

[文章编号] 1004- 0609(2001) 06- 1074- 04

SiC_p/2024Al 铝基复合材料的耐蚀性^①

贺春林¹, 李凤琴¹, 刘常升¹, 史志明^{2, 3}, 毕敬², 才庆魁¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016;

3. 中国科学院 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

[摘 要] 用电化学方法和浸泡试验研究了 SiC 颗粒粒度和体积分数对 SiC_p/2024Al 铝基复合材料在 3.5% NaCl 水溶液中耐蚀性的影响, 作为比较对 2024Al 的耐蚀性也进行了研究。结果表明, 与基体相比, SiC_p/2024Al 复合材料并不增加点蚀敏感性, 其抗蚀性与 SiC 体积分数和粒度有关, SiC 颗粒体积分数低或粒度高的复合材料, 其抗蚀性往往大。

[关键词] 铝基复合材料; 极化曲线; 电化学阻抗谱; 耐蚀性

[中图分类号] TG 174

[文献标识码] A

颗粒增强铝基复合材料(Al MMCs)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。多年来, 人们一直致力于其力学性能及制备工艺的研究, 相对而言, 对其耐蚀性的研究则要少得多; 而在这有限的文献中, 有些结论又相互矛盾。这主要是由于有许多因素影响 MMCs 的耐蚀性, 包括孔隙^[1]、杂质相的析出^[2]、颗粒/基体界面处的高密度位错^[3]、界面反应产物^[4]、增强相的种类大小及含量^[5~7]和基体的成分^[8]。通常, SiC/Al MMCs 在含氯离子水溶液中的腐蚀速度比相应的 Al 基体要快些。腐蚀的形式主要是 SiC 与 Al 间的电偶腐蚀以及界面腐蚀产物 Al₄C₃ 的水解^[9]。研究表明, SiC 对 6061Al^[8, 10], 5456Al^[8], Al-7.5% Si-1% Mg^[11]及 Al-2% Ni^[7]等体系 SiC/Al MMCs 的点蚀电位(φ_{pit})几乎没有影响, 但对 2024Al MMCs φ_{pit} 的影响却有不同报道^[8, 12, 13]。SiC 颗粒粒度的减少或体积分数的增加会使 SiC_p/Al 间的界面增加, 因而使 Al MMCs 的耐蚀性下降^[6, 7], 但也有不尽相同的报道^[11]。因此, 有必要就增强相对 Al MMCs 耐蚀性的影响问题进行深入研究。

作者采用动电位阳极极化、交流阻抗技术和浸泡法, 详细研究增强相的颗粒粒度、体积分数对 SiC_p/2024Al MMCs 耐蚀性的影响。

1 实验材料与方法

SiC_p/2024Al MMCs 用粉末冶金方法制备。基体合金为 100 μm 的 2024Al 合金粉末, 平均化学成分为 3.8% Cu, 1.5% Mg, 0.4% Mn, 余为 Al。增强相 SiC 颗粒的平均尺寸分别为 3.5, 10 和 20 μm , 体积分数分别为 7%, 15% 和 30%。采用机械方法将上述粉末充分混合后, 经冷压、除气处理、580 $^{\circ}\text{C}$ 真空热压成型、450 $^{\circ}\text{C}$ 挤压成棒材, 挤压比为 20:1。对比用的 2024Al 为同成分的铸材。

电化学测试的溶液由分析纯级 NaCl 和蒸馏水配制, 浓度为 3.5%, 温度为 20 $^{\circ}\text{C}$, 溶液暴露于空气中。测试仪器为 SI1250 锁相放大器和 M273 恒电位仪, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为石墨。在电化学测试之前, 样品先浸于 NaCl 溶液中约 1h 以使开路电位达到稳定。动电位极化曲线测试时的扫描速度为 0.166 mV/s, 交流阻抗测试时的外加激励信号幅值为 10 mV, 频率范围为 100 kHz~5 mHz。试样由环氧树脂密封, 研磨至 3.5 μm , 测试面积约为 0.6 cm^2 ; 为防止裂缝腐蚀, 试样与环氧树脂间用石蜡密封。测试 3 个平行试样, 以保证数据的重现性。浸泡试验样品磨至 600# 砂纸, 浸泡面积约为 1.5 cm^2 , 试验条件与电化学的相同。用精度为 0.1 mg 的分析天平测量浸泡不同时间的试样, 若假设腐蚀产物为氢氧化铝, 则可用腐蚀增重来表示材料的耐蚀性能^[6, 7]。这里的失重为

