

# 粘结剂成分对 Ti(C,N)基金属陶瓷腐蚀行为的影响

杨青青, 熊惟皓, 黄斌, 陈珊

(华中科技大学 材料科学与工程学院 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**研究了含质量分数为 38% Ni 或 Ni-20Cr 粘结剂的 2 种 Ti(C,N)基金属陶瓷在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 0.2 mol/L NaOH 溶液中的室温腐蚀行为。在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 2 种金属陶瓷的腐蚀行为和耐蚀性存在一些明显的差异: 与以 Ni 作粘结剂的金属陶瓷不同, 以 Ni-20Cr 作粘结剂的金属陶瓷浸泡过程中表面自发生成 NiO、Ni(OH)<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr(OH)<sub>3</sub>, 致使粘结相溶解十分缓慢; 动电位极化过程中不发生钝化, 伪钝化后电流密度增加较快。在 0.2 mol/L NaOH 溶液中, 2 种金属陶瓷的腐蚀行为和耐蚀性无明显差异: 浸泡过程中陶瓷晶粒溶解十分缓慢, 同时生成 NiOOH 和 Cr<sup>6+</sup>化合物; 动电位极化过程中不发生钝化, 但发生伪钝化。

**关键词:** Ti(C,N)基金属陶瓷; 金属粘结剂; 腐蚀行为; XPS

中图分类号: TG148

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)11-4166-07

Ti(C,N)基金属陶瓷因抗磨损、抗塑性变形、抗氧化等能力强, 且 W 含量低, 甚至不含 W, 被认为是硬质合金的理想替代材料, 具有广阔的工程应用前景<sup>[1]</sup>。随着强韧性的提高, Ti(C,N)基金属陶瓷已用于制作切削刀具、成形模具和耐磨零部件等。但密封环、阀、耐磨衬垫和喷嘴等耐磨零部件, 常常在腐蚀性环境中工作, 其耐蚀性直接影响设备的使用性能与安全可靠性。然而, 至目前为止, 国内外关于 Ti(C,N)基金属陶瓷的腐蚀行为研究很少, 这不利于其在腐蚀性环境中推广应用。

由于 Ni 相对于 Co 资源较丰富, 且具有更好的耐腐蚀性和耐热性, Ti(C,N)基金属陶瓷常常以 Ni 作为基础金属粘结剂。已有研究表明, 用 Ni-Cr 取代 Ni 作粘结剂, 并添加适量 Mo<sub>2</sub>C (或 Mo)、WC 和 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 等组元进行合金化, 粘结剂含量高的 Ti(C,N)基金属陶瓷的高温抗氧化性进一步提高<sup>[2,3]</sup>, 同时具有优良的综合力学性能<sup>[2,4,5]</sup>。本实验研究含 38% Ni 或 Ni-20Cr 粘结剂的 2 种高强韧 Ti(C,N)基金属陶瓷在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 0.2 mol/L NaOH 溶液中的室温 (25±2 °C) 腐蚀行为, 以期耐蚀高强韧 Ti(C,N)基金属陶瓷的制备及应用提供一些参考依据。

## 1 实验

实验用 2 种高强韧 Ti(C,N)基金属陶瓷的名义成分为 TiC-9.0TiN-19.5(Mo+WC)-38.0(Ni-xCr)-0.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-0.7C

(质量分数, %) , 其中: x=0 时, 以 Ni 作粘结剂的金属陶瓷 A; x=20 时, 以 Ni-20Cr 作粘结剂的金属陶瓷 B。这 2 种高强韧金属陶瓷采用粉末冶金法制备, 制备工艺详见文献[5]。经 1410 °C 真空烧结 1 h 后, 金属陶瓷 A 的室温硬度 85.1±0.17 HRA、横向断裂强度 2603±56.8 MPa、断裂韧性 14.9±0.33 MPa m<sup>1/2</sup>, 金属陶瓷 B 的室温硬度 86.5±0.11 HRA、横向断裂强度 2544±52.3 MPa、断裂韧性 12.3±0.27 MPa m<sup>1/2</sup>。

室温浸泡腐蚀实验按照 ASTM G31-72 (2004) 标准进行, 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 0.2 mol/L NaOH 溶液体积与试样表面积之比为 50 mL/cm<sup>2</sup>。室温动电位极化曲线测试在由 CorrTest 电化学工作站控制的含 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 0.2 mol/L NaOH 溶液的三电极电池系统中进行, 已预处理的试样、232 型饱和甘汞电极 (SCE)、260 型铂黑电极分别作为工作电极、参比电极和辅助电极, 待开路电位 E<sub>oc</sub> 稳定后, 从 -200 mV vs E<sub>oc</sub> 开始在 0.5 mV/s 速率下朝正向扫描, 直至电流密度达到 1×10<sup>-2</sup> A/cm<sup>2</sup>。每个实验至少重复 3 次, 确保结果的重复性。

采用配有背散射电子 (BSE) 探测器、二次电子 (SE) 探测器、Genesis 4000 型能谱仪 (EDS) 的 Quanta 200 型扫描电镜 (SEM), 表征试样的显微组织。采用 Image-Pro Plus 7.0 软件分析烧结态试样显微组织 SEM-BSE 图像, 确定不同显微组织的含量。采用配有 Al K<sub>α</sub> 射线源 (能量 1486.6 eV、功率 300 W) 的

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 湖北省技术创新专项重大项目 (2016AAA067); 华中科技大学实验技术项目 (2020012)

作者简介: 杨青青, 女, 1971 年生, 博士, 高级工程师, 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074, E-mail: yqqah@hust.edu.cn

