复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 6 期 12 月 2009 年
Vol. 26 No. 6 December 2009

文章编号：1000-3851(2009)06-0103-06

增强体 SiC_P 对 SiC_P/Al 复合材料腐蚀行为的影响

华小珍*，彭新元，周贤良，邹爱华，崔 霞
（南昌航空大学 材料科学与工程学院，南昌 330063）

摘 要： 通过周期浸润腐蚀实验研究了不同 SiC 颗粒尺寸(70、90、140、220 μm)和不同 SiC 颗粒体积分数(42%、49%、55%)的 SiC_P/Al 复合材料在酸性环境中的腐蚀行为。采用失重法、金相显微镜、X 射线衍射仪以及扫描电镜分别计算腐蚀速率、观测微观组织、分析腐蚀产物的物相组成以及观察表面形貌。结果表明：腐蚀前期，SiC_P/Al 复合材料的耐腐蚀性能随着颗粒尺寸的减小而降低，腐蚀中后期，耐蚀性能随着颗粒尺寸的减小反而有一定程度的提高；SiC 颗粒的存在一方面促进了点蚀的成核，另一方面又打断了基体的连续性，改变了点蚀的生长方式，抑制了点蚀的进一步扩展；SiC_P/Al 复合材料的耐腐蚀性能随着颗粒体积分数的提高而降低，其腐蚀产物主要为氧化铝和非晶态硫酸铝化合物。

关键词： SiC 颗粒；SiC_P/Al 复合材料；腐蚀行为；周期浸润腐蚀
中图分类号： TB331 **文献标志码：** A

Influence of SiC_P reinforcement on corrosion behaviour of SiC_P/Al composites

HUA Xiaozhen*, PENG Xinyuan, ZHOU Xianliang, ZOU Aihua, CUI Xia
(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The corrosion behavior of SiC_P/Al composites with different SiC_P sizes (220, 140, 90, 70 μm) and different SiC_P volume fractions (42%, 49%, 55%) was investigated by the alternate immersion test. Mass loss was used to evaluate the corrosion rate. The microstructure of composites was observed by the optical microscope (OM). The phase and surface photography of corrosion products were analyzed by the X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Experimental results show that the corrosion resistance of the SiC_P/Al composites decreases with decreasing the particle size in the initial stage of corrosion, but increases with decreasing the particle size in the corrosion latter stage. SiC_P accelerates the nucleation of pit, also interrupts the continuity of the matrix channels, alters the growth way and suppresses the further expansion. The corrosion resistance of the SiC_P/Al composites decreases with the increasing the particle content, of which the main corrosion products are Al_2O_3 and $Al_xSO_{4y}OH_z$.

Keywords: SiC particle; SiC_P/Al composites; corrosion behavior; alternate immersion test

颗粒增强金属基复合材料是目前金属基复合材料研究的热点，在金属基体中加入化学稳定性好、耐腐蚀磨损、硬度高的陶瓷颗粒，一方面提高了金属基体耐磨性，同时又可解决制备单一陶瓷部件所带来的成型困难、容易断裂等问题。而颗粒增强金属基复合材料研究最多的是 SiC_P/Al 复合材料，其具有耐热性好、比强度高、热导率高、线膨胀系数低、密度小、各向同性、成本低等优点，在国外已应用于直升机旋翼系统、汽车刹车片、空间望远镜和坦克激光反射镜、电子封装材料等领域[1-3]。多年来，人们都在致力于对其力学性能及制备工艺的研究，而对其耐蚀性的研究则相对较少[4-5]。

本文中对 SiC_P/Al 复合材料在海洋环境和工业污染环境共同作用下的腐蚀行为进行了模拟，探讨了 SiC 颗粒对铝基复合材料腐蚀行为的影响，为 SiC_P/Al 复合材料的防腐提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

SiC_P/Al 复合材料采用空气气氛下的无压渗透

收稿日期： 2008-11-03；**收修改稿日期：** 2009-04-14
基金项目： 国家科技平台(2005DKA10400-Z8)；航空基金(2007ZF56016)；江西自然科学基金(2007GZC1557)；江西教育厅基金(GJJ09186)
通讯作者： 华小珍，教授，主要从事颗粒增强金属基复合材料的研究以及钢铁高温氧化及大气腐蚀研究 E-mail: pxy728@163.com

