

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.02.003

前处理对烧结多孔钛板镀铂包覆效果影响的研究

乔东伟*, 李朋喜, 白佳凯, 李黎明, 丁睿, 冯东辉

(中国船舶集团有限公司第七一八研究所/中船(邯郸)派瑞氢能科技有限公司, 河北 邯郸 056000)

摘要: 针对烧结多孔钛板镀铂工艺的提高,为解决前处理过程中表面除油不彻底、酸洗刻蚀不理想的问题,采用无水乙醇除油与 50 wt.%的硫酸作为酸洗刻蚀剂前处理的方法。研究了烧结多孔钛板镀铂工艺中不同的除油剂与刻蚀剂对铂镀层自身致密度及与钛基材结合度的影响。结果表明:在使用无水乙醇除油剂和沸腾状态下 50 wt.%硫酸刻蚀相结合条件下,铂镀层紧致且与钛基材结合度较高。采用无水乙醇除油与硫酸刻蚀的方法可以提高镀层的致密度与结合度。

关键词: 烧结多孔钛板; 前处理; 无水乙醇; 硫酸; 结合度

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Study on the effect of pretreatment for platinum plating coating on sintered porous titanium plate

Qiao Dongwei*, Li Pengxi, Bai Jiakai, Li Liming, Ding Rui, Feng Donghui

(718 Research Institute of China State Shipbuilding Corporation/PERIC Hydrogen Technologies Co., Ltd., Handan 056000, China)

Abstract: In order to improve the platinization process of sintered porous titanium plate and solve the problems of incomplete surface oil removal and unsatisfactory pickling etching during the pretreatment process, anhydrous ethanol oil removal and 50 wt.% sulfuric acid were used as the front of pickling etching agent. The effects of different oil remover and etcher on the self-density of platinum coating and the binding degree of titanium substrate in sintered porous titanium plate platinization were studied. The results show that the platinum coating is compact and has a high binding degree with titanium substrate under the conditions of anhydrous ethanol degreasing agent combined with 50 wt.% sulfuric acid etching at boiling state. The density and bonding degree of the coating can be improved by the method of oil removal by anhydrous ethanol and etching by sulfuric acid.

Keywords: sintered porous titanium plate; pretreatment; anhydrous ethanol; sulfuric acid; binding degree

钛材料具有良好的抗腐蚀性、较高的比强度和较小的质量密度^[1-2]。同时,钛材料也有着材料自身难以克服的缺陷,如接触面耐磨性差、表面接触电阻

较高、在高温等极端环境下耐腐蚀性能下降^[3-4],这些缺陷使得钛材料的应用受到极大的限制。在钛基材上包覆贵金属层以克服其自身缺陷,使钛材料的

收稿日期: 2023-02-15

修回日期: 2023-04-25

*通信作者: 乔东伟(1990—),男,硕士研究生,工程师, email: 1763709789@qq.com

基金项目: 河北省科技厅项目“孤岛模式的风电-质子交换膜(pem)纯水电解制氢集成关键技术与应用示范”(21314303D)

应用领域及环境变得更加宽泛。

铂是银白色有光泽的贵金属,具有良好的导电性、高温抗氧化性、稳定的化学性及优异的催化性能^[5-6]。铂材料具有出色的物化性能,在催化剂材料和精密仪器等尖端科技中应用广泛^[7-9]。由于纯铂的价格昂贵,在实际应用中多采用在其他金属基材表面镀一定厚度铂层方式来达到良好的催化及导电性能。基材与铂层结合度的高低对产品的性能起着决定性作用。

钛的活性较高导致其表面形成一层致密的氧化膜,使得在其表面直接镀铂变得十分困难。特别是多孔钛材料,很难对其内部结构进行除油、刻蚀及清洗等前处理工作。钛基材与铂层的结合度主要由电镀前基材的前处理效果决定,一般钛基材的前处理工艺包括除油、刻蚀、超声冲洗、烘干等。本文重点研究烧结多孔钛板前处理对电镀铂层包覆效果的影响。

