

INSTITUTTET FOR METALLERE
Bygning 204 - DTH
2800 Lyngby

KORROSIONSBESTANDIGHEDEN AF
ALUMINIUMSILICIUMKARBID KOMPOSITMATERIALE

Ernst Maahn
Søren Roepstorff

Dansk Metallurgisk Selskab
Vintermødet
1992

KORROSIONSBESTANDIGHEDEN AF
ALUMINIUMSILICIUMKARBID KOMPOSITMATERIALE

E. Maahn og S. Roepstorff

Institut for Metallære, Danmarks Tekniske Højskole
2800 Lyngby, Denmark

ABSTRAKT

An electrochemical investigation of a series of aluminium-silicon carbide composite materials shows that the silicon carbide particles act as efficient cathodes for the oxygen reduction process. The effect is an increase in corrosion potential which gives rise to an increase in the sensitivity to pitting corrosion in chloride containing solutions. The cathodic activity at the carbide particles also cause an increase in the pH-value around the particles resulting in local corrosion attack.

1. INTRODUKTION

Korrosionsbestandigheden af et metal-keramik kompositmateriale styres af et samspil mellem de indgående komponenter i kompositmaterialet. Den metalliske komponents bestandighed mod kemisk angreb fra omgivelserne kan være baseret på metalllets ædelhed, men i langt de fleste tilfælde vil bestandigheden være baseret på dannelse af en passivfilm på et mindre ædelt materiale. Stabiliteten af den passiverende overfladefilm vil dermed blive afgørende for metalllets og materialets bestandighed. Faktorer relateret til materialet eller miljøet, der kan virke nedbrydende eller destabiliserende på metalllets passivfilm vil således forøge korrosionsrisikoen.

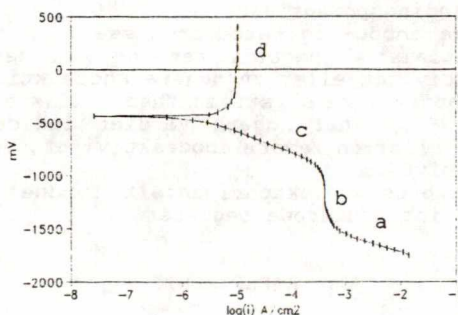
Den keramiske komponent kan influere på korrosionsresistensen af det metalliske basismateriale på flere måder. Tilstedeværelse af en keramisk partikel i metaloverfladen introducerer et brud i passivfilmen, hvorved denne kan blive mere følsom for et kemisk angreb med metalopløsning til følge. Endvidere kan den keramiske partikel, hvis den er elektrisk ledende, optræde som katodeflade, hvorved der opstår galvaniske mikroelementer, der kan fremme metalopløsningen.

I visse metal-keramik systemer vil der også være mulighed for dannelse af reaktionsprodukter, som kan have en større følsomhed for korrosion end basismetallet og den rene keramik. For metal-keramik kompositmaterialer, der udvikles med henblik på opnåelse af forøget styrke og stivhed er det metalliske materiales korrosionsbestandighed normalt baseret på en beskyttende overfladefilm, og filmens stabilitet kan ændres på grund af de tilstedeværende keramikpartikler.

Meget arbejde er allerede udført med forskellige konklusioner (Trzaskoma et al.(1983)), (Otani et al.(1989)). Her præsenteres nogle resultater fra en undersøgelse, der er udført på siliciumkarbid forstærket aluminium. Materialet er fremstillet på Forskningscenter Risø, Afdelingen for Materialeforskning (Int. Pat. Appl.(1990)), (Kindl et al.(1991)). Det er målet at udvikle et materiale, der på grund af forøget styrke og stivhed med fordel kan erstatte rent eller lavtlegeret aluminium til en række formål. Materialet er fremstillet i en række modifikationer med variation af partikelindhold, partikelform og fremstillingsprocedure. Formålet med den her præsenterede undersøgelse er at belyse, hvorledes et indhold af siliciumkarbidpartikler påvirker korrosionsprocessen for aluminiummaterialet.

2. TEORI

Tilstedeværende siliciumkarbidpartiklers indflydelse på aluminiums korrosionsegenskaber er analyseret på basis af elektrokemisk bestemte polarisationskurver for en serie kompositter. Figur 1. viser polarisationskurven for et kompositmateriale med 10% siliciumkarbidpartikler eksponeret i iltholdigt og halogenholdigt miljø.



