

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2020.02.010

TA2 钛表面 Ni-P/GO 复合涂层性能研究

高平平^{1,2}, 戴勇^{1,2}, 陈爽¹, 彭小敏¹, 孙小刚¹, 吴安如¹

(1. 湖南工程学院 湖南省汽车动力与传动系统重点实验室, 湖南 湘潭 411104;

2. 长沙远大住宅工业集团股份有限公司, 湖南 长沙 410080)

摘要: 采用化学镀涂层工艺在 TA2 钛表面获得氧化石墨烯 (Ni-P/GO) 涂层, 并应用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱 (EDS) 等分析涂层的表面形貌和成分, 采用 0.5 mol/L H₂SO₄ 和体积分数为 2×10^{-6} 的 HF 溶液对涂层进行抗腐蚀性能验证, 然后通过水滴角测试仪测试涂层表面的疏水性能。结果表明: Ni-P/GO 涂层具有优异的抗腐蚀性能, 可以屏蔽腐蚀液对 Ti 基体的腐蚀; 同时, 涂层的腐蚀电位由 -0.45 V 提高到 -0.11 V; 腐蚀电流密度为 13.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 且耐久性测试后涂层的润湿角为 116.849°。

关键词: TA2 钛; 电沉积; Ni-P/GO 涂层; 耐蚀性; 疏水性

中图分类号: TG146.23

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2020)02-0055-06

引文格式: 高平平, 戴勇, 陈爽, 等. TA2 钛表面 Ni-P/GO 复合涂层性能研究 [J]. 湖南工业大学学报, 2020, 34(2): 55-60.

Study on the Properties of Ni-P/GO Composite Coating on TA2 Titanium Surface

GAO Pingping^{1,2}, DAI Yong^{1,2}, CHEN Shuang¹, PENG Xiaomin¹, SUN Xiaogang¹, WU Anru¹

(1. Key Laboratory for Vehicle and Transmission System of Hunan Province, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan Hunan 411104, China; 2. Broad Homes Industrial Co., Ltd., Changsha 410080, China)

Abstract: Ni-P/GO coating on the surface of TA2 titanium can be obtained by electroless plating, followed by an analysis of the surface morphology and composition of the coating by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), with the coating corrosion resistance to be verified by 0.5 mol/L H₂SO₄ and HF solution with a volume fraction of 2×10^{-6} , and with the hydrophobicity of the coating to be tested by Droplet Angle tester system. The results show that Ni-P/GO coating is characterized with an excellent corrosion resistance ability, which helps to shield the corrosion of Ti matrix by corrosive solution; meanwhile, the corrosion potential of the coating increases from -0.45 V to -0.11 V, with the corrosion current density value being 13.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, and the wetting angle of the coating after durability test being 116.849°.

Keywords: TA2 Titanium; electro-deposition; Ni-P/GO coating; corrosion resistance; hydrophobicity

0 引言

钛及钛合金因具有较高的耐热性能、较强的耐腐

蚀性能等而得到了广泛应用^[1]。TA 作为纯钛材料被广泛地应用于防腐行业中, 其表面氧化膜的存在决定了钛稳定性的高低, 它在氧化性介质中比在还原性介

收稿日期: 2019-08-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51671085, 11572124), 湖南省教育厅基金资助项目 (16C0899)

作者简介: 高平平 (1985-), 男, 江西吉安人, 湖南工程学院教师, 博士, 主要从事材料表面改性方面的教学和研究,
E-mail: fengyun_gao@126.com

通信作者: 吴安如 (1964-), 男, 湖南平江人, 湖南工程学院教授, 博士, 主要从事材料表面改性方面的教学与研究,
E-mail: 429331668@qq.com

