

石墨的添加對碳化矽粒子強化銅基複合材料之耐腐蝕 行為的影響研究

李正國*

Effect of Graphite Additions on the Corrosion Resistance Behavior of SiC Particulate-Reinforced Copper Matrix Composites

C. K. Lee*

摘 要

本研究係利用粉末熱壓燒結技術，製作 Cu、Cu-10 vol.% SiC 及添加不同石墨含量 (2.5~7.5 vol.%) 之 Cu/10 vol.% SiC / Graphite 之銅金屬基複合材料，探討碳化矽顆粒及石墨的添加對銅金屬基合材料在 3.5 wt.% 氯化鈉 (NaCl) 水溶液中 (PH 6.7) 之耐腐蝕行為的影響效應。腐蝕試驗包括浸漬試驗及電化學極化量測。

實驗結果顯示，銅基複合材料之鈍化層的形成會隨添加石墨含量的增加而趨於不明顯，其中鈍化層保護性以純銅之最佳，而含有 7.5 vol.% 石墨之 Cu-10 vol.% SiC-7.5 vol.% Graphite 複材最差。由材料腐蝕表面觀察，發現在銅基材與SiC界面以及在銅基材與石墨邊界，分別產生了間隙腐蝕與伽凡尼腐蝕，而使得SiC顆粒易於剝離及降低了銅基材孔蝕的抵抗性。此外，氧氣的存在會使所有材料之腐蝕速率增加，不管含有強化相的複材或未強化的純銅，在充有空氣的氯鹽溶液均比在除氧的氯鹽溶液中有更高的腐蝕速率。腐蝕浸漬試驗之重量損失隨浸漬時間增加而增大，同時含有強化相的銅金屬基複材均比純銅有較大的重量損失，而且會隨石墨添加量之增加而增大。

關鍵詞：粉末熱壓燒結技術；Cu/10 vol.% SiC / Graphite；浸漬試驗；電化學極化；間隙腐蝕；伽凡尼腐蝕。

ABSTRACT

The corrosion resistance behavior of Cu/10 vol.% SiC copper matrix composites with different graphite volume fractions ranging from 2.5 to 7.5 vol.% was investigated in 3.5 wt.% sodium chloride (NaCl) aqueous solution and compared to the behavior of pure copper. All the materials were fabricated by a hot pressing technique. Both salt immersion and electrochemical polarization measurements were made, and the surface morphology and composition after

corrosion tests were examined. The results indicate that the graphite addition had an adverse effect on the formation of the surface passive film; Cu / 10 vol.% SiC / 7.5 vol.% Graphite was the worst, whereas pure copper possessed the best protective surface film. Evidence further showed that the composites Cu/SiC/Graphite exhibited crevice attack at the copper matrix-SiC reinforcement interface and galvanic corrosion attack at the graphite-copper matrix boundary, which made SiC particles peeling and copper matrix pitting seriously. Moreover, the presence of dissolved oxygen enhanced the corrosion severity, the corrosion rate of both reinforced composites and unreinforced pure copper in aerated chloride solution was higher than that in deaerated chloride solution. In addition, it was also found that the composites exhibited higher corrosion loss over the pure copper, and weight loss increased with increasing graphite contents and exposure time.

Keywords: corrosion resistance behavior; salt immersion; electrochemical polarization; Cu / SiC / Graphite.

一、前言

金屬基複合材料 (Metal Matrix Composites, MMCs) 係於金屬基地中加入強化材，通常強化材為較硬的顆粒或纖維，可使複合材料具有比金屬材料較佳的強度、剛性、耐磨性以及輕量化等優點^[1-4]；其中顆粒強化型金屬基複合材料 (Particulate-reinforced Metal Matrix Composites) 因具有較好的等向性 (Isotropic Properties) 故常被應用於航太、汽車、以及精密電子等各種工業。

由於銅基複合材料中，銅金屬具有高導電、較高熔點、良好的熱傳導率以及在氯化物環境下具有較佳的耐蝕性^[5,6]等優點，使得銅基複合材料大量被運用在精密機械設備上，如軸承 (套)、煞車盤、滑輪、齒輪等產品的應用。而在近幾年的發展上，銅基複合材料更是成功地運用在電子工業，如電子封裝基材、電刷等產品的運用^[7,8]。

由於碳化矽具有高硬度、耐磨耗及優異的化學穩定性，而且生產成本低廉，所以在複合材料製程中常被用來作為主要之強化相，以提昇機械強度及抗磨耗性^[8,9]。在金屬基複合材料中，更可藉由固態潤滑相 (solid lubrication) 的添加，以降低材料之摩擦係數。石墨、雲石 (mica)、鉛、硫化物 (FeS、MoS₂) 為常見之潤滑劑，其中石墨由於價格便宜，因此大量被使用，以提升材料之抗磨耗性^[7,10]。