① [基金项目] 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(97014517); 金属腐蚀与防护国家重点实验室资助项目; 国家自然科学基金资助项目(59972004) [收稿日期] 2001- 01- 16; [修订日期] 2001- 05- 18 [作者简介] 贺春林(1964-), 男, 讲师, 博士。

3 个样品的平均值。

2 结果与讨论

2024Al 和不同体积分数的 SiC_p/2024Al 在 3.5% NaCl 水溶液中的典型动电阳极极化曲线示于图 1, 由于图 1 中点蚀电位(φ_{pit})和腐蚀电位(φ_{corr})非常接近, 而难于区分, 因此根据在 φ_{pit} 处电流的连续增加以及极化测试中肉眼观察试样表面的变化来确定 φ_{pit} 值。表 1 所列为计算出的 φ_{pit} 和 φ_{corr} 值及二者的差值。从图 1 和表 1 可以看出, MMCs 与基体金属的 φ_{pit} 非常接近, 与 SiC 的含量无关, 也与 MMCs 的制造工艺无关^[8], 这表明 SiC 相的存在并不影响 MMCs 的点蚀敏感性, 这与文献[12]报道的结果一致。但文献[8, 13]认为, SiC_p/2024Al MMCs 比相应合金的 φ_{pit} 负移 0.1 V。 φ_{pit} 与 φ_{corr} 的差值大小可用来表示表面钝化膜耐局部腐蚀的能力。从图 1 和表 1 看出, SiC 体积分数增加, MMCs 耐局部腐蚀的能力降低。这是由于 SiC 增加了作为阴极点的 Al₂Cu 的沉积所致^[9]。从图 1 也可看出, SiC 体积分数高的 MMCs, 其耐蚀性更差些。通常, 相同工艺制造的基体金属要比相应 SiC_p/Al MMCs 的腐蚀速度低^[7]。与粉末冶金工艺相比, 铸造易使合金元素偏析及结构不均, 因而影响材料的腐蚀行为; 另外对本研究所用 SiC_p/Al MMCs 而言, 20:1 的挤压比可进一步增加 SiC_p/Al MMCs 的均匀性, 降低基体的孔隙率以及夹杂相的尺寸^[11], 因此可明显改善 MMCs 的抗蚀性, 所以 2024Al 比 MMCs(30% SiC_p/2024Al) 的耐蚀性稍差些(图 1)。

表 1 从极化曲线计算出的有关电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters from polarization curves of MMCs in 3.5% NaCl

Size of SiC/ μm	$V_p/\%$	φ_{corr} (vs SCE)/V	φ_{pit} (vs SCE)/V	$(\varphi_{\text{pit}} - \varphi_{\text{corr}})$ (vs SCE)/V
3.5	0	-0.777	-0.693	0.084
3.5	7	-0.873	-0.691	0.182
3.5	30	-0.695	-0.676	0.019
10	15	-0.695	-0.653	0.042
20	15	-0.778	-0.665	0.113

图 2 所示为 SiC 体积分数均为 15% 而粒度分别为 10 μm 和 20 μm 的 SiC_p/2024Al 在 3.5% NaCl 水溶液中的典型极化曲线。由图 2 和表 1 看出,