Multilab2000 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 在 25 eV 通过能量下对试样在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.2 mol/L NaOH 溶液中室温浸泡 120 h 前、后进行表面化学分析, 得到的 XPS 谱使用来自污染碳氢化合物的 C 1s 峰 (285.0 eV) 作为内标进行荷电校正, 高分辨谱使用 XPSPEAK 4.1 软件扣除 Shirley 背景后采用 Gaussian-Lorentzian (G-L) 峰形进行拟合分峰 (G/L 比值: Ti 2p<sub>1/2</sub> 峰, 40%:60%; 其它峰, 70%:30%)。此外, W 4f 与 Ti 3p 混合谱的拟合过程中, 各 Ti 3p 峰强为对应 Ti 2p 峰强的 12%<sup>[6]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 显微组织

金属陶瓷 A 和 B 的 XRD 图谱中仅有 Ti 基碳氮化物陶瓷相和 Ni 基粘结相的衍射峰出现<sup>[5]</sup>, 显微组织的 SEM-BSE 和 SEM-SE 形貌、Ni 基粘结相的 SEM-EDS 结果如图 1 所示。很明显, 这 2 种金属陶瓷的显微组织是致密的, 且 Ti 基碳氮化物陶瓷晶粒基本上都具有芯-环结构, 或者为典型的黑芯-白色内环-灰色外环结构, 或者为白芯-灰环结构。黑芯除含金属元素 Ti 外, 不含其它金属元素; 白色内环 (或芯) 与灰色 (外) 环除含 Ti 外, 还含有 Mo 和 W 等碳化物形成元素, 但白色内环 (或芯) 的 Mo、W 含量更高<sup>[7,8]</sup>。陶瓷晶粒和 Ni 基粘结相的体积分数分别为: 金属陶瓷 A, 67.12% 和 32.88%; 金属陶瓷 B, 61.23% 和 38.77%。

与金属陶瓷 A 不同, 金属陶瓷 B 因以 Ni-20Cr 而不是 Ni 作粘结剂, Ni 基粘结相中 Cr 含量显著提高, 并且陶瓷晶粒的黑芯中出现大量细小的白色颗粒。根据作者团队的研究<sup>[7]</sup>, 陶瓷晶粒黑芯中细小的白色颗

粒富 Mo 富 Ni, 由有序 Ni 基固溶体、Ti 基碳氮化物以及目前仍无法鉴别的未知物相组成。

### 2.2 浸泡腐蚀行为

金属陶瓷 A 和 B 在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 0.2 mol/L NaOH 溶液中浸泡 120 h 后表面的 SEM-SE 形貌如图 2 所示。在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡 120 h 后, 金属陶瓷 A 表层的 Ni 基粘结相已溶解, 只剩下 Ti 基碳氮化物陶瓷晶粒; 但金属陶瓷 B 没有遭受明显的腐蚀攻击。在 0.2 mol/L NaOH 溶液中浸泡 120 h 后, 2 种金属陶瓷均没有遭受明显的腐蚀破坏。

2 种金属陶瓷在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 0.2 mol/L NaOH 溶液中浸泡 120 h 前、后的表面 XPS 谱与 S 2p<sup>[9,10]</sup>、Ni 2p<sub>3/2</sub><sup>[9-13]</sup>、Cr 2p<sub>3/2</sub><sup>[12-16]</sup>、Ti 2p<sup>[17-21]</sup>、Ti 3p<sup>[17,21]</sup>、W 4f<sup>[21-25]</sup>、Mo 3d<sup>[22,26-29]</sup> 谱如图 3 所示。表 1 列出了图 3 中所有拟合峰的结合能和半高宽。值得注意的是, 金属陶瓷 B 在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡 120 h 后位于 853.95、854.75、855.65 eV 的 3 个 Ni 2p<sub>3/2</sub> 峰的强度之比为 1:1.3:1.5, 对应于 NiO 的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 峰的重三重结构<sup>[11]</sup>。在 W 4f<sub>5/2</sub> 峰的高结合能侧没有出现 W 5p<sub>3/2</sub> 峰, 这与其信号强度太弱有关 (W 5p<sub>3/2</sub> 与 W 4f<sub>7/2</sub> 之间的结合能差值、强度比值分别为 5.3~6.0 eV<sup>[25,26,30]</sup> 和 0.07<sup>[25]</sup>)。2 种金属陶瓷在 2 种溶液中浸泡 120 h 前、后均能检测到基体中陶瓷晶粒的 (Ti, Mo, W)-(C, N) 键, 这表明, 不管粘结剂成分、是否浸泡, 金属陶瓷表面的氧化膜均非常薄。根据表面 XPS 分析结果, 2 种金属陶瓷在空气中形成的氧化膜都含 Ni(OH)<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、MoO<sub>2</sub>、MoO(OH)<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub>。在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡 120 h 后, 金属陶瓷 A 的氧化膜不含 Ni(OH)<sub>2</sub>, 而金属陶瓷 B 的氧化