雖然過去已有許多研究証實在海洋與酸性環境

中，以石墨/碳化矽 (SiC) 強化鋁合金會比鋁合金基材會有較差的腐蝕抵抗性^[11,12]，而對於添加相的形式對於銅基複合材料的耐腐蝕行為仍缺乏較系統化的研究^[13]。因此本研究之目的為結合銅、碳化矽、石墨之優點，利用熱壓燒結法使其成形、緻密化，再於 3.5wt% NaCl (pH 6.7) 之水溶液中進行靜態腐蝕及動態極化等量測，以探討石墨的添加，對含 SiC 強化相銅基複合材料之耐腐蝕行為之影響。

二、實驗方法

實驗之 Cu / SiC / Graphite 複合材料，係由粒徑約為 #3000 (5 μ m) 之銅粉 (基材)、粒徑約為 #400 (40 μ m) 之 SiC 粉末，及石墨粉所組成。所欲配製 Cu / SiC / Graphite 之複合材料，其成分比例如表 1 所示。

首先將所需之銅粉置於氦、氬混和的氣氛下 (約 9 : 1)，加熱至 300°C、保持 60min，使表層氧化銅還原。爾後秤取所需之各種粉末進行混合，同時加入 10wt% 之丁醇 (Butanol) 及氧化鋯球，以防止混粉時產生偏析及團聚現象。隨之將混合後之粉末，置於熱壓模具內，加熱至 600°C，施以 400MPa 之壓力，持壓 10 分鐘後取出模具，待其降至室溫，退模取出試片，以滲油法量測其緻密度^[14]及利用勃

氏硬度法量測其硬度值 (BHN)。將欲測試之磨耗面以砂紙研磨至 1200 號後，利用電化學極化量測法進行腐蝕行為之分析，並以靜態浸漬腐蝕法量測材料之腐蝕速率。其中電化學量測乃將電化學反應裝置與恆電位儀 [EG&G, Model: 6310] 結合，並利用 EG&G 公司所發展之 M352 分析軟體控制電腦操作，進行極化測試。而參考電極與輔助電極分別為甘汞電極與 Pt 線。以 3.5wt% NaCl (pH=6.7) 水溶液做為腐蝕液，並分為含氧 (aerated)、非含氧 (deaerated) 及不通氣體 (open to air) 等三種環境，其中含氧的環境乃於腐蝕液中持續通以空氣，以保持固定之含氧量 (0.2atm)，並於非含氧環境中持續通以氮氣，以保持在沒有氧的環境下，進行電化學量測。利用開路電位法觀察其電位變化，電位穩定後，以 1mV/s 之掃描速率進行循環動態極化量測。而靜態浸漬腐蝕實驗則也以 3.5wt% NaCl (pH=6.7) 水溶液作為腐蝕浸漬液，將欲進行測試之試片以砂紙研磨至 800 號後，以酒精清洗(試片總表面積為 500mm²)，隨之將試片懸吊於 100ml 之電解槽中靜置，分別浸漬 10、20、30、40 天後，將試片取出清洗、烘乾後稱重，由重量損失計算其腐蝕速率。

最後將經過腐蝕後之材料表面，以電子微探儀 (EPMA) 及光學顯微鏡 (OM) 進行表面破壞形態之觀察。

三、結果與討論

(1) 微結構、緻密度與硬度值

銅粉經熱壓燒結後 (C 材料)，由於純銅之高結合性而使試片幾乎完全緻密，其緻密度可高達 98.7%，試片之微觀表面，如圖 1 (a) 所示，由圖中幾乎看不出有任何孔洞。而當銅基材中添加 10vol% SiC、石墨的接合 (bonding) 性不佳，而且在熱壓燒結過程中，SiC 與石墨顆粒容易阻礙銅基材之塑性流動^[9]，以致降低銅原子間的擴散結和性，造成孔洞的增加，因而使得複合材料之緻密度

會因添加相含量的增加而稍微降低，如表 2 所示，雖然緻密度有下降的趨勢，但每組試片的緻密度值均相當高，不易由微結構中觀察出孔隙的存在。圖 1 (b) 為 CS 材料之微結構，由圖中可看出，SiC 顆粒已有破裂的現象，但 Cu 基材與 SiC 之結合性極為良好，能與 SiC 顆粒四周緊密結合，以保持材料之高緻密性。圖 1 (c)、圖 1 (d)、圖 1 (e) 分別為 CSG2、CSG5、CSG7 材料之微結構，圖中石墨顆粒處，由於質軟，容易受壓變形而成長條狀，SiC 顆粒也容易於混粉時，黏附石墨於其表面。

複合材料之硬度隨添加相的種類與含量而變化，純銅 (C 材料) 之硬度值為 49.6 (BHN)，當添加 10vol% SiC (CS 材料)，可明顯提高其硬度值至 BHN = 61.6，如表 2 所示，而於 CS 材料中添加不同石墨量後 (即 CSG2、CSG5、CSG7 材料)，由於石墨質軟，且緻密度隨添加相含量增加而降低，所以與 CS 材料混合熱壓成型後，其硬度值將會大幅下降，其中添加 5vol%、7.5vol% 之 CSG5、CSG7 材料，硬度值甚至比純銅 (C 材料) 為低。

