

文章编号: 1004-0609(2005)05-0711-05

SiC_p/2024Al 基复合材料的点蚀行为^①

贺春林, 王建明, 才庆魁

(沈阳大学 材料科学与工程系, 沈阳 110044)

摘 要: 采用动电位阳极极化法对 17% SiC_p/2024Al 基复合材料及其基体合金在 3.5% NaCl 水溶液中的耐蚀性进行了研究。结果表明: SiC 颗粒的加入并不影响 SiC_p/2024Al 基复合材料的点蚀敏感性, 但与基体相比, 其耐蚀性有所下降。对极化后和长期浸泡试样的腐蚀形貌观察发现: 与基体相比, SiC_p/2024Al 基复合材料表面上的蚀孔数量相对较多, 蚀孔尺寸稍小, 大小分布不均匀; 最大蚀孔较深, 并有严重的裂缝腐蚀; 裂缝腐蚀的存在会使 SiC_p/2024Al 基复合材料的点蚀抗力明显降低。能谱分析表明: SiC_p/2024Al 基复合材料的腐蚀机制为富 Cu 阴极相与贫 Cu 阳极相间的电偶腐蚀, 另外, SiC 与 Al 间也存在电偶腐蚀倾向。

关键词: 2024Al; 金属基复合材料; 点蚀形貌

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

Pitting behavior of SiC_p/2024Al metal matrix composite

HE Chun-lin, WANG Jian-ming, CAI Qing-kui

(Department of Materials Science and Engineering, Shenyang University,
Shenyang 110044, China)

Abstract: The corrosion resistance of 17% SiC_p/2024Al metal matrix composite (MMC) and 2024Al in 3.5% NaCl solution was investigated by potentiodynamic polarization. The results show that pitting susceptibility is about the same for SiC_p/2024Al MMC and its matrix alloy. The corrosion resistance for SiC_p/2024Al MMC is lower than that for the matrix. Pit morphology was observed with scanning electric microscope. After anodic polarisation in 3.5% NaCl solution, pits on SiC_p/2024Al MMC are more numerous, a little smaller and non-uniform in size compared with that on 2024Al, and severe crevice corrosion is only found at the bottom of pit on SiC_p/2024Al MMC. The biggest pits on the long-term immersion SiC_p/2024Al MMC are slightly deeper than that on 2024Al, and crevice corrosion is only found on SiC_p/2024Al MMC. The crevice corrosion can make SiC_p/2024Al MMC possess lower pitting corrosion resistance. The corrosion mechanism of SiC_p/2024Al MMC is galvanic corrosion between the phase rich in Cu and the matrix, as well as between the SiC and the matrix.

Key words: 2024Al; metal matrix composite; pit morphology

SiC 颗粒增强铝金属基复合材料(Al MMC)由于具有比强度高、比刚度高、耐磨蚀、价格低等优点,因此在航空航天、汽车工业等领域有着广阔的应用前景。但增强相的加入又会使 Al MMC 呈现出非均匀结构,导致其耐蚀性较相应的基体有所下降。Al MMC 的腐蚀形式主要是 Al 与 SiC 或 Al 与沉淀相间的电偶腐蚀^[1-3]以及界面反应产物 Al₄C₃的水解^[1]。研究表明, SiC 对 6061Al^[4-6], 5456Al^[4],

Al-Si-Mg^[7]及 Al-2%Ni^[8]等 MMC 体系的点蚀电位几乎没有影响,但对 2024Al MMC 则有不同的报道^[4, 9-11]。一些研究发现 SiC_p/2024Al MMC 的点蚀电位与基体的接近^[9, 10],而 Trazaskoma 等^[4], Feng 等^[11]认为 SiC_p/2024Al MMC 的点蚀电位比基体降低了 0.1 V,并认为与材料制备方法无关。点蚀形貌观察结果也存在差异,一般认为 SiC_p/2024Al MMC 的点蚀孔较基体的更浅、

① 收稿日期: 2004-05-13; 修订日期: 2005-01-27

作者简介: 贺春林(1964-),男,教授,博士。

通讯作者: 贺春林,教授; 电话: 024-62266018; E-mail: chunlinhe@hotmail.com

更小、更多^[4]，而又有研究发现其点蚀孔更深、更大、更少^[9]，因此，两者得到的关于该材料点蚀抗力的结论正好相反。出现上述现象的主要原因是没有对不同条件下的腐蚀形貌进行深入观察。

