

# TiB<sub>2</sub>/A356 复合材料在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为

李永飞, 徐佐, 朱志华, 贾超航, 李天, 李振, 张兴明, 范金龙

(中信戴卡股份有限公司, 河北秦皇岛 066011)

**摘要:** 采用动电位极化和电化学阻抗试验研究了不同颗粒含量原位自生TiB<sub>2</sub>/A356复合材料在3.5%NaCl溶液中的腐蚀行为。结果表明: TiB<sub>2</sub>颗粒的引入, 可以提高A356合金的腐蚀电位, 降低腐蚀速率, 增强其耐蚀性; 电荷转移电阻和腐蚀产物的扩散电阻共同决定腐蚀反应速率, 进而决定合金耐蚀性能的高低。复合材料耐蚀性能的提高, 一方面由于TiB<sub>2</sub>颗粒的引入显著细化基体晶粒, 使得合金表面氧化膜的生成速度加快、氧化膜的稳定性提高; 另一方面沿晶界均匀分布的TiB<sub>2</sub>颗粒阻断了晶界位置Si、Mg<sub>2</sub>Si与Al基体组成的腐蚀电偶的活化通道, 降低合金的腐蚀速率, 提高腐蚀抗力。随着颗粒含量的增多, 复合材料的腐蚀敏感性降低, 而且TiB<sub>2</sub>颗粒团聚将削弱材料抗腐蚀性能。2%TiB<sub>2</sub>/A356复合材料的耐蚀性最好。

**关键词:** TiB<sub>2</sub>/A356复合材料; 原位自生; 极化曲线; 电化学阻抗; 耐蚀性

## 作者简介:

李永飞(1987-), 男, 工程师, 硕士, 主要研究方向有色金属合金及其复合材料的开发。电话: 0335-5359650, E-mail: liyongfei@dicastal.com

## 通讯作者:

徐佐, 男, 高级经济师。E-mail: xuzuo@dicastal.com。

中图分类号: TG146.2<sup>+1</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

04-0444-05

## 收稿日期:

2021-01-27 收到初稿,

2021-02-04 收到修订稿。

颗粒增强铝基复合材料因其具有高比强度、高阻尼性能、优异的耐磨性能和尺寸稳定性等优势, 在航空航天、交通运输、精密仪表等领域应用广泛<sup>[1-6]</sup>。与传统的外加法制备铝基复合材料相比, 原位合成法制备的复合材料具有增强颗粒热力学稳定性好、与基体界面结合强度高、颗粒分布均匀且基体的韧性牺牲较小、制备工艺简单等优势。在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[7-8]</sup>、TiC<sup>[9-11]</sup>、B<sub>4</sub>C<sup>[12]</sup>和ZrB<sub>2</sub><sup>[13-14]</sup>等增强颗粒中, TiB<sub>2</sub>具有高熔点、高硬度、高弹性模量, 优良的耐蚀性能以及与铝基体润湿良好不发生反应等优势, 使得原位自生TiB<sub>2</sub>增强铝基复合材料成为研究的热点。在现有的合成工艺中, 混合盐法<sup>[15-16]</sup>是利用钛和硼的氟盐与铝熔体发生化学反应生成TiB<sub>2</sub>颗粒, 该反应过程易于控制且成本较低, 是采用最多的制备工艺。

研究表明<sup>[17-19]</sup>, 铝基体中引入TiB<sub>2</sub>颗粒可以显著影响基体合金的显微组织和力学性能。随着铝基复合材料在各领域的广泛应用, 其服役环境也会越来越复杂, 对合金的各项性能也有较高的要求。当铝基复合材料零部件长期处于潮湿的工作环境时, 对材料的耐蚀性能提出了更高的要求。文献中对铝基复合材料腐蚀行为的研究主要基于2系、6系及7系铝合金, 如丁超豪等<sup>[20]</sup>报道了原位TiB<sub>2</sub>/7075铝基复合材料在NaCl溶液中的电化学腐蚀行为; Pradeep Kumar等<sup>[21]</sup>研究了原位自生TiB<sub>2</sub>/6061的腐蚀行为。但对于原位自生TiB<sub>2</sub>/A356复合材料腐蚀行为研究的报道不多。由于铸造铝合金A356具有良好的铸造性能, 采用合适的热处理后具有较强的时效强化能力, 因此A356合金常用于生产形状复杂、具有一定载荷要求的零件, 在汽车零部件领域应用广泛。与A356铝合金相比, TiB<sub>2</sub>/A356复合材料在保留良好铸造性能的同时, 具有较高的强度和延伸性能, 有望替代铸造铝合金A356。因此, 需要对TiB<sub>2</sub>/A356复合材料的腐蚀性能有充分了解。

