

# SiCp/Al 复合材料在 Cl<sup>-</sup>作用下初期腐蚀行为

崔 霞<sup>1,2</sup>, 周贤良<sup>1,2</sup>, 欧阳德来<sup>2</sup>, 黄 芃<sup>2</sup>

(1. 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

(2. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

**摘 要:** 通过室内浸泡模拟实验方法, 采用扫描 Kelvin 探针技术研究了 SiCp/Al 复合材料在 Cl<sup>-</sup>介质下初期腐蚀行为。结果表明, SiC 颗粒与 Al 基体界面结合处是复合材料在 Cl<sup>-</sup>介质下初期腐蚀的优先发生位置, Cl<sup>-</sup>和界面相是促进初期腐蚀发展的主要原因。随腐蚀的不断进行, 复合材料先形成钝化膜, 表面电位先整体正移, 后钝化膜破损, 表面电位整体负向移动。复合材料初期腐蚀过程表现为其钝化膜形成和逐渐破损的腐蚀特征, 腐蚀产物主要为 Al(OH)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlCl<sub>3</sub>。

**关键词:** 初期腐蚀; SKP; SiCp/Al 复合材料

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-2884-05

SiCp/Al 复合材料因其具有密度低、膨胀低、热导高、比刚度高优异的综合性能, 在航空航天领域具有广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>。近年来, 国内外学者多致力于其制备工艺及其力学性能、热物理性能方面研究较多, 而其腐蚀性能方面文献报道相对较少。贺春林<sup>[3]</sup>和 H. M. Zakaria<sup>[4]</sup>主要从 SiC 体积分数和粒度与 SiCp/Al 基复合材料耐腐蚀性能关系角度研究, 认为低 SiC 颗粒体积分数或高 SiC 颗粒粒度, 可提高复合材料的耐腐蚀性能。华小珍等<sup>[5]</sup>则通过添加基体合金元素来提高 SiCp/Al 复合材料耐腐蚀性能。认为基体加入 Mg 能减少有害界面产物 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的生成, 提高复合材料耐腐蚀性能。D. S. Qian 等<sup>[6]</sup>为改善 SiCp/Al 基复合材料耐蚀性进行激光熔覆处理。因存在使用环境需求, 特别在 Cl<sup>-</sup>环境中 Al 基复合材料易受腐蚀<sup>[7,8]</sup>, 对 SiCp/Al 复合材料腐蚀, 尤其是微区腐蚀研究需进一步深入。

目前的微区腐蚀研究主要采用扫描振动参比电极技术、扫描开尔文探针测量技术(SKP)、微区电化学阻抗技术、扫描电化学显微镜技术等<sup>[9]</sup>。扫描 Kelvin 探针测试技术因其可不接触金属表面测定其腐蚀电位及其分布、对界面状态微小变化极为敏感、可在腐蚀发生初始阶段检测到腐蚀发生位置和状况等优点, 越来越多的研究者将其应用在材料微区腐蚀行为研究方面<sup>[10,11]</sup>。M. Stratmann 等<sup>[12,13]</sup>最先将开尔文探针技术应用到金属腐蚀研究。R. Posner 等<sup>[14]</sup>将 Kelvin 探针技术应用到聚合物、氧化锌、锌三者界面动力学问题研究。E.

Juzeliūnas 等<sup>[15]</sup>采用 Kelvin 探针技术开展了 Al-Mg 合金初期腐蚀行为研究。

为此, 本研究通过室内浸泡模拟实验方法, 采用扫描 Kelvin 探针技术研究 SiCp/Al 复合材料在 Cl<sup>-</sup>环境中初期腐蚀发生和发展的过程, 考察初期 Cl<sup>-</sup>环境中初期腐蚀的腐蚀产物, 探讨初期腐蚀与复合材料界面结构之间的关系。