(2) 耐腐蝕行為

1. 電化學極化量測

將 3.5wt% NaCl、pH=6.7 之水溶液，分別控制在含氧、非含氧兩種環境下，於含氧溶液中持續通入空氣，使溶液中保持 0.21atm 的溶氧量，而於非含氧溶液中持續通以氮氣，以保持除氧的狀態。利用開路電位法觀測試片於含氧與非含氧水溶液環境下，其電位值之變化，其達穩定電位後 (E_{corr}) 即進行動態極化量測，以判斷氧氣對腐蝕電位、腐蝕電流以及對陽極極化曲線的影響。圖 2(a) ~ 圖 2(e) 分別為 C、CS、CSG2、CSG5、CSG7 五種材料之動態極化曲線，其中實線代表含氧腐蝕液中的動態極化曲線，虛線為非含氧之腐蝕液中所量得之動態極化曲線，由曲線所得之腐蝕電位 (E_{corr})、腐蝕電位 (I_{corr}) 值列於表 3。

Jinturkar^[10] 及 Hihara^[13] 等人的研究中指出，於

含氧之腐蝕液中，陰極極化曲線電位分佈較非含氧環境中所量測之陰極極化曲線高，所以當陰極極化曲線與陽極極化曲線結合時，會造成腐蝕電位的提昇，如結合處未達陽極極化曲線之鈍化區時，則腐蝕電流值亦會提昇。由五種 Cu / SiC / Graphite 之複合材料的動態極化曲線可清楚看出 (圖 2)，在含氧的腐蝕液中，腐蝕電位、腐蝕電流皆大於在非含氧腐蝕液中之電位、電流值，而陽極動態極化曲線分佈位置，並沒有明顯的差異，其中腐蝕電位值沒有隨添加相的種類及含氧改變而成一定的趨勢變化，所以腐蝕液中氧的有無，對陽極極化曲線不會造成太大的影響，因此在觀察材料鈍化及再鈍化行為試驗時，僅將試片浸泡於不通任何氣體 (open to air) 之 3.5wt% NaCl (pH=6.7) 水溶液中，進行循環動態極化量測。取陽極部分的循環動態極化曲線，進行材料腐蝕行為的判斷，如圖 3(a) 所示，可發現不同試片之間的極化圖形差異並不大，約在 0V (SCE) 處有鈍化層的形成以保護基材不受腐蝕液的侵蝕，而造成電流密度有減少的現象產生，圖 3(b) 為該處之放大圖。

於銅基材中添加 SiC、石墨等貴性 (noble) 材料，在熱壓過程中，由於材料熱膨脹係數的差異，使得冷卻過程中，銅基材與添加相接合處極易發生應力的殘留，因而提供了一個較佳的腐蝕起點，而造成異相顆粒結合處有間隙腐蝕發生以破壞腐蝕生成膜對銅基地的保護，鈍銅 (C 材料) 中，由於沒有其他添加相的加入，使鈍化層較不易受破壞，所以鈍化形成區最大，如圖 3(b) 所示，圖 4(a) 為其表面微結構。

含 10vol% SiC 之 CS 材料，由於 SiC 顆粒屬於不良導體，與銅基材接合時，受伽凡尼腐蝕影響較小，主要為異相顆粒間殘留應力所造成的間隙腐蝕，SiC 顆粒四周為加速侵蝕區，當銅基材無法與 SiC 顆粒結合時，SiC 顆粒就會掉落，將增加鈍化層的不完整性，而加速鈍化層的破壞^[15]，如圖 4(b) 所示，由圖中可清楚的比較出添加 10vol% SiC 之 CS 材料，其鈍化形成區較 C 材料小。與 C 材料之顯微

結構 (圖 4(a)) 比較，亦可看出 CS 材料極化後之腐蝕面 (如圖 4(b))，有明顯的間隙腐蝕與 SiC 顆粒剝落的痕跡，材料表面受破壞的程度較 C 材料嚴重。

而於 CS 材料中添加石墨後之 CSG2、CSG5、CSG7 複合材料，由於石墨為導電、鈍態之材料，與 Cu 基材結合時，除了間隙腐蝕的影響外，更增加了伽凡尼腐蝕作用，以加速基材解離，隨之也降低了對 SiC 及石墨顆粒之結合力，圖 5(a) 為 CSG7 材料於極化後，利用 SEM 觀察之腐蝕面，圖 5(b)(c) 分別為 Si、C 之 mapping 圖，藉由 mapping 圖可清楚觀察到，腐蝕後的 SiC、石墨顆粒分佈位置。如與相同條件下之 CS 材料腐蝕面 (圖 4(b)) 相比較，可看出添加石墨後，銅基地腐蝕面更加凹凸不平，同時有許多 SiC 顆粒已突出基材表面及顆粒剝落的現象，由此亦可判斷出銅基地受侵蝕的速度較 CS 材料快，因此更加降低鈍化層的穩定性，所以由圖 3(b) 中可觀察出，鈍化形成區隨石墨含量的增加而更加縮小。