本文以混合盐法制备的TiB<sub>2</sub>/A356复合材料为研究对象, 采用电化学方法对比研究了A356铝合金与复合材料的耐蚀性能, 同时研究了颗粒含量对TiB<sub>2</sub>/A356复合材料耐蚀性能的影响规律。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

试验用材料为混合盐法制备的原位自生 $\text{TiB}_2/\text{A356}$ 复合材料。在制备过程中,首先将纯度为99.7% (质量分数)的工业纯铝锭在电阻炉中熔化并过热至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,然后加入按 $\text{TiB}_2$ 化学计量比混合均匀的 $\text{KBF}_4$ 和 $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,混合盐与铝液反应1 h后扒除表面盐;待熔体温度降至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 后,按照A356合金标准成分(6.5%~7.5% Si、0.25%~0.45% Mg、 $\text{Fe} < 0.25\%$ )配比依次加入Si和Mg,保温20 min使原料充分熔化;加入精炼剂,并用石墨搅拌器搅拌除气5 min,再次扒除表面残渣后,将合金熔液浇入金属型模具中,模具预热温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。按此工艺,分别制备质量分数为1%, 2%和3%,颗粒尺寸范围为200~500 nm的 $\text{TiB}_2/\text{A356}$ 复合材料。同时,在相同条件下制备A356试样用于对比研究。制备好的A356及复合材料采用T6热处理工艺,即 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 固溶280 min后水淬至室温后,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时效180 min。

用线切割割取 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 样片,经打磨、抛光后,依次用蒸馏水和酒精清洗,电风吹干后置于培养皿中备用。试样所用的介质为3.5%的NaCl溶液,用NaOH溶液调整pH值为8.5。

### 1.2 电化学试验

电化学采用三电极测试体系,金属Pt电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,所制备的试样为工作电极。工作电极的测试面积为 $1.0\text{ cm}^2$ ,用铜导线连接,非工作面用环氧树脂封装固定。

电化学极化试验采用Chi660电化学工作站,扫描速率为 $0.5\text{ mV/s}$ ,扫描范围为 $-250\sim 250\text{ mV}$ (相对于自腐蚀电位)。试验后用Electrochemical测试软件对弱极化区采用Tafel直线外推法拟合,求得腐蚀电位 $E_{\text{corr}}$ 和腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}$ ,根据极化电阻公式,求得极化电阻 $R_p$ 。

电化学的交流阻抗测试在开路电位下进行,激励信号为幅值5 mV的交流正弦波,测试频率范围为

$102\sim 105\text{ Hz}$ 。采用ZSimpWin软件分析测得电化学交流阻抗谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 极化曲线

图1为A356及不同颗粒含量的 $\text{TiB}_2/\text{A356}$ 复合材料的动电位极化曲线。从图中可以看出, $\text{TiB}_2/\text{A356}$ 复合材料与A356合金的极化曲线相似,这表明 $\text{TiB}_2$ 颗粒的引入并未明显改变基体合金的极化行为。在当前测试条件下所有材料均发生钝化,且 $\text{TiB}_2/\text{A356}$ 复合材料的腐蚀电位和钝化膜击穿电位要高于A356合金,表明复合材料的耐蚀性较基体合金有较为明显的提高。

复合材料耐蚀性能的提高是由于纳米尺寸的 $\text{TiB}_2$ 颗粒沿晶界均匀分布,在合金凝固过程中可以阻碍凝固界面前沿的推移,起到晶粒细化的作用。由复合材料的金相显微组织(图2)可以看出,随着颗粒含量的增加,基体晶粒尺寸由无颗粒时的 $545\text{ }\mu\text{m}$ 降低至 $217\text{ }\mu\text{m}$ ,晶粒形状也由树枝状变为玫瑰状。基体合金晶粒细化后,合金的表面更易形成氧化膜。晶粒的尺寸越细小,其晶界的面积越大,形成氧化膜的速度越快,氧化膜的稳定性也越好。

