

# 新型层状化合物 $Ti_2AlC$ 在酸性溶液中的腐蚀行为

王敬平, 梅炳初, 周卫兵, 王苹, 杨淑霞

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:** 热压烧结得到高纯致密的  $Ti_2AlC$  块体. 将  $Ti_2AlC$  在浓的和稀的  $HNO_3$ 、 $HCl$  及  $H_2SO_4$  溶液中浸泡, 得到试样的腐蚀速率及腐蚀类型. 电化学方法测量试样在三种稀溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流及动电位极化曲线. 浸泡腐蚀实验发现,  $Ti_2AlC$  在酸中的腐蚀类型由点腐蚀发展到晶间腐蚀最后为剥蚀, 腐蚀速率随着浸泡时间的延长而不断增大. 其中在浓  $HNO_3$  中腐蚀速率最大, 稀  $HCl$  的腐蚀速率最小. 除  $H_2SO_4$  外,  $Ti_2AlC$  在浓酸溶液中的腐蚀率均大于其稀溶液. 电化学实验表明, 在稀  $HNO_3$  中自腐蚀电流最小, 自腐蚀电位最大. 稀  $H_2SO_4$  自腐蚀电流最大. 在三种稀溶液中均出现钝化, 其中稀  $H_2SO_4$  维钝区间最宽.

**关键词:**  $Ti_2AlC$ ; 点腐蚀; 晶间腐蚀; 剥蚀; 极化曲线

**中图分类号:** TF125; TB304

**文献标识码:** A

## Corrosion Behavior of Layered Ternary Carbide $Ti_2AlC$ in Acidic Solution

WANG Jing-Ping, MEI Bing-Chu, ZHOU Wei-Bing, WANG Ping, YANG Shu-Xia

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** High-purity, fully dense  $Ti_2AlC$  samples were synthesized by hot pressing process. Their corrosion rate and corrosion type after immersed in concentrated and dilute  $HNO_3$ ,  $HCl$  and  $H_2SO_4$  were obtained. The corrosion potential, corrosion current and potentiodynamic polarization curves were measured by electrochemical methods. Corrosion process is pitting at first, then intergranular corrosion, while exfoliation at last. The corrosion rate increases with time. The corrosion rate reaches the biggest in concentrated  $HNO_3$  while reaches the slowest in dilute  $HCl$ . The corrosion rate in the concentrated solution is faster than that in dilute solution, except in  $H_2SO_4$ . Electrochemical test shows the corrosion current reaches the biggest in the dilute  $H_2SO_4$  and reaches the smallest in dilute  $HNO_3$ .  $Ti_2AlC$  shows passive behavior in all acid solution, and the passivation interval is the widest in dilute  $H_2SO_4$ .

**Key words:**  $Ti_2AlC$ ; pitting; intergranular corrosion; exfoliation; polarization curves

传统陶瓷材料有优越的耐腐蚀性能, 但脆性大, 导电、导热性差, 且不易加工. 三元层状化合物  $M_{n+1}AX_n$  (其中:  $M$  为过渡族元素;  $A$  为 III A 或 IV A 族元素;  $X$  是 C 或 N;  $n=1, 2, 3$ ) 是一系列新型可加工陶瓷材料, 兼具金属和陶瓷的优点, 有着广泛的应用前景<sup>[1,2]</sup>. Barsoum 等<sup>[3-5]</sup> 对  $Ti_3SiC_2$  的腐蚀性能研究发现, 除了在  $HNO_3$  中腐蚀性能表现较差外, 其它溶液中都有很好的耐腐蚀性, 因此三元层状化合物极可能成为耐蚀材料<sup>[1,2]</sup>.