當電位達 0.4V (SCE) 處開始回掃，由於回掃前，間隙腐蝕及伽凡尼腐蝕作用已破壞鈍化層，所以當電位回掃時，相應之電流值會大於正向掃描時的電流值，因此遲滯環將呈順時針方向回掃，而回掃後曲線交於鈍態區，此遲滯環的現象可藉由 Wilde^[16] 及 Tait^[17] 等人對循環動態極化曲線分析之研究，可以判斷材料的破壞形式以間隙腐蝕或孔蝕的局部性破壞為主。由圖 3(b) 可發現純銅基材有最小的遲滯環，其次為僅含 10Vol.% SiC 之 CS 材料，而對含 SiC 與石墨之銅基複材 CSG2、CSG5、以及 CSG7 等，其遲滯環不但變得更大，尤其很明顯地隨石墨添加量的增加而增大。

2. 鹽浴浸漬試驗

圖 6 為腐蝕重量損失與浸泡時間 (10~40 天) 之關係，由圖中可以看出，以純銅 (C 材料) 的腐蝕情形最輕微，添加 10vol% SiC 之 CS 材料，由於基地的腐蝕加以間隙腐蝕所造成 SiC 顆粒的剝落，使得

腐蝕重量損失較純銅 (C 材料) 為大。而添加石墨後之 CSG2、CSG5、CSG7 材料，由於伽凡尼腐蝕作用使得基材料加速腐蝕，進而造成 SiC、石墨顆粒剝落現象更嚴重，所以腐蝕重量損失最大，且腐蝕重量損失也會隨石墨含量的增加而變大，其中以 CSG7 材料的腐蝕重量損失最大。

四、結論

1. 銅基複合材料中添加 SiC 後，具有比純銅較高的硬度值，而再同時添加 SiC 與石墨後，其硬度值會隨石墨的添加量的增加而降低，尤其在石墨添加量增至 5% 以後，其硬度值會較純銅為低。
2. 銅基複合材料中，鈍化層的形成以純銅的鈍化層保護性最高，在銅基材中添加 SiC 後會降低鈍化層穩定性，而在含 SiC 銅基複材中再添加石墨後，鈍化層保護性回隨石墨添加量的增加而變得更差。
3. 氧氣的存在會使所有材料之腐蝕速率增加，不管含有強化相的複材或未強化的純銅，在充有空氣的氯鹽溶液均比在除氧的氯鹽溶液中有更高的腐蝕速率。
4. 銅基複合材料於 3.5wt% NaCl 水溶液環境下的重量損失決定於基材之解離以及添加相之剝落，以純銅的重量損失為最小，只添加 SiC 顆粒者次之，而添加 SiC 與石墨者重量損失不但變得更大，而且會隨石墨添加量之增加而增大。

五、參考文獻

1. A. P. Sannino and H. J. Rack, *Wear*, 189 (1995) 1-19.
2. W. Ames and A. T. Alpas, *Metallurgical and Materials Transactions*, A26 (1995) 85-98.
3. M. Bai, Q. Xue, and H. Guo, *Wear*, 195 (1996) 152-161.

4. S. Y. Yu, H. Ishii, K. Tohgo, Y. T. Cho, and D. F. Diao, *Wear*, 213 (1997) 21-28.
5. F. E. Kenny, A. C. Balbahadur, and D. S. Lashmore, *Wear*, 203-204 (1997) 715-721.
6. K. R. Trethewey and J. Chamberlain, *Corrosion for students of science and engineering*, John Wiley and Sons, Inc. New York, pp285-288.
7. Y. Liu, P. K. Rohatgi, and S. Ray, *Metallurgical Transactions A*, Vol.24A (1993) 151-159.
8. B. K. Prasad, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.28A (1997) 809-815.
9. R. Chen, A. Iwabuchi, T. Shimizu, and H.S. Shin, *Wear*, 213 (1997) 175-184.
10. P. Jinturkar, Y. C. Guan, and K. N. Han, *Corrosion*, 54(2) (1998) 106-114.
11. L. H. Hihara and R. M. Latanision, *Corrosion*, 47 (1991) 325-340.
12. O. P. Modi, M. Saxena, B. K. Prasad, A. K. Jha, S. Das, and A. H. Yegneswaran, *Corrosion*, 54(2) (1998) 129-134.
13. L. H. Hihara and R. M. Latanision, *International Materials Reviews*, 39(6) (1994) 245-264.
14. ASTM Standard, American society for testing and materials, Philadelphia, PA.
15. D. A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, 2nd ed., Prentice Hall International, Inc., (1997) 86-92.
16. B. E. Wilde, *Corrosion*, 28 (1972) 283-291.
17. W. S. Tait, *An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists*, Racine Wisconsin, pp63-77.