质中的耐腐蚀性能更好,被还原速度更快。纯钛暴露在一定温度下的空气中,钛原子外层的电离势很小,表面极易生成纳米级别的氧化膜,所以在空气、海水、硝酸和硫酸等具有氧化性的介质以及强碱中,钛比不锈钢的耐腐蚀性能好。钛合金的这个优点使其非常适用于船舶和水上飞机等机械上。然而一些特殊环境,如 HF 环境的质子交换膜燃料电池工作环境、化学过滤环境、强酸性环境等,钛合金也无法满足要求。因此,需要对钛及钛合金表面进行处理。为了提高钛及钛合金的抗腐蚀性能,最有效的方法是对其表面进行涂层处理^[2]。目前,燃料电池环境应用的钛合金涂层,通常采用电沉积或磁控溅射法制备,如铂、钯、铌、钽等^[3-4]。此外,还有研究人员研究了含 TiN、TiCN、CrC、CrN 等金属化合物的涂层^[5-9]。由于 F⁻ 在电解质中可以穿透膜层和底层基板,从而导致腐蚀反应,降低材料的使用寿命。对于一般的大型构件,物理气相沉积(physical vapour deposition, PVD)方法要求大型磁控溅射设备,但其超高的设备成本使得大多数公司望而却步。因此,使用低成本的材料和工艺是解决这一困境较有效的方法。

GO 作为一种新型碳材料,一般由石墨经强酸氧化而得。其主要的制备方法有 Brodie 法^[10]、Staudenmaier 法^[11]和 Hummers 法^[12]3 种,其中最常用的是 Hummers 法。它首先采用浓硫酸中的高锰酸钾与石墨粉末进行氧化反应,得到棕色的在边缘有衍生羧基和环氧基团的石墨薄片;然后经超声处理得到 GO,即在水中形成稳定、浅棕黄色的单层 GO 悬浮液。本研究采用 Hummer 法制备 GO,并采用简单的化学复合共沉积方法在钛基体上制备 Ni-P/GO 涂层,然后验证涂层在燃料电池环境中的疏水性和耐腐蚀性。

1 试验部分

1.1 试验材料与设备

1) 试验材料

本研究选用尺寸为 20 mm × 20 mm × 0.2 mm 的 Ti 板,由湖南湘投金天钛金属股份有限公司生产,其化学成分如表 1 所示。NiSO₄·5H₂O、次亚磷酸钠、氯化钠、柠檬酸钠、高锰酸钾、硫酸,国药集团化学试剂有限公司生产。硝酸钠,上海阿拉丁试剂公司生产。

表 1 试验用 TA2 钛板理化成分

Table 1 Physical and chemical composition of Ti plates for test

元素符号	Si	C	N	H	O	Ti
质量分数/%	0.15	<0.1	<0.05	<0.015	<0.2	balance

2) 试验设备

试验使用的主要设备有 JSM 6360-LV 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, 日本电子株式会社),CHI 660e 上海辰华电化学工作站,水滴角测试仪(北京哈科试验仪器厂),管式炉(合肥科晶材料技术有限公司),电镀槽(自制)等。

1.2 试验方法

GO 的制备方法如下:首先,将石墨加入硝酸钠和浓硫酸混合液中,搅拌且控制水浴温度为 3 ℃;持续搅拌并保持体系温度为 8 ℃,缓慢加入高锰酸钾,数分钟后将反应体系移至 35 ℃ 水浴槽中,反应 30 min。然后加入 60 ℃ 的去离子水,并加入质量分数为 5% 的双氧水(H₂O₂)溶液,且维持体系温度为 80 ℃。最后,用去离子水洗涤至溶液 pH 值为 7,超声处理 15 min 后,干燥备用。

首先,用 800, 1 500, 2 000 砂纸打磨钛板,丙酮超声清洗 10 min,再用蒸馏水冲洗。然后,将 Ti 板浸泡在浓度为 8 mol/L NaOH 溶液中 24 h;最后,在蒸馏水中洗涤钛板,放置空气中干燥。

将经表面处理后的 Ti 板放置在 Ni-P 电镀液中进行电镀,所用电镀液由质量浓度为 20 g/L 的 NiSO₄·5H₂O、20 g/L 的次亚磷酸钠、30 g/L 的柠檬酸钠和 30 g/L 的氯化钠配置而成,其 pH 值为 8。在电镀液中添加 30 mL 制备好的 GO,使用超声分散粒子形成 Ni-P/GO 镀层。然后采用扫描电子显微镜观察镀层的表面形貌。采用上海辰华电化学工作站 CHI 660e 作为测试设备,制作三电极体系,对实验样品进行各项电化学性能测试与表征。将双极板按照要求制作作为工作电极,其有效的测试工作面积为 100 mm²,且使用相同面积的铂为对电极,甘汞电极为参比电极,电解液选用浓度为 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 与体积分数为 2 × 10⁻⁶ 的 HF 混合溶液。开路电位稳定后进行 Tafel 曲线扫描,扫描电位为 -0.8~0.8 V,扫描速度为 1 mV/s,试验温度为 70 ℃。恒电位极化曲线测试,采用上述腐蚀液环境和方法,同时增加 0.6 V 电压,测试时间为 5 h。