## 1 实 验

实验所用基体材料为工业纯 Al(纯度为 99.7%), 增强体颗粒为市售  $\alpha$ -SiC(纯度  $\geq 99\%$ )。采用无压渗透法(950 °C 保温 2 h)制备高体积分数 SiCp/Al 复合材料。之后对复合材料进行切割、打磨和机械抛光, 在 3.5% NaCl 溶液中进行室温浸泡实验, 分别浸泡时间为 2、6、12、48 h。浸泡后试样立刻在 PAR M370 型扫描 Kelvin 探针系统进行功函数测试, 扫描模式为面扫描, 扫描步长为 100  $\mu\text{m}$ , 扫描面积为 3000  $\mu\text{m} \times 3000 \mu\text{m}$ , 探针振动振幅为 50  $\mu\text{m}$ , 探针距试样表面距离小于 100  $\mu\text{m}$ 。测得的表面功函数采用式(1)换算表面电位差<sup>[16]</sup>:

$$E_A - E_B = (W_A - W_B)/e \quad (1)$$

式中,  $W_A$ 、 $W_B$  分别为 A、B 点的电子功函数,  $E_A$ 、 $E_B$  分别为 A、B 点的接触电势。通过测量复合材料表面电子功函数, 即可获得其表面电位差分布。微观组织和腐蚀形貌观察在 QUANTA200 扫描电子显微镜进行, 腐蚀产物成分分析在 OXFORD 型能谱仪上进行。

收稿日期: 2015-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(51262023); 江西省金属材料微结构调控重点实验室开放基金(JW201323001); 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室基金项目(gf201401007)

作者简介: 崔 霞, 女, 1979 年生, 博士生, 讲师, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-3863037, E-mail: cuixia2000@163.com

## 2 结果与分析

### 2.1 微观腐蚀形貌

采用 3.5%NaCl 溶液浸泡后 SiCp/Al 复合材料的微观腐蚀形貌如图 1 所示。可以看出, 未浸泡前, 复合材料 SiC 颗粒均匀分布在 Al 基体中, 组织致密且孔隙少(见图 1a)。进一步对浸泡前复合材料组织局部放大(见图 1b), SiC 颗粒表面呈锯齿状与基体结合, 且界面结合良好。浸泡 12 h 后(见图 1c), 微观腐蚀主要出现在 SiC 颗粒与基体界面处, 试样表面的形成不规则小块状或白色腐蚀产物。进一步对腐蚀区域进行局部放大(见图 1d), 可明显观察到腐蚀形态具有局部腐蚀特征, 腐蚀区域多为点状或圆胞状。

### 2.2 SKP 电位分布

为探讨 SiCp/Al 复合材料早期阶段的腐蚀行为和电化学过程, 对初始状态和经 3.5%NaCl 溶液浸泡不同时间后复合材料进行表面电位分布的 SKP 测试。图 2 为 SiCp/Al 复合材料初始状态和经 3.5%NaCl 溶液浸泡不同时间后表面 SKP 电位分布三维立体图。

进一步对图 2 中的表面电位分布进行 Gauss 拟合(拟合公式见式(2))以定量分析电位分布的集中位置和程度, 如图 3 所示。拟合公式为:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (2)$$