六、誌謝

感謝國科會計畫 (編號 NSC 90-2216-E-231-001) 經費支持

表1. 試片成份之組成比例

Table 1. Composition of Cu, Cu/SiC, and Cu / SiC / Graphite powder compacts.

組成 試片	C	CS	CSG2	CSG5	CSG7
Cu (vol%)	100	90	87.5	85	82.5
SiC (vol%)	0	10	10	10	10
Graphite (vol%)	0	0	2.5	5	7.5

註：C 材料：純銅；CS 材料：Cu/10SiC；CSG2 材料：Cu/10SiC/2.5Graphite；CSG5 材料：Cu/10SiC/5Graphite；CSG7 材料：Cu/10SiC/7.5Graphite。

Note: Specimen C: Pure Copper; Specimen CS: Cu/10SiC; Specimen CSG2: Cu/10SiC/2.5Graphite; Specimen CSG5: Cu/10SiC/5Graphite; Specimen CSG7: Cu/10SiC/7.5Graphite.

表3. 於含氧、非含氧腐蝕環境下，材料之腐蝕電位、腐蝕電流值

Table 3. The corrosion potential and corrosion current density obtained from the potentiodynamic polarization curves of the materials in aerated and deaerated 3.5% NaCl solutions.

		C	CS	CSG2	CSG5	CSG7
含氧 aerated	E _{corr} (mV)	-2.48	-253	-264	-241	-238
	I _{corr} (mA/cm ²)	6.3	10	1.3	2.5	10
非含氧 deaerated	E _{corr} (mV)	-325	-312	-269	-278	-344
	I _{corr} (uA/cm ²)	3.1	3.9	3.1	199.5	199.5

表2. 熱壓燒結後，材料之緻密度與硬度值

Table 2. Densification and hardness of the composites after hot pressing.

材料 性質	C	CS	CSG2	CSG5	CSG7
緻密度 (%)	98.7 (0.2)	98.4 (0.2)	98.2 (0.6)	97.3 (0.6)	96.8 (0.3)
硬度 (BHN)	49.6 (0)	61.6 (3.5)	57.0 (4.5)	43.1 (2.2)	42.0 (3.5)

註：()內之值為實驗統計之離散標準差。

Note: The Value in () is the Scatters of the Experimental Variation.