Figur 1. Polarisation kurve for 10% SiC-Al i iltmættet opl. pH=6, 30°C. Potential vs. SCE.

På figuren angiver kurvestykket "a" den katodiske brintudvikling. Brintudviklingen kan beskrives ved Tafel-ligningen:

$$E = a + b \log i$$

Som mål for aktiviteten af denne proces kan benyttes potentialet E , aflæst ved en given i -værdi. Jo lavere potentialværdi, der findes, jo lavere vil katodereaktionens aktivitet være.

Kurvestykket "b" viser grænsediffusionsstrømmen i_L for den katodiske iltreduktionsproces. Grænsestrømmen afhænger primært af iltkoncentrationen i væsken, flowhastigheden og temperaturen. For konstante forsøgsbetingelser forventes en konstant i_L -værdi, uafhængig af katodereaktionens aktivitet.

Kurvestykket "c" beskriver den aktiveringsstyrede katodiske iltreduktion. Som for brintudviklingen kan denne proces beskrive ved et Tafel-udtryk:

$$E = a' + b' \log i$$

og katodereaktionens aktivitet kan beskrives ved E aflæst for en given i -værdi. Igen vil en lav E -værdi være et udtryk for en lav aktivitet for processen, eller med andre ord en begrænsning af iltreduktionshastigheden på den pågældende elektrodeoverflade.

Kurvestykket "d" viser den anodiske opløsningshastighed af metallet i passivtilstand. En lav strømtæthed i passivområdet er udtryk for en effektiv passivtilstand, mens en høj passivstrømtæthed indikerer en mindre stabil passivitet af metallet.

Korrosionspotentialet E_{kor}' er det potentiale, som det frit korroderende metalelement antager i den pågældende væske. Potentialet er et blandingspotentiale, der indstiller sig ved kobling af de optrædende anode- og katodeprocesser. En forskydning af korrosionspotentialet i negativ retning kan henføres til en lavere katodeaktivitet eller en højere anodeaktivitet, det vil her sige en højere passivstrømtæthed. Tilsvarende vil en forskydning af E_{kor}' til højere værdier indicere en højere katodeaktivitet eller en lavere anodeaktivitet, det vil sige en mere stabil passivfilm.

Nedenfor præsenteres de eksperimentelt fundne resultater på basis af de her introducerede begreber.

3. EKSPERIMENTELT

Undersøgelserne er udført på sintret og ekstruderet materiale, som foreligger i stangform med 6 mm diameter. Udgangsmaterialet er aluminiumpulver med en middeldkornstørrelse på 60 μm og Tokai siliciumkarbid whiskers med middeldkornstørrelse 10x0,8 μm . Der er anvendt materiale med 0 - 5 - 10 - 20 vægt% siliciumkarbid

indhold. I en serie er materialerne fremstillet ved konventionel blanding af Al- og SiC-pulver, mens en anden serie omfatter materialer fremstillet ud fra SiC-pulver, der har gennemgået en speciel coatingproces (Int. Pat. Appl.(1990)).

Elektrokemiske undersøgelser er udført på cylindriske emner 20mm x 6mm monteret på en prøveholder i en korrosionscelle forsynet med Kalomel-referenceelektrode og platin-modelektrode. Alle målinger er foretaget ved 30°C.

Korrosionspotentiallet er registreret i 24 timer ved eksponering i iltholdig 0,1 molær acetatopløsning med pH=6,

Korrosionsreaktionerne for materialerne i acetatopløsning med pH=6, 30°C, er undersøgt ved optagelse af polarisationskurver med polarisationshastighed på 20 mV/min. Der er optaget såvel anodiske som katodiske potential-strømkurver.

Materialernes korrosionshastighed i 0,5% Cl⁻ opløsning tilsat 5% hydrogenperoxyd er undersøgt ved eksponering i 20 døgn. Korrosionshastigheden er bestemt ved vægttabsbestemmelse og korrosionsangrebet er undersøgt ved scanning-elektron-mikroskopi.

4. RESULTATER

I tabel 1. vises korrosionspotentiallet af de undersøgte materialer efter 24 timers neddykning i iltmættet opløsning med pH = 6. Resultaterne viser en kraftig stigning i potentiallet for de SiC-holdige materialer sammenlignet med det SiC-frie materiale. Korrosionspotentiallet viser en svagt stigende tendens med stigende SiC-indhold. Der ses ingen signifikant indflydelse af coating processen på materialernes korrosionspotentialle.