$Ti_2AlC$  是三元层状化合物中 211 相的典型代表

化合物, 密度低 (理论密度为  $4.11 g/cm^3$ )、比强度高. 近来, 对  $Ti_2AlC$  合成与制备上取得了很大的进展, 纯度高、合成工艺简单的制备方法不断有报道<sup>[6-9]</sup>. 随着合成技术的突破, 对  $Ti_2AlC$  材料性能的研究也不断深入, 目前主要研究其力学性能和高温抗氧化性能<sup>[10,11]</sup>, 对该类材料的腐蚀性能的研究报道很少, 腐蚀机理还不清楚. 本工作通过浸泡和电化学实验研究了其在酸性电解液中的腐蚀行为, 并重点从腐蚀类型上讨论其腐蚀机理.

1 实验

1.1 Ti<sub>2</sub>AlC 块体的制备

Ti<sub>2</sub>AlC 试样的制备参考文献[9],将原料配比为  $n(\text{TiC}):n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C})=0.5:1.5:1.0:0.5$  的粉体充分混合后置于  $\phi 30\text{mm}$  的石墨模具中,放入热压炉后加压 30MPa,加热至 1400℃ 保温 2h 后随炉冷却到室温,得到致密度为 99.1% 的高纯 Ti<sub>2</sub>AlC 块体。

1.2 静态浸泡腐蚀实验

将块体切割成尺寸为 5mm×5mm×12mm 的长条,用 SiC 砂纸逐级打磨,绒布抛光至有金属光泽,丙酮去油,无水乙醇超声波振洗后待用。称量各样品的初始重量后将样品分别浸泡在浓和稀的 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 HNO<sub>3</sub> 溶液中,浸泡初期每隔 5d 后隔 20d 取出,经蒸馏水漂洗,无水乙醇超声波振洗,烘干后用 FA2004N 型分析天平称量其重量,用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观察其不同浸泡时间的微观显微形貌。

浸泡在溶液中的样品腐蚀率 ( $V$ ) 的计算如式<sup>[12]</sup> (1):

$$V(\mu\text{m}/\text{yr}) = 87600 \times \Delta m / (\rho \cdot A \cdot t) \quad (1)$$

其中  $\Delta m$  为失重,单位为 mg; $\rho$  为样品密度,这里取理论密度 4.11g/cm<sup>3</sup>;  $A$  为浸泡在溶液中样品的表面积,单位为 cm<sup>2</sup>;  $t$  为浸泡时间,单位为 h;  $V$  的单位为  $\mu\text{m}/\text{y}$ ,即假设均匀腐蚀一年后样品的尺寸减少为  $V\mu\text{m}$ 。

1.3 电化学实验

将试样切割成尺寸为 4mm×4mm×12mm 的长条,接上铜导线后用环氧树脂封装在聚乙烯的套筒中,留出 4mm×4mm 的面为电极工作表面。用 SiC 砂纸逐级打磨,绒布抛光至有金属光泽,丙酮去油,无水乙醇超声波振洗后待用。极化曲线的测量采用三电极法,Ti<sub>2</sub>AlC 为工作电极,铂电极为对电极,Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|饱和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系为参比电极。用上海辰华有限公司生产的 CHI750B 型电化学工作站进行电化学测试。试样在腐蚀溶液中浸泡 30min,腐蚀电位稳定后开始电化学测量。线性极化范围为 -10 ~ +10mV (相对于腐蚀电位),扫描速率为 0.2mV/s,用 Corrview 软件的线性拟合方法自动求解腐蚀体系的极化电阻  $R_p$  和腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$ 。动电位极化扫描速率为 2mV/s,扫描范围为 -0.6 ~ 2.0V (相对于参比电极)。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀失重曲线及腐蚀率

图 1 是不同溶液中浸泡 40d 后的失重曲线图,表 1 是浸泡 40d 后的总失重用公式(1)得到的平均腐蚀率。可以看出在浓 HNO<sub>3</sub> 中腐蚀失重最大,稀 HCl 中最小,浓 HNO<sub>3</sub> 中的失重率是稀 HCl 中的 40 倍。稀