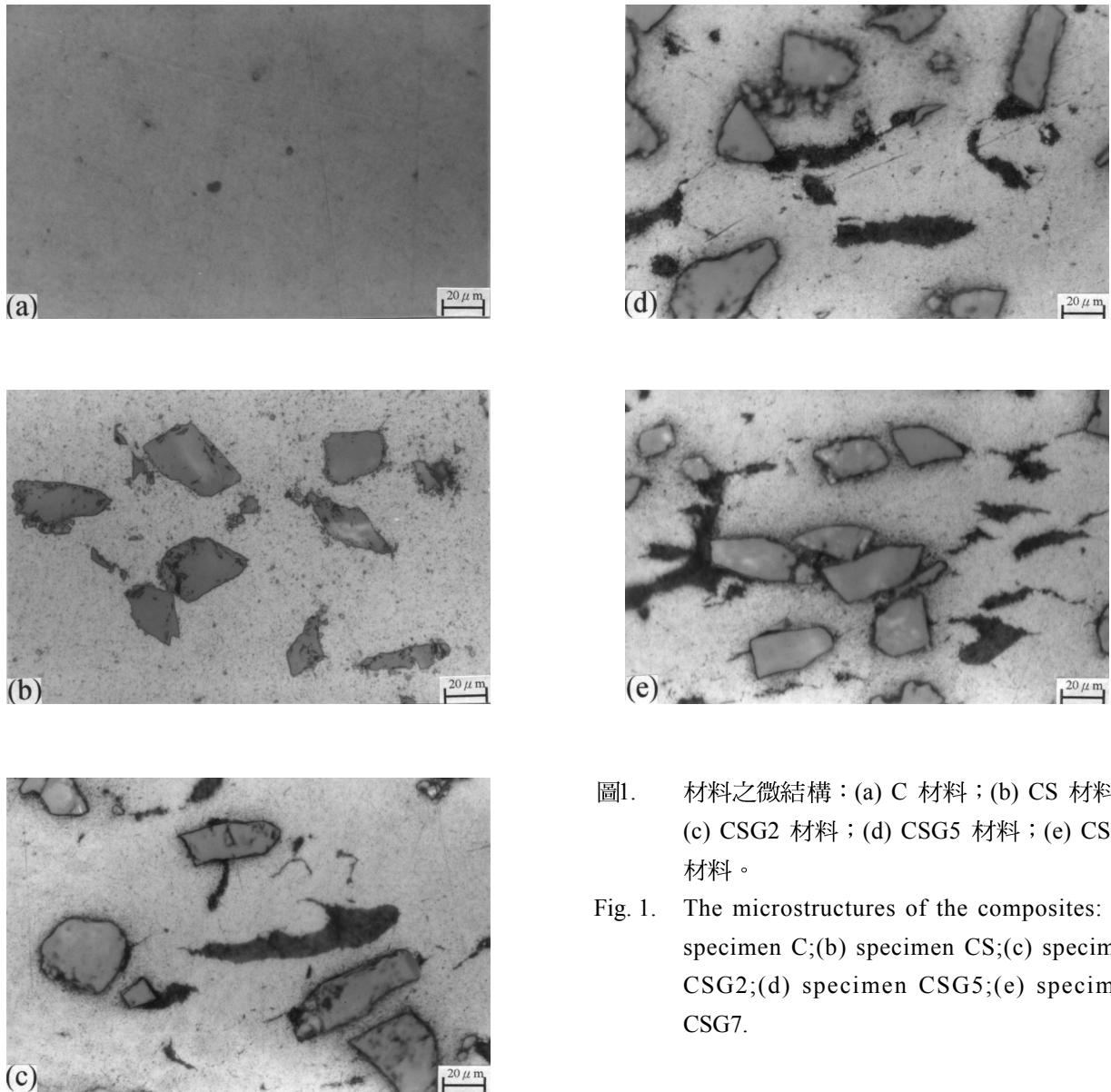
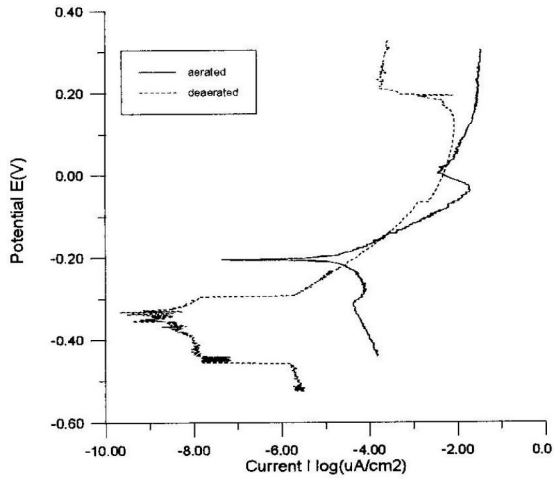
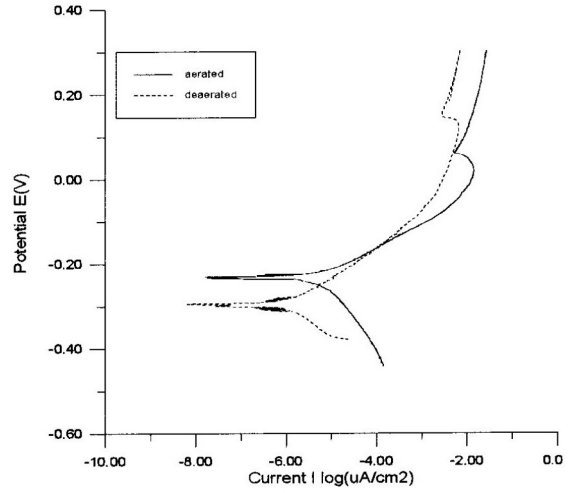


圖1. 材料之微結構：(a) C 材料；(b) CS 材料；(c) CSG2 材料；(d) CSG5 材料；(e) CSG7 材料。

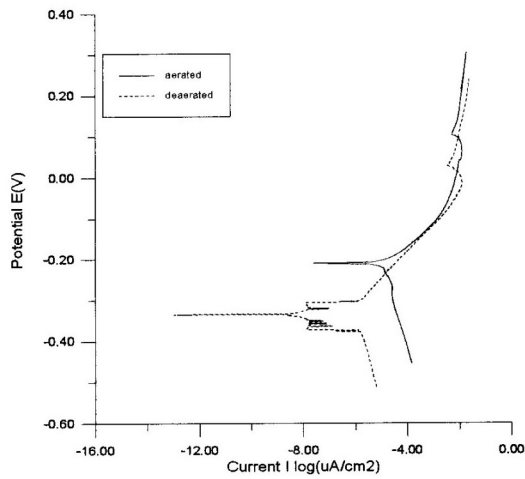
Fig. 1. The microstructures of the composites: (a) specimen C; (b) specimen CS; (c) specimen CSG2; (d) specimen CSG5; (e) specimen CSG7.