Tabel 1. Korrosionspotentiallet E_{corr} efter 24 timers eksponering i iltmættet vand med Ph=6, 30°C.

Korrosionspotentialle mV SCE	% SiC				
	0	5	10	20	middel
uncoated	-775	-470	-460	-450	-460
coated	-780	-480	-490	-400	-457
middel	-778	-475	-475	-425	-459

Der er målt polarisationskurver for det rene sintrede aluminiummateriale og materialer tilsat 5, 10 og 20 % uncoated eller coated siliciumkarbid. Målingerne er foretaget i iltmættet væske med pH=6 ved 30°C med scanning rate på 20 mV/min. Figur 1 viser som eksempel, polarisationskurven for materialet indeholdende 10 % coated siliciumkarbid. Fra de målte polarisationskurver er der foretaget aflæsning af den anodiske strømtæthed, tafel-hældningen b' for den katodiske iltreduktion, potentialet ved en katodisk strømtæthed på $10^{-4.5}$ A/cm² = 32 μ A/cm² samt diffusionsgrænsestrømtætheden i_L for den katodiske iltudvikling. Resultaterne præsenteres i tabellerne 2, 3 og 4.

Af tabel 2. fremgår det, at der ikke er nogen signifikant variation i den anodiske passiv strømtæthed. Resultaterne viser dog en svag tendens til stigning for materialerne med det højeste SiC-indhold, men det konkluderes, at siliciumkarbidindholdet ikke i væsentlig grad nedsætter stabiliteten af passivfilmen på matrix-metallet.

Tabel 2. Anodisk passivstrømtæthed. O₂-mættet væske, Ph=6, 30°C.

μ A/cm ²	0	5	% SiC 10	20	middel
uncoated	13	6	10	16	11
coated	6	5	10	8	7
middel	10	6	10	12	9

Tabel 3. viser Tafelhældningen b' for den katodiske iltreduktion. Resultaterne her viser, at hældningen for rent aluminium afviger fra hældningen for de SiC-holdige materialer. Dette indikerer, at iltreduktionsprocessen foregår via forskellige reaktionstrin på de to materialetyper, og det må antages, at hældningen på -280 mV/dek er karakteristisk for processen, når den foregår på en aluminiumoverflade, mens hældningen på 224 mV/dek er karakteristisk for siliciumkarbidet som elektrodeoverflade. Der ses ingen signifikant indflydelse af coatingprocessen på denne hældning.

Tabel 4. viser potentialet ved en katodisk strømtæthed på $10^{-4.5}$ A/cm². Denne strømtæthed (32 μ A/cm²) er højere end de observerede passivstrømtætheder, og ligger i alle tilfælde indenfor Tafel-regionen for iltreduktion. Det aflæste potentiale kan

således betragtes som et repræsentativt udtryk for iltreduktionens aktivitet i området for korrosionspotentialerne.

Tabel 3. Tafelhældningen b' for den katodiske iltreduktion på kompositmaterialer i O_2 -mættet væske, $Ph=6$, $30^\circ C$.

mV/dek	% Sic				
	0	5	10	20	middel
uncoated	-270	-193	-198	-227	-206
coated	-290	-199	-199	-221	-206
middel	-280	-196	-199	-224	-206

Resultaterne viser, at aktiviteten af iltreduktionen stiger meget kraftigt ved tilstedeværelse af siliciumkarbid i en aluminium-matrix. Med stigende SiC-indhold stiger aktiviteten, således at den forøgede katodeaktivitet ved et potentiale på -800 mV SCE giver anledning til en forøgelse af reaktionshastigheden med en faktor på ca.100. Det må antages, at den forøgede aktivitet er knyttet til siliciumkarbidet, således at iltreduktionen i praksis vil foregå på de tilstedeværende siliciumkarbidpartiklers overflade.

Tabel 4. Potentiallet ved en katodisk strøm på $10^{-4.5}$ A/cm²

mV SCE	% Sic				
	0	5	10	20	middel
uncoated	-1215	-747	-759	-709	-738
coated	-1200	-810	-720	-633	-709
middel	-1208	-780	-720	-670	-723

Udmåling af den katodiske diffusionsgrænsestrøm for iltreduk

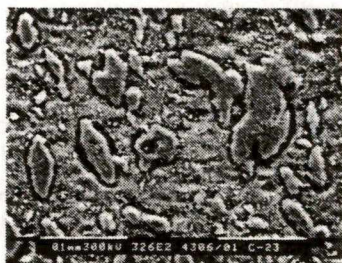
tionen viser, at i_L i alle tilfælde antager en værdi omkring $10^{-3.4} \text{ A/cm}^2 = 400 \mu\text{A/cm}^2$. Den konstante diffusionsgrænsestrøm er et udtryk for stabilitet af forsøgsparametrene fra forsøg til forsøg.