1 实验

1.1 电镀工艺和测试条件

目前,金属表面镀铂主要采用水溶液电镀的方式。铂镀液体系分为以二亚硝基二氨铂为主盐的酸性镀液和以六羟基铂酸钾为主盐的碱性镀液两种^[10-12]。

本文镀液采用的是目前比较成熟的酸性体系镀液,镀液主要成分为二亚硝基二氨铂(Pt 20 g/L)、氨基磺酸(100 g/L)光亮剂及导电盐等。将实验药品按照配比配成实验镀液,镀液加热至85℃并保持恒温。经过除油、酸洗刻蚀、超声清洗、烘干后的烧结多孔钛板作为阴极,相同尺寸的铂网作为阳极在电流密度为1.5 A/dm²的条件下进行电镀,时长为0.5 h,铂镀层的厚度在0.5~1.0 μm。

实验的原材料为由粒径80~150 μm的氢化脱氢钛粉经粉末轧制和真空烧结工艺方式制备出直径为89 mm的烧结多孔钛板。电镀的方式为双阳极电镀,采用三齿形固定型的挂具。电镀槽为高温耐酸碱腐蚀的自动温控数字PP材料密封式(尺寸为300 mm×300 mm×500 mm)电镀槽,电源为DH1720A-1 DC(0~20 V、0~10 A)型单脉冲直流电源转换器。清洗采用型号为XCL-800(温度范围0~80℃、振频20~40 kHz)的超声清洗机。干燥箱为DHG-9245A型号的鼓风干燥箱,温度范围在RT+

10℃~300℃之间,形貌特征由日本日立SU8020高分辨场发射扫描电镜拍摄表征。电化学测试采用德国机纳Zennium pro型号电化学工作站。

1.2 钛基材表面处理

一般的金属如钛、钼、铜、不锈钢等材料电镀前都需进行除油处理,这些金属材料除油使用的多为金属表面除油剂,部分采用强碱与苏打等的混合试剂^[13]。基材表面除油使基材表面的油层脱去,防止其阻碍基材与镀层之间的结合^[14-15]。

烧结多孔钛板的表面除油不同于一般结构的钛材料,多孔且紧密的结构导致一般的金属表面清洗剂在其内部大量残存且不易被清除。本文采纳新颖的除油方式,将直径为89 mm的烧结多孔钛板在室温下浸润在无水乙醇中浸泡2 h,然后将烧结多孔钛板取出放在去离子水中超声处理5 min。再将经过超声清洗处理后的烧结多孔钛板放置在温度为80℃的烘箱中干燥12 h。

钛材表面的刻蚀是为了除去其表面钝化层以获得良好的电镀基面,多采用将钛材浸没在高浓度酸中的方式。处理钛基材所使用的刻蚀剂有不同类型强腐蚀性酸及复合酸型腐蚀剂,如:在室温下HF与HNO₃、H₂O₂组合而成的强腐蚀性的刻蚀剂、不同配比的H₂SO₄与HCl复合酸(在80~100℃),单一酸体系H₂C₂O₄(85~100℃)等酸处理体系^[16-17]。

本实验采用将多孔烧结钛板浸没在50 wt.%的硫酸(H₂SO₄)中,保持沸腾状态1 h的刻蚀方式。将经过酸洗刻蚀后的烧结多孔钛板用玻璃棒取出,浸没在沸水中15 min,取出并用去离子水反复冲洗6~8次,再将其放置去离子水中超声5 min。用吸油纸将经过清洗后的烧结多孔钛板包裹并放置在80℃的烘箱内干燥12 h。

经过刻蚀活化,在钛材表面能形成一层氢钛结合的活性膜,这种膜能够在钛基材、氢化钛与铂金属镀层之间各自形成能量相近的能带,它们之间会因为能量重叠而形成准金属键,金属键的存在使镀层与基材之间结合地更加紧密而获得紧致的镀层^[18-19]。

对比实验使用5 wt.%的金属除油剂,在100℃下对烧结多孔钛板进行除油2 h,除油后超声清洗5 min,将内部残留清洗出来并用去离子水反复冲洗。将经过冲洗烘干后的烧结多孔钛板浸润在100℃、10 wt.%的草酸内酸洗刻蚀1 h。将经过酸洗