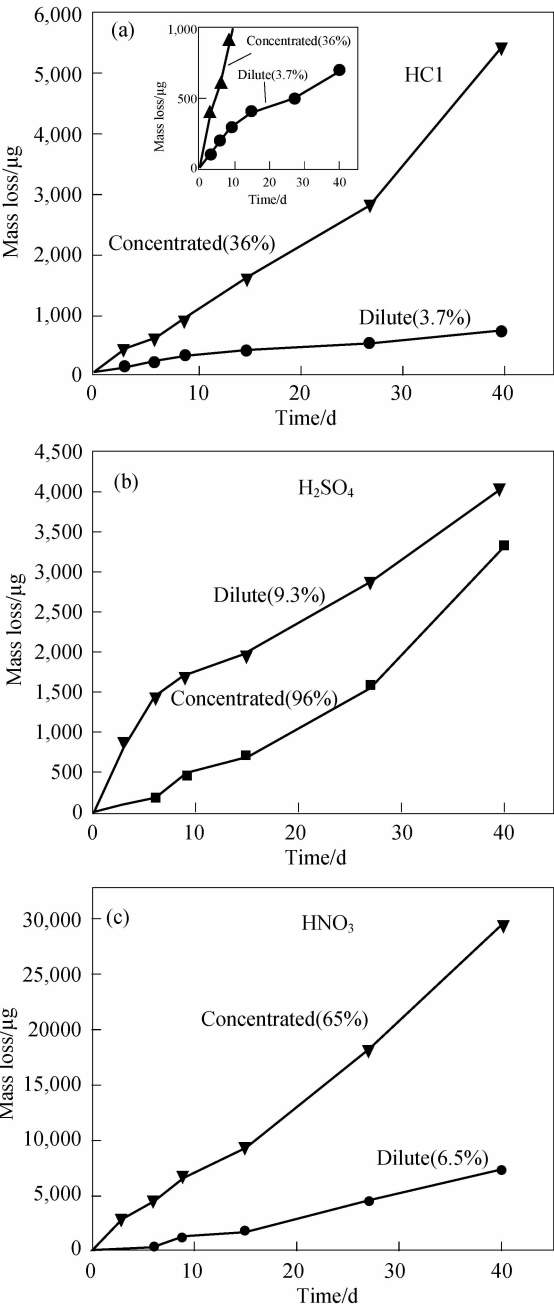


图 1 浸泡在(a)HCl、(b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和(c)HNO<sub>3</sub> 溶液中的失重曲线  
Fig. 1 The mass loss curves for specimens immersed in (a) HCl, (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (c) HNO<sub>3</sub> solutions

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的失重率大于浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中。浓 HCl 中的腐蚀率是稀 HCl 中的 8 倍。

2.2 不同浸泡时间的腐蚀形貌

2.2.1 在 HCl 中

图 2 是不同浸泡时间的 SEM 图像。Ti<sub>2</sub>AlC 在 HCl 中浸泡初期为点腐蚀(图 2(a),(b)),随着浸泡时间的延长,浓 HCl 中出现明显的晶间腐蚀,而稀 HCl 中由于腐蚀率仅为浓 HCl 的 1/8(表 1),故在浸泡 40d 后 Ti<sub>2</sub>AlC 才出现晶间腐蚀,但不明显。结合失重曲线(图 1)可以看出,Ti<sub>2</sub>AlC 在浓盐酸中的腐蚀失

表 1 物质在不同酸溶液中浸泡 40d 后的腐蚀率  
Table 1 The corrosion rate of those immersed in different solutions for 40d

Solution Corrosion rate	36% HCl	3.7% HCl	96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65% HNO <sub>3</sub>	6.5% HNO <sub>3</sub>	
Ti <sub>2</sub> AlC, V/(μm·y <sup>-1</sup> )	41.34	5.36	26.03	31.34	225.85	56.65	—
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , V/(μm·y <sup>-1</sup> )	2.4	1.6	~0	0.8	12.4	162.0	Ref[6]
Pure Ti, V/(μm·y <sup>-1</sup> )	2500	200	1570	1270	<5	<5	Ref[8]