工艺[6-8]制备。该工艺制备的复合材料性能优良，未见孔洞、裂纹等缺陷，致密度高。基体材料为具有高流动性、气密性以及低热裂、疏松倾向的ZL101。腐蚀浸泡用的试样尺寸为34 mm×15 mm×2 mm，SiC 颗粒大小分别为 70、90、140、220 μm，SiC 颗粒体积分数分别为 42%、49%、55%。

1.2　实验方法

腐蚀实验采用 NBF-I 型周期浸润腐蚀试验箱，参照 GB/T 19746－2005 国家标准[9]进行。实验溶液为 0.6 mol/L NaCl＋0.02 mol/L $NaHSO_3$；实验溶液温度为 30℃±2℃，箱内空气温度为 40℃±2℃；实验周期为 60 min(10 min 浸润，50 min 干燥)；实验取样周期分别为 72、120、168、216 h。腐蚀产物的清除按照 GB 10124－88 国家标准[10]进行。采用失重法计算材料腐蚀速率，利用 4XB-TV 型金相显微镜、QUANTA200 型扫描电镜以及 ADVANCE-D8 型 X 射线衍射仪分别观察 SiC_P/Al 复合材料的组织和腐蚀后的表面微观形貌以及分析腐蚀产物的物相。

电化学测试仪器为 CHI-660C，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，辅助电极为铂电极。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 25℃，溶液暴于空气中。动电位极化曲线测试时的扫描速度为 0.1 mV/s，试样由环氧树脂密封，测试面积约为 1 cm^2。

2　实验结果及讨论

2.1　颗粒尺寸对 SiC_P/Al 复合材料耐蚀性的影响

图 1 为不同 SiC 颗粒尺寸的 SiC_P/Al 复合材料在 0.6 mol/L NaCl＋0.02 mol/L $NaHSO_3$ 溶液中腐蚀失重随时间的变化规律。从图 1 可以看出，腐蚀时间越长材料腐蚀越严重。腐蚀前期，SiC_P/Al 复合材料的耐腐蚀性能随着颗粒尺寸的减小而降低，220 μm 的最好，70 μm 的最差；腐蚀中期，220 μm的稍好，140 μm 的最差，70 μm的略有提高；腐蚀后期，70 μm 的最好，140 μm的最差。经过 216 h 腐蚀后的材料表现最为明显，140 μm 颗粒腐蚀失重比其他时间的颗粒腐蚀失重大很多，曲线上凸更加明显。

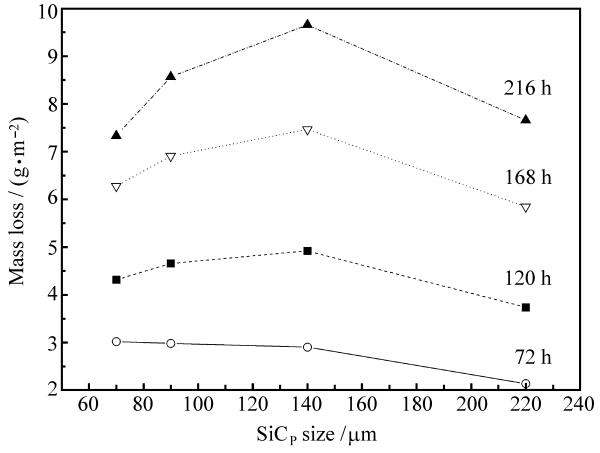
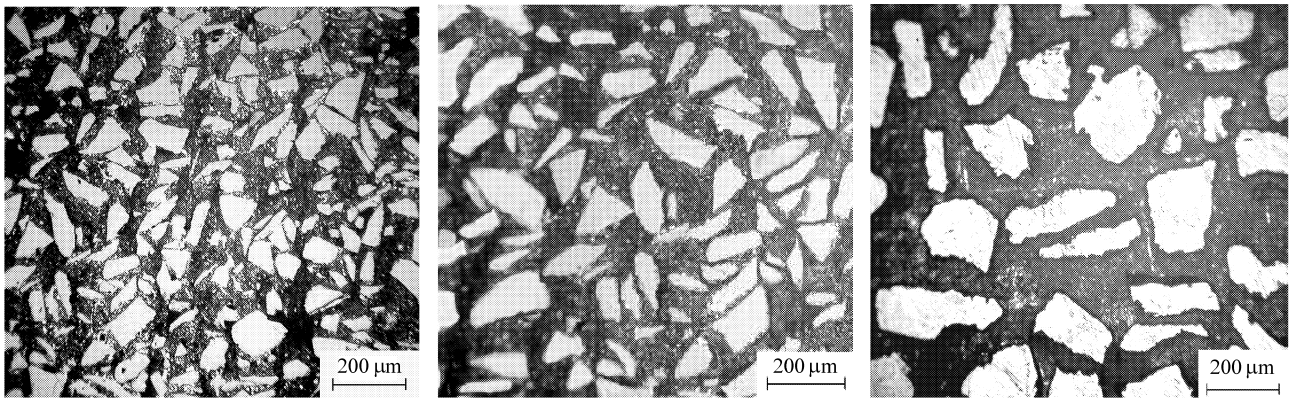


