕行為較為明顯。若添加硫酸將抑制鋁合金的均勻腐蝕但會加重孔蝕現象。

關鍵詞：交流電蝕；鋁合金；孔蝕；直流電化學極化法；交流阻抗。

ABSTRACT

Aluminum alloys (AAs) 5052 and 6061 are materials widely used for packaging in the electronics industry. Surface treatments involving electrochemical techniques such as direct current and alternating current etching in acid solutions become more important nowadays. The corrosion behavior of AA5052 and AA6061 in HCl solutions was of interest and compared in this work. In addition, sulfuric acid was added in the foregoing solution to explore its effect on the corrosion of these two alloys. DC electrochemical measurements demonstrated the corrosion potential of AA5052 was lower than that of AA6061, and the corrosion current density of AA5052 was greater than that of AA6061. An examination on the corrosion morphology indicated AA5052 suffered from more severe corrosion than AA6061. The worse resistance of AA5052 to corrosion was ascribed to a higher content of Mg that is relatively active and easy to corrode. After an AC etching process, AA5052 revealed severe corrosion and pits were observed on the surface. Furthermore, darkish corrosion products almost covered the entire surface. In comparison, AA6061 displayed only slight corrosion with numerous small pits distributing more uniformly on the surface. The addition of sulfuric acid in the HCl solution led to less severe uniform corrosion but enhanced pitting corrosion on these alloys.

Keywords: AC etching; Aluminum alloy; Pitting; Tafel polarization; EIS.

國立中央大學機械工程學系

Department of Mechanical Engineering, National Central University

* 連絡作者：jclincom@cc.ncu.edu.tw



1. 前言

鋁在工業上開始生產以來已有 100 年的歷史，僅次於鐵，為使用量第二大的金屬材料。近年來，配合省資源及產品短小輕薄的時代要求，鋁的用途快速推廣至包裝、運輸、土木、建築、電氣、電子等各種產業。隨著鋁新用途的開發，鋁的製造技術不斷獲得提升之同時，鋁之潛在優越特性、機能性也逐漸被發掘出來。尤其由鋁是可以再回收利用之金屬而言，非常符合解決地球環保之問題，同時鋁所擁有的輕量性、電氣、熱之高傳導性、非磁性、光熱之反射性以及表面處理性，在各種範疇之利用上，鋁均能發揮極大的功能。

鋁合金由於其具有高強度、輕量化以及良好的耐蝕性因此大量的應用^[1]。5052 與 6061 鋁合金為目前消費性電子產品構裝用之主要輕金屬。5052 與 6061 鋁合金內均具有鎂的添加，因此有良好的固溶強化^[2]。文獻中並顯示了鎂含量每增加 1%，鋁合金的強度將增加 35 MPa^[3]。鋁合金表面在一般大氣環境中易形成緻密的氧化層，氧化層可分為兩層，一層為表面多孔性之 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，而內層為緻密之 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。因此可以保護鋁合金不易受到腐蝕破壞^[4-8]。鋁合金若置於含 Cl⁻離子的水溶液中，氯離子將使其表面產生孔蝕^[9-11]。因具有其特殊之孔蝕行為^[12-13]，因此有許多的應用例如：電解電容器電蝕鋁箔、印刷版的加工以及複合材料的應用。

鋁經電化學蝕刻處理後，會因蝕刻方式的差異而有不同的表面形貌。一般最常見的電化學蝕刻方式，大致上可分為直流電與交流電兩種蝕刻，蝕刻時鋁基材的純度、材料特性，蝕刻液種類，以及外加電流形式等，均會影響基材表面蝕刻後的形貌。比較而言，直流電蝕刻出隧道式孔洞結構，其蝕孔結構與排列，深受鋁基材的晶體結構所影響；交流電蝕刻時，因陽極與陰極反應的交替作用，在鋁基材的表面產生許多半圓形蝕孔，導致表面粗糙度大

增，甚至會因鋁材之純度、成分與蝕刻參數不同，而在鋁表面蝕刻出海綿狀組織。鋁材表面經上述兩種方式電化學蝕刻後，其特性(如：機械強度、結晶結構、成分、及表面積等)有大幅改變，各有不同的應用。

本研究以電化學實驗來分析 5052 與 6061 鋁合金於鹽酸水溶液中之腐蝕行為。電化學分析將有助於瞭解其腐蝕機制。另外以交流電蝕進行表面處理，搭配掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)觀察鋁合金之腐蝕表面形貌隨不同交流電蝕參數而改變。