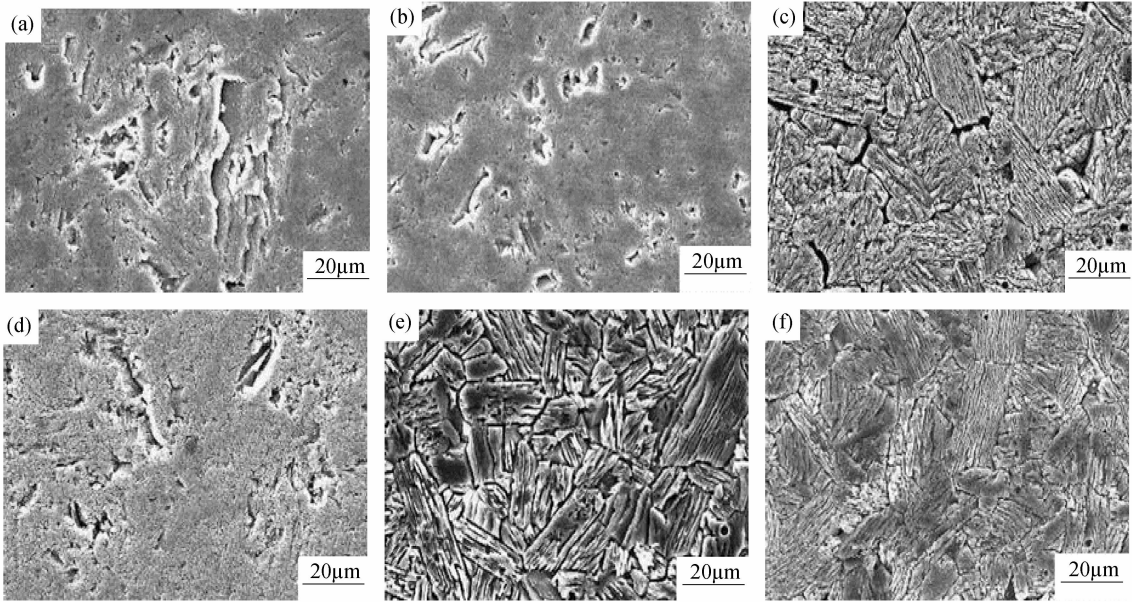


图 2 Ti<sub>2</sub>AlC 在 HCl 中不同浸泡时间的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM micrographs of Ti<sub>2</sub>AlC immersed for different times  
In 36% HCl for (a) 5d (c) 15d (e) 40d and in 3.7% HCl for (b) 5d (d) 15d (f) 40d

重曲线的斜率随着浸泡时间的延长不断增大,这可能是由于晶界处腐蚀造成与晶粒之间形成电偶腐蚀,加剧了腐蚀的进行,失重曲线斜率增大.而在稀 HCl 中失重曲线接近直线,失重曲线的斜率没有随着浸泡时间的延长明显变化. Ti<sub>2</sub>AlC 在浓 HCl 中的腐蚀速率远大于其在稀溶液中的腐蚀.这也是本实验几种溶液中由于浓度差异导致腐蚀速率差别最大的.由于 H<sup>+</sup> 浓度差异在 HCl 中的不是最大(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中最大),所以 Cl<sup>-</sup> 的浓度对 Ti<sub>2</sub>AlC 的腐蚀速率有显著的影响.