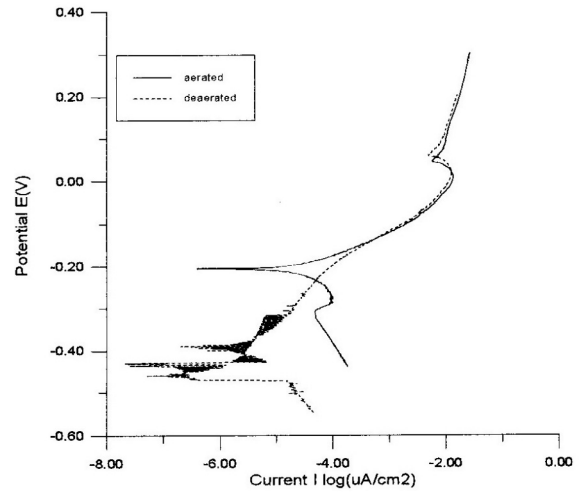
(a)



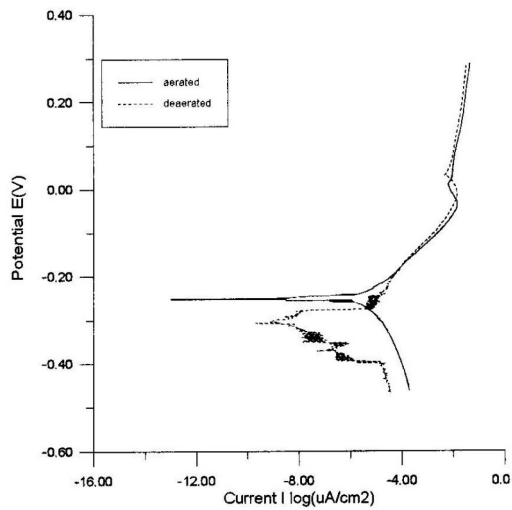
(d)



(b)



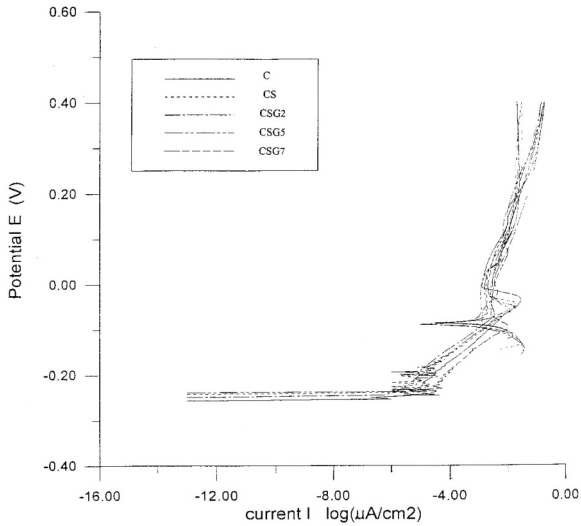
(e)



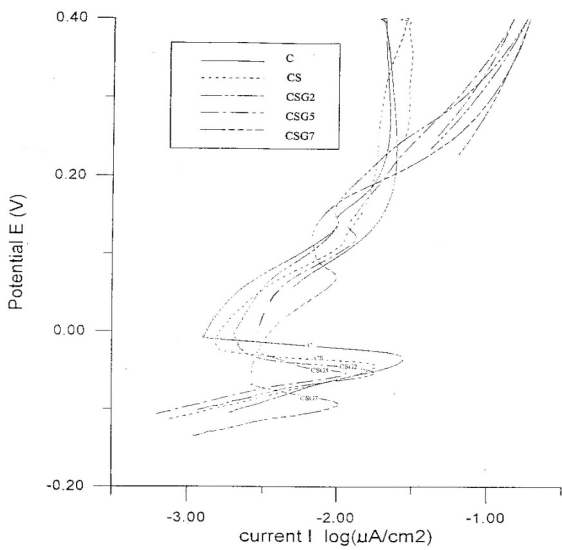
(c)

圖2. 於含氧及非含氧之溶液環境下，材料之動態極化曲線；(a) 材料C (b) 材料CS (c) 材料CSG2 (d) 材料CSG5 (e) 材料CSG7。

Fig. 2. The potentiodynamic polarization curves of the materials in aerated and deaerated 3.5wt% NaCl solutions: (a) specimen C; (b) specimen CS; (c) specimen CSG2; (d) specimen CSG5; (e) specimen CSG7.



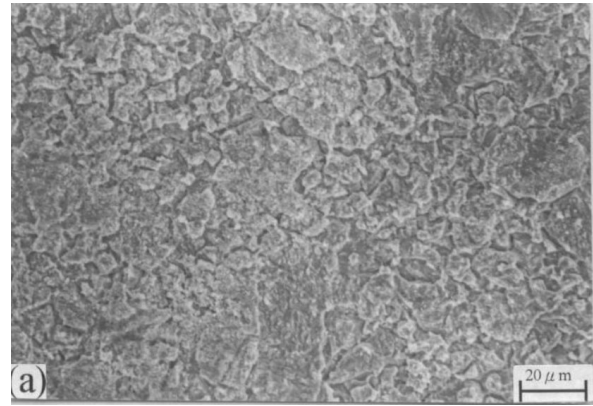
(a)