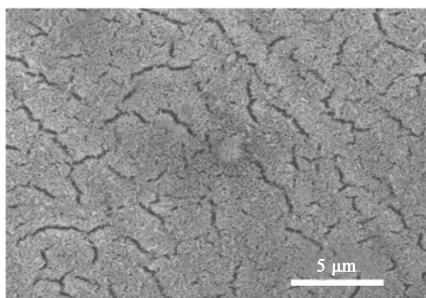
2 结果与分析

2.1 涂层形貌分析

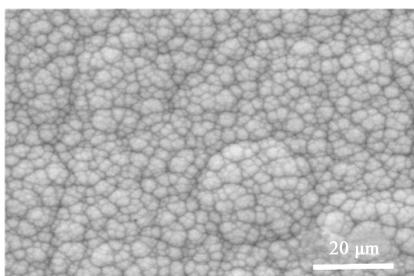
图 1 所示为钛板表面的 SEM 图。

由图 1a 所示经过表面预处理后的 TA2 表面 SEM 图可知,不锈钢表面形成的纳米孔径大小为 100 nm 左右,且分布均匀。纳米孔洞可以增加后续涂层与基体的机械咬合作用,并提高涂层与基体的结合力,

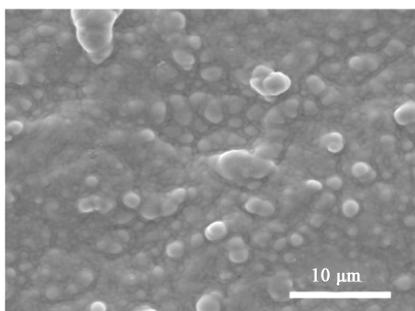
同时表面粗糙化对成核也有一定作用。经过化学镀工艺处理后的钛板表面平整, 颗粒细小 (如图 1b 所示)。观察图 1c 所示化学镀 Ni-P/GO 涂层及图 1d 所示局部放大图可知, 在相同工艺下通过添加 GO 复合化学镀, GO 片状与 Ni-P 颗粒在还原剂的作用下, 形成 Ni-P/GO 组织, 并且均匀平铺在 Ti 板上。获得的 Ni-P/GO 涂层经过 350 °C 热处理后, 能够减少化学镀涂层的组织应力等, 提高涂层的稳定性。



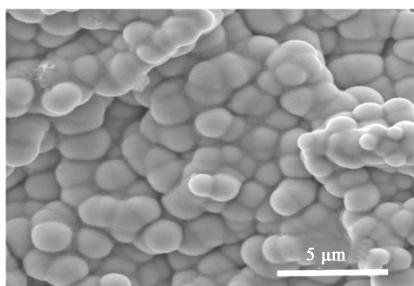
a) 预处理表面



b) Ni-P 化学镀涂层表面



c) Ni-P/GO 化学镀涂层表面



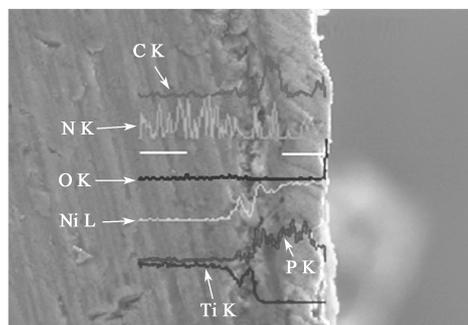
d) Ni-P/GO 化学镀涂层表面放大图

图 1 钛板表面 SEM 图

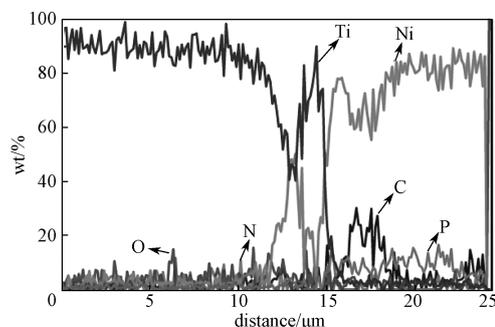
Fig. 1 SEM image of Ti plate surface after treatment