2.2.2 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中

由图 3 看出, Ti<sub>2</sub>AlC 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的腐蚀行为与 HCl 类似,浸泡初期为点腐蚀,随着浸泡时间的延长腐蚀表现为晶间腐蚀,后期有剥蚀现象(图 3(f)).结合失重曲线(图 1(b))和腐蚀率(表 1)可以看出,在稀溶液中的腐蚀比浓溶液中的失重略大, HNO<sub>3</sub> 和 HCl 中,浓酸的腐蚀速率大于稀酸,而 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中情况恰恰相反.这可能是因为浓硫酸的强氧化性导致试样钝化,钝化膜的产生对腐蚀的进行起到了阻碍,但没有阻止反应的进行,这使得 Ti<sub>2</sub>AlC 在浓硫酸中的失重随时间延长而增加,但小于稀硫酸.这与 Barsoum 等在研究 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中腐蚀时类似<sup>[5]</sup>.所不同

的是 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中浸泡后期的失重变化不大.由于 Ti<sub>2</sub>AlC 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中是局部腐蚀,局部腐蚀形成微电池,加剧腐蚀的进行.从腐蚀率来看, Ti<sub>2</sub>AlC 在稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的腐蚀速率与浓盐酸相差不大.

2.2.3 在 HNO<sub>3</sub> 中

Ti<sub>2</sub>AlC 在 HNO<sub>3</sub> 中的腐蚀率是所有溶液中最大的(表 1),从图 4(a)中可以看出, Ti<sub>2</sub>AlC 在浓 HNO<sub>3</sub> 中浸泡 5d 后晶界即被完全腐蚀,后期发展为晶面腐蚀和剥蚀,腐蚀严重,质量减少迅速.由于晶界腐蚀形成电偶腐蚀, Ti<sub>2</sub>AlC 在 HNO<sub>3</sub> 中的腐蚀失重曲线斜率与在 HCl 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 一样随着浸泡时间的延长持续增大.

2.3 极化曲线、腐蚀电流及腐蚀电位

在三种不同腐蚀电解质中线性极化曲线拟合结果列于表 2 中.从腐蚀电位看,三种介质的腐蚀电位相差不大,其中 6.5% HNO<sub>3</sub> 最正,较最负的 9.3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 正 100mV 左右. 9.3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中自腐蚀电流最大,极化电阻最小,表明电极在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中极化阻力最小,电子迁移容易,腐蚀速度最快,而在 6.5% HNO<sub>3</sub> 中腐蚀电流最小,电极系统的阻力最大,腐蚀速度最小.图 5 是 Ti<sub>2</sub>AlC 在几种溶液中的动电位极化曲线,可以看出,在三种腐蚀介质中, Ti<sub>2</sub>AlC 在腐蚀电位附