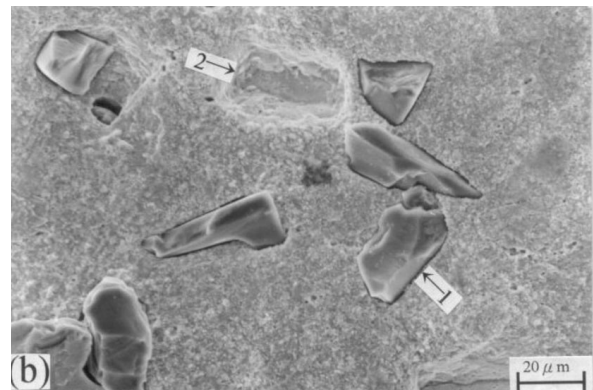
(b)

圖3. (a) 於不通任何氣體環境下之 3.5wt% NaCl 水溶液中，材料之循環動態極化曲線。(b) 鈍化區及電位回掃之局部放大圖。

Fig. 3. (a) The cyclic potentiodynamic polarization curves of the materials in 3.5wt% NaCl solutions opened to air, (b) The enlarged views of the passive and reverse scanning regions in above curves.



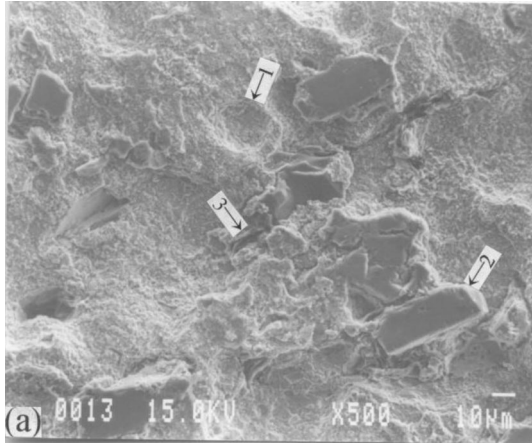
(a)



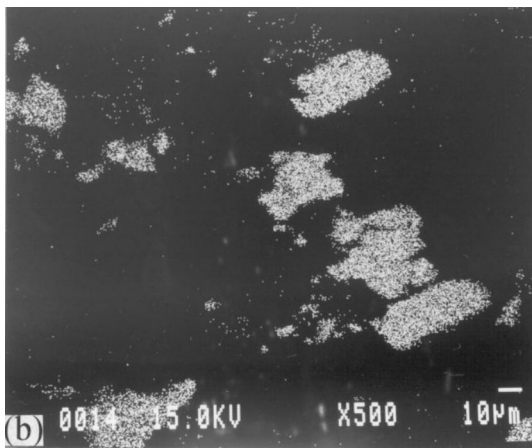
(b)

圖4. 材料經循環動態極化試驗後之表面形態；(a) 材料 C (b) 材料 CS，由圖可發現添加 SiC 後顆粒四周有間隙腐蝕現象產生（箭號 1：SiC 顆粒周圍之間隙腐蝕現象；箭號 2：SiC 顆粒剝落之痕跡漏）。

Fig. 4. The corroded surface morphology of the composites after cyclic potentiodynamic polarization test; (a) specimen C, (b) specimen CS. Arrows 1: the crevice corrosion penetrates along Cu-SiC interface, 2: SiC particles peel off and pits present in copper matrix.



(a)



(b)

圖5. (a) CSG7 材料經循環動態極化試驗後之表面形態；(b) Si 元素之 Mapping 圖；(c) C 元素之 Mapping 圖，由圖可發現材料腐蝕後 SiC 顆粒與石墨剝落之痕跡。(箭號 1：SiC 顆粒剝落之痕跡；箭號2：腐蝕後遺留下之 SiC 顆粒；箭號3：腐蝕後遺留下之石墨顆粒)

Fig. 5. (a)The corroded surface morphology of specimen CSG7 after cyclic potentiodynamic polarization test; the X-ray maps of (b) element Si, (c) element C. Arrows 1:SiC particles pull off, 2:SiC particles,3:graphite particles

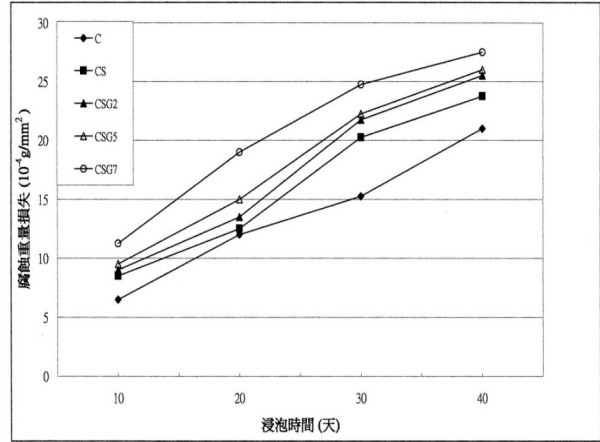


圖6. 材料在 3.5wt% NaCl 水溶液環境下，浸泡時間與腐蝕重量損失之關係。

Fig. 6. The relationship between immersion time and corrosion weight loss of the materials after immersion testing in 3.5wt% NaCl solution.