图 1　不同颗粒尺寸的 SiC_P/Al 复合材料腐蚀失重-时间曲线(49 vol%SiC)

Fig. 1　Corrosion mass loss－time curves of SiC_P/Al with different particle sizes (49 vol%SiC)

图 2 为不同颗粒尺寸 SiC_P/Al 复合材料原始试样的金相显微组织。从图 2 可以看出，不同颗粒尺寸的 SiC_P/Al 复合材料微观组织都较均匀，没有产生明显偏聚现象，颗粒为不规则棱角形。当 SiC 体



(a) 70 μm　(b) 140 μm　(c) 220 μm

图 2　不同颗粒尺寸的 SiC_P/Al 复合材料金相显微组织(49 vol%SiC)

Fig. 2　Microstructures of SiC_P/Al composites with different particle sizes (49 vol%SiC)

积分数相同，颗粒尺寸不同时，颗粒越细小，增强体与基体之间的界面数量越多。经过金相图计算，在同等体积分数下，70 μm、140 μm、220 μm 颗粒的界面数量比为 1.83∶1.26∶1。金属基复合材料的基体与晶界间存在的电位差异会形成微电池，同时晶粒缺陷以及畸变也会形成微电池，因此在界面或缺陷处点蚀容易形核[11]。故随着 SiC 颗粒尺寸的减小，界面的增多，点蚀发生的几率就会增加，腐蚀倾向就会加剧，耐腐蚀性能也就会变差。

图 3 为 SiC_P/Al 复合材料浸泡 216 h 后的表面腐蚀形貌。从图中可以看出，220 μm 颗粒增强试样有较深的腐蚀孔洞存在，而更加细小的 140 μm 和 70 μm 颗粒增强试样，虽然腐蚀孔较多，但腐蚀孔较浅且直径较小，单个腐蚀坑腐蚀量较少。可以认为由于更为细小的碳化硅颗粒阻断了基体的连续性，使得点蚀在产生后不易继续的深入和扩展。仅仅从这个方面来讲，70 μm 颗粒增强复合材料的耐腐蚀性能相对其它尺寸的 SiC_P/Al 复合材料略有上升。

在腐蚀前期，SiC 颗粒越细小，增强体与基体之间的界面数量越多，基体与界面间形成的微观电池也就更多，缩短了蚀孔成核的孕育期，促进了点蚀的形成。而颗粒尺寸越大，界面就相对较少，产生的点蚀也就越少，腐蚀失重也就越小。随着腐蚀时间的延长，由于 SiC 颗粒基本不导电且化学稳定性好，打断了基体的连续性能，抑制了点蚀的进一步扩展，使得材料表面的点蚀数量较多，但蚀孔浅且直径小。SiC 颗粒的存在一方面促进了点蚀的成核，另一方面又打断了基体的连续性能，改变了点蚀的生长方式，抑制了点蚀的进一步扩展。因此，腐蚀后期阶段 70 μm 和 220 μm 颗粒增强试样的腐蚀失重小于 90 μm 和 140 μm 的。同时，140 μm 颗粒增强试样可能存在偏聚现象，使得点蚀比较集中且数量较多，腐蚀也就更严重。

图 4 为不同颗粒尺寸的 SiC_P/Al 复合材料原始试样在 3.5%NaCl 溶液中的电化学极化曲线。表 1 为从该极化曲线计算出来的复合材料电化学参数。从表 1 可以看到 SiC_P/Al 复合材料的自腐蚀电流 I_{corr} 随着颗粒尺寸的增加而减小，而自腐蚀电位 E_{corr} 却随着颗粒尺寸的增大而提高，说明 SiC 颗粒尺寸小的复合材料，其耐蚀性就更差些。这与 Candan[6] 等大多数研究者的结论相一致。因此，在腐蚀初期 220 μm SiC_P/Al 复合材料表现出更好的耐腐性。