进一步研究 Ni-P/GO 涂层的截面厚度, 通过制

备截面样品, 观察 SEM 膜基结合界面, 并应用线扫描元素分析确定涂层厚度等信息, 通过上述工艺获得的 Ni-P/GO 涂层厚约 24 μm, 而传统的 PVD 厚度一般为 2~5 μm。因此, 本研究选用的工艺可以获得较为理想的涂层厚度 (如图 2 所示)。



a) SEM 图



b) 线扫描图

图 2 Ni-P/GO 涂层与钛基体截面 SEM 和线扫描分析

Fig. 2 SEM and cross section scanning of Ni-P/GO coating on Ti plates

2.2 涂层成分分析

表 2 为 Ni-P 涂层和 Ni-P/GO 涂层的能谱 (energy dispersive spectrometer, EDS) 成分分析结果 (涂层从 Ti 基体上剥离后测试涂层 EDS)。Ni-P 化学镀涂层中 P 元素的质量分数为 8.82%, 因在水溶液中化学镀涂层内部有一定的含氧量, 当 Ni-P 中 P 的质量分数为 9% 时具有较好的抗腐蚀性能^[13], 因此选用的溶液体系是合理的。通过添加 GO 复合化学镀发现, 涂层中表面 C 的质量分数达到了 11.35%, 说明涂层中 GO 的含量较高, 同时 Ni-P 组分也在合理范围内。

表 2 两种涂层的 EDS 测试元素的质量分数

Table 2 Mass fraction of EDS test elements for two coatings

coating	C	O	Ni	P
Ni-P	-	2.86	88.32	8.82
Ni-P/GO	11.35	3.10	78.95	6.06

2.3 涂层电化学性能分析

图 3 所示为钛板和涂层改性后涂层动电位极化曲

线 (Tafel), 主要用来验证涂层的耐久性。测试环境为电压 0.6 V, 70 °C, 0.5 mol/L H₂SO₄ 与体积分数为 2 × 10⁻⁶ HF 的混合液。对涂层的腐蚀电流电位用外延法进行计算可知: 钛的自腐蚀电位为 -0.45 V, 自腐蚀电流为 53.7 μA·cm⁻²。而电镀 Ni-P 涂层后, 腐蚀电流密度下降到 45.6 μA·cm⁻²; 通过 GO 进一步改性后, 涂层的自腐蚀电压明显提高, 腐蚀电流下降, 其中自腐蚀电压正向偏移至 -0.11 V, 自腐蚀电流密度下降到 13.8 μA·cm⁻²。由此可知, 钛板经过 Ni-P/GO 涂层改性后, 其抗腐蚀性能提高。

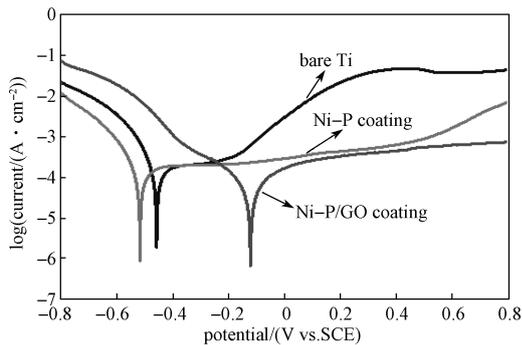


图3 钛和涂层改性后钛板 Tafel 曲线

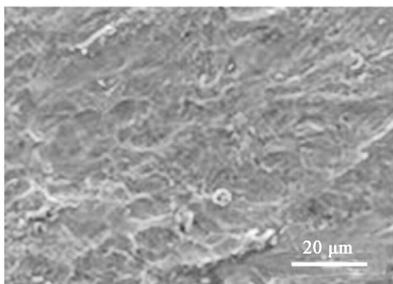
Fig. 3 Tafel curves of Ti plate after the modified coating