刻蚀处理后的烧结多孔钛板用去离子水冲洗除去表面酸并超声清洗清除内部草酸残留,用吸油纸包裹放置在 80 °C 的烘箱内干燥 12 h。采用单一变量实验法,用无水乙醇除油+草酸刻蚀与金属除油剂除油+硫酸刻蚀的方法进行单一因素的效果研究。

2 结果与分析

图 1 为不同除油剂和酸处理烧结多孔钛板镀铂的 SEM 图。图 1(a)为金属除油剂清洗与硫酸刻蚀的烧结多孔钛板镀铂截面层,图中显示铂层在烧结多孔钛板表面沉着垒积,铂原子经电沉积呈现出球状堆积包覆在烧结多孔钛板基材表面。在这种前处理方式下的电镀,铂原子在基材表面堆积形成镀层,但这种镀层只在基材表面形成并没有延伸到截面深

处,通过仔细观察镀层表面,有一定数量的缺陷分布在镀层表面导致镀层残缺,并没达到致密包覆的理想效果。图 1(b)展示的为经过无水乙醇除油与草酸刻蚀的烧结多孔钛板铂镀层,表面的铂原子堆积层存在一定数量的缺陷。不同于图 1(a)的是,截面处显示铂层能够包覆在截面的更深处。金属除油剂清洗与草酸刻蚀处理的烧结多孔钛板镀铂层为图 1(c),单从断截面层的包覆效果分析,采用这种前处理方法能够使镀层深入烧结多孔钛板内部并形成比较致密的包覆,铂晶体堆积在基材表面形成的堆积层并没有明显缺陷,能够形成一层致密的堆积层。然而,这样的前处理工艺的铂镀层与钛基材截面呈现出一定程度的翘度,此现象显示铂包覆层与钛基材结合度不够高。

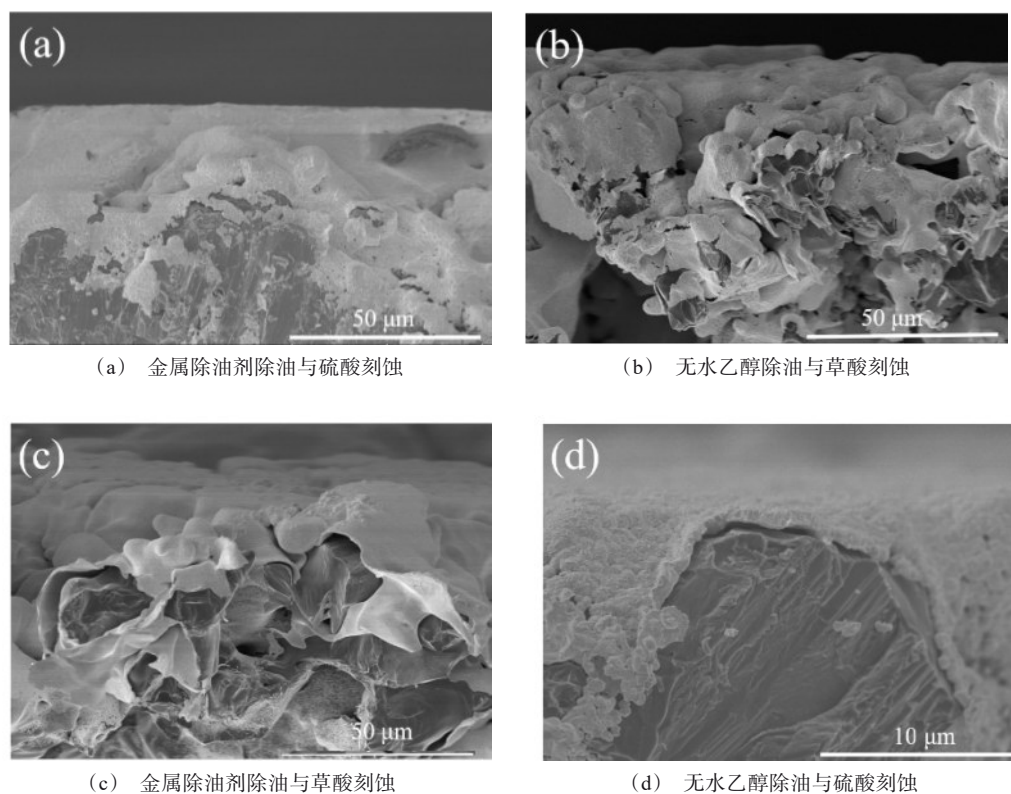


图 1 不同除油剂与酸处理烧结多孔钛板镀铂的 SEM 图

Fig.1 SEM images of platinization of sintered porous titanium plate with different degreasing agent and acid treatment