2. 實驗方法

本研究選用中鋼鋁業所生產之 5052 與 6061 鋁合金，其主要成分如表 1 所示。本實驗之電化學檢測乃使用恆電位電流儀 (potentiostat/galvanostat, AutoLab PGSTAT30, ECO Chemie BV, Netherlands) 並配合 FRA2 (Frequency Response Analyzer) 模組量測交流阻抗頻譜，工作電極即為 5052 與 6061 鋁合金，輔助電極為白金線，參考電極使用飽和甘汞參考電極(saturated calmel electrode, SCE)，採用 EG&G 共電位值=0.241(V vs. SHE)。利用 Luggin 毛細管(含有飽和 KCl 溶液的鹽橋，毛細管尖端直徑為 2.64 mm) 對工作電極進行電位量測。電解液使用 0.1 N 與 1 N 鹽酸溶液，分別添加硫酸溶液其濃度為 0 N、0.01 N、0.05 N、0.1 N，進行實驗。

電化學檢測採用微陽極作本實驗的對應電極。其電化學檢測裝置示意圖如圖 1 所示。

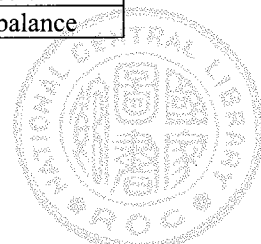
2.1 開路電位量測

實驗之前將試片先浸泡於電解液 30 分鐘後，待試片表面與溶液間之狀態穩定後，再開始進行量測開路電位 30 分鐘。

表 1. 5052 與 6061 鋁合金之化學組成。

Table 1 Chemical Compositions of 5052 and 6061 Aluminum Alloys

Alloy	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Al
5052	0.10	0.25	0.40	0.40	2.5	0.10	0.20	balance
6061	0.23	0.60	0.70	0.25	0.8	0.25	0.28	balance



2.2 交流阻抗量測

量測完開路電位後立即進行交流阻抗量測，量測參數的電位設定在開路電位之下，振幅為 10 mV，頻率範圍從 100 kHz 至 0.01 Hz。

2.3 塔弗(Tafel)線性極化量測

進行完交流阻抗量測後，即進行線性極化量測，量測參數的電位設定在開路電位下，由開路電位下 -250 mV 至 +250 mV，掃描速率為 0.166 mV/s。

試片均進行鑲埋後經 240、600、800、1200、2000 號砂紙研磨後，在經由 1 μm 與 0.3 μm 氧化鋁粉拋光，乾燥後置於防潮箱內等待實驗進行。交流電蝕使用 NF WF 1943 產波器配合 IDRC 之交流電源放大器當作交流電源，石墨極板作為相對電極。實驗所使用之電流波形為正弦波(sine wave)，頻率範圍為 60 Hz，且均採用定電流方式進行蝕刻，振幅為電流密度 1.5 KA/m²，蝕刻時間為 3 分鐘，溫度為 30 $^{\circ}\text{C}$ ，電化學蝕刻實驗所使用之裝置如圖 2 所示。

3. 實驗結果

3.1 Tafel 極化曲線分析

圖 3 為 5052 鋁合金試片在(a) 0.1 與(b) 1 N 鹽酸腐蝕液中添加不同濃度硫酸下(0 N、0.01 N、0.05 N、0.1 N)的 Tafel 曲線分析。結果顯示：不論在較

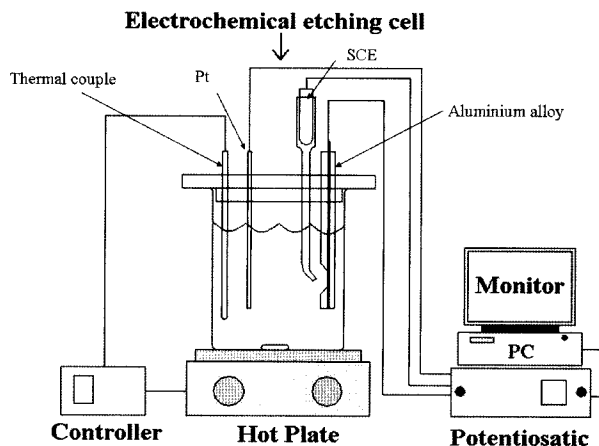


圖 1 電化學實驗裝置示意圖。

Figure 1 Schematic of the experimental system.