表3 动电位极化曲线对应的自腐蚀电流和电压

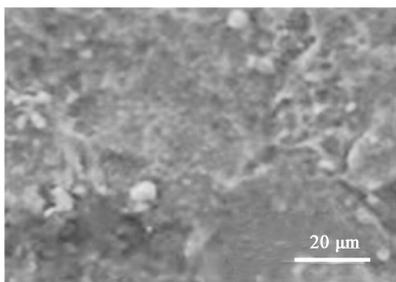
Table 3 Self-corrosion current and voltage corresponding to the potentiodynamic polarization curves

samples	$E_{\text{corr.}}/(V \text{ vs.SCE})$	$i_{\text{corr.}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Ti	-0.45	53.7
Ni-P	-0.52	45.6
Ni-P/GO	-0.12	13.8

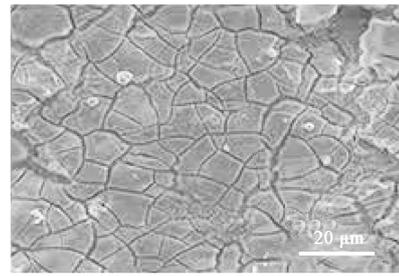
对恒电位测试后的样品进行 SEM 观察, 结果如图 4 所示。



a) 钛板



b) Ni-P 涂层



c) Ni-P/GO 涂层

图4 涂层在腐蚀环境下恒电位测试后的 SEM 图

Fig. 4 SEM image of the coating after Potentiostatic polarization test under corrosive environment

如图 4a 所示 SEM 图可以得知, 钛板在 0.6 V 电压下进行恒电位测试后, 基体在腐蚀介质中发生了腐蚀剥落现象, 这说明涂层发生了剧烈的腐蚀现象。由图 4b 所示 SEM 图可以得知, 原先平整的 Ni-P 涂层改性钛涂层表面已经无法观察到, 整个表面以剥落腐蚀为主, 存在较为明显的腐蚀剥落现象, 因此 Ni-P 涂层的抗腐蚀性能需要进一步提升。而由图 4c 所示 SEM 图可以看出, Ni-P/GO 涂层表面较为平整, 剥落腐蚀的情况不明显, 表明涂层的抗腐蚀性能优于 Ti 和 Ni-P 涂层的。但是整个涂层界面存在大量的腐蚀裂纹, 表明在如此苛刻的环境下, 涂层的抗腐蚀性能仍然需要进一步提升。

Ni-P 合金镀层在 H₂SO₄ 和 HF 溶液工作环境中, 0.6 V 电压下, 在腐蚀性强的 H⁺ 和 F⁻ 进攻下, 表面的氧化层开始溶解, 即: NiO+2H⁺ → Ni²⁺+H₂O。氧化膜在 H⁺ 进攻下被穿透, 膜层下的 Ni-P 合金暴露在溶液中发生活性溶解, 即: Ni → Ni²⁺+2e⁻ [14-16]。随着浸泡时间的增加, Ni²⁺ 进一步反应, 生成大量的腐蚀产物聚集在电极表面或剥落进入腐蚀液中, 阻碍了电极进一步与 Ni-P 涂层接触。而 Ni-P/GO 合金因类似缘由, 涂层表面的壳核结构 Ni-P@GO 粒子, 腐蚀初始阶段出现的掉落、涂层极化后发生的钝化过程, 阻止了反应的进一步进行, 且 GO 的加入提高了涂层整体的腐蚀电位和腐蚀电流。同时, 涂层对 Ti 基体起到了较好的屏蔽作用, 能有效保护基体。

2.4 涂层疏水性能研究

图 5 所示为恒电位测试后涂层的接触角测试结果。从图 5 中可以观察到, 随着 GO 的加入, 涂层的疏水性能得到了提高。根据氧化石墨烯的结构, 通过能谱分析可以获知, 本研究使用的氧化石墨烯存在氧化基团和共轭结构特征, 通过与多环芳烃作用, 达到疏水性能, 同时 GO 充当了表面活性剂的作用 [17-18]。因此 GO 加入涂层中时, 涂层具有最好的疏水性能, 其润湿角为 116.849°。由于在腐蚀环境中没有破坏