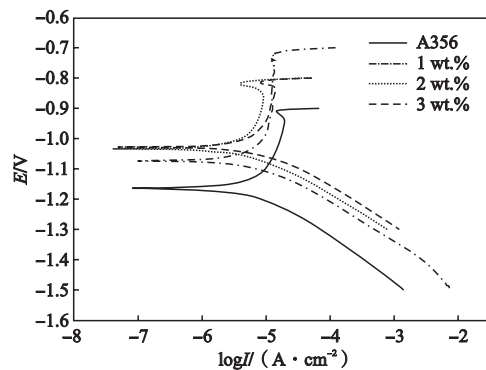
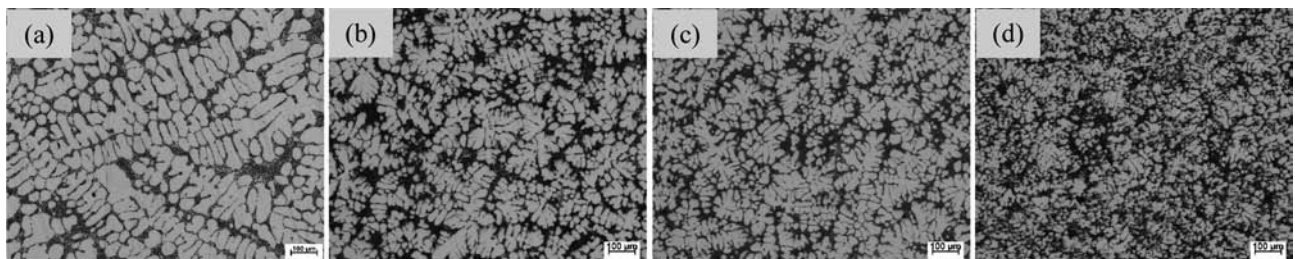


图1 A356及 $\text{TiB}_2/\text{A356}$ 复合材料的动电位极化曲线  
Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves for A356 and  $\text{TiB}_2/\text{A356}$  composites



(a) 不含 $\text{TiB}_2$

(b) 1% $\text{TiB}_2$

(c) 2% $\text{TiB}_2$

(d) 3% $\text{TiB}_2$

图2 添加不同 $\text{TiB}_2$ 含量的 $\text{TiB}_2/\text{A356}$ 复合材料的金相组织

Fig. 2 Metallography of  $\text{TiB}_2/\text{A356}$  composites with different mass fractions of  $\text{TiB}_2$

图3为 $E_{\text{corr}}$ 、 $I_{\text{corr}}$ 和 $R_p$ 随颗粒含量变化的曲线。从中可以看出,复合材料的腐蚀敏感性降低,随颗粒含量的增加,复合材料的 $E_{\text{corr}}$ 和 $R_p$ 先增加而后有下降的趋势, $I_{\text{corr}}$ 则先下降后升高。复合材料的显微组织显示, $\text{TiB}_2$ 颗粒的引入可以显著细化基体晶粒,且细化效果随着颗粒含量的增加而愈加显著。如图4所示,随着颗粒含量的增加,复合材料中 $\text{TiB}_2$ 颗粒团聚倾向增加(图4d中椭圆区域所示),导致基体组织的均匀性降低,因而材料的耐腐蚀抗力降低。对比复合材料显微组织发现,颗粒含量为2%时,材料的组织要优于其他颗粒含量的合金,因此其耐蚀性能最好,这与极化曲线的结果相一致。

## 2.2 电化学阻抗

图5为A356和 $\text{TiB}_2/\text{A356}$ 复合材料的电化学阻抗谱图。从图中可见,A356与复合材料的Nyquist曲线主要是由两个高低频容抗弧组成。在高频区,A356的容抗弧半径最小,复合材料容抗弧半径的变化规律与极化曲线相一致,其中2% $\text{TiB}_2/\text{A356}$ 合金的容抗弧半径最大。根据电化学阻抗的测试原理<sup>[22]</sup>,Nyquist曲线中容抗弧直径的大小反映阻抗的大小,因此阻抗分析结果表明,复合材料的耐蚀性能均好于A356合金,且2% $\text{TiB}_2/\text{A356}$ 合金的电化学耐蚀性能在所有测试材料中是最好的。

在电化学测试中,合金原表面首先与腐蚀介质发生反应,而后合金表面腐蚀后与腐蚀介质接触形成新的界面,不同的界面对应不同的频率响应。在本研究中,在高频区主要对应着表面氧化膜性质,由于 $\text{TiB}_2/\text{A356}$ 复合材料的晶粒细化效果显著,合金表面生成氧化膜的性质较A356合金更稳定,对电极具有良好的保护作用。在低频区对应着电极表面的腐蚀反应,合金表面氧化膜被破坏后,点蚀部分与电解质溶液形成新