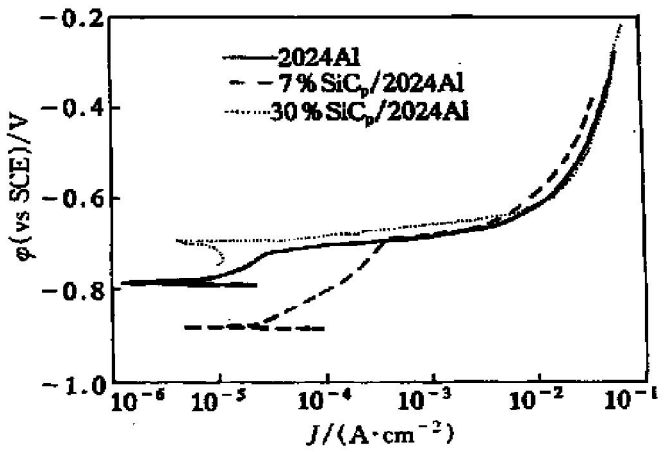


图 1 SiC 体积分数对 SiC_p/2024Al MMCs 极化曲线的影响

Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves for MMCs as a function of volume fraction of SiC particulate in 3.5% NaCl

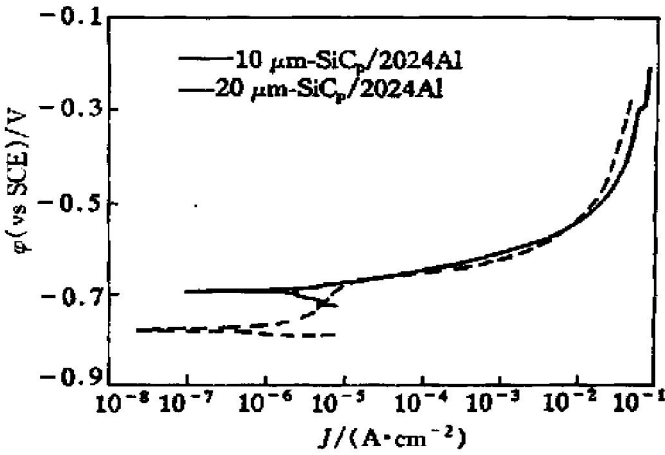


图 2 SiC 粒度对 SiC_p/2024Al MMCs 阳极极化曲线的影响

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves for MMCs as a function of particle size of SiC in 3.5% NaCl

SiC 粒度对 MMCs 的 φ_{pit} 没有影响, 但对 MMCs 的腐蚀速度有影响。当电位高于 φ_{pit} 时, 10 μm SiC_p/2024Al MMC 的腐蚀速度要明显高于 20 μm SiC_p/2024Al MMC 的。从表 1 也可看出, 20 μm SiC 增强的 MMC 的耐局部腐蚀性能比 10 μm 的更好些。增加粒度可降低 SiC 的表面分数, 同降低体积分数一样, 可增加 MMCs 的耐蚀性。

图 3 和图 4 分别示出了 SiC 体积分数和粒度对 SiC_p/2024Al MMCs 在 3.5% NaCl 中阻抗谱的影响。该阻抗谱由明显不同的 3 个部分组成, 在高频区(> 10 Hz), 电极行为由双电层电容控制, 阻抗-频率图中曲线的斜率为 -1, 表明这是个纯粹的电容行为。在中间频率区(0.05~ 5 Hz), 曲线趋于极大值 R_p , 此值的大小与材料的耐腐蚀性能对应^[8]。从图 3 可看出, 高体积分数的 MMCs 之 R_p 小, 这