从图 1(a~c)三种前处理方式下电镀形貌结果分析可知,镀层在烧结多孔钛板基材表面存在着堆积残缺、镀层不致密及钛基材与铂镀层间存有缝隙

使得二者间的结合不够紧密等问题。对于图 1(a)的现象可归因于金属除油剂对烧结多孔钛板的除油效果不佳及内部残存所致,图 1(b)中的镀层表面有

空隙及大面积的缺陷是草酸在此条件下腐蚀力度不足导致的。金属除油剂与草酸相结合对烧结多孔钛板进行前处理则会形成图1(c)中所展现出的截面内部镀层不致密及铂镀层与钛基材的结合度不够高而导致的翘层。图1(d)为无水乙醇除油与硫酸刻蚀前处理过的烧结多孔钛板铂镀层,可以清晰地看到镀层堆积比较紧致且镀层与钛基材的结合度较对比实验层更加密切。镀铂烧结多孔钛板的工作环境存在着多种并行电化学腐蚀效应。例如,由于不同金属材质间形成的电偶腐蚀、金属材质之间间隔导致的缝隙腐蚀及杂质电流导致的杂散电流腐蚀等^[20-23],这些电化学腐蚀既影响镀铂烧结多孔钛板的使用性能又严重影响其使用寿命。

图2为不同除油剂与酸处理烧结多孔钛板镀铂的塔菲尔曲线。根据塔菲尔曲线的腐蚀电流密度与腐蚀电位结果可知,在相同的电位及电解质条件下,经过不同的前处理方式烧结多孔钛板的镀铂层抗腐蚀性能强度顺序为 $D > C > B > A$,结合图1中对不同前处理方式下烧结多孔钛板镀铂层的微观形貌结构及镀层分布效果的分析,上述实验结果显示前处理后能够获得良好铂镀层的前处理为无水乙醇除油与硫酸刻蚀相结合的方法。采用这种方式处理的烧结多孔钛板能够为镀层提供良好的堆积着陆面,使得镀层紧致且贴合性高,是一种针对烧结多孔钛板镀铂较理想的前处理方式。

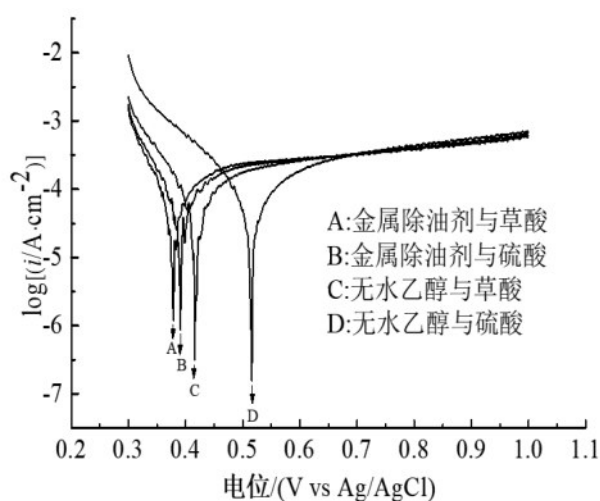


图2 不同除油剂与酸处理烧结多孔钛板镀铂的塔菲尔曲线

Fig.2 Tafel curves of platinization of sintered porous titanium plate under different oil removal agent and acid treatment

3 结论

(1) 钛基镀铂材料具有低体积质量比、强度高、导电性好、耐腐蚀性好与稳定高效的催化性等突出的物化特性,使得钛基镀铂材料在航空航天、燃料电池、电解等尖端科技中应用广泛。然而,在钛材料表面镀铂的过程中,由于钛较高的活性使得镀层与基材之间存有不同程度的间隙,严重影响了相关产品的应用性能。本研究针对烧结多孔钛板的前处理工艺加以改进从而提升了镀层与基材之间的结合强度。通过无水乙醇对烧结多孔钛板内油渍进行溶解清除,再将其浸润在沸腾状态下50 wt.%的硫酸中进行刻蚀,并用100 °C的去离子水冲洗2~3次。使烧