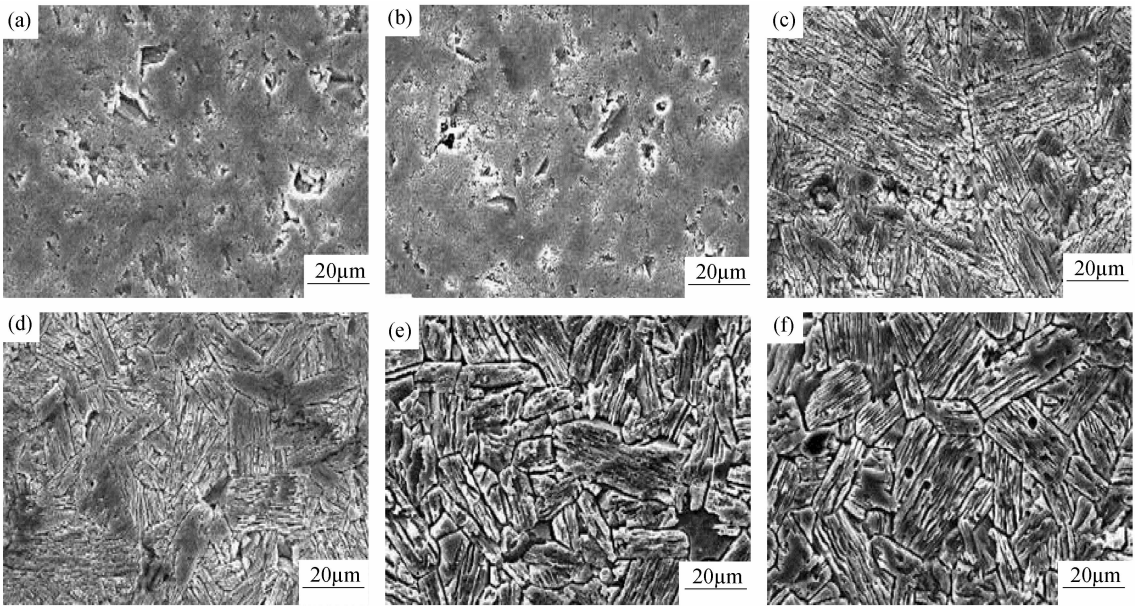


图 3  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中不同浸泡时间的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM micrographs of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  immersed for different times  
In 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  for (a) 5d (c) 10d (e) 40d and in 9.3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  for (b) 5d (d) 10d (f) 40d

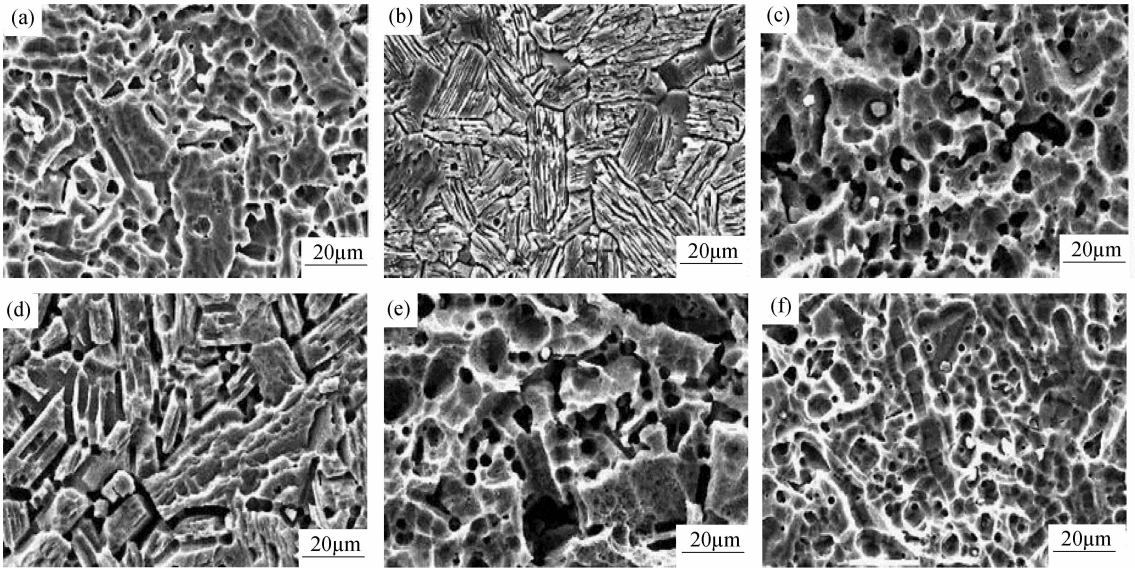


图 4  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  在  $\text{HNO}_3$  中不同浸泡时间的 SEM 照片  
Fig. 4 SEM micrographs of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  immersed for different times  
In 65%  $\text{HNO}_3$  for (a) 5d (c) 15d (e) 40d and in 6.5%  $\text{HNO}_3$  for (b) 5d (d) 15d (f) 40d

表 2 不同腐蚀介质中的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$ 、  
腐蚀电流  $I_{\text{corr}}$  和极化电阻  $R_p$

Table 2 The  $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$  and  $R_p$  in different corrosion medium

	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p$
3.7% HCl	-0.366	$2.638 \times 10^{-6}$	9856.4
9.3% $\text{H}_2\text{SO}_4$	-0.399	$1.070 \times 10^{-5}$	7077.2
6.5% $\text{HNO}_3$	-0.295	$1.002 \times 10^{-6}$	25936.0

近极化电流都随着极化过电位的增大而快速增加,表明电极过程受电子转移的电化学活化控制。当阳极极化过电位大于 500mV (相对于腐蚀电位)后,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  在