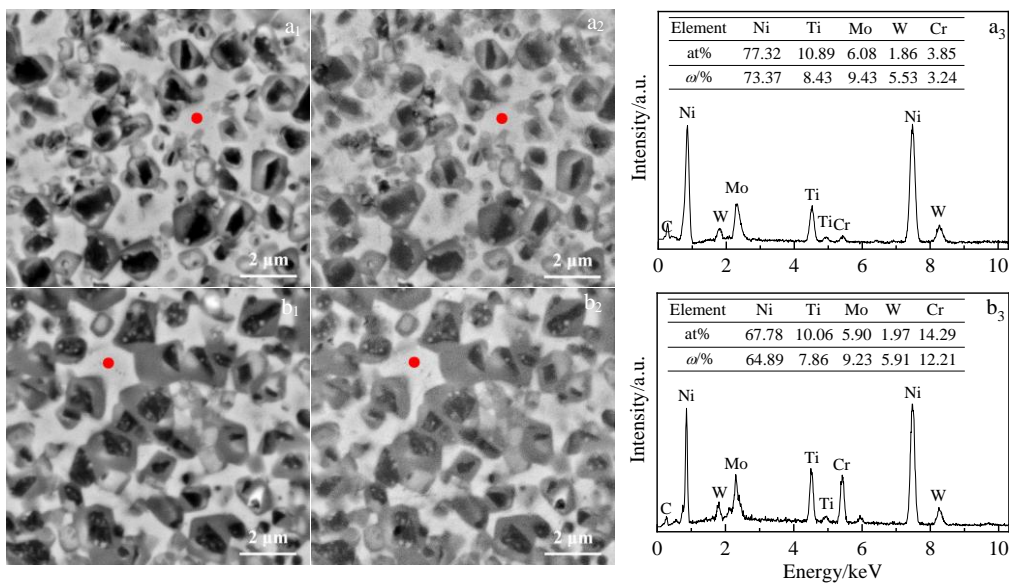


图 1 金属陶瓷 A 和 B 显微组织的 SEM-BSE 和 SEM-SE 形貌; Ni 基粘结相的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 1 SEM-BSE and SEM-SE morphologies and SEM-EDS analysis results of Ni-based binder phase of cermets A (a) and B (b)

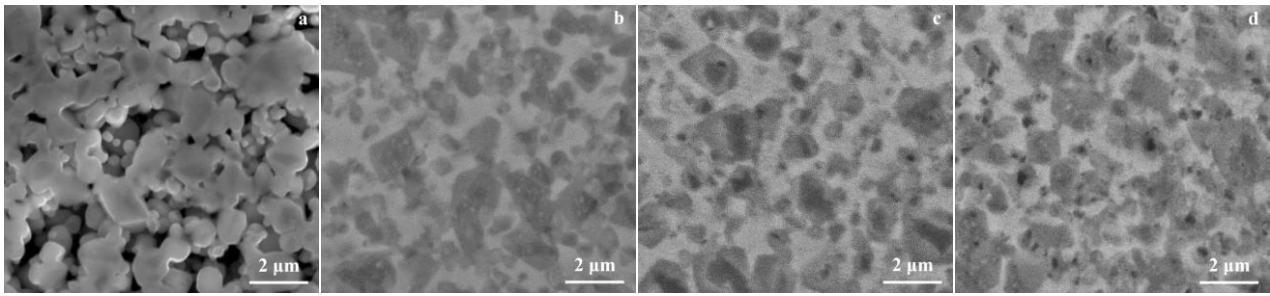


图 2 金属陶瓷 A 和 B 在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.2 mol/L NaOH 溶液中浸泡 120 h 后表面的 SEM-SE 形貌

Fig.2 Surface SEM-SE morphologies of cermets A (a, c) and B (b, d) after 120 h immersion in 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a, b) and 0.2 mol/L NaOH (c, d) solutions