本文作者拟采用电化学极化和扫描电子显微镜技术，对 SiC_p/2024Al MMC 的点蚀抗力问题进行深入研究。

1 实验

1.1 材料

实验所用 SiC_p/2024Al MMC 为粉末冶金轧制板材，板厚度为 1.5 mm，由中国科学院金属研究所提供，制备工艺见文献[12]。SiC 颗粒的平均尺寸为 3.5 μm，体积分数为 17%。MMC 的微观结构见图 1，可见 SiC 颗粒在基体中的分布比较均匀。

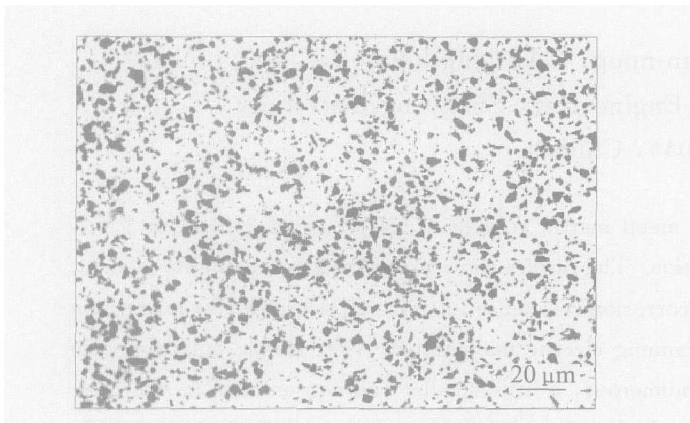


图 1 17% SiC_p/2024Al MMC 的微观组织

Fig. 1 Microstructure of 17% SiC_p/2024Al MMC

1.2 极化曲线测试

电化学测试的溶液由分析纯级 NaCl 和蒸馏水配制，质量分数为 3.5%，温度为 20 ℃，溶液暴于空气中。测试仪器为 M273 恒电位仪，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，辅助电极为石墨。测试前，样品先浸于 NaCl 溶液中约 1 h 以使开路电位达到稳定。测试时的扫描速度为 0.166 mV/s。试样由环氧树脂密封，研磨至 3.5 μm，测试面积约为 2.0 cm²；为防止裂缝腐蚀，试样与环氧树脂间用石蜡密封。

1.3 腐蚀形貌观察

用 Philips XL-30FEG 场发射扫描电镜，对在腐蚀电位之上+50 mV 处极化 15 min 的试样以及极化曲线测试后的样品进行表面形貌观察，对在 3.5% NaCl 中浸泡 60 d 的样品进行断面形貌观察。

用 X 射线能量色散谱(EDS)分析相的成分，以便研究 SiC_p/2024Al MMC 的腐蚀机制。

2 结果与讨论

2024Al 和 SiC_p/2024Al MMC 在 3.5% NaCl 水溶液中的典型阳极极化曲线如图 2 所示，表 1 列出从极化曲线计算出的点蚀电位(φ_{pit})，腐蚀电位(φ_{corr})和腐蚀电流密度(J_{corr})值。可见 MMC 与基体的 φ_{pit} 非常接近。这表明 SiC 相的存在并不明显影响 MMC 的点蚀敏感性，但 MMC 的 J_{corr} 比其基体的要大些。

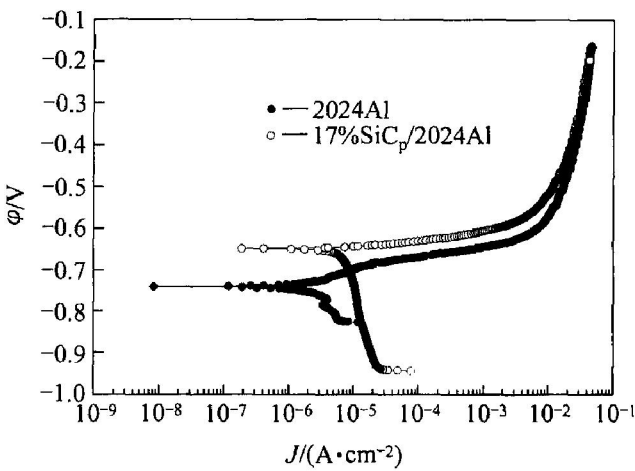


图 2 2024Al 和 SiC_p/2024Al MMC 在 3.5% NaCl 溶液中的动电位阳极极化曲线

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves for 2024Al and SiC_p/2024Al MMC in 3.5% NaCl solution