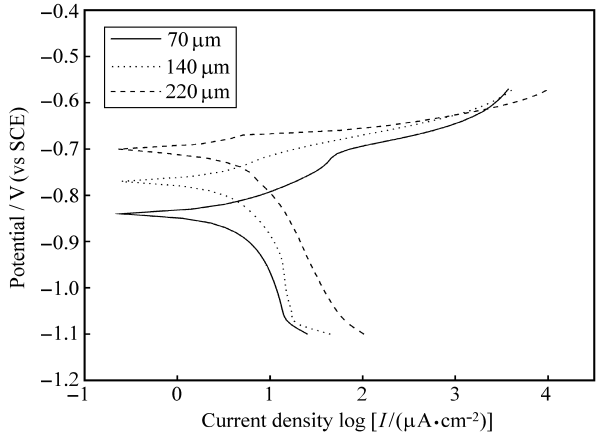
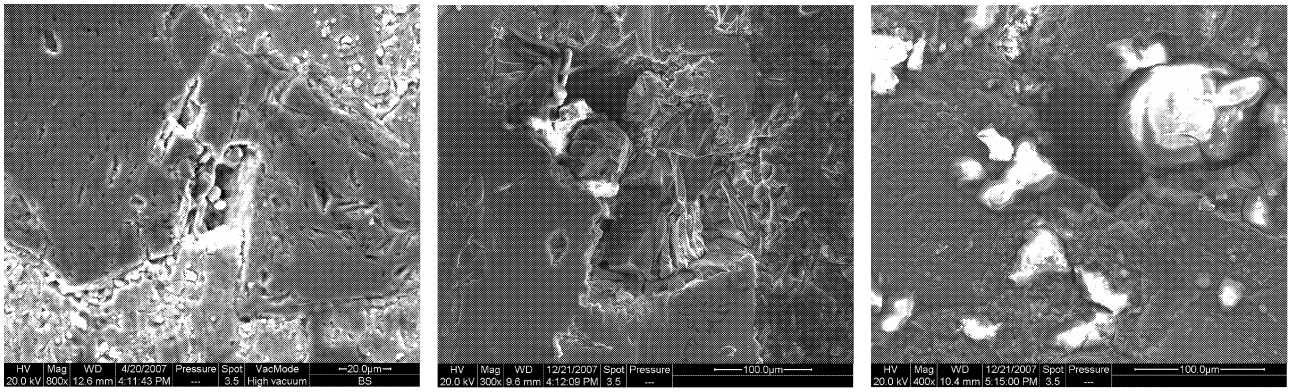


图 4　不同颗粒尺寸的 SiC_P/Al 复合材料极化曲线(49 vol%SiC)

Fig. 4　Polarization curves of SiC_P/Al composites with different particle sizes (49 vol%SiC)



(a) 70 μm　(b) 140 μm　(c) 220 μm

图 3　周浸腐蚀 216h SiC_P/Al 复合材料扫描电镜相片(49 vol%SiC)

Fig. 3　SEM micrograph of SiC_P/Al composites after accelerative corrosion for 216 h(49 vol%SiC)

表 1　不同颗粒尺寸的 SiC_P/Al 复合材料电化学参数

Table 1　Electrochemical parameters of SiC_P/Al composites with different particle sizes

Particle size/μm	I_{corr}/(μA·cm^{-2})	E_{corr}/V
70	2.74	−0.842
140	2.45	−0.783
220	1.16	−0.691

2.2　颗粒体积分数对 SiC_P/Al 复合材料耐蚀性影响

图 5 为不同体积分数的 SiC_P/Al 复合材料在 0.6 mol/L NaCl＋0.02 mol/L $NaHSO_3$ 溶液中腐蚀失重随时间的变化规律。可以看出，体积分数为 55%的 SiC_P/Al 复合材料腐蚀失重最大，49%的次之，42%的最小。说明 SiC_P/Al 复合材料的耐腐蚀性能随着 SiC 颗粒体积分数的增加而降低。这与其他研究者对不同体积分数 SiC_P/Al 复合材料的电化学研究所得出的结论是一致的[5]。