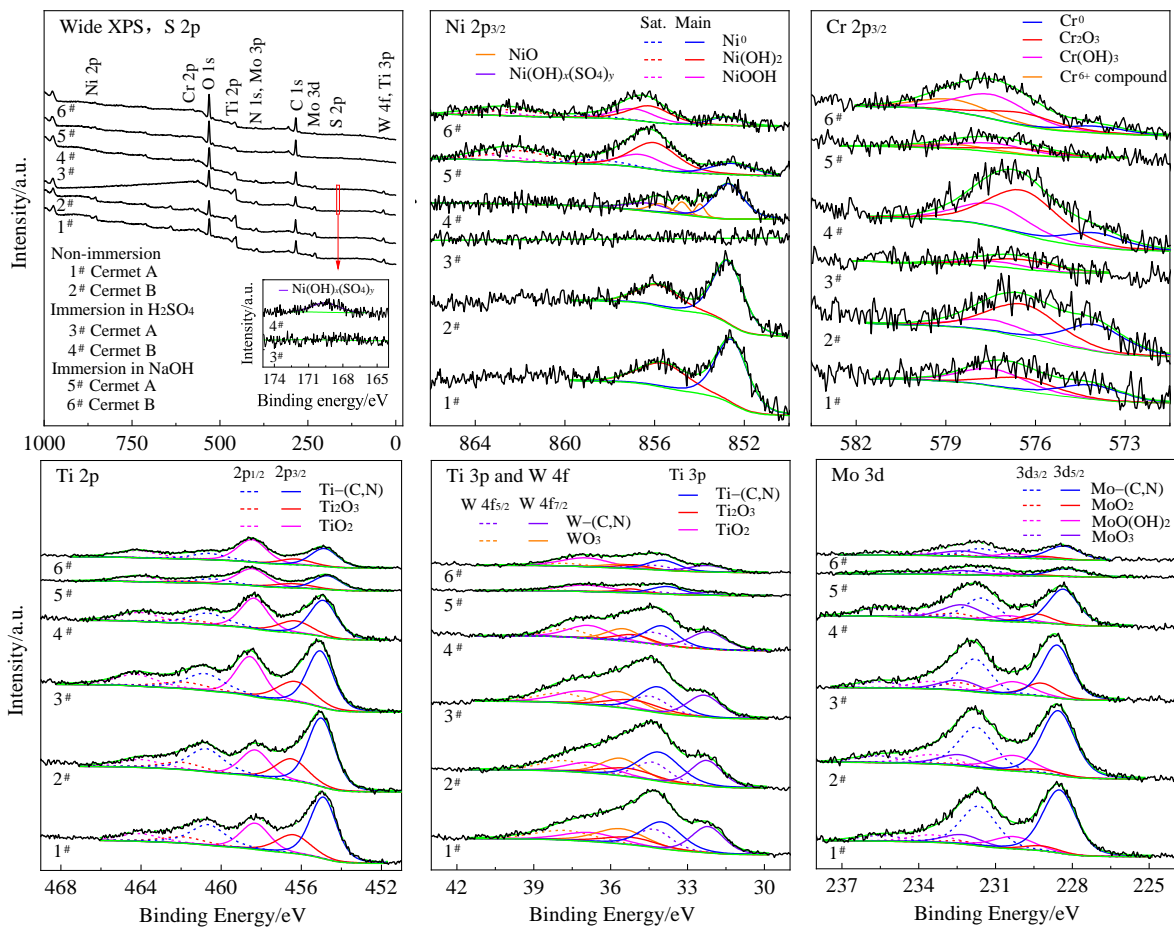


图 3 金属陶瓷 A (1<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>) 和 B (2<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>) 未浸泡 (1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>)、在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>) 和 0.2 mol/L NaOH (5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>) 溶液中浸泡 120 h 后表面的 XPS、S 2p、Ni 2p<sub>3/2</sub>、Cr 2p<sub>3/2</sub>、Ti 2p、Ti 3p、W 4f、Mo 3d 谱 (彩色线为拟合结果)

Fig.3 Surface XPS, S 2p, Ni 2p<sub>3/2</sub>, Cr 2p<sub>3/2</sub>, Ti 2p, Ti 3p, W 4f and Mo 3d spectra of cermets A (1<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>) and B (2<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>) before immersion (1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>) and after 120 h immersion in 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>) and 0.2 mol/L NaOH (5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>) solutions (colorful lines represent fitting results)

膜虽不含 Ni(OH)<sub>2</sub>，但出现了 NiO 和 Ni(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>，且 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr(OH)<sub>3</sub> 含量增加。在 0.2 mol/L NaOH 溶液中浸泡 120 h 后，2 种金属陶瓷的氧化膜中均出现了 NiOOH 和 Cr<sup>6+</sup> 化合物，且 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、MoO<sub>2</sub>、MoO(OH)<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 含量明显减少。此外，在 2 种溶液中浸泡 120 h 前、后，2 种金属陶瓷的氧化膜中也许有少量 CrOOH、TiO 和 Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 出现，这是由于位于 577.40 eV

的 Cr 2p<sub>3/2</sub>、位于 454.70~455.05 和 460.45~460.80 eV 的 Ti 2p<sub>3/2</sub>-2p<sub>1/2</sub>、位于 228.20~228.60 和 231.40~231.80 eV 的 Mo 3d<sub>5/2</sub>-3d<sub>3/2</sub> 分别与 CrOOH<sup>[16]</sup>、TiO<sup>[19,20]</sup>、Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[27,29]</sup> 的也很吻合。

基于表面 SEM 观察和 XPS 分析结果，2 种金属陶瓷在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡，粘结相优先溶解，但金属陶瓷 B 的粘结相因 Cr 含量高 (图 1b)，可自发

表 1 图 3 中拟合 XPS 峰的结合能和半高宽

Table 1 Binding energy and full width at half maximum of the fitting XPS peaks in Fig.3