表 1 从图 2 的极化曲线计算出的有关电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters obtained from polarization curves in Fig. 2

Material	$J_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\varphi_{\text{corr}}(\text{SCE}) / \text{V}$	$\varphi_{\text{pit}}(\text{SCE}) / \text{V}$
2024Al	1.72	-0.740	-0.667
SiC _p /2024Al	6.62	-0.648	-0.636

2024Al 和 SiC_p/2024Al MMC 在腐蚀电位之上+50 mV 处极化 15 min 样品的 SEM 形貌如图 3 所示。由图 3 可见，2024Al 表面上的蚀坑相对少些，蚀孔较大，且尺寸大小差别不大，分布不均匀。腐蚀多沿基体的晶界进行，也出现在沉淀相周围(见图 3(a))。EDS 分析确认此沉淀相为 Al₂Cu(见图 4)。Al₂Cu 相作为阴极区与其周围的贫 Cu 阳极区构成腐蚀电偶，引起 Al₂Cu 相周围的基体溶解。从

图 3(b) 中可看出, 2024Al 的点蚀孔表面光滑、平整, 在个别蚀孔中还发现有细小的第二相, EDS 分析确认为 Al₂Cu。

与基体相比, SiC_p/2024Al MMC 上的点蚀孔相对较多, 且尺寸大小不一。在某些区域孔蚀较严重, 蚀孔也较大; 而在一些区域腐蚀较轻, 蚀孔也较小。仔细观察发现, 几乎所有地方都发生了腐蚀(图 3(c))。蚀孔的形状基本为圆形, 蚀坑底部及侧面不光滑, 有严重的开裂现象, 因此, 许多较大的蚀坑几乎相互连通在一起(图 3(d))。观察发现, SiC_p/2024Al MMC 表面的点蚀出现在 SiC 颗粒周围, 表明基体与 SiC 间存在电偶腐蚀倾向^[1]; 在没有 SiC 颗粒的地方也发现有点蚀, 这表明 SiC 不是点蚀发生的必要条件。在 SiC 含量较少或无 SiC 的区域, 基体的腐蚀主要由富 Cu 相和贫 Cu 相间的电偶腐蚀引起^[13, 14]; 而在 SiC 含量较高的区域, 腐蚀则主要由 SiC 与基体间的电偶腐蚀引起, 这种腐蚀会因颗粒周围的位错以及富 Cu 相的存在而加速。因为在这些 SiC 颗粒聚集区, 位错密度会更高, 富 Cu 相在该处形核更容易。由于 SiC_p/2024Al MMC 中的析出相尺寸更为细小^[1], 结果导致在没有 SiC 颗粒的地方的点蚀孔较小。

据文献[4]报道, SiC_p/2024Al MMC 的点蚀孔小而浅, 因而 SiC_p/2024Al MMC 的抗点蚀能力并不会因 SiC 颗粒的加入而下降。文献[9]中则观察到 MMC 的点蚀孔大而深, 因而其抗点蚀能力较基体会降低。但二者均未发现蚀孔内有裂缝存在。然而, 从图 3(d) 中却发现, 虽然 SiC_p/2024Al MMC 的蚀孔较小, 但严重的裂缝腐蚀使得裂纹发展到很远的地方, 导致 SiC_p/2024Al MMC 的抗点蚀能力下降。当 SiC_p/2024Al MMC 受到外力作用后, 应力会集中到裂尖, 从而导致其在较小应力下即发生开裂。造成裂缝腐蚀的原因是 SiC 与基体的热胀系数间存在很大的差异, 当 SiC_p/2024Al MMC 从轧制温度冷却下来时, 会在 SiC 周围产生很大的热残余应力, 热残余应力以释放位错的方式松弛, 结果在基体中产生大量位错^[15]。位错有利于沉淀相的析出, 因而会使腐蚀倾向增加^[5]。另外, 冷却至室温的 SiC_p/2024Al MMC 中还存在未松弛的残余应力^[16]。当 SiC_p/2024Al MMC 浸泡在 NaCl 水溶液中时, 会因残余应力的作用而使 SiC_p/2024Al MMC 发生应力腐蚀。