图 6 为不同体积分数 SiC_P/Al 复合材料原始试样的金相显微组织。从图中可以看出：随着 SiC 颗粒含量的增加，复合材料中引入了较多的界面。由金相组织图推算可知，SiC_P 体积分数为 42%、49%、55%的复合材料的界面数量比为 1∶1.18∶1.29，说明 SiC 颗粒含量越高，材料界面就越多。而界面处点蚀很容易形核，随着界面的增多，点蚀发生的几率就会增加，腐蚀倾向就会加剧，耐腐蚀性就会下降。因此，随着 SiC_P/Al 复合材料中 SiC_P 体积分数的提高，在渗铝过程中铝基体和 SiC_P 在其界面发生的反应也会增多，腐蚀也就越严重。

图 7 为不同体积分数 SiC_P/Al 复合材料原始试样在 3.5%NaCl 溶液中的电化学极化曲线。表 2 为从该极化曲线计算出来的复合材料电化学参数。

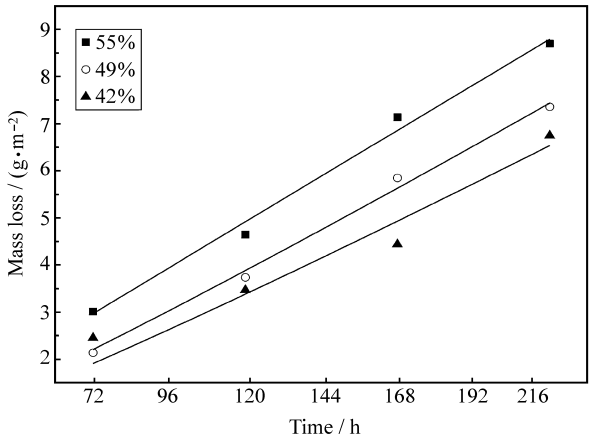


图 5　不同体积分数的 SiC_P/Al 复合材料腐蚀失重-时间曲线(70 μm SiC)

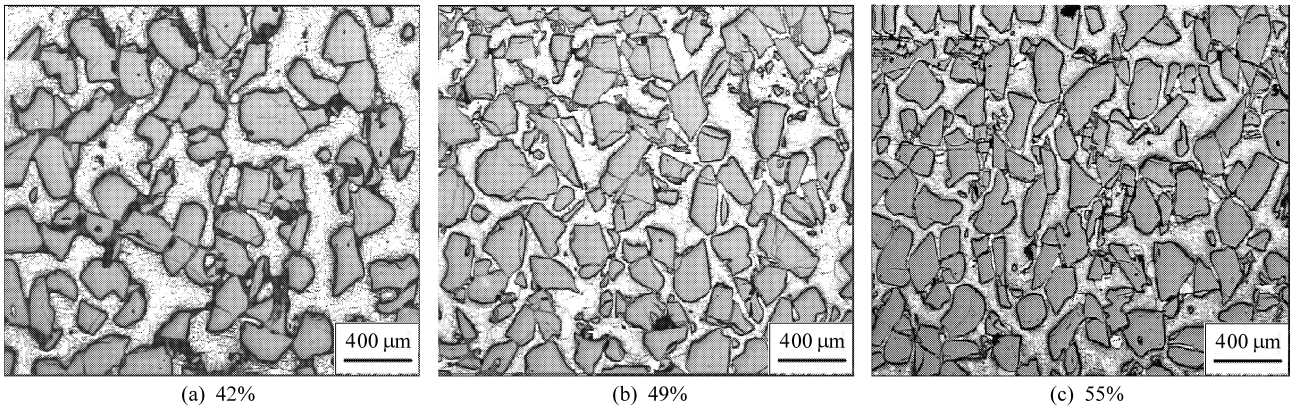
Fig. 5　Corrosion mass loss－time curves of SiC_P/Al with different volume fractions (70 μm SiC)

表 2　不同体积分数的 SiC_P/Al 复合材料电化学参数

Table 2　Electrochemical parameters of SiC_P/Al composites with different volume fractions

Volume fraction/%	I_{corr}/(μA·cm^{-2})	E_{corr}/V
42	0.82	−0.682
49	1.16	−0.773
55	1.71	−0.865

从表 2 可以看到随着颗粒体积分数的增加，复合材料的自腐蚀电流 I_{corr} 随着颗粒体积分数的增加而增加，而自腐蚀电位 E_{corr} 却随着体积分数的增加而降低，这说明 SiC 体积分数高的复合材料，其耐蚀性就更差些。这与贺春林[12]等人的研究是相同



(a) 42%　(b) 49%　(c) 55%

图 6　不同体积分数的 SiC_P/Al 复合材料金相显微组织(70 μm SiC)