三种腐蚀电解质中均出现钝化现象。在稀 HCl 中维钝区间最窄,过钝化后电流密度迅速增大,腐蚀严重。稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的维钝区间最宽,在扫描范围内没有过钝化。

2.4 讨论

研究发现,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  在酸中对晶间腐蚀很敏感,而晶间腐蚀形成微电池加剧腐蚀。腐蚀的后期有剥蚀出现,这主要是晶界电偶腐蚀形成的腐蚀通路使层状的  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  晶粒失去结合力,出现起泡和拱出,最后整个晶粒剥离本体。产生晶间腐蚀合理的解释是由于  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  合成机理为溶解—析出<sup>[13]</sup>,合成过程中析出

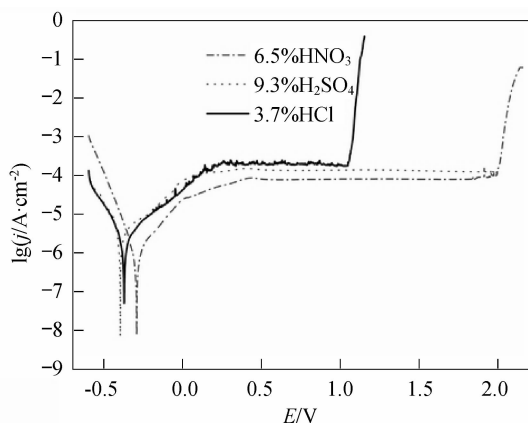


图5 不同腐蚀介质中的动电位极化曲线

Fig. 5 The potentiodynamic polarization curves in different corrosion mediums

的晶粒不断增多,对未形核成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的相移动形成阻碍,随着温度的降低,未形核的相在晶界处固化,导致偏析或夹杂,造成晶粒于晶界处出现电差异性,形成电偶极矩.晶粒为阴极,晶界处为阳极,加速晶界处腐蚀. Lin 等<sup>[14]</sup>通过 HRTEM 证实了晶界处有  $\text{TiC}$  和  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  等夹杂存在,存在明显的晶间偏析.

线性极化拟合得到的腐蚀电流和极化电阻表明  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  在  $\text{HNO}_3$  中有更好的耐腐蚀性,而浸泡40d腐蚀,得到在  $\text{HNO}_3$  中腐蚀速率最大,这表明  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  在电解质中浸泡后试样表面发生显著的变化.浸泡初期在  $\text{HNO}_3$  中电阻迁移受到较大的阻碍,随着浸泡时间的延长、电荷转移的阻力迅速减少.这是由于  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  在  $\text{HNO}_3$  中最容易产生晶间腐蚀(图3(b)),晶间腐蚀形成的腐蚀原电池大大加速腐蚀的进行,晶间腐蚀后期表现为剥蚀,大大提高了试样在  $\text{HNO}_3$  中的失重速率.而在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中浸泡初期有最大的腐蚀电流密度和最小的极化电阻,但腐蚀率不是最大.这主要是稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的浸泡初期为点腐蚀,点腐蚀形成大阴极小阳极的腐蚀体系,腐蚀产物沉积在腐蚀坑底,失重较小,腐蚀率较小.极化曲线表明  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  在三种酸中均出现钝化,有较宽的维钝区间,耐酸腐蚀性能较好.

除  $\text{HNO}_3$  外,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  陶瓷的耐酸性比纯金属钛优越得多(表1),腐蚀率仅为纯金属钛的几十分之一,这是由  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  陶瓷的结构所决定.  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  中的 Ti 与 C 原子形成八面体, C 原子位于八面体的中心,为强的共价键.每三层 Ti 八面体被一层 Al 原子分割,为弱的范德华力结合.当样品浸泡溶液中,由于 Al 层的弱键结合容易发生键的断裂而溶解在溶液中,造成 Al 层的拓扑损失,留下共价键结合的  $\text{TiC}_x$  结构.而  $\text{TiC}_x$  结构的强共价键在溶液浸泡时很难使其发生溶解(反应),这点在  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的氧化和石墨的实验中得到了很好的证明,腐蚀率远小于 Ti 金属.在  $\text{HNO}_3$  中 Ti 有较好的耐腐蚀性主要是由于 Ti 在强氧化性酸中发生自钝化,生成致密的  $\text{TiO}_2$  层阻止腐蚀的进一步进行.