Spectrum	Peaks	Species	Binding energy/full width at half maximum/eV						References		
			Non-immersion		120 h immersion in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		120 h immersion in NaOH				
			Cermet A (1 <sup>#</sup> )	Cermet B (2 <sup>#</sup> )	Cermet A (3 <sup>#</sup> )	Cermet B (4 <sup>#</sup> )	Cermet A (5 <sup>#</sup> )	Cermet B (6 <sup>#</sup> )			
S 2p	2p	Ni(OH) <sub>x</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>y</sub>	169.50/2.75						[9,10]		
	Main	Ni <sup>0</sup> (metal) <sup>a</sup>	852.55/1.70	852.70/1.60	852.70/1.60		852.55/2.20	852.80/1.65	[10-12]		
		NiO	853.95/0.50						[11]		
			854.75/0.65						[11]		
			855.65/1.20						[11]		
Ni 2p <sub>3/2</sub>		Ni(OH) <sub>2</sub>	855.60/2.60	855.80/2.20			856.00/2.40	856.20/2.20	[11-13]		
		NiOOH							856.60/2.40	856.90/2.20	[11-13]
		Ni(OH) <sub>x</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>y</sub>							856.40/2.20	[9,10]	
	Sat.	Ni <sup>0</sup> (metal) <sup>a</sup>							858.55/2.80	858.80/2.25	[10-12]
		Ni(OH) <sub>2</sub>							862.00/3.00	862.20/2.80	[11-13]
		NiOOH							863.20/3.00	863.50/2.80	[11-13]
Cr 2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	Cr <sup>0</sup> (metal)	574.10/2.40	574.00/2.40	574.00/2.40		574.00/2.40		[12,14,15]		
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	576.40/2.60	576.40/2.80	576.40/2.80	576.40/2.80	576.40/2.80	576.40/2.80	[12,14-16]		
		Cr(OH) <sub>3</sub>	577.40/2.60	577.40/2.80	577.40/2.80	577.40/2.80	577.40/2.80	577.40/2.80	[12,14,15]		
		Cr <sup>6+</sup> compound							578.70/2.80	578.70/2.80	[12,15]
	2p <sub>3/2</sub>	Ti-(C,N) <sup>b</sup>	454.90/1.55	455.00/1.60	455.05/1.55	454.90/1.60	454.70/1.60	454.85/1.60	TiC [17,18] TiN [17,18]		
		Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	456.40/2.00	456.50/1.90	456.30/2.20	456.30/2.00	456.40/2.20	456.30/1.90	[19,20]		
		TiO <sub>2</sub>	458.30/1.70	458.30/1.70	458.55/1.65	458.35/1.60	458.45/1.80	458.45/1.75	[18-21]		
Ti 2p		Ti-(C,N) <sup>b</sup>	460.65/2.05	460.75/2.10	460.80/2.25	460.65/2.20	460.45/2.20	460.60/2.00	TiC [17,18] TiN [17,18]		
	2p <sub>1/2</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	461.90/2.60	462.00/2.50	461.80/3.00	461.80/2.80	461.90/2.60	461.80/2.30	[19,20]		
		TiO <sub>2</sub>	464.00/2.50	464.00/2.50	464.25/2.45	464.05/2.40	464.15/2.40	464.15/2.45	[18-21]		
	3p	Ti-(C,N) <sup>b</sup>	34.00/1.80	34.10/1.90	34.15/1.70	34.00/1.50	33.80/1.45	33.95/1.45	TiC [17] TiN [17]		
		Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.20/2.50	35.30/2.50	35.10/2.45	35.10/1.65	35.20/1.20	35.10/1.40			
		TiO <sub>2</sub>	36.80/2.50	36.80/2.15	37.05/2.45	36.85/1.90	36.95/2.40	36.95/2.25	[21]		
	4f <sub>7/2</sub>	W-(C,N) <sup>b</sup>	32.20/1.50	32.25/1.45	32.35/1.55	32.20/1.65	32.15/1.50	32.25/1.65	WC [22,23] WN [23,24]		
		WO <sub>3</sub>	35.60/2.30	35.60/1.85	35.70/1.90	35.50/1.55	35.60/2.35	35.50/1.85	[21,25]		
W 4f	4f <sub>5/2</sub>	W-(C,N) <sup>b</sup>	34.30/1.60	34.35/1.55	34.45/1.65	34.30/1.75	34.25/1.60	34.35/1.75	WC [22,23] WN [23,24]		
		WO <sub>3</sub>	37.80/2.60	37.80/2.25	37.90/2.30	37.70/1.75	37.80/2.55	37.70/2.05	[21,25]		
	3d <sub>5/2</sub>	Mo-(C,N) <sup>b</sup>	228.50/1.55	228.55/1.55	228.60/1.35	228.35/1.40	228.20/1.65	228.35/1.50	$\alpha$ -MoC [22] B1-MoN [26]		
		MoO <sub>2</sub>	229.20/1.65	229.20/2.00	229.20/1.45	229.40/1.40	229.40/1.40	229.20/1.60	[27-29]		
		MoO(OH) <sub>2</sub>	230.30/1.90	230.30/2.00	230.30/1.75	230.50/1.70	230.50/1.70	230.30/1.60	[27,28]		
		MoO <sub>3</sub>	232.30/1.80	232.40/1.90	232.40/1.80	232.30/1.80	232.30/1.95	232.30/1.85	[26-29]		
Mo 3d		Mo-(C,N) <sup>b</sup>	231.70/1.65	231.75/1.65	231.80/1.45	231.55/1.50	231.40/1.75	231.55/1.60	$\alpha$ -MoC [22] B1-MoN [26]		
	3d <sub>3/2</sub>	MoO <sub>2</sub>	232.35/1.85	232.35/2.20	232.35/1.65	232.55/1.60	232.55/1.60	232.35/1.80	[27-29]		
		MoO(OH) <sub>2</sub>	233.45/2.10	233.45/2.10	233.45/1.95	233.65/1.90	233.65/1.90	233.45/1.80	[27,28]		
		MoO <sub>3</sub>	235.45/2.00	235.55/2.10	235.55/2.00	235.45/2.00	235.45/2.15	235.45/2.05	[26-29]		

Note: <sup>a</sup> metals Ni<sup>0</sup> and Cr<sup>0</sup> resulted from Ni-based binder phase of cermet substrate; <sup>b</sup> these bonds containing C or/and N resulted from Ti-based carbonitride ceramic grains of cermet substrate

生成 NiO、Ni(OH)<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr(OH)<sub>3</sub>，显著提高了表面氧化膜的保护性能，因而溶解非常缓慢。在 0.2 mol/L NaOH 溶液中浸泡，2 种金属陶瓷中的陶瓷

晶粒溶解非常缓慢，并有 NiOOH 和 Cr<sup>6+</sup> 化合物生成。对于 Ni<sup>[13,30,31]</sup> 和 Ni-Cr 合金<sup>[12,31]</sup> 电极，在 NaOH 溶液中 NiOOH 是在高电位形成的。由此可见，2 种金属陶

瓷在 0.2 mol/L NaOH 溶液中浸泡, 粘结相与陶瓷晶粒构成微电偶腐蚀。

### 2.3 动电位极化行为

金属陶瓷 A 和 B 在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.2 mol/L NaOH 溶液中的典型动电位极化曲线如图 4 所示, 表 2 列出了从动电位极化曲线得到的一些电化学参数, 包括腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$ 、腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$ 、阴极和阳极 Tafel 斜率  $\beta_c$  和  $\beta_a$ 。当无阳极 Tafel 线性区时,  $i_{\text{corr}}$  通过阴极 Tafel 直线外推而得到。金属陶瓷 A 和 B 在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的  $E_{\text{corr}}$  分别约为 -96 和 11 mV vs SCE,  $i_{\text{corr}}$  分别约为 3.546 和 0.393  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; 在 0.2 mol/L NaOH 溶液中的  $E_{\text{corr}}$  分别约为 -327 和 -360 mV vs SCE,  $i_{\text{corr}}$  分别约为 0.350 和 0.364  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。很明显, 金属陶瓷 B 在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐蚀性显著优于金属陶瓷 A, 而在 0.2 mol/L NaOH 溶液中的耐蚀性略低于金属陶瓷 A。金属陶瓷 B 在 2 种溶液中动电位极化后表面的 SEM-SE 形貌如图 5 所示。从图中可看出, 在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中动电位极化后, 表层粘结相已溶解; 相反, 在 0.2 mol/L NaOH 溶液中动电位极化后, 表层陶瓷晶粒已溶解。