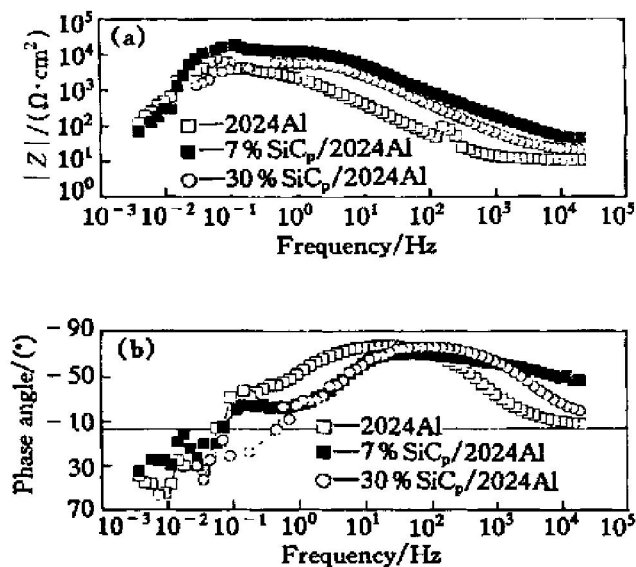


图 3 SiC 体积分数对 SiC_p/2024Al MMCs 阻抗谱的影响

Fig. 3 Plots for MMCs as a function of volume fraction of SiC particulates in 3.5% NaCl

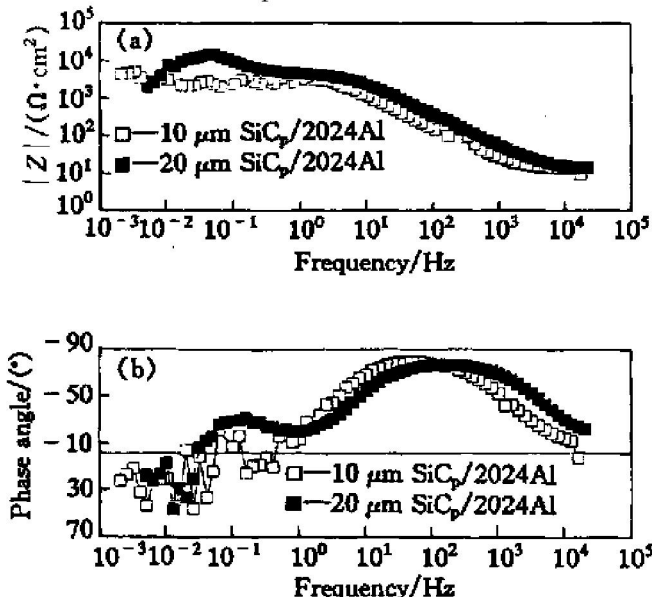


图 4 SiC 粒度对 SiC_p/2024Al MMCs 阻抗谱的影响

Fig. 4 Plots for MMCs as a function of particle sizes of SiC particulates in 3.5% NaCl

与图 1 的结论一致。从图 4 中看出, SiC 粒度大的 MMCs, 其 R_p 也大, 这与图 2 之结论一致。在低频区(< 0.05 Hz), 电极行为由电感控制。这种明显的电感行为是因 MMCs 表面之 Al_2O_3 层的击穿和再钝化所引起的电流波动所致^[8]。在低频测量时发现, MMCs 的表面有点蚀现象发生(图 3 和图 4)。

图 5 为各种材料在 3.5% NaCl 中浸泡不同时间的腐蚀增量。从图中可看出, 在浸泡的前 15 d, SiC 粒度小和体积分数高的 MMCs 表现出更高的腐蚀速度, 这与电化学测试的结果相一致(见图 2~

4)。但随着浸泡时间的增加, 各种 MMCs 的腐蚀增量逐渐接近。这是由于腐蚀产物沉积在 MMCs 的表面, 阻碍了离子的扩散过程, 降低了腐蚀活性点的数量。不过, 在浸泡 15 d 之后, MMCs 比其合金的腐蚀增量都高。造成 MMCs 加速腐蚀的主要原因是 SiC 与 Al 间的电偶腐蚀以及界面反应产物 Al_4C_3 的水解作用^[9]。