2024Al 和 SiC_p/2024Al MMC 动电位阳极极化后的表面形貌与图 3 相似, 见图 5。对 SiC_p/2024Al

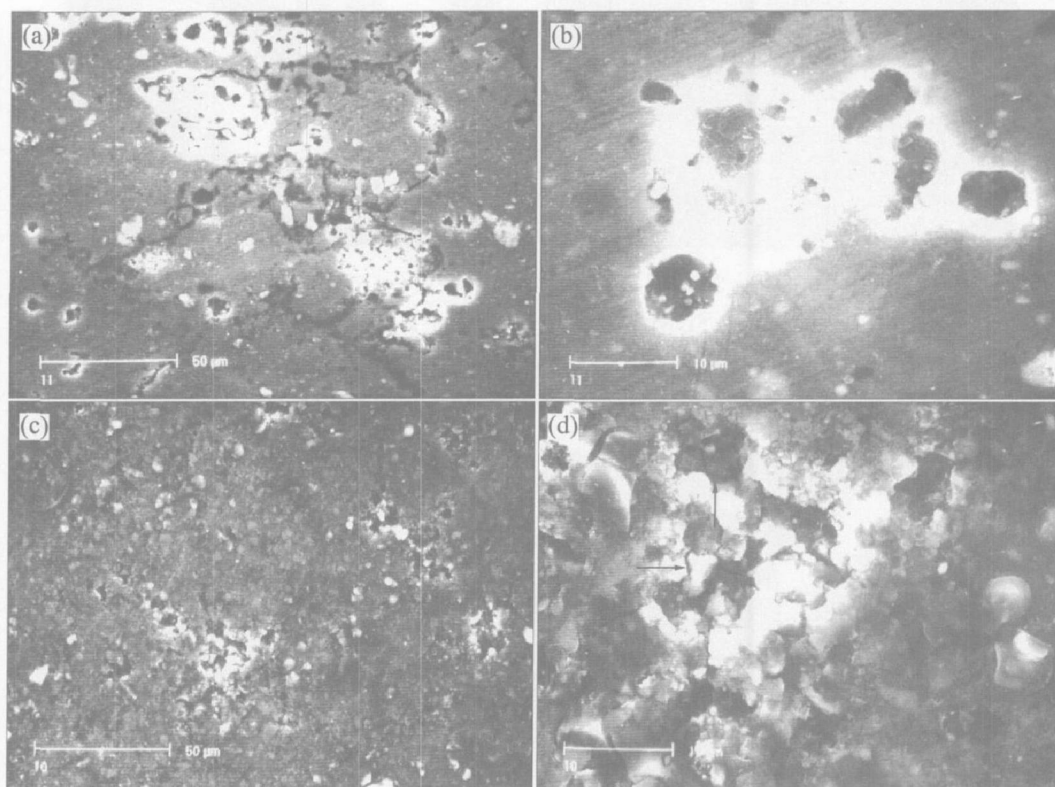


图 3 2024Al 和 SiC_p/2024Al MMC 在 φ_{pit} 之上 + 50 mV 处极化 15 min 样品的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphologies of 2024Al (a), (b) and SiC_p/2024Al MMC (c), (d) after polarization at potential 50 mV positive to φ_{pit} for 15 min

(Arrows in Fig. 3(d) show crevice corrosion at bottom of pits on SiC_p/2024Al MMC)