其表面形貌和结构, 因此 Ni-P/GO 涂层表现出最大的润湿角 (如图 5c 所示)。TA2 钛板在完成恒电位测试后, 其表面腐蚀情况严重, 存在一定量的腐蚀剥离, 并导致其表面平整性下降, 从而降低其疏水性能。Ni-P 涂层是同样的原理, 其腐蚀最先发生在抗腐蚀薄弱位置, 造成腐蚀裂纹的产生。

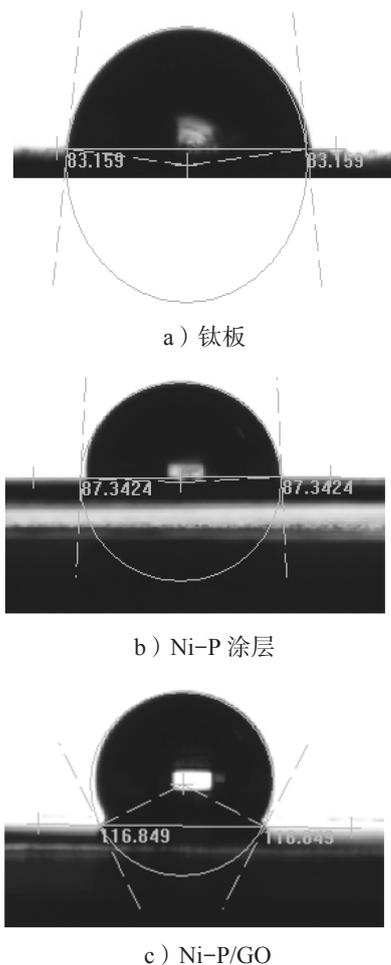


图 5 钛及其表面涂层恒电位测试后的表面接触角
Fig. 5 Titanium and titanium surface coating after constant potential test surface contact angle

3 结论

采用化学镀工艺获得了 Ni-P/GO 涂层改性 TA2 钛板, 并在 70 °C 下通入空气的浓度为 0.5 mol/L H_2SO_4 与体积分数为 2×10^{-6} 的 HF 的强酸混合溶液中, 检验了涂层的综合性能, 主要得到如下结论:

1) 采用化学镀工艺制备的 Ni-P/GO 涂层的厚度为 24 μm , 且经过热处理 (350 °C, 2 h) 后, 涂层的表面形貌平整。

2) 与 Ni-P 改性层相比, Ni-P/GO 改性层对 TA2 钛的耐腐蚀性能提高更为显著。在模拟强酸性高温工作环境中, 改性钛板的自腐蚀电流密度分别

从钛板的 53.7 $\mu A \cdot cm^{-2}$ 降低至 45.6 $\mu A \cdot cm^{-2}$ 和 13.8 $\mu A \cdot cm^{-2}$ 。且 Ni-P/GO 改性涂层的腐蚀电位由钛板的 -0.45 V 提高到 -0.11 V。对涂层进行恒电位测试腐蚀耐久性, 结果表明 Ni-P/GO 涂层在工作 5 h 后, 其表面存在一定量的腐蚀裂纹, 需要进一步提升涂层的抗腐蚀性能, 以期能满足强酸性溶液工作环境。

3) Ni-P/GO 改性层为均匀致密的结构, 恒电位测试后接触角仍能保持在 116.849°, 其疏水性较 Ni-P 和 Ti 板明显提升。

参考文献:

