

泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料在 NaCl 溶液中的 腐蚀行为

李凤歧 田冲 曹小明 张劲松
(中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

摘要: 用腐蚀失重法和电化学阻抗谱研究了泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料和对应的基体材料纯 Cu 在 3.5% NaCl 水溶液中的腐蚀行为。结果表明, 在 3.5% NaCl 水溶液中, 泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料比纯基体 Cu 具有更大的腐蚀敏感性, 主要原因是该复合材料的特殊结构及残余应力的存在致使泡沫筋微孔中的 Cu 严重腐蚀。

关键词: SiC/Cu 双连续相复合材料 腐蚀失重 阻抗谱 残余应力

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 02-0111-05

1 前言

当前陶瓷/金属双(共)连续相网络贯穿型复合材料引起了全世界研究者的广泛关注。在这种复合材料中, 金属相和陶瓷相增强体都具有连续分布的三维网络结构, 它们各自独立又相互交叉, 形成了一种网状金属和网状陶瓷相互贯穿的复合材料。由于 Cu 具有良好的耐蚀、导电和导热性, 容易机械加工, 易低温焊接等特点, 其复合材料被广泛应用。据已有文献报导, 泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料具有抗高温塑性流变性好、比强度高、比刚度高、密度低、磨损率低和抗疲劳性能好, 能在三维方向上阻碍裂纹扩展等优点^[1]。目前, SiC/金属复合材料腐蚀行为的研究主要集中于颗粒增强 Al 基复合材料^[2~5]。对泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料腐蚀行为的研究还未见报道。作为模拟海洋环境, 本文对其在 3.5% NaCl 水溶液中的腐蚀行为做了系统的分析研究。

2 实验方法

泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料是用挤压铸造法^[6]制备的。复合材料由基体和增强体两部分组成。基体是纯 Cu (纯度为 99.9%); 增强体是三维网络 SiC 陶瓷骨架, 其每根筋相互连通且筋中存在体积分数约为 20% 的微孔。复合材料中 SiC 骨架的体积分数为 40%, 骨架网孔的孔径范围

为 1~2 mm。

电化学试验样品尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm, 测试面积为 1.0 cm², 非测试面用环氧树脂密封。浸泡腐蚀试验样品尺寸为 40 mm×20 mm×5 mm, 测试面积为 22 cm²。试验前试样用水砂纸由粗到细研磨到 600[#], 用清水冲洗, 之后用酒精清洗试样表面除油, 吹干, 置入干燥器内自然干燥 24 h。

浸泡腐蚀试验及电化学测试所用溶液皆为 20 ℃ 的 3.5% NaCl 水溶液。用 2263 电化学工作站进行交流阻抗测试, 参比电极为饱和甘汞电极, 测试时的激励信号幅值为 5 mV, 频率范围为 100 kHz~10 mHz, 取 60 个测量点。在电化学测试之前, 先观察样品浸于 NaCl 溶液中的 *E-t* 曲线使开路电位达到稳定。浸泡腐蚀失重试验参照 ASTM G31 进行, 根据 HB 5257-83^[7] 标准清除腐蚀产物, 腐蚀前后分别用分析天平称重 (精确到 0.1 mg)。采用 PhilipsXL301 扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品腐蚀前后表面及剖面微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 材料微观组织结构

图 1 为泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料中的增强体即三维网络 SiC 陶瓷骨架的宏观及微观形貌。图 1a 的中空区域为宏观网孔, 图 1b 的中空区域为 SiC 泡沫筋中的微孔。将 Cu 压入宏观网孔及微孔中制备出 SiC/Cu 双连续相复合材料。

3.2 腐蚀失重

泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料及基体 Cu 在

定稿日期: 2010-10-14

作者简介: 李凤歧, 男, 1964 年生, 博士生, 研究方向为复合材料

通讯作者: 张劲松, E-mail: jshzhang@imr.ac.cn

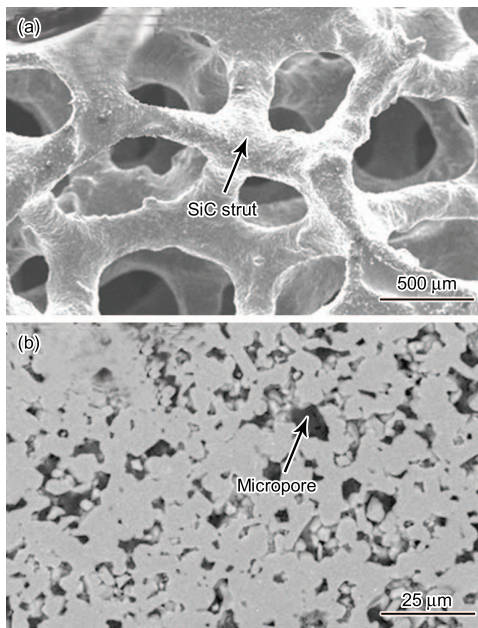


Fig.1 SEM morphologies of the foamed SiC (a) SiC foam (b) cross section of SiC strut