高的鹽酸濃度(1 N)或低鹽酸濃度(0.1 N)環境中硫酸的添加將增加腐蝕速率。而在 0.1 N 鹽酸濃度環境中，硫酸的添加對於腐蝕電位之影響甚小(-369 ~ -382 mV)。高鹽酸濃度(1 N)腐蝕液中，硫酸的添加將使腐蝕電位上升(-426 ~ -399 mV)，隨著硫酸濃度上升，腐蝕電位將由-455 上升至-405 mV。另外高硫酸濃度添加下，不論鹽酸濃度高低，陽極均有明顯鈍化行為發生。但同時亦伴隨陰極腐蝕的加速，因此腐蝕電流仍然增加(4.4 ~ 13.8 mA/cm²)。

圖 4 為 6061 鋁合金試片在(a)0.1 與(b)1 N 鹽酸腐蝕液中添加不同濃度硫酸下的 Tafel 曲線分析。結果顯示：高鹽酸濃度(1 N)具有較低之腐蝕電位(-518 mV)與較快腐蝕速率。在低鹽酸濃度(0.1 N)環境中，硫酸的添加會降低腐蝕電位與加速腐蝕速率。高鹽酸濃度中，硫酸之添加反而使腐蝕電位上升(-521 ~ -410 mV)，且硫酸添加濃度為 0.01 ~ 0.05 N 濃度時腐蝕電流也較小，當硫酸濃度添加至 0.1 N 時，腐蝕電位較未添加硫酸時高，且亦有陽極鈍化行為發生，但腐蝕電流亦加大了。

3.2 EIS 曲線分析

圖 5 為 5052 鋁合金試片在(a)0.1 與(b)1 N 鹽酸腐蝕液中添加不同濃度硫酸下的 EIS 曲線分析。結果顯示：不論在 0.1 N 或 1 N 鹽酸環境中隨著硫酸

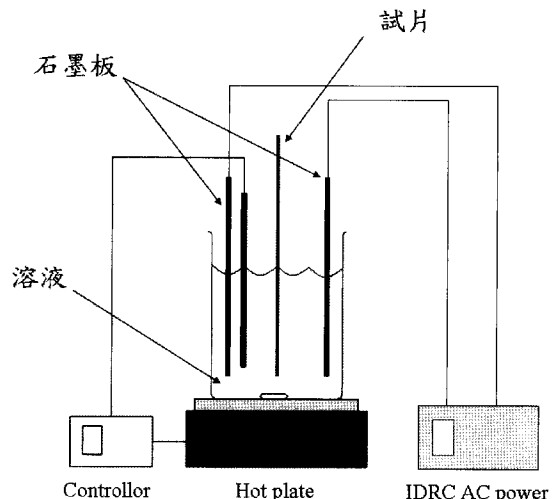
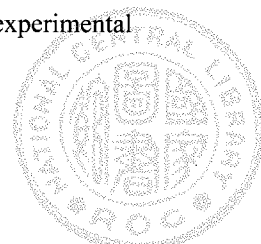


圖 2 交流電蝕刻實驗裝置示意圖。

Figure 2 Schematic of the ac-etching experimental system.



的添加濃度的增加， R_{ct} 值均會降低。這顯示硫酸的添加將提高腐蝕速率。而在 1 N 鹽酸環境中，由於腐蝕速度較快，反應較為劇烈因此在 EIS 頻譜中，低頻部分較為不穩定。

6061 鋁合金試片在 0.1 N 與 1 N 鹽酸腐蝕液中

添加不同濃度硫酸下的 EIS 曲線分析，如圖 6 所示。結果顯示：在 0.1 N 鹽酸環境中，隨著硫酸的添加濃度的增加， R_{ct} 值降低。這顯示硫酸的添加將加速腐蝕速度。而在 1 N 的鹽酸環境中，當硫酸添加量為 0.01 ~ 0.05 N 時， R_{ct} 值明顯增大，顯示硫酸的添