从图 4a 可看出, 2 种金属陶瓷在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的阳极极化行为既有共性, 也有差异。金属陶瓷 A 阳极极化, 活化区电流密度随着电位升高而急剧增加, 无 Tafel 线性区; 从 -55 mV vs SCE (钝化电位  $E_p$ ) 开始, 直至 280 mV vs SCE, 电流密度随

着电位升高而下降, 发生钝化; 在 715~863 mV vs SCE 区间, 电流密度随着电位升高而再次下降, 发生伪钝化。金属陶瓷 B 阳极极化, 在 712~852 mV vs SCE 区间也发生伪钝化, 但有明显的 Tafel 线性区而无钝化区, 伪钝化后电流密度随着电位升高而增加较快。

纯 Ni 在 0.1~1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中动电位极化, 通常  $E_{\text{corr}}$  低于 -200 mV vs SCE, 有 Tafel 线性区和 1 个 800~900 mV 宽的钝化平台, 在 1.1 V vs SCE 左右开始过钝化溶解<sup>[11,30,32-34]</sup>。TiC 单晶在 pH 值为 1~3 的 0.3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中动电位极化, 在 359~459 mV vs SCE 左右开始活化溶解, 在 859~1459 mV vs SCE 区间发生钝化<sup>[35]</sup>。化学气相沉积 TiC 涂层在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的动电位极化行为与 TiC 单晶相似<sup>[36]</sup>。Ti(C<sub>0.7</sub>N<sub>0.3</sub>)-0/10WC-20Ni (质量分数) 金属陶瓷在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中<sup>[33]</sup>、Ni-xTi(C<sub>0.7</sub>N<sub>0.3</sub>)(x=10.4~20.9, vol%) 复合材料在脱氧 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中<sup>[34]</sup>动电位极化, 发生与金属陶瓷 A 相似的钝化、过钝化溶解, 但不发生伪钝化。由此可见, 金属陶瓷 A 在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的钝化、过钝化溶解、伪钝化、过伪钝化溶解分别对应粘结相钝化、陶瓷晶粒活化溶解、陶瓷晶粒黑芯钝化、粘结相过钝化溶解; 粘结相的钝化主要是由于 NiO 的形成<sup>[9,10,30]</sup>; 陶瓷晶粒黑芯的钝化主要归因于 TiO<sub>2</sub> 的形成<sup>[36]</sup>。Ti(C<sub>0.7</sub>N<sub>0.3</sub>)-0/10WC-20Ni 金属陶瓷<sup>[33]</sup>、Ni-xTi(C<sub>0.7</sub>N<sub>0.3</sub>) 复合材料<sup>[34]</sup>在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中不发生伪钝化, 应与陶瓷晶粒没有 TiC 芯有关。

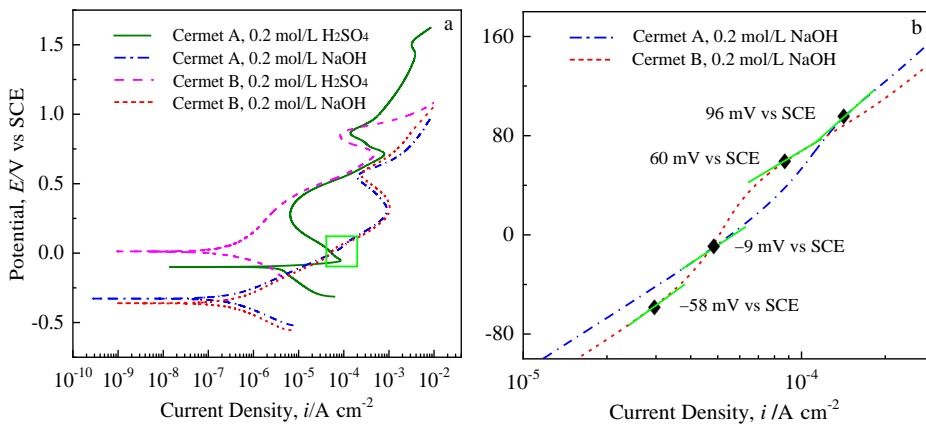


图 4 金属陶瓷 A 和 B 在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 0.2 mol/L NaOH 溶液中的典型动电位极化曲线

Fig.4 Typical potentiodynamic polarization curves of cermets A and B in 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a) and 0.2 mol/L NaOH (a, b) solutions

表 2 金属陶瓷 A 和 B 在 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 0.2 mol/L NaOH 溶液中的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of cermets A and B in 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.2 mol/L NaOH solutions

Materials	Solutions	$E_{\text{corr}}/\text{mV vs SCE}$	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$\beta_c/\text{mV dec}^{-1}$	$\beta_a/\text{mV dec}^{-1}$
Cermet A	0.2 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-96	3.546	-268	-
	0.2 mol/L NaOH	-327	0.350	-153	135
Cermet B	0.2 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11	0.393	-158	338
	0.2 mol/L NaOH	-360	0.364	-165	165