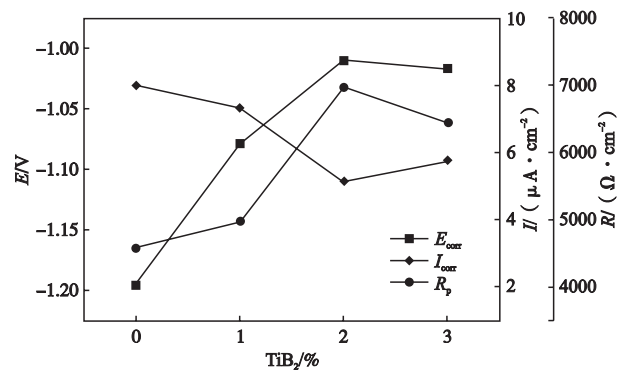
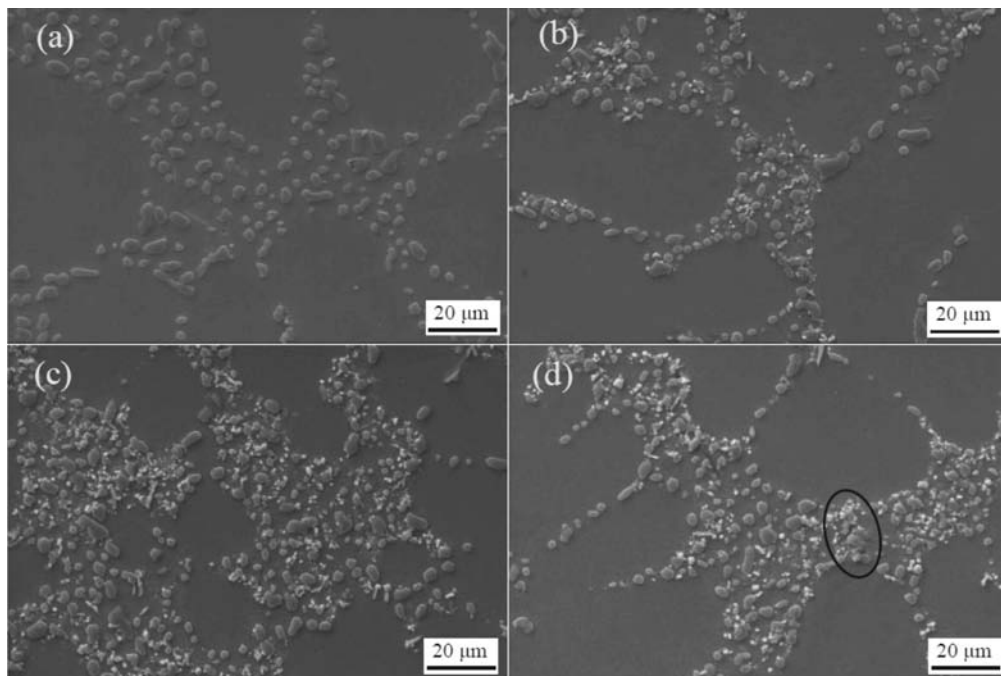


图3 腐蚀电位、腐蚀电流密度及极化电阻随 $\text{TiB}_2$ 含量的变化  
Fig. 3 Variations of corrosion potential, corrosion current density and polarized resistance with  $\text{TiB}_2$  content



(a) 不含 $\text{TiB}_2$ ; (b) 1% $\text{TiB}_2$ ; (c) 2% $\text{TiB}_2$ ; (d) 3% $\text{TiB}_2$

图4 添加不同 $\text{TiB}_2$ 含量的 $\text{TiB}_2/\text{A356}$ 复合材料的扫描电镜组织

Fig. 4 Scanning electron microstructures of  $\text{TiB}_2/\text{A356}$  composites with different mass fractions of  $\text{TiB}_2$

的界面。对于A356合金，腐蚀优先发生于晶界部位，而TiB<sub>2</sub>/A356复合材料中增强颗粒TiB<sub>2</sub>沿晶界均匀分布且倾向于依附于Si伴生，因此TiB<sub>2</sub>颗粒的存在切断了晶界中Si、Mg<sub>2</sub>Si与Al基体形成腐蚀电偶的活化通道，使得材料的腐蚀阻力增加。