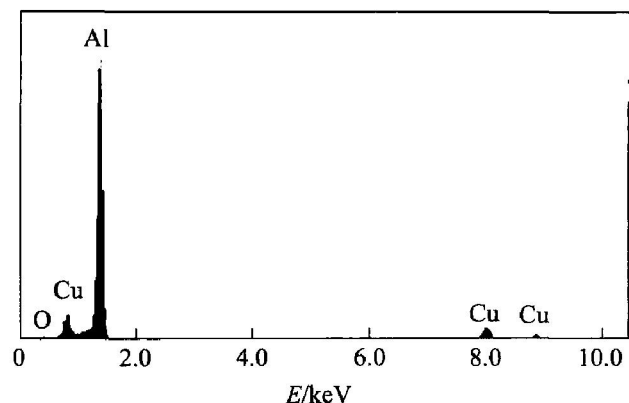


图 4 2024Al 中 Al_2Cu 相的 EDS 能谱

Fig. 4 EDS spectrum of Al_2Cu phase in 2024Al

MMC, 也观察到明显的裂缝腐蚀(图 5(d))。不过, 对 2024Al, 虽然腐蚀也多出现在 Al_2Cu 相周围和基体的晶界处, 但沿晶界的溶解有被沿沉淀相周围的溶解掩盖的迹象, 进而发展成明显的点蚀(图 5(a), 5(b))。这表明 2024Al 基体的腐蚀主要是由富 Cu 阴极区与贫 Cu 阳极区的电偶腐蚀引起。

图 6 所示为 $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ MMC 和 2024Al 在 NaCl 溶液中于室温下浸泡 60 d 的横断面腐蚀形貌。由图可见, $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ MMC 较其基体的蚀孔直径小但最大蚀孔更深些, 达到 180 μm ; 而 2024Al 的蚀孔深度约为 160 μm 。在 $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ MMC 的蚀孔内也发现开裂现象, 而 2024Al 的蚀