Fig. 6　Microstructures of SiC_P/Al composites with different volume fractions (70 μm SiC)

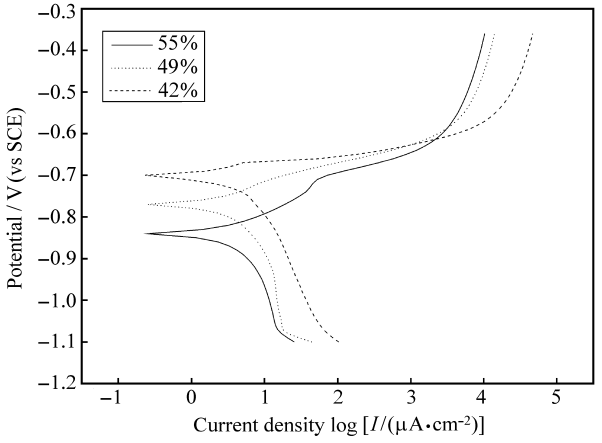


图 7 不同体积分数的 SiC_P/Al 复合材料极化曲线(70 μm SiC)

Fig. 7 Polarization curves of SiC_P/Al composites with different volume fractions (70 μm SiC)

的。这与本文前面所分析的不同体积分数的 SiC_P/Al 复合材料腐蚀失重是一致的。

2.3 分析讨论

当在高温制备 SiC_P/Al 复合材料时会发生界面反应，方程式如下[13]：

$$3SiC+4Al=Al_4C_3+3Si \quad (1)$$

Al_4C_3是一种易水解的脆性相，在 $NaHSO_3$溶液中容易水解生成 $Al(OH)_3$，反应化学式如下[14]：

$$Al_4C_3+12H_2O\rightarrow 4Al(OH)_3\downarrow+3CH_4\uparrow \quad (2)$$

因为 $NaHSO_3$溶液的 pH 为 4.4～4.8，所以 $Al(OH)_3$是不能稳定存在其中的，会进一步发生下列反应[15-16]：

$$Al(OH)_3+3H^+\rightarrow Al^{3+}+3H_2O \quad (3)$$

$$HSO_3^-+[O]\rightarrow HSO_4 \quad (4)$$

$$HSO_4^-\rightarrow H^++SO_4^{2-} \quad (5)$$

反应生成的 SO_4^{2-}会继续与从 Al 合金或 $Al(OH)_3$溶解下来的 Al^{3+}生成非晶态硫酸铝化合物 $Al_xSO_{4y}OH_z$，其反应过程为

$$x(Al^{3+})+y(SO_4^{2-})+z(OH^-)\rightarrow Al_xSO_{4y}OH_z \quad (6)$$

图 8 为 SiC_P/Al 复合材料腐蚀前后 XRD 图。从未经腐蚀的 SiC_P/Al 复合材料 XRD 图中可以看出，复合材料主要由基体合金相 Al、Si 以及增强相 SiC 组成，没有发现新生相。而经过 216 h 腐蚀的复合材料出现了大量的非晶态物质，说明 SiC_P/Al 复合材料的腐蚀产物主要是以非晶态的物质形式存在。表 3 为 SiC_P/Al 复合材料试样浸泡 216 h 后的腐蚀产物成分，可见腐蚀产物主要由 O、Al、Si、S 组成，其中氧含量最高，达到了 70.93%。经图 9 傅里叶红外光谱(FTIR)分析得知，腐蚀产物中含有大量的羟基基团(3450、1645 cm^{-1}左右的吸收峰)，SO_4^{2-}离子(1110 cm^{-1}左右的吸收峰)，以及 Al_2O_3(640 cm^{-1}左右的吸收峰)[17]，从而可以判定 SiC_P/Al 复合材料的腐蚀产物主要为氧化铝及非晶态硫酸铝化合物[18-19]。这与本文中所分析的 SiC_P/Al复合材料腐蚀机制是一致的，说明了界面反应产物 Al_4C_3的水解是 SiC_P/Al 复合材料腐蚀的一个主要形式。