图6所示为根据Nyquist曲线拟合的等效电路图，图中R<sub>s</sub>为溶液电阻，R<sub>t</sub>为电荷转移电阻，Q<sub>d</sub>为腐蚀产物与扩散产物产生的双电层电容，R<sub>i</sub>为腐蚀产物电阻，Q<sub>r</sub>为溶液与电极构成的双电层电容结构。由等效电路图可以看出，电荷转移电阻和腐蚀产物的扩散电阻决定了材料的腐蚀速率和腐蚀性能高低。

### 3 结论

(1) TiB<sub>2</sub>/A356复合材料的耐蚀性能优于A356基体合金，复合材料的耐蚀抗力随颗粒含量的增加而增加，晶界处颗粒的团聚将削弱材料的耐蚀性能。

(2) TiB<sub>2</sub>颗粒的引入可以显著细化基体晶粒，使合金表面氧化膜的生成速率和氧化膜的稳定性提高，降低了基体合金的腐蚀速率，提高了耐蚀性。

(3) 原位TiB<sub>2</sub>颗粒沿晶界分布，阻断了Si、Mg<sub>2</sub>Si与Al组成的腐蚀电偶形成的连续活性通道，降低了TiB<sub>2</sub>/A356复合材料的腐蚀敏感性。

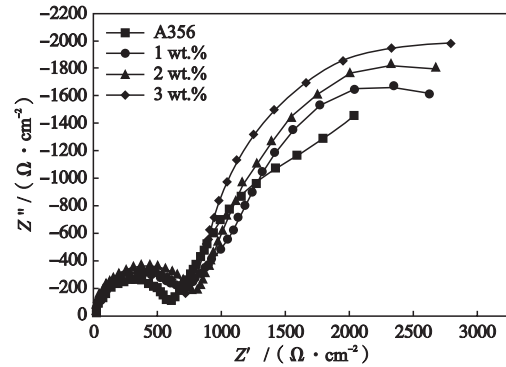


图5 A356及TiB<sub>2</sub>/A356复合材料的电化学阻抗谱  
Fig. 5 EIS of A356 and TiB<sub>2</sub>/A356 composites

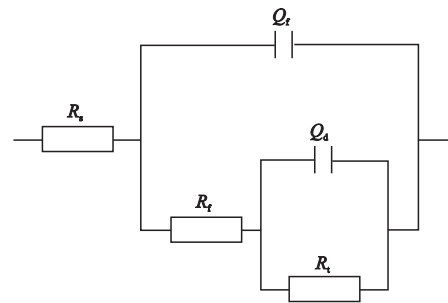


图6 A356及TiB<sub>2</sub>/A356复合材料的阻抗等效电路图  
Fig. 6 EIS equivalent circuit of A356 and TiB<sub>2</sub>/A356 composites

#### 参考文献:

- [1] NAIS M L, GUPTA M. Influence of stirring speed on the synthesis of Al/SiC based functionally gradient materials [J]. Composite Structures, 2002, 57 (1-4): 227-223.
- [2] GAO Qi, WU Shusen, DUAN Xuecheng et al. Preparation of in-situ 5vol% TiB<sub>2</sub> particulate reinforced Al-4.5Cu alloy [J]. Materials and Design, 2016, 94: 79-86.
- [3] CHEN Fei, CHEN Zongning, MAO Feng, et al. TiB<sub>2</sub> reinforced aluminum based in situ composites fabricated by stir casting [J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 625: 357-368.
- [4] KUMAR S, CHAKRABORTY M, SARMA S V, et al. Tensile and wear behavior of in situ Al-7Si/TiB<sub>2</sub> particulate composites [J]. Wear, 2008, 265 (1-2): 134-142.
- [5] 朱海龙, 杨军, 袁勃, 等. 改性BN陶瓷粉体对ZL101组织及力学性能的影响 [J]. 铸造, 2016 (2): 151-154.
- [6] 刘旋, 李如燕, 周春生, 等. 原位反应Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-Si基复合材料的组织和性能 [J]. 铸造, 2016, 65 (2): 198-200.
- [7] SAJJADI S A, EZATPOUR H R BEYGI H. Microstructure and mechanical properties of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro and nano composites fabricated by stir casting [J]. Materials Science and Engineering A, 2011 528 (29-30): 8765-8771.
- [8] SINGH J, ALPAS A T. Elevated temperature wear of Al6061 and Al6061-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 32 (7): 1099-1105.
- [9] JEROME S, RAVISANKAR B, PRANAB KM, et al. Synthesis and evaluation of mechanical and high temperature tribological properties of in-situ Al-TiC composites [J]. Tribology International, 2010, 43 (11): 2029-2036.
- [10] LIU Z W, RAKITA M, HAN Q, et al. Microstructural evolution of reinforcements in the remelting in situ TiC/Al-12Si composites treated by ultrasonic vibration [J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46 (10): 1674-1678.
- [11] WU Qianlin, YANG Caiding, XUE Feng, et al. Effect of Mo addition on the microstructure and wear resistance of in situ TiC/Al composite [J]. Materials and Design, 2011, 32 (10): 4999-5003.
- [12] KALAISELVAN K, MURUGAN N, SIVA P. Production and characterization of AA6061-B4C stir cast composite [J]. Materials and Design, 2011, 32 (7): 4004-4009.
- [13] TIAN Kangle, ZHAO Yutao, JIAO Lei, et al. Effects of in situ generated ZrB<sub>2</sub> nano-particles on microstructure and tensile properties of 2024Al matrix composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 594: 1-6.
- [14] KUMAR N, GAUTAM R K, MOHAN S. In-situ development of ZrB<sub>2</sub> particles and their effect on microstructure and mechanical properties