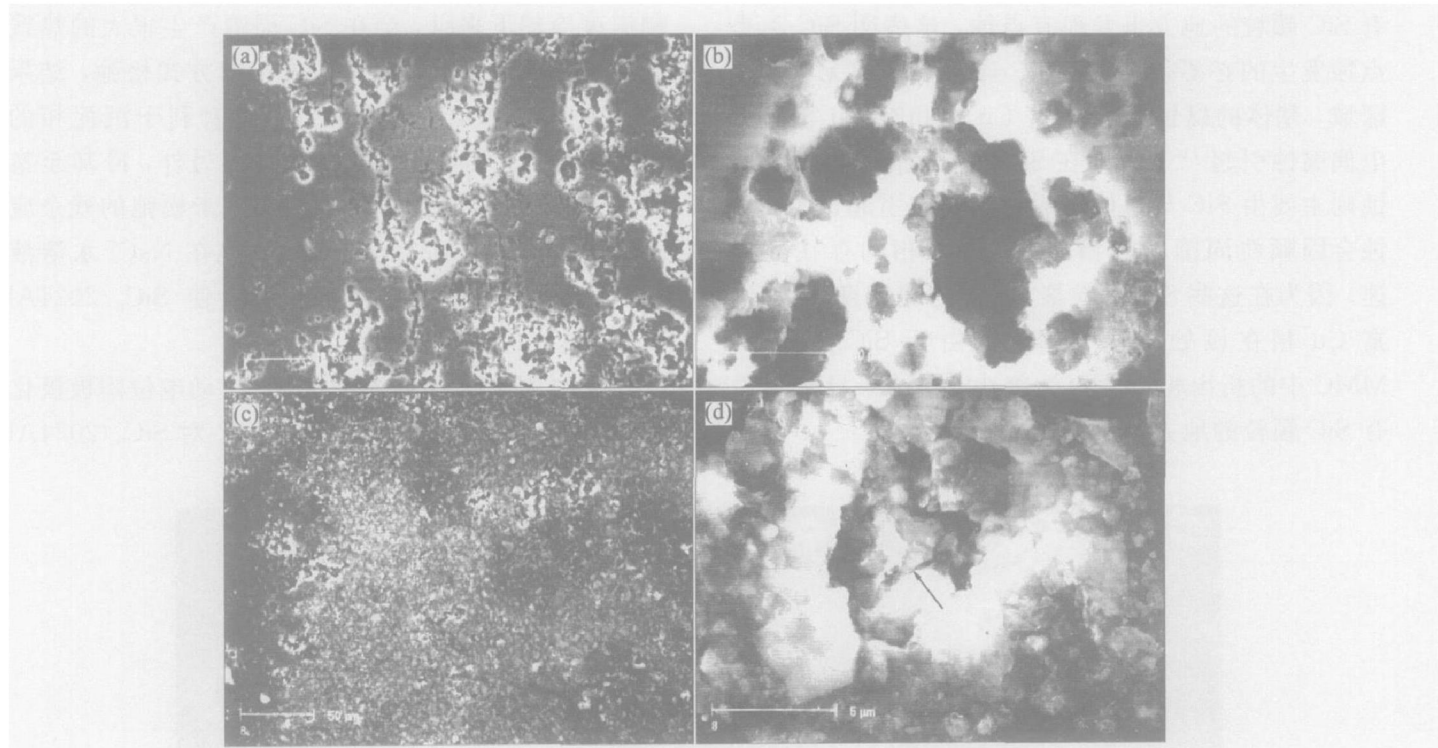


图 5 2024Al 和 $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ MMC 动电阳极极化后试样表面的 SEM 形貌

Fig. 5 Surficial SEM morphologies of 2024Al (a), (b) and $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ MMC (c), (d) after potentiodynamic polarization (Arrow in Fig. 5(d) shows crevice corrosion at bottom of pit on $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ MMC)

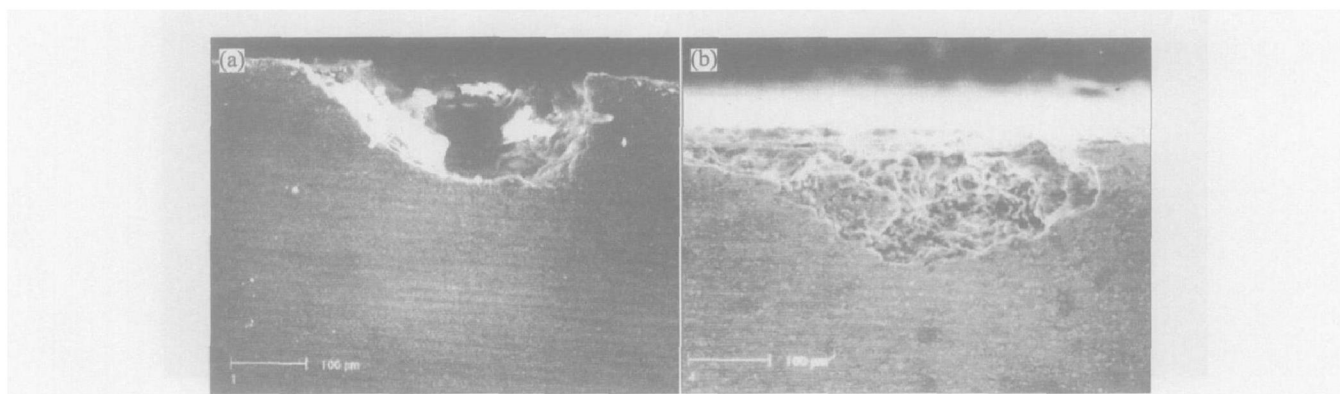


图 6 $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ MMC 和 2024Al 在 NaCl 水溶液中于室温下浸泡 60 d 后横断面腐蚀的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM morphologies of cross-section of $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ MMC (a) and 2024Al (b) immersed in NaCl solution for 60 d (Arrows in Fig. 6(a) shows crevice corrosion at bottom of pit on $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ MMC)

孔内则不见有裂纹, 这与电化学测试后的试样表面观察结果一致(见图 5)。这也进一步说明, SiC_p/2024Al MMC 的点蚀抗力不如其基体。

实验结果表明, 在判断 2024Al 和 SiC_p/2024Al MMC 的点蚀抗力时, 仅根据从极化曲线获得的点蚀电位大小或短期浸泡试样点蚀坑大小及深浅是不够的, 还应借助金相手段, 对长期浸泡试样的点蚀形貌进行深入的观察, 否则, 可能会得出错误的结论。

3 结论

1) 极化曲线研究表明, SiC 的加入并不影响 SiC_p/2024Al MMC 的点蚀敏感性。但对极化后和长期浸泡试样的腐蚀形貌观察发现, SiC_p/2024Al MMC 的点蚀抗力会因裂缝腐蚀的存在而明显降低。因此, 在比较 SiC_p/2024Al MMC 与其基体的点蚀抗力时, 仅根据从极化曲线获得的点蚀电位大小或短期浸泡试样点蚀坑大小及深浅来判断是不够的, 还应对长时间腐蚀下的点蚀形貌进行观察。