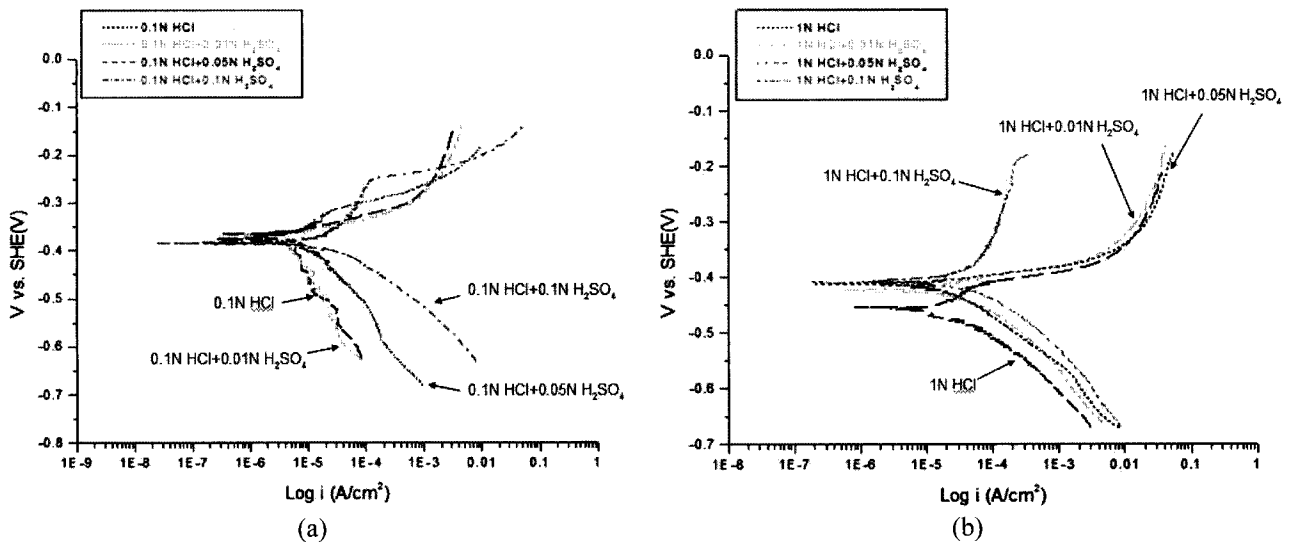


圖 3 5052 鋁合金在鹽酸濃度為(a) 0.1 N 與(b) 1 N 中添加不同硫酸濃度之 Tafel 曲線分析。

Figure 3 The Tafel polarization diagram of the 5052 aluminum alloy in different HCl concentration (a) 0.1 N and (b) 1 N with different H_2SO_4 concentration added.