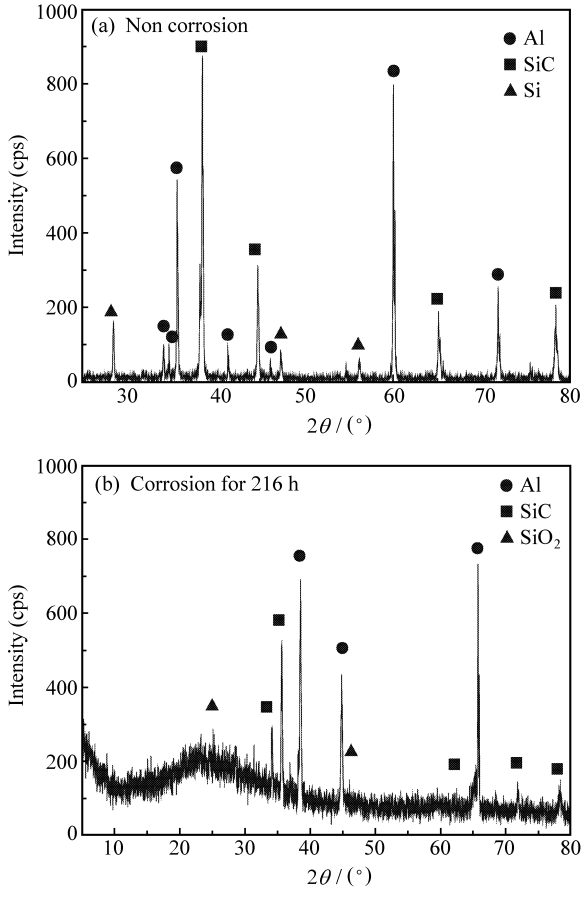


图 8 SiC_P/Al 复合材料 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of SiC_P/Al composites

表 3 SiC_P/Al 复合材料腐蚀产物成分(腐蚀 216 h)

Table 3 Component of SiC_P/Al composites' corrosion products (corrosion for 216 h)

Element	Mass fraction/%	Atomic fraction/%
O	70.93	80.61
Al	26.40	17.79
Si	0.98	0.64
S	1.68	0.96
Totals	100.00	100.00

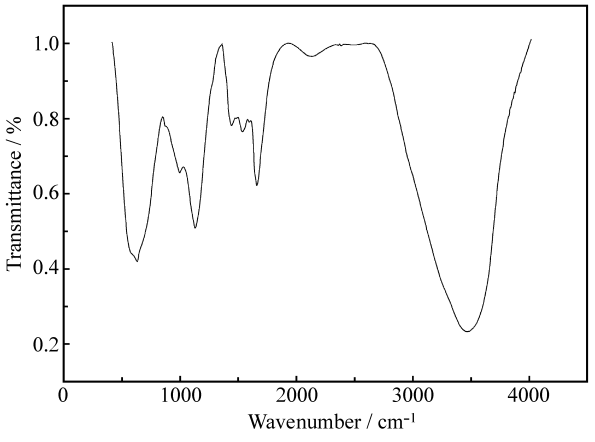


图 9　SiC_P/Al 复合材料腐蚀产物 FTIR 图

Fig. 9　FTIR spectrum of corrosion products of SiC_P/Al composites

3　结　论

(1) 腐蚀前期，SiC_P/Al 复合材料的耐腐蚀性随 SiC 颗粒尺寸的减小而降低，220 μm 的最好、70 μm的最差；腐蚀中期，220 μm 的稍好，140 μm 的最差，70 μm 的略有提高；腐蚀后期，耐腐蚀性能随着 SiC 颗粒尺寸的减小反而有一定程度的提高，70 μm 的最好，140 μm 的最差。

(2) SiC 颗粒的存在一方面促进了点蚀的成核，另一方面又打断了基体的连续性能，抑制了点蚀的进一步扩展，改变了点蚀的生长方式。

(3) SiC_P/Al 复合材料的耐腐蚀性能随着 SiC 颗粒体积分数的增加而降低。

(4) SiC_P/Al 复合材料的腐蚀产物主要为氧化铝及非晶态硫酸铝化合物。

参考文献：

[1] 王文明，潘复生，曾苏民，等. 碳化硅颗粒增强铝基复合材料开发与应用的研究现状 [J]. 兵器材料科学与工程，2004，27(3)：61-67.
Wang Wenming，Pan Fusheng，Zeng Sumin，et al. Current status of development and application in SiC_P/Al composites [J]. Ordnance Material Science and Engineering，2004，27(3)：61-67.

[2] 薛文斌，吴晓玲，施修龄，等. SiC_P/2024Al 铝基复合材料表面微弧氧化膜组织机构及其耐蚀性 [J]. 复合材料学报，2006，23(6)：98-102.
Xue Wenbin，Wu Xiaoling，Shi Xiulin，et al. Microstructure and corrosion-resistance of microarc oxidation film on SiC_P/2024 aluminum matrix composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(6)：98-102.