式中,  $A$  为常数,  $y_0$  为纵坐标偏移量;  $x_c$  为电位分布的集中位置;  $w$  为电位分布的集中程度(该值越小表示

电位分布越集中于  $x_c$ )。图 3b 中 3 条曲线的拟合结果如表 1 所示。

从图 2 和图 3 反映的试样表面状态随浸泡时间变化情况可以看出, 复合材料初始状态表面电位分布较分散(见图 2a), 表面电位分布在  $-500 \sim -659$  mV 之间, 电位差达 159 mV (SiCp/Al 复合材料表面存在阴极区和阳极区)(见图 3a 和表 2), 表面电位较负, 故复合材料此时存在较大腐蚀倾向。浸泡 6 h 后, 试样表面电位差变化不大, 但整体电位正向移至  $-342 \sim -494$  mV 之间, 基本分布在  $-422.8$  mV 附近, 这是由于铝基体钝化使表面形成氧化膜, 从而复合材料表面整体电位升高。延长浸泡时间至 12 h 后, 试样表面电位差降低至 115 mV, 整体电位与 6 h 相比负向移动至  $-513 \sim -627$  mV 之间, 说明此时基体表面氧化膜破裂, 导致整体电位下降。当浸泡时间达到 48 h 后, 与 24 h 相比, 复合材料集中电位变化不大, 但电位差增大, 达 261 mV, 说明氧化膜完全被腐蚀破坏, 阴极和阳极区增多, 腐蚀加速。因此, SiCp/Al 复合材料在 Cl<sup>-</sup>作用下的初期腐蚀是材料钝化膜形成并逐渐破损腐蚀的过程。这一点也可从材料表面电位分布集中程度进一步说明(见表 2)。材料电位分布集中程度随浸泡时间延长而降低, 由初始状态的 69.5 降低到浸泡 12 h 后的 42.8, 表明浸泡 12 h 内是钝化膜形成并逐步破裂阶段, 随着浸泡时间延长 48 h, 电位分布集中程度增大到 81.0, 此时钝化膜破裂, 致使表面活性点和阴极、阳极区增多, 腐蚀加速。

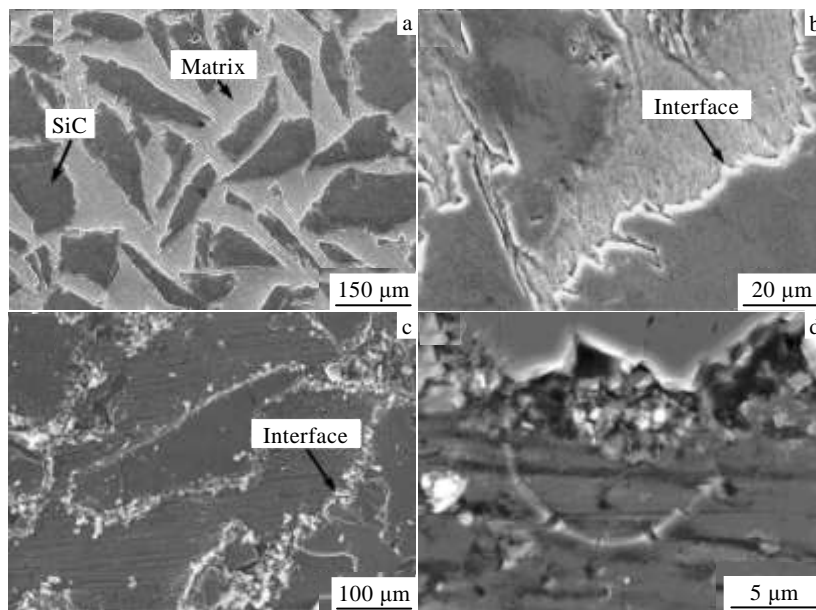


图 1 在 3.5%NaCl 溶液浸泡后 SiCp/Al 复合材料的微观腐蚀形貌

Fig.1 SEM images of SiCp/Al composite: (a) as-cast, (b) local amplification in Fig.1a showing the interfacial bonding, (c) immersed in 3.5% NaCl for 12 h, and (d) local amplification of the interface in Fig.1c showing the pitting