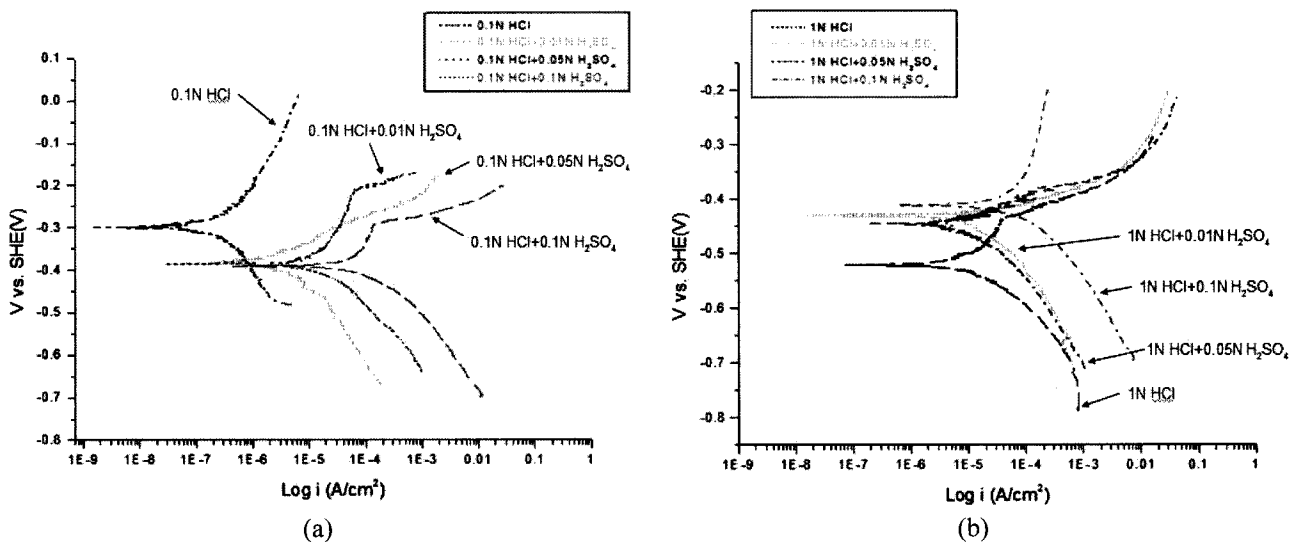


圖 4 6061 鋁合金在鹽酸濃度為(a) 0.1 N 與(b) 1 N 中添加不同硫酸濃度之 Tafel 曲線分析。

Figure 4 Polarization diagrams of the 6061 aluminum alloy in different HCl solutions of (a) 0.1 N and (b) 1 N with various amounts of added H_2SO_4 .



加使腐蝕速率降低，而當硫酸添加濃度到 0.1 N， R_{ct} 值卻大幅降低顯示在此濃度下硫酸的添加將造成腐蝕速率的增加。此結果與 Tafel 曲線分析結果吻合。而在 EIS 頻譜中，低頻處的电感圈推測為在腐蝕液中，腐蝕後的中間產物離子與金屬試片表面吸附所形成之鬆弛反應所致，文獻^[14,15]亦提出相關的理念。

3.3 交流電腐蝕表面形貌觀察

圖 7 為 5052 鋁合金在 1 N 鹽酸環境中添加不同濃度硫酸下的交流電蝕表面形貌。在圖中可以看出在未添加硫酸的環境中，5052 鋁合金試片呈現嚴重的表面均勻腐蝕，表面具有大量的黑色腐蝕生成物。圖 8 為 6061 鋁合金在 1 N 鹽酸環境中添加不同

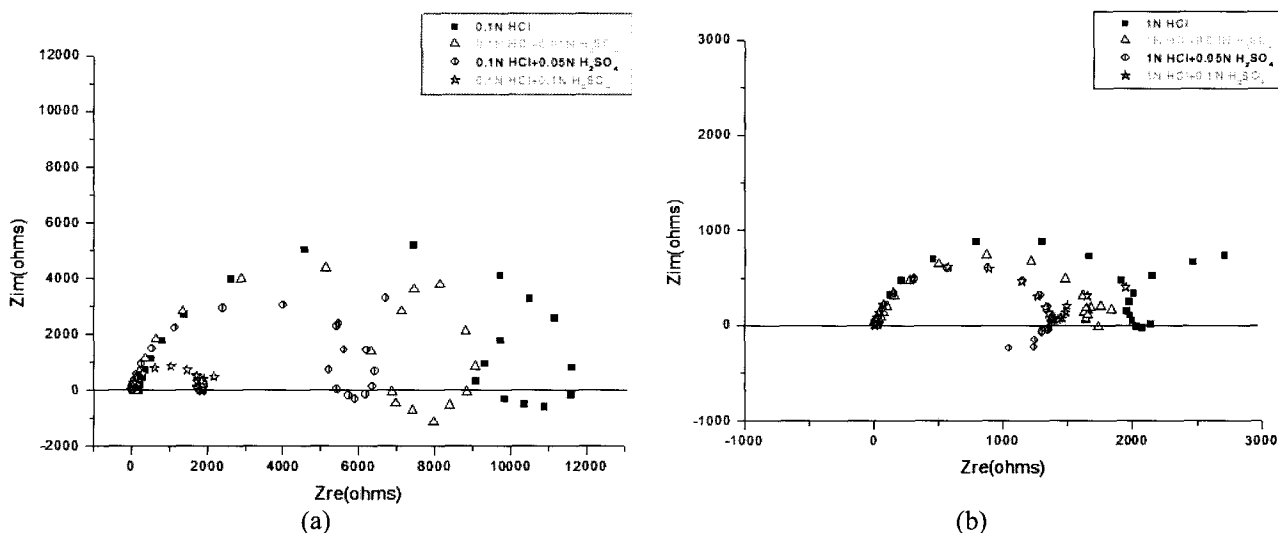


圖 5 5052 鋁合金在鹽酸濃度為(a) 0.1 N 與 (b) 1 N 中添加不同硫酸濃度之 EIS 曲線分析。

Figure 5 EIS Nyquist diagrams of the 5052 aluminum alloy in different HCl solutions of (a) 0.1 N and (b) 1 N with various amounts of added H_2SO_4 .