结多孔钛板获得良好的前处理界面,为铂离子在钛基材表面的电化学还原沉积提供了良好的堆积面,从而能够获得紧固且致密的镀层。

(2) 无水乙醇作为除油剂,利用其与油渍物质本性的相似相溶性,使得基材表面及内部的油层得到较好的溶解清除效果。硫酸自身具有较强的腐蚀特性,在加热至沸腾的条件下能够与钛基材发生剧烈的腐蚀反应,经过硫酸酸洗后钛基材表面能够获得理想的刻蚀面。硫酸与烧结多孔钛板(TiO_2)反应的生成物在热水中发生分解溶于水中,并在基材表面产生一层活性物质(TiH_x),是铂离子理想的堆积面,使铂层与烧结多孔钛板的结合度提高。

参考文献

- [1] 李争显, 王少鹏, 慕伟意, 等. 钛表面处理技术的研究现状[J]. 中国材料进展, 2011, 30(8): 54-60.
- [2] 赵鹏程. 温度及应力诱发超细晶工业纯钛再结晶与晶粒长大的机理研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [3] 徐圣航, 沈凯杰, 张惠斌, 等. 钛及钛合金表面自纳米化行为研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3141-3160.
- [4] 毛小南. TiC 颗粒增强钛基复合材料的内应力对材料机械性能的影响[D]. 西安: 西北工业大学, 2004.
- [5] 易莹, 樊敏, 李权. 稀世之宝—铂[J]. 化学教育, 2021, 42(21): 1-6.
- [6] 刘时杰. 铂族金属矿产资源的开采现状和远景[J]. 贵金属, 1981(2): 54-58.
- [7] 于雪晴. 枝状铂基纳米复合材料的可控合成与电催化应用研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2015.
- [8] 倪正洋. 铂单原子层修饰催化剂制备及其电催化性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2016.
- [9] 张吉明, 耿永红, 陈松, 等. 弥散强化铂基复合材料的研究与应用现状[J]. 贵金属, 2010, 31(1): 63-69.
- [10] 许忠国, 汤慧萍. 多孔纯钛板电镀铂层厚度的影响因素[J]. 材料保护, 2013, 46(S2): 49-50.
- [11] 丁昊冬. 碱性镀浴中钛基体化学镀铂的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.
- [12] 杨升红, 牛金龙. 钛基镀铂工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1997(2): 58-62.
- [13] 赖俐超, 唐春保, 张丰如. 常温环保型金属除油剂的研制[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(21): 929-931.
- [14] 张玉军. 一种新型金属表面高效除油剂的开发[J]. 科技资讯, 2013(21): 71-72.
- [15] 曾德芳. 新型常温金属除油剂的制备与应用[J]. 材料保护, 2000(3): 31-32.
- [16] 庄燕燕, 胡仁, 时海燕, 等. 钛表面电化学刻蚀及 HAP/Ti 复合生物材料的研究[J]. 厦门大学学报, 2005(2): 230-233.
- [17] 张亚菲, 王卉, 杜荣归, 等. 刻蚀处理对钛表面形貌的影响[J]. 功能材料, 2007(6): 983-985.
- [18] 李晴宇, 杜继红, 汪欣, 等. 铂钛电极制备方法研究进展[J]. 钛工业进展, 2018, 35(6): 16-19.
- [19] 李争显, 杜继红, 周慧, 等. 钛表面处理技术的发展现状[J]. 钛工业进展, 2003(Z1): 41-45.
- [20] 郭海丁, 田锡唐. 夹层体的电偶腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1996(1): 74-80.
- [21] 郭海丁, 高德平, 田锡唐. 含纵向焊缝管内部电偶腐蚀电流分布的复变函数解[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1998(1): 74-78.
- [22] 裴和中, 尹作升, 张国亮, 等. 2024 与 2124 铝合金电偶腐蚀行为的对比研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(2): 133-136.
- [23] 邢少华, 杨光付, 刘广义, 等. 90/10 铜镍合金海水管路交流杂散电流腐蚀及控制研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(4): 95-100.