- of AA5052 metal-matrix composites [J]. *Materials and Design*, 2015, 80: 129–136.
- [15] DAVIES P, KELLIE J L F, WOOD J V. Development of cast aluminium MMC'S [J]. *Key Engineering Materials*, 1992, 77–78: 357–362.
- [16] WOOD J V, DAVIES P, KELLIE J L F. Properties of reactively cast aluminium  $TiB_2$  alloys [J]. *Materials Science and Technology*, 1993, 9: 833–840.
- [17] WANG Tongmin, CHEN Zongning, ZHENG Yuanping, et al. Development of  $TiB_2$  reinforced aluminum foundry alloy based in situ composites Part II: Enhancing the practical aluminum foundry alloys using the improved Al-5wt%  $TiB_2$  master composite upon dilution [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 605: 22–32.
- [18] WANG Mingliang, CHEN Dong, CHEN Zhe, et al. Mechanical properties of in-situ  $TiB_2$ /A356 composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 590: 246–254.
- [19] TJONG S C, MA Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites [J]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2000, 29 (3-4): 49–113.
- [20] 丁超豪, 孙友宏, 马少明, 等. 7075- $TiB_2$ 原位铝基复合材料的腐蚀性能 [J]. *腐蚀与防护*, 2015, 36 (5): 453–460.
- [21] PRADEEP KG S, KESHAVAMURTHY R, KUMARI P, et al. Corrosion behavior of  $TiB_2$  reinforced aluminum based in situ metal matrix composites [J]. *Perspectives in Science*, 2016, 8: 172–175.
- [22] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 172–176.

---

## Electrochemical Corrosion Behavior of $TiB_2$ /A356 Composites in NaCl Solution

LI Yong-fei, XU Zuo, ZHU Zhi-hua, JIA Chao-hang, LI Tian, LI Zhen, ZHANG Xing-min, FAN Jin-long  
(CITIC Dicastal Co., Ltd., Qinhuangdao 066011, Hebei, China)

### Abstract:

Corrosion behavior of in situ  $TiB_2$ /A356 composites with different mass fraction of  $TiB_2$  particles in 3.5% NaCl solution was studied by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance testing. The results indicate that the introduction of  $TiB_2$  particles can increase corrosion potential of the matrix, reduce the corrosion speed and raise the corrosion resistance of alloy. The corrosion reaction speed was determined by the charge-transfer resistance and the diffusion resistance of corrosion products. There are two reasons for the improved corrosion resistance of composite materials: on the one hand, the introduction of  $TiB_2$  particles significantly refined the matrix grains, which accelerated the formation rate of the oxide film on the alloy surface and improved the stability of the oxide film; on the other hand, the  $TiB_2$  particles were distributed uniformly along the grain boundary, which blocked the activation channel of the corrosion couple composed of Si,  $Mg_2Si$  and Al matrix at the grain boundary. The corrosion rate of the alloy was reduced while the corrosion resistance was increased. The corrosion sensitivity of composites decreased with increasing the content of  $TiB_2$  particles, and the agglomeration of  $TiB_2$  particles would weaken the corrosion resistance of the composites. The 2%  $TiB_2$ /A356 composite exhibited the best corrosion resistance.

### Key words:

$TiB_2$ /A356 composites; in situ; polarization curve; electrochemical impedance; corrosion resistance