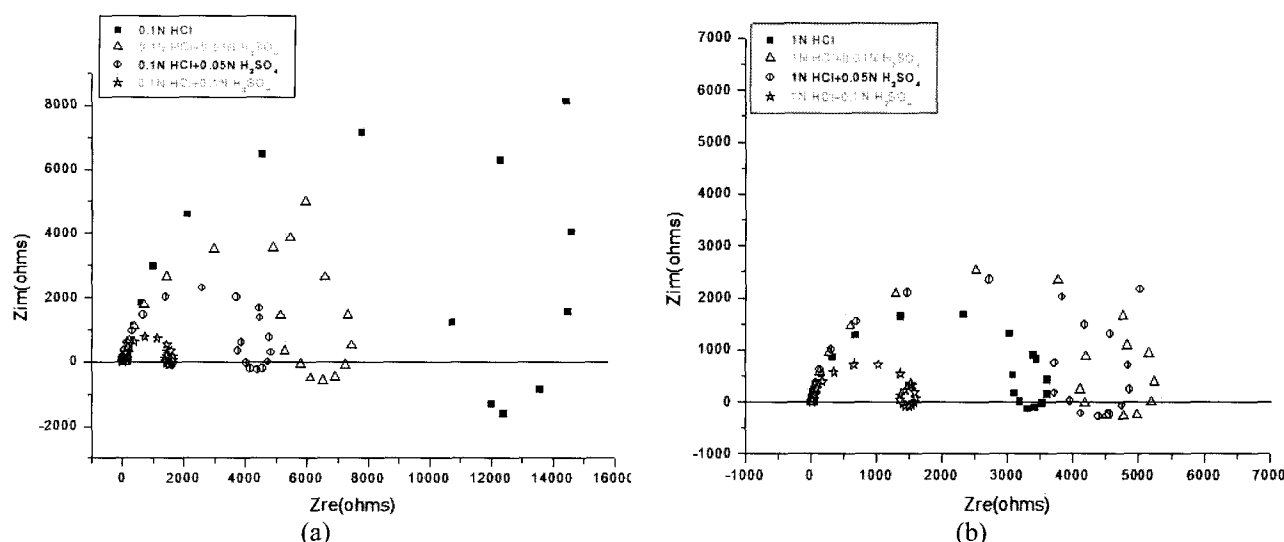
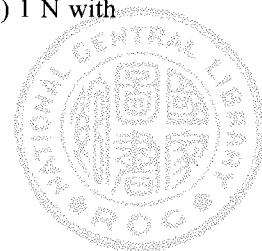


圖 6 6061 鋁合金在鹽酸濃度為(a) 0.1 N 與 (b) 1 N 中添加不同硫酸濃度之 EIS 曲線分析。

Figure 6 EIS Nyquist diagrams of the 6061 aluminum alloy in different HCl solutions of (a) 0.1 N and (b) 1 N with various amounts of added H_2SO_4 .



濃度硫酸下的交流電蝕表面形貌。6061 鋁合金表面則呈現較小的蝕孔。當硫酸濃度添加至 0.01 N 時表面形貌變化不大，但當硫酸濃度添加至 0.05 與 0.1 N 時，不論 5052 或 6061 鋁合金表面均呈現明顯的孔蝕。而在硫酸濃度添加量為 0.1 N 時，6061 鋁合金表面形成的蝕孔有聚集之現象。

4. 討論

4.1 鋁合金於酸性溶液中腐蝕行為分析

4.1.1 5052 鋁合金

一般來說在鹽酸環境中添加硫酸時，硫酸經常扮演了氧化劑的角色。實驗中發現若鹽酸濃度太低 (0.1 N)，硫酸的添加不但不會降低反而易加速腐蝕速率。因此在實驗結果中發現硫酸的添加在高鹽酸

濃度(1 N)環境中有明顯的影響。但即使加速了腐蝕速率，在塔弗(Tafel)曲線中，硫酸的添加仍然使得陽極產生了陽極鈍化的行為。5052 鋁合金由於本身含鎂量高達 2.5%，鎂的活性較高，因此腐蝕的行為也較為劇烈。若硫酸的添加濃度較低，其鈍化膜的形成也較為困難。