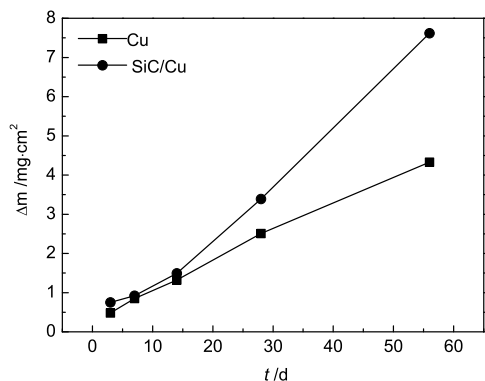


Fig.2 Mass loss vs time curves for immersion test

3.5% NaCl 水溶液中 (浸泡时间分别取 3 d、7 d、14 d、28 d 和 56 d) 的腐蚀失重曲线如图 2。从图中可知, 泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料比纯 Cu 基体的腐蚀速率约大 1 倍。若考虑到复合材料中 Cu 的体积分数约为 68%, 则复合材料中 Cu 的腐蚀速率约是纯基体 Cu 的 3 倍, 说明泡沫 SiC 增强体的存在对复合材料的腐蚀行为有很大的影响, 泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料比纯 Cu 基体具有较大的腐蚀敏感性。

3.3 腐蚀后形貌

图 3 为泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料在腐蚀前及在 3.5% NaCl 水溶液中浸泡 56 d 后的表面宏观形貌。图中浅色部分为 Cu, 深色部分为泡沫 SiC 增强体。可明显看到, 界面处的 Cu 腐蚀较重。

图 4 为泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料在腐蚀前及在 3.5% NaCl 水溶液中浸泡 56 d 后的泡沫筋表面的微观形貌, 图 4a 中浅色部分为 Cu。很明显, 微孔中的 Cu 被严重腐蚀。

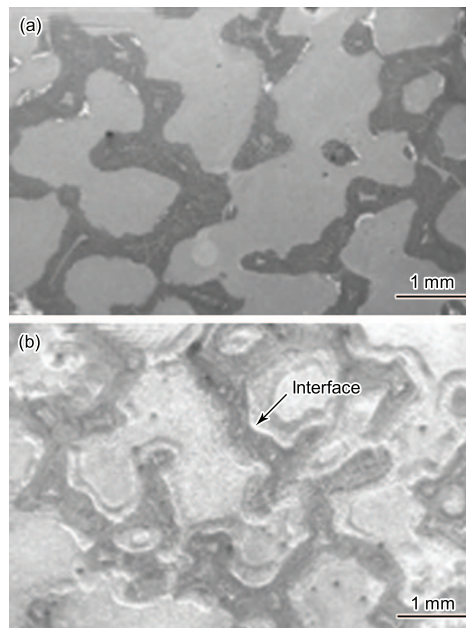


Fig.3 SEM surface morphologies of SiC/Cu co-continuous (a) before and (b) after immersion test for 56 d

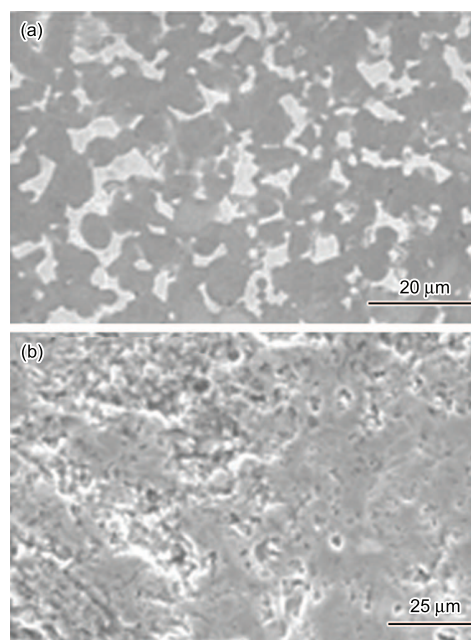


Fig.4 SEM surface morphologies of the micropores in the foamed struts of SiC/Cu co-continuous composites (a) before and (b) after immersion test for 56 d