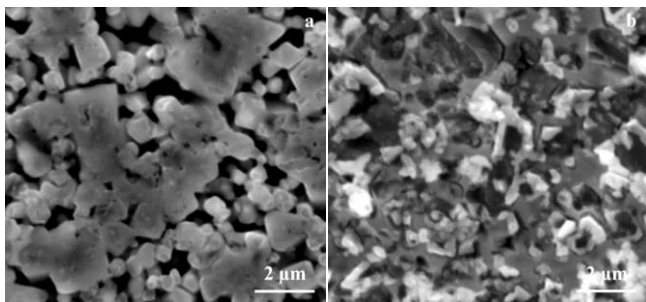


图 5 金属陶瓷 B 在 0.2 mol/L  $H_2SO_4$  和 0.2 mol/L NaOH 溶液中动电位极化后表面的 SEM-SE 形貌

Fig.5 Surface SEM-SE morphologies of cermet B after potentiodynamic polarization in 0.2 mol/L  $H_2SO_4$  (a) and 0.2 mol/L NaOH (b) solutions

金属陶瓷 B 具有高的  $E_{corr}$  和低的  $i_{corr}$ 、伪钝化后电流密度增加较快, 是由于其 Ni 基粘结相中 Cr 含量高 (图 1b)。Ni-Cr 合金<sup>[32]</sup>和纯 Cr<sup>[14,32]</sup>发生过钝化溶解时, 电流密度也随着电位升高而快速增加。根据 M. Bojinov 等人<sup>[32]</sup>关于 Ni-10/20Cr 合金在 pH 为 0 的 1 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中过钝化溶解机制的研究, 金属陶瓷 B 伪钝化后电流密度增加较快, 是由于表面氧化膜导电率高, 加剧了粘结相中 Cr 的溶解。

从图 4 可看出, 金属陶瓷 A 和 B 在 0.2 mol/L NaOH 溶液中的阳极极化行为无明显差异, 均有 1 个 Tafel 线性区和 1 个伪钝化区, 且发生伪钝化之前还有 1 个不到 120 mV 宽的电流密度缓慢增加区。金属陶瓷 A 和 B 的电流密度缓慢增加区分别位于 -9 与 96 mV vs SCE、-58 与 60 mV vs SCE 之间, 伪钝化区分别位于 308~541 mV vs SCE、321~563 mV vs SCE 区间。

TiC 单晶<sup>[35]</sup>和物理气相沉积 TiN 涂层<sup>[37]</sup>在 1 mol/L NaOH 溶液中动电位极化,  $E_{corr}$  分别约为 -400、-206 mV vs SCE, 阳极电流密度随着电位升高而增加, 但 TiC 单晶在 -200~-120 mV vs SCE 之间电流密度增加速率变慢。纯 Ni 在 0.1~1 mol/L NaOH 溶液中动电位极化会发生钝化和伪钝化, 通常有 1 个 600~800 mV 宽的钝化平台和 1 个不到 200 mV 宽的伪钝化区, 伪钝化电位高于 300 mV vs SCE<sup>[13,30,38,39]</sup>。Ni-Cr 合金在 NaOH 溶液中具有与纯 Ni 相似的阳极极化行为<sup>[12,31]</sup>。由此可见, 金属陶瓷 A 和 B 在 0.2 mol/L NaOH 溶液中阳极极化, 在 -9 与 96 mV vs SCE、-58 与 60 mV vs SCE 之间电流密度随着电位升高增加缓慢是由于陶瓷晶粒黑芯氧化形成  $TiO_2$  而引起的, 而高电位下的伪钝化主要是由于  $Ni(OH)_2$  发生氧化生成了  $NiOOH$ <sup>[13,30,31]</sup>。

与金属陶瓷 A 相比, 金属陶瓷 B 在 0.2 mol/L

NaOH 溶液中的  $E_{corr}$  低 33 mV vs SCE、 $i_{corr}$  高  $0.014 \mu A/cm^2$  (表 1), 而陶瓷晶粒的体积分数少 5.89%。由此推断, 金属陶瓷 B 在 0.2 mol/L NaOH 溶液中的耐蚀性略低于金属陶瓷 A, 应与其陶瓷晶粒的黑芯中有大量细小的富 Mo 富 Ni 白色颗粒有关 (图 1 与文献[7])。

### 3 结 论

1) 2 种实验 Ti(C,N)基金属陶瓷在 0.2 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中的腐蚀行为和耐蚀性存在一些明显差异。不同于以 Ni 作粘结剂的金属陶瓷, 以 Ni-20Cr 作粘结剂的金属陶瓷浸泡过程中表面自发生成  $NiO$ 、 $Ni(OH)_x$ 、 $(SO_4)_y$ 、 $Cr_2O_3$  和  $Cr(OH)_3$ , 致使粘结相溶解十分缓慢; 动电位极化过程中不发生钝化, 伪钝化后电流密度急剧增加。以 Ni 作粘结剂的金属陶瓷的钝化主要归因于粘结相表面  $NiO$  的形成; 2 种金属陶瓷的伪钝化归因于陶瓷晶粒黑芯表面  $TiO_2$  的形成。

2) 2 种实验 Ti(C,N)基金属陶瓷在 0.2 mol/L NaOH 溶液中的腐蚀行为和耐蚀性无明显差异, 表明粘结剂成分影响比较小。浸泡过程中, 陶瓷晶粒溶解十分缓慢, 同时伴随  $NiOOH$  和  $Cr^{6+}$  化合物的生成。动电位极化过程中, 2 种金属陶瓷不发生钝化, 但会发生伪钝化, 伪钝化主要是由于粘结相表面  $NiOOH$  的形成。