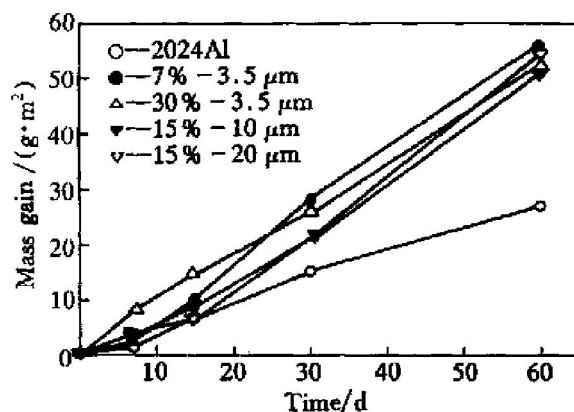


图 5 SiC_p/2024Al MMCs 腐蚀增量随浸泡时间的变化

Fig. 5 Corrosion behavior of MMCs as a function of immersion time in 3.5% NaCl

3 结论

- 1) SiC 的加入并不影响 SiC_p/2024Al MMCs 的点蚀敏感性。
- 2) SiC_p/2024Al MMCs 的抗蚀性与 SiC 体积分数和粒度有关, SiC 体积分数低或粒度高的 MMCs, 其抗蚀性往往大。

[REFERENCES]

- [1] Paciej R C, Agarwala V S. Influence of processing variables on the corrosion susceptibility of metal-matrix composites [J]. Corrosion, 1988, 44: 680- 684.
- [2] England J, Hall I W. On the effect of the strength of the matrix in metal matrix composites [J]. Scrip Metall, 1986, 20: 697- 700.
- [3] Arsenault R J, Fisher R M. Microstructure of fiber and particulate SiC in 6061 Al composites [J]. Scrip Metall, 1983, 17: 67- 71.
- [4] Aylor D M, Moran P J. Effect of reinforcement on the pitting behavior of aluminum-base metal matrix composites [J]. J Electrochem Soc, 1985, 132: 1277- 1281.
- [5] Hihara L H, Latansion R M. Galvanic corrosion of aluminum-matrix composites [J]. Corrosion, 1992, 48: 546- 552.

- [6] Deuis R L, Green L, Subramanian C, et al. Influence of the reinforcement phase on the corrosion of aluminium composite coatings [J]. J Mater Sci Lett, 1997, 16: 440–444.
- [7] Deuis R L, Green L, Subramanian C, et al. Corrosion behavior of aluminium composite coatings [J]. Corrosion, 1997, 53: 880–890.
- [8] Trazaskoma P P, McCaffery E M, Crowe C R. Corrosion behavior of SiC/Al metal matrix composites [J]. J Electrochem Soc, 1983, 13: 1804–1809.
- [9] Hihara L H, Latanision R M. Corrosion of metal matrix composites [J]. International Materials Reviews, 1994, 39: 245–264.
- [10] Griffiths A J, Turnbull A. An investigation of the electrochemical polarisation behavior of 6061 aluminum metal matrix composites [J]. Corros Sci, 1994, 36: 23–35.
- [11] Nunes P C R, Ramanathan L V. Corrosion behavior of alumina-aluminum and silicon carbide-aluminum metal matrix composites [J]. Corrosion, 1995, 51: 610–617.
- [12] Kiourtsidis G, Skolianos S M. Corrosion behavior of squeeze-cast silicon carbide-2024 composites in aerated 3.5% sodium chloride [J]. Materials Science and Engineering, 1998, A248: 165–172.
- [13] Feng Z, Lin C, Lin J, et al. Pitting behavior of SiC_p/2024 Al metal matrix composites [J]. J Mater Sci, 1998, 33: 5637–5642.

Corrosion properties of SiC_p/2024Al matrix composites

HE Chun-lin¹, LI Feng-qin¹, LIU Chang-sheng¹, SHI Zhiming^{2, 3}, BI Jing², CAI Qing-kui¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, P. R. China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China;

3. State Key Laboratory for Metal Corrosion and Protection, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China)

[Abstract] The influences of volume fraction and particle size of SiC particulate reinforcements on the corrosion characteristics of SiC_p/2024 Al matrix composites in 3.5% NaCl(mass fraction) aqueous solution were investigated with electrochemical method and immersion test; the corrosion resistance of 2024Al was also investigated for comparison. The results show that pitting susceptibility is about the same for the MMCs and their alloy. The corrosion resistance for the MMCs decreases, as the volume fraction increases or particle size reduces.

[Key words] aluminum matrix composite; polarization curves; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion resistance

(编辑 朱忠国)