$\text{Ti}_2\text{AlC}$  陶瓷在  $\text{HNO}_3$  中表现最差,这也直接说明  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  陶瓷中的 Ti 元素在浸泡后形成了比较稳定的  $\text{TiC}_x$  结构,而没有与  $\text{HNO}_3$  反应产生自钝化现象.

$\text{Ti}_2\text{AlC}$  在酸性溶液中对晶间腐蚀很敏感,合适的热处理工艺可能会改善晶间腐蚀行为,大大提高材料耐腐蚀性能.  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  在酸中随着浸泡时间的延长,失重曲线斜率不断增大,这与 Barsoum 等报道的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的腐蚀性能有较大差异(表1).从已有的两种纯相的浸泡实验来看,它们的耐腐蚀性能更接近于传统陶瓷.现在关于三元层状化合物腐蚀性能的研究还仅仅是起步,更多的层状化合物在更为广泛的溶液中的腐蚀性能将是今后研究的方向,关于其它 MAX 相腐蚀类型还需要更多的实验来证实.

### 3 结论

1)  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  在酸中的腐蚀类型由点腐蚀发展到晶间腐蚀最后为剥蚀,腐蚀速率随着浸泡时间的延长而不断增大.其中在浓  $\text{HNO}_3$  中腐蚀速率最大,稀 HCl 中腐蚀速率最小.除  $\text{H}_2\text{SO}_4$  外,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  在浓溶液中的腐蚀率均大于其稀溶液.

2) 稀  $\text{HNO}_3$  中自腐蚀电流最小,自腐蚀电位最大.稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  自腐蚀电流最大.在三种稀溶液中均出现钝化,其中稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  维钝区间最宽.

3)  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  有较好的耐酸腐蚀性能,是一种有着广泛应用前景的耐腐蚀材料.

### 参考文献:

- [1] Barsoum M W. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28**(1-4): 201-281.
- [2] 朱教群,梅炳初,陈艳林.中国有色金属学报,2001,**11**(S2):29-32.
- [3] EL-Raghy S M, Waheed A F, EL-Raghy T S, et al. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, **18**(7):519-520.
- [4] Jovic V D, Jovic B M, Gupta S, et al. *Corrosion Science*, 2006, **48**(12):4274-4282.
- [5] Travaglini J, Barsoum M W, Jovic V, et al. *Corrosion Science*, 2003, **45**(6):1313-1327.
- [6] Hong XionLin, Mei BingChu, Zhu JiaoQun, et al. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(5):1589-1592.
- [7] Zhou W B, Mei B C, Zhu J Q, et al. *Materials Letters*, 2005, **59**(1):131-134.
- [8] 周卫兵,梅炳初,朱教群,等.武汉理工大学学报,2002,**24**(9):22-24.
- [9] 郭俊明,王宝森,陈克新,等.稀有金属材料与工程,2007,**36**(5):865-868.
- [10] Barsoum M W, El-Raghy T, Ogbuji L. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**(7):2508-2516.
- [11] 梅炳初,徐学文,朱教群,等.稀有金属材料与工程,2005,**34**(6):895-898.
- [12] Schuster R, Thomas D S. *Metals Handbook; Corrosion*, ninth ed. ASM International, 1987:680-704.
- [13] 王苹,梅炳初,洪小林,等.武汉理工大学学报,2007,**29**(4):5-7.
- [14] Lin Z J, Zhou M J, Zhou Y C, et al. *Acta Material*, 2006, **54**(10):1009-1015.