图 5 为泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料在 3.5% NaCl 水溶液中浸泡时间分别为 7 d、14 d、28 d 和 56 d 的样品中泡沫 SiC 增强体剖面微观形貌, 图中左侧边界为 SiC 增强体表面。由图可见, 随着腐蚀时间的延长, 腐蚀深度逐渐增加。

3.4 电化学阻抗谱

图 6 为 SiC/Cu 双连续相复合材料及基体 Cu 在 3.5% NaCl 水溶液中浸泡 7 d 后的阻抗谱 (Nyquist 图)。可看到, 纯 Cu 基体的阻抗谱为单容抗弧, 腐蚀

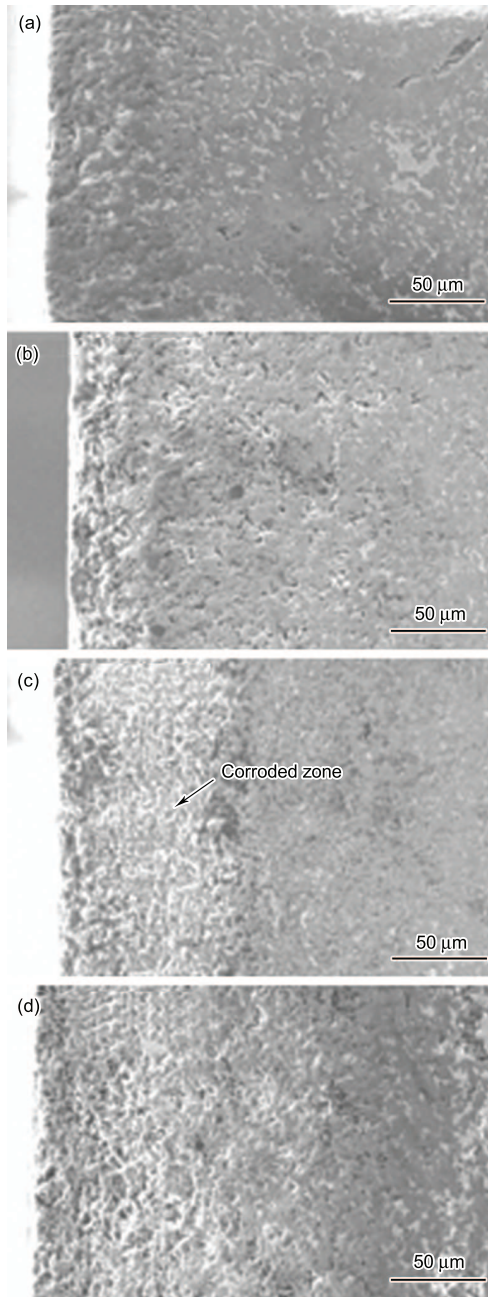


Fig.5 SEM cross section morphologies of the SiC struts in SiC/Cu co-continuous composites after different immersion time in 3.5% NaCl solution (a) 7 d, (b) 14 d, (c) 28 d, (d) 56 d

速率控制步骤为电荷在产物膜的转移过程；而泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料则存在两个时间常数，其高频区容抗弧的半径明显小于纯 Cu 基体的容抗弧半径。由于高频区容抗弧半径的大小表征电极反应的难易程度，可用来评价材料的耐蚀性能，因而泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料的耐蚀性明显不如纯 Cu 基体。另外，泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料的 Nyquist 图在低频区表现出典型的 Warburg 阻抗特征，说明泡沫 SiC 增强体中的微孔对反应物或反应产物的扩散产生了明显影响。

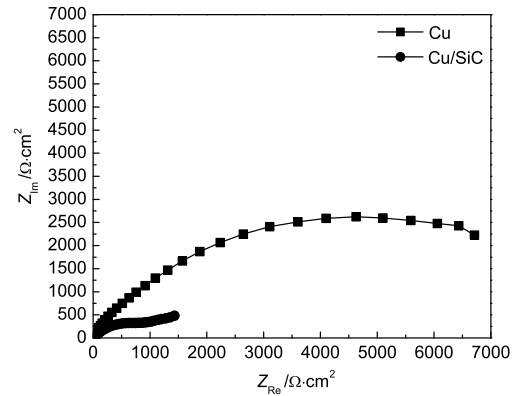


Fig.6 Nyquist plots for SiC/Cu co-continuous composite and Cu after immersion in 3.5% NaCl solution for 7 d

3.5 腐蚀原因分析

从上述研究结果可以看到，宏观网孔界面处及泡沫筋表面微孔中的 Cu 腐蚀较重，尤以泡沫筋表面微孔中的 Cu 腐蚀最为严重。这是由于在泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料中，SiC 与 Cu 之间为机械结合，宏观网孔及微孔界面皆存在表面物理及化学的不均匀性，有利于形成腐蚀原电池，是腐蚀的优选位置 [2]，加之残余应力的作用，使上述部位的 Cu 腐蚀较重。为阐明此问题，下面半定量地估算了泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料中 Cu/SiC 之间的界面长度与 Cu 面积的比值及材料中的残余应力。