Tabel 5. Vægttab efter eksponering i 20 døgn i eddikesur kloridopløsning tilsat brintperoxyd (DIN 50947)

mdd	%SiC				
	0	5	10	20	middel
uncoated	55	110	118	165	
	55	123	119	271	
middel	55	117	119	218	151
coated		73	96	110	
		111	129	135	
middel	56	93	113	122	109

Tabel 5. viser korrosionshastigheden bestemt ved vægttab af de undersøgte materialer. Emnerne har været eksponeret i 20 døgn i en eddikesur 3% NaCl-opløsning tilsat brintperoxyd efter DIN 50947. Vægttabene i mg/dm^2 døgn viser at korrosionshastigheden stiger ved indhold af siliciumkarbid i materialet, og hastigheden er stigende med stigende SiC-indhold. Resultaterne her indicerer, at der optræder en begrænset beskyttende effekt ved coating af SiC-partiklerne. I gennemsnit er korrosionshastigheden dog fordoblet for materialer med coated siliciumkarbid sammenlignet med det rene aluminiummateriale.

Mikroskopisk analyse af en korroderet overflade viser, at korrosionsangrebet er lokaliseret til grænseområdet omkring SiC-partiklerne. På figur 2(a). ses den korroderede overflade af et emne med 10% coated siliciumkarbid efter 20 døgn eksponering i luftet neutral 1% kloridopløsning. Der ses tydelige korrosionsangreb omkring alle SiC-partiklerne. På figur 2(b). ses overfladen af et tilsvarende emne, der har været eksponeret i luftet 5% kloridopløsning. Angrebet er her så fremskredet, at alle SiC-partikler i emnets overflade er frilagt og fjernet på grund af korrosionsangrebet.



a: 100 ppm Cl⁻



b: 1000 ppm Cl⁻

Fig. 2. Korrosionsangreb på 10%SiC-Al efter eksponering i iltet væske i 20døgn

5. DISKUSSION OG KONKLUSION

Korrosionsmålingerne baseret på vægttab såvel som de elektrokemiske målinger viser, at aluminiumbaseret kompositmateriale forstærket med siliciumkarbidpartikler under visse forhold har en nedsat korrosionsbestandighed sammenlignet med det rene basismetall.

De elektrokemiske målinger viser, at faldet i korrosionsbestandigheden skyldes en forøgelse af reaktionshastigheden for iltreduktionsprocessen:



med en faktor omkring 100 for SiC-holdigt materiale.

Den forøgede katodeaktivitet giver anledning til et forøget korrosionspotentiale af det ikke korroderende materiale. Herved bliver materialet mere følsomt for pittingkorrosion med stigende korrosionsrisiko til følge.

Siliciumkarbidpartiklerne virker som lokale katodeområder. De lokalt dannede hydroxylioner giver anledning til en pH-stigning i miljøet umiddelbart omkring partiklerne, og denne pH-ændring vil svække den passiverende aluminiumoxydfilm.

Kombinationen af disse to faktorer vil forårsage et korrosionsangreb lokaliseret til grænseområdet omkring siliciumpartiklerne, når materialet udsættes for iltholdigt vand med et kritisk indhold af kloridioner, og det resulterende korrosionsangreb vil fremtræde som en borttætsning af siliciumkarbidpartiklerne.

REFERENCER

International Patent Application (1990) No.PCT/DK90/00172.
Kindl,B., Liu.Y.L, Nyberg,E. and Hansen,N. (1991). Control of Interface and Microstructure of SiC/Al Composites by Sol Gel Techniques. Paper accepted by Composite Science and Technology.
Otani,T., McEnaney,B. and Scott,V.D.(1989). Electrochemical Corrosion Studies on Fibre-Reinforced Metals. Proceedings of 7 th. International Conference on Composite Materials, ICCM-7, edited by W. Yunshu, G. Zhenlong, W. Renjie (International Academic Publishers, Beijing), vol. 1. 423-428.
Trzaskoma, P.P., McCafferty, E. (1983). Corrosion Behavior of SiC/Al Metal Matrix Composites. J. Elec. Soc., 130, no.9, 1804-1813, .