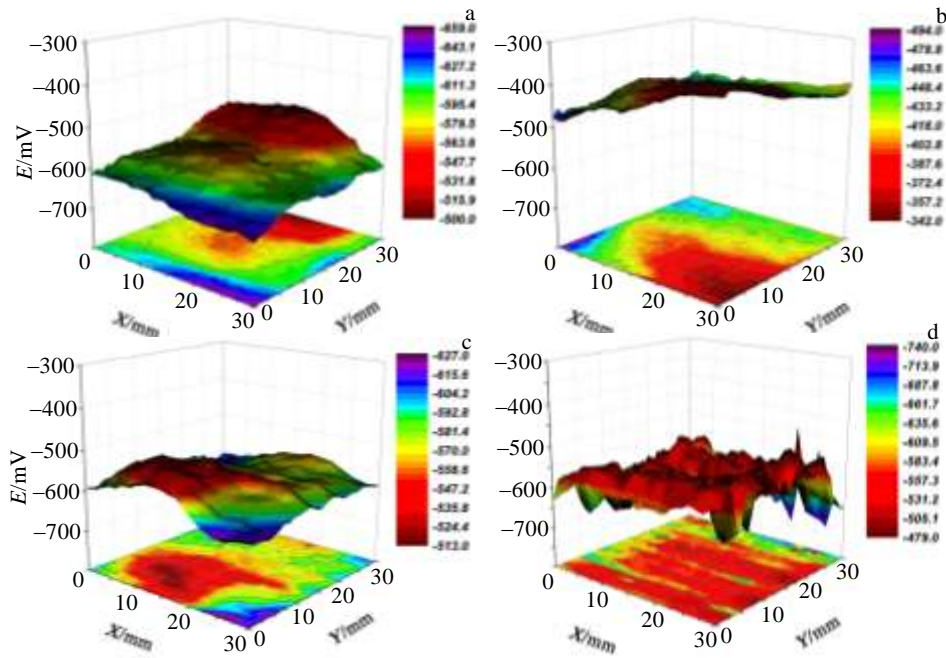


图 2 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后的表面 SKP 电位分布图

Fig.2 SKP potential images of SiCp/Al composite after different salt immersion testing periods of time: (a) 0 h, (b) 6 h, (c) 12 h, and (d) 48 h

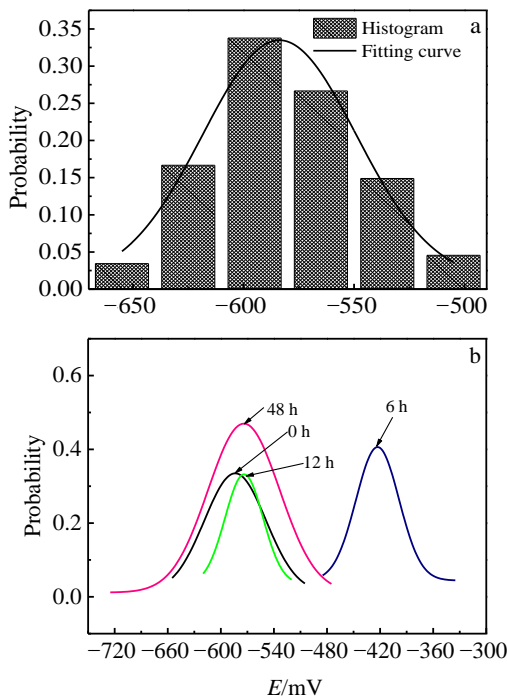


图 3 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后的表面 SKP 电位分布曲线

Fig.3 SKP potential distribution curves of SiCp/Al composite after different salt immersion testing periods of time: (a) histogram and fitting line of initial situation and (b) fitting lines of SKP potential after different salt immersion testing periods of time

表 1 浸泡不同时间后表面 SKP 电位分布及 Gauss 拟合结果

Table 1 Gauss fitting results of SKP potential distribution of SiCp/Al composites after different salt immersion testing periods of time

Time/h	Electric potential/mV	$\Delta E/mV$	$x_c/mV$	$w$
0	-500 ~ -659	159	-583.7	69.5
6	-342 ~ -494	152	-422.8	48.6
12	-513 ~ -627	114	-573.7	42.8
48	-479 ~ -740	261	-573.9	81.0