3.5.1 界面长度/面积比的影响 对于一个面积恒定的平面图形，其周长 L 与面积 S 比值的 minimum 为 $\frac{L}{S} = \frac{2\sqrt{\pi}}{\sqrt{S}}$ ，此时图形为圆。SiC/Cu 双连续相复合材料中，与 SiC 泡沫筋中的微孔相比，宏观网孔更接近圆形，而且其面积远大于泡沫筋中微孔的面积，因而宏观网孔的周长与面积之比值远远小于泡沫筋中微孔的对应值。

由于界面是腐蚀的优选位置 [2]，故界面越多，腐蚀趋势越强。而周长 L 与面积 S 的比值越大，则材料的界面越多，腐蚀越容易进行，以致 SiC 泡沫筋微孔中的 Cu 腐蚀倾向更大。

3.5.2 残余应力的影响 在复合材料制备过程中，需将基体 Cu 熔化浇铸然后冷却至室温。SiC 与 Cu 的热膨胀系数不同，故这样制备的 SiC/Cu 双连续相复合材料中有残余应力存在。

为简化计算，作如下假设：

(1) 忽略 SiC 增强体因残余应力产生的体积变化 (SiC 的弹性模量 $E_{SiC}=412$ GPa，为 Cu 的 3.2 倍)。

(2) Cu 的应变为弹性形变。

(3) Cu 及 SiC 的热膨胀系数与温度无关，皆为常数。

此时可将复合材料中的基体 Cu 作为在外力作

用下而形状不变的实心体处理。残余应力(拉应力)为^[8]

$$\sigma = \frac{E_{\text{Cu}}(\gamma_{\text{Cu}} - \gamma_{\text{SiC}})\Delta T}{1 - 2\nu_{\text{Cu}}} = 5.3 \text{ GPa}$$

其中,弹性模量 $E_{\text{Cu}}=128 \text{ GPa}$,热膨胀系数 $\gamma_{\text{Cu}}=17.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $\gamma_{\text{SiC}}=4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,泊松比 $\nu_{\text{Cu}}=0.33$,从 Cu 熔点 ($1085 \text{ }^{\circ}\text{C}$)至室温 ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)的温度变化量 $\Delta T=1065 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

若计及 SiC 泡沫筋因残余应力而产生的体积变化,则 SiC 泡沫筋微孔中的 Cu 所受的残余应力将大于宏观网孔中的 Cu 所受的残余应力。这是因为 SiC 泡沫筋与基体 Cu 之间的应力性质为拉应力,故与室温下未受力的 SiC 相比, SiC/Cu 双连续相复合材料中的 SiC 泡沫筋会有一定程度的膨胀,导致 SiC 泡沫筋微孔中的 Cu 产生比上述模型更大的应变;而与之相反,宏观孔中的 Cu 产生的应变则比上述模型小。

考虑到纯 Cu 的屈服强度为 33.3 MPa ^[9],远小于上述计算所得的残余应力值,因而可近似取 Cu 的屈服强度作为 SiC/Cu 双连续相复合材料中的残余应力的参考值。

由于拉应力会加速金属的腐蚀^[10],若与泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料宏观网孔中的 Cu 相比, SiC 泡沫筋微孔中的 Cu 所受的拉应力更大,因而腐蚀倾向更大。

综上所述,在残余应力与界面数量两种因素的共同作用下, SiC 泡沫筋微孔中的 Cu 严重腐蚀。又由于腐蚀原电池中,宏观网孔中的 Cu (体积分数为 60%)为阴极, SiC 泡沫筋微孔中的 Cu (体积分数约为 8%)为阳极,体系处于典型的大阴极小阳极状态,更加速了泡沫筋微孔中 Cu 的腐蚀。

而且随着腐蚀深度的增加,将可能伴随有一定程度的与点蚀类似的自催化倾向^[10]。其原因是:由于微孔孔径非常小(约 $10 \mu\text{m}$),腐蚀产物可能在孔内积聚,导致微孔中氧浓度低于孔外溶液中的氧浓度,而微孔中 Cl^- 浓度则高于孔外溶液中的 Cl^- 浓度且孔内 pH 值降低,从而加速 SiC 泡沫筋微孔中 Cu 的阳极溶解。图 2 也印证了这一观点,最初 10 d 左右的腐蚀速率比其后要小。