4.1.2 6061 鋁合金

6061 鋁合金與 5052 鋁合金之最大差異在於其鎂含量。在低鹽酸濃度(0.1 N)中，可以觀察到硫酸的添加並沒有明顯鈍化的行為產生，反而大幅降低了腐蝕電位與加速了腐蝕速率。主要原因是 6061 鋁合金在低濃度鹽酸中，已具有相當好的抗蝕性，因此硫酸的添加不但沒有使其增加鈍化的效果反而提高溶液中之 pH 值，因此造成腐蝕速率增加。但在

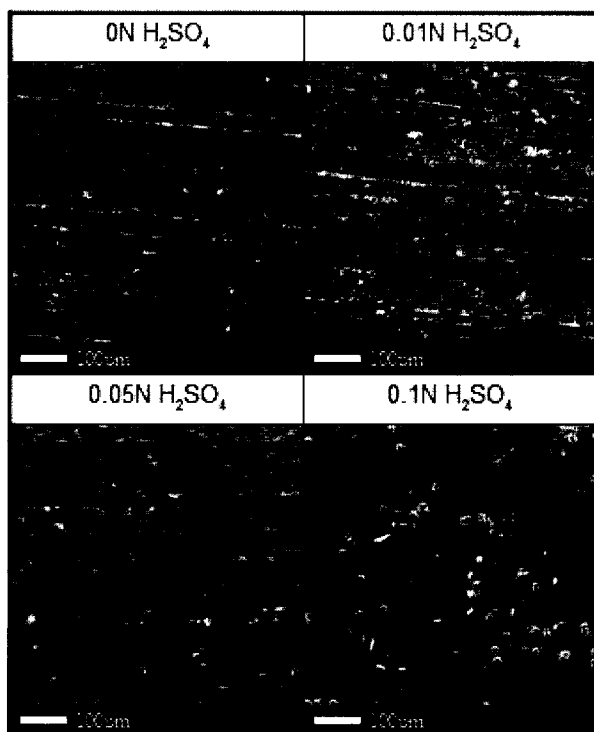


圖 7 5052 鋁合金在 1 N 鹽酸中添加不同硫酸濃度，進行交流電蝕後鋁合金表面之 SEM 圖。

Figure 7 SEM micrographs of the 5052 aluminum alloy etched in a 1 N HCl solution with various amounts of added H₂SO₄.

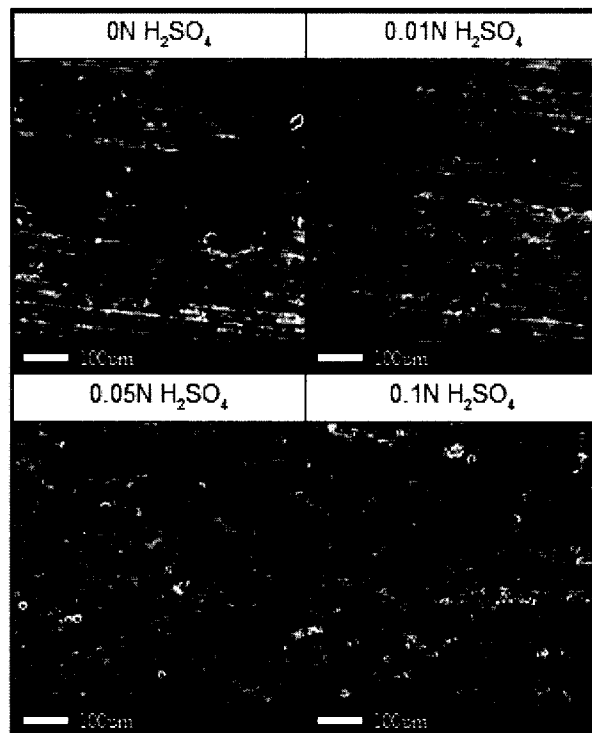


圖 8 6061 鋁合金在 1 N 鹽酸中添加不同硫酸濃度，進行交流電蝕後鋁合金表面之 SEM 圖。

Figure 8 SEM micrographs of the 6061 aluminum alloy etched in a 1 N HCl solution with various amounts of added H₂SO₄.