### 3 讨论

#### 3.1 初期腐蚀位置

铝基复合材料对  $Cl^-$  浓度较敏感,  $Cl^-$  浓度越大越易产生腐蚀。SiCp/Al 复合材料在制备过程中, 因制备温度较高, SiC 颗粒与 Al 能发生界面反应( $3SiC+4Al \rightarrow Al_4C_3+3Si$ ), 形成易水解的  $Al_4C_3$  相, 分布在 SiC 颗粒周围<sup>[17]</sup>。此外, 界面处往往还存在孔隙、杂质等缺陷。由于界面相和结构缺陷存在, 界面处成为腐蚀优先发生位置。且因界面相和结构缺陷破坏了基体的连续性, 在此处形成的钝化膜往往破裂, 并形成龟裂状缝隙(如图 4 所示箭头处)。而  $Cl^-$  作为活性离子侵蚀时, 易在此处发生吸附, 造成 SiC 颗粒周围局部区域  $Cl^-$  浓度偏高, 从而使界面处优先发生腐蚀。

#### 3.2 $Cl^-$ 作用下电化学分析

SiCp/Al 复合材料在浸泡过程中, SiCp 不发生腐蚀, 主要以铝基体腐蚀为主。因 SiC 与 Al 基体界面结



图 4 界面处钝化膜破裂形貌

Fig.4 SEM image of the breakdown passive film at interface region

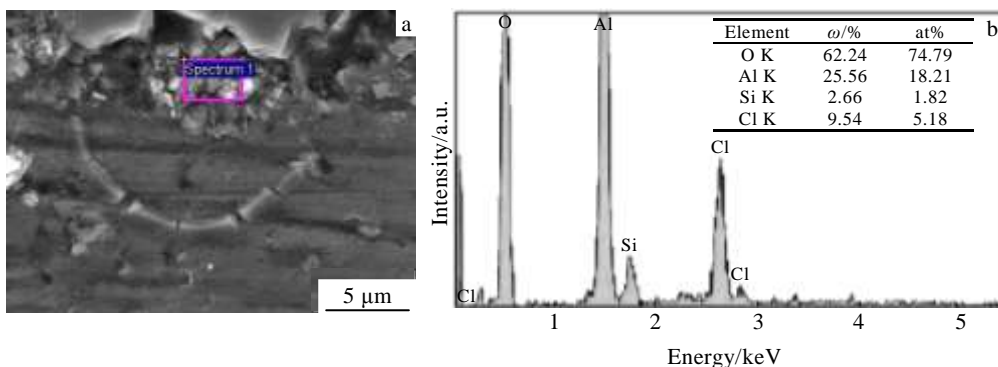


图 5 SiCp/Al 复合材料腐蚀产物 SEM 形貌和 EDS 分析

Fig.5 SEM image (a) and EDS spectrum analysis (b) of the SiCp/Al composite immersed in 3.5% NaCl for 12 h showing the corrosion product

孔隙直接与金属发生反应, 形成灰白色腐蚀产物 AlCl<sub>3</sub>。腐蚀产物可通过对 SiCp/Al 复合材料腐蚀产物的 EDS 分析可获得验证(见图 5)。从图 5 可以看出, 腐蚀产物主要含有 Al、O、Cl、Si 元素, 由于 SiC<sub>p</sub> 不发生腐蚀, 其腐蚀产物主要为 Al(OH)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlCl<sub>3</sub>。这与图 1c 和 1d 的微观形貌观察结果相吻合。

## 4 结 论

1) SiCp/Al 复合材料在 Cl<sup>-</sup> 环境中初期腐蚀主要出现在 SiC 颗粒周围, SiC 与 Al 基体界面结合处是初期腐蚀的优先发生位置。

2) 随腐蚀的不断进行, 复合材料先形成钝化膜, 表面电位先整体正移, 后钝化膜破损, 表面电位整体负向移动, 出现明显的阳极区和阴极区。

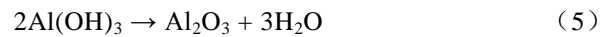
3) Cl<sup>-</sup> 和界面相是促进初期腐蚀发展的主要因素。

4) 复合材料初期腐蚀过程表现为其钝化膜形成和逐渐破损的腐蚀特征, 腐蚀产物主要为 Al(OH)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlCl<sub>3</sub>。