- [1] 李雪健, 姚忠平, 魏 晗, 等. 纯钛 TA2 表面阳极氧化法制备太阳能吸收涂层 [J]. 太阳能学报, 2019, 40(7): 1812-1816.
LI Xuejian, YAO Zhongping, WEI Han, et al. Solar Absorbing Coatings on TA2 Pure Titanium by Anodic Oxidation[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2019, 40(7): 1812-1816.
- [2] 周小卫, 沈以赴, 顾冬冬. 双脉冲电沉积纳米晶 Ni-CeO₂ 复合镀层的微观结构及其高温抗氧化性能 [J]. 金属学报, 2012, 48(8): 957-964.
ZHOU Xiaowei, SHEN Yifu, GU Dongdong. Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Nanocrystalline Ni-CeO₂ Composite Coatings Deposited by Double-Pulsed Electro Deposition[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(8): 957-964.
- [3] TAWFIK H, HUNG Y, MAHAJAN D. Metal Bipolar Plates for PEM Fuel Cell: A Review[J]. Journal of Power Sources, 2007, 163(2): 755-767.
- [4] ALISHAHI M, MAHBOUBI F, MOUSAVI KHOIE S M, et al. Electrochemical Behavior of Nanocrystalline Ta/TaN Multilayer on 316L Stainless Steel: Novel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel-Cells[J]. Journal of Power Sources, 2016, 322: 1-9.
- [5] WANG S L, HOU M, ZHAO Q, et al. Ti/(Ti, Cr)N/CrN Multilayer Coated 316L Stainless Steel by Arc Ion Plating as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, 26(1): 168-174.
- [6] ASRI N F, HUSAINI T, SULONG A B, et al. Coating of Stainless Steel and Titanium Bipolar Plates for Anticorrosion in PEMFC: A Review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(14): 9135-9148.
- [7] ZHAO Y, WEI L, YI P Y, et al. Influence of Cr-C Film Composition on Electrical and Corrosion Properties of 316L Stainless Steel as Bipolar Plates for PEMFCs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016,

- 41(2): 1142–1150.
- [8] AKSAKAL B, GAVGALI M, DIKICI B. The Effect of Coating Thickness on Corrosion Resistance of Hydroxyapatite Coated Ti6Al4V and 316L SS Implants[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2010, 19(6): 894–899.
- [9] TSAI S Y, LIN C H, JIAN Y J, et al. The Fabrication and Characteristics of Electroless Nickel and Immersion Au-Polytetrafluoroethylene Composite Coating on Aluminum Alloy 5052 as Bipolar Plate[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 313: 151–157.
- [10] TALYZIN A V, MERCIER G, KLECHIKOV A, et al. Brodie Vs Hummers Graphite Oxides for Preparation of Multi-Layered Materials[J]. *Carbon*, 2017, 115: 430–440.
- [11] POH H L, ŠANĚK F, AMBROSI A, et al. Graphenes Prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers Methods with Consequent Thermal Exfoliation Exhibit Very Different Electrochemical Properties[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(11): 3515.
- [12] CHEN J, LI Y, HUANG L, et al. High-Yield Preparation of Graphene Oxide from Small Graphite Flakes via an Improved Hummers Method with a Simple Purification Process[J]. *Carbon*, 2015, 81(1): 826–834.
- [13] 屠振密, 安茂忠, 胡会利. 现代合金电沉积理论与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2016: 176–180.
TU Zhenmi, AN Maozhong, HU Huili. *Theory and Technology of Modern Alloy Electrodeposition*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2016: 176–180.
- [14] YANG P P, WU X B, XIE Z Y, et al. Durability Improving and Corrosion-Resistance Mechanism of Graphene Oxide Modified Ultra-Thin Carbon Paper Used in PEM Fuel Cell[J]. *Corrosion Science*, 2018, 130: 95–102.
- [15] GAO P P, XIE Z Y, OUYANG C, et al. Electrochemical Characteristics and Interfacial Contact Resistance of Ni-P/TiN/PTFE Coatings on Ti Bipolar Plates[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, 22(7): 1971–1981.
- [16] GAO M L, WU X B, GAO P P, et al. Properties of Hydrophobic Carbon-PTFE Composite Coating with High Corrosion Resistance by Facile Preparation on Pure Ti[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(11): 2321–2330.
- [17] ADAMCHUK V I, LUND E D, SETHURAMASAMYRAJA B, et al. Direct Measurement of Soil Chemical Properties On-the-Go Using Ion-Selective Electrodes[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2005, 48(3): 272–294.
- [18] CAI X K, MA R Z, OZAWA T C, et al. Superlattice Assembly of Graphene Oxide (GO) and Titania Nanosheets: Fabrication, in Situ Photocatalytic Reduction of GO and Highly Improved Carrier Transport[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(23): 14419–14427.

(责任编辑: 姜利民)