高濃度鹽酸(1 N)環境中，鋁合金的腐蝕較為劇烈，腐蝕電位也遠低於低濃度溶液環境中。此時硫酸的添加，將使整個腐蝕電位升高，且當硫酸添加量為 0.1 N 時有明顯的鈍化行為。

4.2 鋁合金於酸性溶液交流電蝕行為分析

鋁合金孔蝕的發生是由於表面有一層氧化膜，而腐蝕的發生將在氧化膜破裂處。交流電蝕可以在每個電流週期中提供陽極氧化膜生成與破裂的機會，因此有助於孔蝕的產生。未添加硫酸的環境中，5052 鋁合金試片呈現嚴重的表面均勻腐蝕，表面具有大量的黑色腐蝕生成物。這個黑色的腐蝕生成物推測應該是氧化鎂含量較高所造成。由於鎂的活性較強，因此將造成 5052 鋁合金在交流電蝕進行中，腐蝕開始位置較多，因此孔蝕行為會較不明顯，但當硫酸濃度添加較高時，孔蝕將變的較為聚集，這是由於陽極氧化膜的生成將使腐蝕開始位置較少，因此腐蝕較為集中。6061 鋁合金表面則呈現較小的蝕孔。這是由於 6061 鋁合金的抗蝕性較佳。當硫酸濃度添加至 0.01 N 時表面形貌變化不大，但當硫酸濃度添加至 0.05 與 0.1 N 時，6061 鋁合金表面有較大的蝕孔。

5. 結論

本論文研究 5052 與 6061 鋁合金在鹽酸溶液中添加不同濃度的硫酸，探討其鋁合金孔蝕行為的比較。在 1 N 鹽酸中如所添加的硫酸濃度愈高，則 5052 與 6061 鋁合金都會有鈍化的現象產生。6061 鋁合金在 0.1 N 鹽酸溶液環境中相對於 5052 有較佳的抗腐蝕性，起因為 5052 鋁合金由於含鎂量較高，因此腐蝕較為快速，表面經電蝕後，均勻腐蝕較為嚴重；而 6061 則較易形成孔蝕。硫酸的添加將使鋁合金表面鈍化，有助於抑制表面均勻腐蝕而增加孔蝕的產生。

參考文獻

1. W. A. Badawy, F. M. Al-Kharafi, and A. S. El-Azab, "Electrochemical behavior and corrosion inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions", *Corrosion Science*, Vol. 41

- (1999) 709.
2. A. Zaki, U. H. Anwar, and B. J. Abdul-Aleem, "The corrosion behavior of scandium alloyed Al 5052 in neutral sodium chloride solution", *Corrosion Science*, Vol. 43 (2001) 1227.
3. D. R. Joseph (Ed.), *Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM Specialty Handbook, ASME, 1996.
4. L. Young, in: *Anodic Oxide Films*, Academic Press, New York, 1961, pp. 4 ~ 9.
5. A. Despic, V. Parkhutik, *Electrochemistry of Aluminium in Aqueous Solutions and Physics of Its Anodic Oxides*, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, ed. J. O. M. Bockris, R. E. White, and B. E. Conway, Plenum Press, New York, 1989, Vol.20, Ch.6.
6. J. W. Diggle, T. C. Downie, and C. Goulding, *W. Electrochim. Acta*, 15 (1970) 1079.
7. W. A. Badawy, M. S. El-Basiouny, and M. M. Ibrahim, *Indian J. Technol.*, 24 (1986) 1.
8. F. M. Al-Kharafi and W.A. Badawy, *Ind. J. Chem. Technol.*, 3 (1996) 212.
9. A. A. Mazhar, W.A. Badawy, and M. M. Abou-Romia, *Surface and Coatings Technol.*, 29 (1986) 335.
10. P. L. Cabot, F. A. Centellas, J. A. Garrido, E. Perez, and H. Vidal, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 179.
11. W. M. Carroll and C. B. Breslin, *Br. Corros. J.* 26 (1991) 255.
12. C. M. Brett, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 1000.
13. S. E. Feres, M. M. Stefenel, C. Mayer, and T. Chierche, *J. App. Electrochem.* 20 (1990) 966.
14. C. M. A. Brett, Lidia Dias, Bruno Trindade, Robert Fischerv, and Sascha Mies, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) pp. 1752 ~ 1760.
15. L. Quej-Aké, R. Cabrera-Sierra, E. Arce-Estrada, and J. Marín-Cruz, *J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) pp. 56 ~ 66.

收到日期：2008 年 8 月 31 日

修訂日期：2009 年 10 月 21 日

接受日期：2009 年 11 月 4 日