合处存在界面反应产物和缺陷而成为活性位置, Al 基体作为阳极区首先发生溶解反应, 形成 Al<sup>3+</sup>, 并释放电子, 阴极区发生吸氧反应形成 OH<sup>-</sup>。电化学反应如式(3)和(4)所示<sup>[18]</sup>:



溶液中部分 Al<sup>3+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 反应生成 Al(OH)<sub>3</sub>, 并可进一步通过式(5)反应形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。



反应形成的 Al(OH)<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一定程度上提高了复合材料前期腐蚀电位, 降低腐蚀速度。随浸泡时间的延长, 基体表面氧化膜逐渐变薄, Cl<sup>-</sup> 通过氧化膜内极小

## 参考文献 References

- [1] Cui Yan, Wang Lifeng, Ren Jianyue. *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2008, 21(6): 578
- [2] Jin Peng(金 鹏), Liu Yue(刘 越), Li Shu(李 曙) *et al. Materials Review(材料导报)*[J]. 2009, 23(11): 24
- [3] He Chunlin(贺春林), Li Fengqin(李凤琴), Liu Changsheng(刘常升) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2001, 11(6): 1074
- [4] Zakaria H M. *Ain Shams Engineering Journal*[J], 2014, 5(3): 831
- [5] Hua Xiaozhen(华小珍), Liu Huaying(刘华英), Tang Yongjin(唐永进) *et al. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术)* [J], 2011, 23(1): 13
- [6] Qian D S, Zhong X L, Hashimoto T *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 330: 280
- [7] Wang Chunyu(王春雨), Wu Gaohui(武高辉), Zhang Qiang(张强) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报)*[J], 2008, 28(1): 59

- [8] Dong Chaofang(董超芳), Xiao Kui(肖葵), Xu Lin(徐林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 275
- [9] Wang Liwei(王力伟), Li Xiaogang(李晓刚), Du Cuiwei(杜翠薇) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2010, 30(6): 498
- [10] Wang Yanhua(王燕华), Zhang Tao(张涛), Wang Jia(王佳) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2004, 24(1): 60
- [11] Xiao Kui(肖葵), Dong Chaofang(董超芳), Li Xiaogang(李晓刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1589
- [12] Stratmann M, Streckel H. *Corrosion Science*[J], 1990, 30(6-7): 681
- [13] Stratmann M, Streckel H. *Corrosion Science*[J], 1990, 30(6-7): 697
- [14] Posner R, Giza G, Vlasak R *et al. Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(21): 4837
- [15] Juzeliūnas E, Sudavičius A, Jüttner K *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2003, 5(2): 154
- [16] Huang Kun(黄昆). *Solid State Physics*(固体物理学)[M]. Beijing: Beijing University Press, 2009: 159
- [17] Cui Xiao(崔霞), Zhou Xianliang(周贤良), Ouyang Delai(欧阳德来) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(6): 5
- [18] Graedel T E. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1989, 136(4): 204

## Initial Corrosion Behavior of SiCp/Al Composites in Cl<sup>-</sup> Containing Solution

Cui Xia<sup>1,2</sup>, Zhou Xianliang<sup>1,2</sup>, Ouyang Delai<sup>2</sup>, Huang Peng<sup>2</sup>

(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(2. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** The initial corrosion behavior of SiCp/Al composites in a Cl<sup>-</sup> containing solution was investigated by immersion tests and Scanning Kelvin probe (SKP) technique. The results show that the initial corrosion is preferential to occur at the interface between SiC particles and Al matrix of SiCp/Al composites in the Cl<sup>-</sup> containing solution. Cl<sup>-</sup> and interfacial phase are responsible for the development of initial corrosion. The passive film forms in the initial stage, while the surface potential of SiCp/Al composites move positively. When the corrosion process proceeds, the passive film finally breaks, resulting in the negative shift of the surface potential. The main corrosion products are Al(OH)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlCl<sub>3</sub>.

**Key words:** initial corrosion; SKP; SiCp/Al composites

---

Corresponding author: Zhou Xianliang, Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, E-mail: zhouxianl@vip.sina.com