### 参考文献 References

- [1] Lengauer W, Sagnetto F. *Solid State Phenomena*[J], 2018, 274: 53
- [2] Iyori Y, Yokoo H. *US Patent*, 4983212[P], 1991
- [3] Yang Q Q, Xiong W H, Li S Q et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 506(1): 461
- [4] Yang Q Q, Xiong W H, Li S Q et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(14): 4828
- [5] Yang Qingqing(杨青青), Xiong Weihao(熊惟皓). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(10): 3751
- [6] Quincy B R, Houalla M, Hercules M D. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*[J], 1993, 346(6-9): 676
- [7] Yang Q Q, Xiong W H, Zhang G P et al. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(3): 1005
- [8] Jung J, Kang S. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(6): 1379
- [9] Skryleva A E, Bryukvin A V, Elemesov B T et al. *Russian Metallurgy*[J], 2014(11): 865
- [10] Bryukvin A V, Skryleva A E, Elemesov B T et al. *Russian Metallurgy*[J], 2013(11): 830
- [11] Grosvenor P A, Biesinger C M, Smart C St R et al. *Surface Science*[J], 2006, 600: 1771
- [12] Jabs T, Borthen P, Strehlow H H. *Journal of the*

- Electrochemical Society*[J], 1997, 144(4): 1231
- [13] Jin G P, Ding Y F, Zheng P P. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 166: 80
- [14] Maurice V, Yang W P, Marcus P. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1994, 141(11): 3016
- [15] Luo H, Li X G, Dong C F *et al. ISIJ International*[J], 2012, 52(12): 2266
- [16] Ikemoto I, Ishii K, Kinoshita S *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 1976, 17(4): 425
- [17] Didziulis V S, Lince R J, Stewart B T *et al. Inorganic Chemistry*[J], 1994, 33(9): 1979
- [18] Heide N, Siemensmeyer B, Schultze W J. *Surface and Interface Analysis*[J], 1992, 19: 423
- [19] Liu C L, Xin Y C, Tian X B *et al. Journal of Vacuum Science and Technology A*[J], 2007, 25(2): 334
- [20] Avilov I V, Ageev A O, Konoplev G B *et al. Semiconductors*[J], 2016, 50(5): 601
- [21] Kim C Y, Elam W J, Pellin J M *et al. The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2006, 110(25): 12 616
- [22] Delannoy L, Giraudon M J, Granger P *et al. Catalysis Today*[J], 2000, 59(3-4): 231
- [23] Su Y D, Hu C Q, Wen M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 486(1-2): 357
- [24] Dong Y Z, Li J H. *Chemical Communication*[J], 2015, 51(3): 572
- [25] Qiu L M, Xu G T. *Applied Surface Science*[J], 2010, 256(11): 3413
- [26] Shin J H, Wang Q M, Kim K H. *Materials Chemistry Physics*[J], 2011, 130(3): 870
- [27] Okonkwo A I, Doff J, Baron-Wiecheć A *et al. Thin Solid Film*[J], 2012, 520(19): 6318
- [28] Clayton R C, Lu Y C. *Surface and Interface Analysis*[J], 1989, 14(1-2): 66
- [29] Hixson H, Sherwood A M P. *Chemistry of Materials*[J], 1996, 8(11): 2643
- [30] Hoppe W H, Strehblow H H. *Surface and Interface Analysis*[J], 1989, 14(3): 121
- [31] Pissinis E D, Sereno E L, Marioli M J. *Open Journal of Physical Chemistry*[J], 2012(2): 23
- [32] Bojinov M, Fabricius G, Kinnunen P *et al. Electrochimica Acta*[J], 2000, 45(17): 2791
- [33] Kumar Manoj V B, Balasubramaniam R, Basu B. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(1): 205
- [34] Bhardwaj M, Balasubramaniam R. *Materials Characterization*[J], 2008, 59(10): 1474
- [35] Payer H J. *Thesis for Doctorate*[D]. Columbus: The Ohio State University, 1971
- [36] Cowling D R, Hintermann E H. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1970, 117(11): 1447
- [37] Dobrzański A L, Lukaszewicz K, Pakuła D *et al. Archives of Materials Science and Engineering*[J], 2007, 28(1): 12
- [38] Koivuluoto H, Milanti A, Bolelli G *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2014, 23(1-2): 98
- [39] Abdallah M, Salem M M, Zaafarany A I *et al. Oriental Journal of Chemistry*[J], 2017, 33(5): 2875

## Effect of Binder Composition on Corrosion Behavior of Ti(C,N)-Based Cermets

Yang Qingqing, Xiong Weihao, Huang Bin, Chen Shan

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Corrosion behavior of two Ti(C,N)-based cermets with 38wt% Ni or Ni-20Cr binder was investigated in 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.2 mol/L NaOH solutions at room temperature. In 0.2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, there are significant differences in corrosion behavior and resistance between both cermets. For cermet with Ni-20Cr binder, binder phase is very slowly dissolved during immersion, mainly due to that the spontaneous formations of NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr(OH)<sub>3</sub>, and no passivation occurs and current density rapidly increases beyond the pseudo-passive region during potentiodynamic polarization, differing from cermet with Ni binder. By contrast, in 0.2 mol/L NaOH solution, there are no significant differences in corrosion behavior and resistance between both cermets. Ceramic grains are very slowly dissolved during immersion, accompanied by the formations of NiOOH and Cl<sup>6+</sup> compound, and no passivation but pseudo-passivation occurs during potentiodynamic polarization.

**Key words:** Ti(C,N)-based cermets; metal binder; corrosion behavior; XPS

Corresponding author: Yang Qingqing, Ph. D., Senior Engineer, State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, E-mail: yqqah@hust.edu.cn