2) 与基体相比, SiC_p/2024Al MMC 蚀孔数量相对较多, 蚀孔尺寸稍小, 大小分布不均匀。最大蚀孔较深, 并有严重裂缝腐蚀。

3) SiC_p/2024Al MMC 的腐蚀机制为富 Cu 阴极相与贫 Cu 阳极相间以及 SiC 与 Al 间的电偶腐蚀。

REFERENCES

- [1] Hihara L H, Latansion R M. Corrosion of metal matrix composites[J]. *Inter Mater Rev*, 1994, 39(6): 245 - 264.
- [2] Diaz-Ballote L, Veleza L, Pech-Canul M A, et al. Activity of SiC particles in Al-based metal matrix composites revealed by SECM[J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(6): B299 - B303.
- [3] Winkler S L, Ryan M P, Flower H M. Pitting corrosion in cast 7 × × × aluminum alloys and fibre reinforced MMCs[J]. *Corros Sci*, 2004, 46(4): 893 - 902.
- [4] Trazaskoma P P, McCaffery E M, Crowe C R. Corrosion behavior of SiC/Al metal matrix composites[J]. *J Electrochem Soc*, 1983, 130(9): 1804 - 1809.
- [5] Griffiths A J, Turnbull A. An investigation of the electrochemical polarization behavior of 6061 aluminum metal matrix composites[J]. *Corros Sci*, 1994, 36(1): 23 - 35.
- [6] Shimizu Y, Nishimura T, Matsushima I. Corrosion resistance of Al-based metal matrix composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 1995, A198(1/2): 113 - 118.
- [7] Nunes P C R, Ramanatham L V. Corrosion behavior of aluminum-aluminum and silicon carbide-aluminum metal-matrix composites[J]. *Corrosion*, 1995, 51(8): 610 - 617.
- [8] Deuis R L, Green L, Subramanian C, et al. Corrosion behavior of aluminum composite coatings[J]. *Corrosion*, 1997, 53(11): 880 - 890.
- [9] Kiourtsidis G, Skolianos S M. Corrosion behavior of squeeze-cast silicon carbide-2024 composites in aerated 3.5 wt% sodium chloride[J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, A248(1/2): 165 - 172.
- [10] 贺春林, 李凤琴, 刘常升, 等. SiC_p/2024Al 铝基复合材料的耐蚀性[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(11): 1074 - 1077.
HE Chun-lin, LI Feng-qin, LIU Chang-sheng, et al. Corrosion properties of SiC_p/2024Al matrix composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(11): 1074 - 1077.
- [11] Feng Z, Lin C, Lin J, et al. Pitting behavior of SiC_p/2024Al metal matrix composites[J]. *J Mater Sci*, 1998, 33(23): 5637 - 5642.
- [12] 贺春林, 刘常升, 李凤琴, 等. 2024Al 与 SiC_p/2024Al 复合材料的腐蚀与腐蚀控制研究[J]. *金属学报*, 2001, 37(8): 865 - 868.
HE Chun-lin, LIU Chang-sheng, LI Feng-qin, et al. Corrosion resistance and protection efficiency of 2024Al and SiC_p/2024Al metal matrix composite[J]. *Acta Metall Sin*, 2001, 37(8): 865 - 868.
- [13] Gnecco F, Beccaria A M. Corrosion behavior of Al-Si/SiC composite in sea water[J]. *British Corrosion Journal*, 1999, 34(1): 57 - 62.
- [14] Yue T M, Wu Y X, Man H C. On the role of CuAl₂ precipitates in pitting corrosion of aluminum 2009/SiC_w metal matrix composite[J]. *J Mater Sci Lett*, 2000, 19(11): 1003 - 1006.
- [15] Arsenault R J, Shi N. Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion[J]. *Mater Sci Eng*, 1986, 81: 175 - 187.
- [16] Arsenault R J, Fishman S, Taya M. Deformation and fracture behavior of metal-ceramic matrix composite materials[J]. *Progress in Materials Science*, 1994, 38: 1 - 157.

(编辑 陈爱华)