4 结论

泡沫 SiC 增强体的存在对复合材料的腐蚀性能有很大的影响。在中性 3.5% NaCl 水溶液中泡沫 SiC/Cu 双连续相复合材料比纯 Cu 基体的腐蚀敏感性大,主要原因为界面长度/面积比值与残余应力两种因素的共同作用致使泡沫筋微孔中的 Cu 严重腐蚀。

参考文献

- [1] Xie S J, Cao X M. Dry friction and wear properties of Cu matrix composite reinforced with three-dimensional network SiC [J]. Tribology, 2003, 23(2): 86-88
(谢素菁,曹小明. 三维网络 SiC 增强铜基复合材料的干摩擦磨损性能 [J]. 摩擦学学报, 2003, 23(2): 86-88)
- [2] Ahmad Z. Mechanism of localized corrosion of aluminum-silicon carbide composites in a chloride containing environment [J]. J. Mater. Sci., 2000, 35: 2573-2577
- [3] Arsenaull R J, Fisher R M. Microstructure of fiber and particulate SiC in 6061Al composites [J]. Scr. Metall, 1983, 17: 67-71
- [4] Candan S. Effect of SiC particle size on corrosion behavior of pressure infiltrated Al matrix composites in a NaCl solution [J]. Mater. Lett., 2004, 58: 3601-3605
- [5] Saraswathi Y L, Das S, Mondal D P. Influence of microstructure and experimental parameters on the erosion-corrosion behavior of Al alloy composites [J]. Mater. Sci. Eng., 2006, A 425: 244-254
- [6] Shen B, Hu W, Liu L, Zhou W, Zhang D. Metal-matrix interpenetrating phase composites produced by squeeze casting [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2002, 12(1): 26-29
- [7] Xu M D, Liu Y. Standard Manual for Metal Corrosion and Protection [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 1996
(徐明德,刘颖. 金属腐蚀与防护标准手册 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996)
- [8] Young W C, Budynas R G. Roark's Formulas for Strain and Stress [M]. Beijing: Science Press, 2005
(W. 杨, R. 布迪纳斯. 罗氏应力应变公式手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2005)
- [9] An J R, Tian L G. Metallic Materials Data Handbook [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008
(安继儒,田龙刚. 金属材料手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008)
- [10] Liu D X. The Corrosions and Protection of Materials [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2008
(刘道新. 材料的腐蚀与防护 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2008)

CORROSION BEHAVIOR OF FOAMED SiC/Cu CO-CONTINUOUS COMPOSITE IN NaCl AQUEOUS SOLUTION

LI Fengqi, TIAN Chong, CAO Xiaoming, ZHANG Jinsong

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Abstract: The corrosion behavior of the foamed SiC/Cu co-continuous composite and the corresponding matrix Cu in 3.5% NaCl aqueous solution was investigated by electrochemical impedance spectroscopy and immersion test. The results showed that the composite was corroded more seriously than the matrix Cu in the solution because of the severe corrosion of Cu in the micropores of the foamed SiC struts which could be mainly attributed to the special structure of the composite and the presence of residual stress.

Key words: SiC/Cu co-continuous composite, corrosion mass loss, electrochemical impedance spectroscopy, residual stress

(上接第 110 页)

CORROSION INHIBITION ACTIONS OF BIS-BENZOTRIAZOLE MANNICH ALKALI COMPOUNDS FOR COPPER IN 5% NaHCO₃ SOLUTION

ZUO Shurui, LIU Ruiquan

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046

Abstract: Two bis-benzotriazole Mannich alkali compounds, 1,2-di(1H-benzo[d][1,2,3] triazol-1-yl)-N¹,N²-diphenylethane-1,2-diamine (BBTAP) and 1,2-di(1H-benzo[d][1,2,3] triazol-1-yl)-N¹, N²-dimethylethane-1, 2-diamine (BBTAM), were synthesized using benzotriazole (BTA) as matrix. The inhibition actions and adsorption behaviors of BBTAP, BBTAM and BTA on copper in aqueous NaHCO₃ (mass fraction 5%) solution were investigated by means of mass loss and electrochemical techniques including polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that BBTAP, BBTAM and BTA exhibited good inhibition effect for copper in 5% NaHCO₃ solution at higher temperature and BBTAP, BBTAM had better corrosion inhibition efficiency than that of BTA. The results of experiment revealed that the adsorption processes were exothermic reaction and belonged to physical and chemical mix absorption, the adsorption behaviors followed Langmuir isotherm.

Key words: corrosion inhibition, copper, bis-benzotriazole Mannich alkali, NaHCO₃ solution, adsorption