[3] 康　蒙，程小全，张纪奎，等. 高体积分数 SiC_P/Al 复合材料的拉伸、压缩与弯曲特性 [J]. 复合材料学报，2008，25(3)：127-131.
Kang Meng，Chen Xiaoquan，Zhang Jikui，et al. Tensile，compressive and flexible properties of high volume fraction SiC_P/Al composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2008，25(3)：127-131.

[4] Trowsdale A J，Nble B，Harris S J，Gibbins I S R，et al. The influence of SiC reinforcement on pitting behavior of aluminum [J]. Corrosion Science，1996，38(2)：177-191.

[5] Feng Z，Lin C，Lin J，Luo J. Pitting behavior of SiC_P/2024Al metal matrix composites [J]. J Mater Sci，1998，33(23)：5637-5642.

[6] Candan S. Effect of SiC particle size on corrosion behavior of pressure infiltrated Al matrix composites in a NaCl solution [J]. Materials Letters，2004，58(27/28)：3601-3605.

[7] Ramulu M，Paul G，Patel J. EDM surface effects on the fatigue strength of a 15 vol% SiC_P/Al metal matrix composite material [J]. Composites Structures，2001，54(1)：79-86.

[8] Aghajannian M K，Rocazella M A，Burke J T，et al. The fabrication of metal matrix composite by pressureless infiltration technique [J]. J Mater Sci，1991，26(2)：447-454.

[9] 中华人民共和国国家标准. GB/T 19746－2005 金属和合金的腐蚀盐溶液周浸试验 [S]. 北京：中国标准出版社，2005.

[10] 中华人民共和国国家标准. GB 10124－1988 金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法 [S]. 北京：中国标准出版社，1988.

[11] Wang Z Y，Ma T，Han W，Yu G C. Corrosion behavior on aluminum alloy LY12 in simulated atmospheric corrosion process [J]. Trans Nonferrous Met Soc China，2007，17(2)：326-334.

[12] 贺春林，李凤琴，刘常升，等. SiC_P/2024Al 铝基合材料的耐蚀性 [J]. 中国有色金属学报，2001，11(6)：1074-1076.
He Chunlin，Li Fengqin，Liu Changsheng，et al. Corrosion properties of SiC_P/2024Al matrix composites [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2001，11(6)：1074-1076.

[13] 范同祥，施忠良，张　荻，等. SiC/Al 复合材料界面反应程度的测定 [J]. 材料学报，1999，13(4)：65-67.
Fan Tongxiang，Shi Zhongliang，Zhang Di，et al. Determination of interfacial reaction in SiC/Al composites [J]. Materials Review，1999，13(4)：65-67.

[14] Candan S，Bilgic E. Corrosion behavior of Al-60 vol% SiC_P composites in NaCl solution [J]. Materials Letters，2004，58(22/23)：2787-2790.

[15] 房国丽，李　进，杨智春，等. SiC/Al 复合材料界面反应的热力学分析 [J]. 宁夏工程技术，2007，6(1)：76-79.
Fang Guoli，Li Jin，Yang Zhichun，et al. Thermodynamics analysis of interfacereactions in SiC/Al composites [J]. Ningxia Engineering Technology，2007，6(1)：76-79.

[16] 韩　薇，王振尧，于国才，汪　俊. 铝在含 SO_2 湿润/干燥环境中的腐蚀规律 [J]. 中国有色金属学报，2003，13(3)：631-634.
Han Wei，Wang Zhenyao，Yu Guocai，Wang Jun. Corrosion of aluminum in wet/dry environment containing SO_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2003，13(3)：631-634.

[17] 周和荣，李晓刚，董超芳，等. 2A12 铝合金在模拟溶液中的周浸腐蚀行为 [J]. 装备环境工程，2007，4(5)：5-6.
Zhou Herong，Li Xiaogang，Dong Chaofang，et al. Corrosion behaviors of aluminum alloy 2A12 under cyclic wet-dry immersion test in simulation solutions [J]. Equipment Environmental Engineering，2007，4(5)：5-6.

[18] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 [M]. 北京：科学技术文献出版社，1994：272.

[19] 莱格拉夫 C，格雷德尔 T. 大气腐蚀 [M]. 韩恩厚，译. 北京：化学工业出版社，2005：201-209.