فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۷، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۷

بررسی خواص الکتریکی و مقاومت خوردگی پوشش TiN اعمال شده به روش کند و پاش روی صفحات دو قطبی تیتانیومی مورد استفاده در پیل سوختی پلیمری

مجید محمدی*، مهدی گودرزی، رضا طاهریان

دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود

* majid.mohammadi@shahroodut.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۸ بهمن ۱۳۹۷

کلید واژه:

صفحات دوقطبی، کند و پاش، پوشش نیترید تیتانیوم، مقاومت تماسی، مقاومت خوردگی

چکیده:

در این تحقیق تاثیر تشکیل پوشش نیترید تیتانیوم با استفاده از روش کند و پاش روی خواص صفحات دو قطبی تیتانیومی مورد استفاده در پیل سوختی پلیمری مورد بررسی قرار گرفت. عملیات پوشش دهی با استفاده از هدف تیتانیوم خالص در اتمسفر گاز آرگون و نیتروژن با خلوص بالا انجام شد و پوشش نیترید تیتانیوم با ضخامت‌های مختلف با کنترل زمان کند پاش ایجاد گردید. شناسایی فازهای شکل گرفته در پوشش با استفاده از روش اشعه ایکس خراشان (Grazing incident XRD) صورت گرفت. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها، توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیل متغیر در محلول نیم مولار H_2SO_4 و HF و در دمای ۷۰ °C مورد بررسی قرار گرفت. مقاومت تماسی (Interfacial contact resistance) میان نمونه‌های پوشش دار و لایه نفوذی گاز، توسط روش آزمون تماسی در فشارهای مختلف اندازه گیری گردید. بررسی مقاومت تماسی نمونه‌ها نشان داد با توجه به شکل گیری پوشش با استوکیومتری TiN، مقاومت تماسی صفحات دو قطبی تیتانیمی با اعمال پوشش TiN و افزایش ضخامت پوشش به مقدار چشمگیری کاهش می‌یابد. بررسی نتایج پلاریزاسیون تافلی نشان داد که اعمال پوشش TiN منجر به بهبود مقاومت خوردگی صفحات تیتانیومی می‌گردد و پتانسیل خوردگی از ۰/۲۱۴ V- برای تیتانیوم به ۰/۱۰۲ V- برای پوشش ۶۰۰ نانومتری افزایش یافته است و با افزایش ضخامت پوشش، دانسیته جریان خوردگی از ۶/۲۹ $\mu A/cm^2$ برای نمونه تیتانیومی به ۱/۸۳ $\mu A/cm^2$ برای نمونه حاوی پوشش TiN با ضخامت ۶۰۰ nm کاهش یافت.

۱- مقدمه

کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی و آلودگی ناشی از مصرف این نوع سوخت‌ها همواره به عنوان یک چالش جدی در مسائل مربوط به تامین انرژی و محیط زیست مطرح می‌باشند. استفاده از پیل‌های سوختی به عنوان مولد انرژی، یکی از راه‌های موثر به منظور غلبه بر مشکلات ناشی از

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.3.3]

سوخت‌های فسیلی مطرح می‌باشد [۱]. پیل سوختی یک فن آوری بسیار مهم در کاربردهای بالقوه و گسترده مانند منابع برق کوچک، تجهیزات کمکی، انرژی لازم در صنایع حمل و نقل و به عنوان منبع اصلی انرژی مطرح می‌باشد [۱و۲]. مهمترین مزیت پیل‌های سوختی آلایندگی بسیار کمتر آنها در مقایسه با سوخت‌های فسیلی می‌باشد. انواع مختلف پیل سوختی بر اساس نوع الکترولیت و دمای کاری دسته بندی می‌شوند. در این میان پیل‌های سوختی با الکترولیت پلیمری (PEFC)[1] که با نام پیل‌های سوختی با غشاء پلیمری (PEMFC)[2]، نیز شناخته می‌شوند، پیل‌هایی با دمای کاری پایین (معمولا کم تر از ۱۰۰ °C) هستند که دارای یک غشاء پلیمری خاص می‌باشند. بدلیل دمای پایین کاری، راه اندازی سریع و قابل حمل بودن، کاربرد این دسته در میکرو پیل‌ها و در صنعت حمل و نقل بسیار مطلوب می‌باشد [۲ و ۳].

اجزای مختلف پیل سوختی پلیمری شامل، غشای پلیمری هادی، صفحات دو قطبی و لایه عبور دهی گاز می‌باشند که صفحات دو قطبی به عنوان یکی از اجزای کلیدی سازنده پیل‌های سوختی مطرح می‌باشند. مهمترین نقش این صفحات، ایجاد اتصال الکتریکی بین تک پیل ها، فراهم کردن بستر مناسب جهت جریان گازهای واکنشگر روی سطح آند و کاتد و خارج کردن محصولات واکنش از پیل می‌باشد [۳]. این صفحات ابتدا از گرافیت با دانسیته بالا ساخته می‌شدند، اما با توجه به شکل پذیری پایین و خواص مکانیکی نامطلوب گرافیت، در سال‌های اخیر توجه زیادی روی برخی از فلزات و آلیاژها به منظور ساخت صفحات دو قطبی صورت گرفته است. استفاده از فلزات دارای مزایایی از قبیل هدایت الکتریکی بالا، قابلیت ماشین کاری مناسب، عدم وجود تخلخل و هزینه پایین می‌باشد. مهمترین عیب آنها مقاومت به خوردگی ضعیف آنها در محیط خورنده پیل سوختی می‌باشد که منجر به کاهش بازدهی و طول عمر پیل سوختی می‌شود. فولادهای زنگ نزن به عنوان یک گزینه مناسب در صفحات دو قطبی فلزی مطرح می‌باشند که با وجود مقاومت مناسب آنها در برابر خوردگی تلاش‌های زیادی برای بهبود این خاصیت در محیط پیل سوختی صورت گرفته است. بنابراین استفاده از روش‌های اصلاح سطح به منظور حصول همزمان مقاومت به خوردگی مناسب و مقاومت الکتریکی پایین، به عنوان یک چالش در صفحات دوقطبی فلزی مطرح است [۴و۵].

لی و همکاران در سال۲۰۰۴، [۴] با استفاده از تکنیک اصلاح سطحی لایه ای غنی از کروم را روی زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ایجاد نمودند و خواص خوردگی آن را محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار مورد بررسی قرار دادند. نتایج بیانگر بهبود ۶۶ درصدی در مقاومت به خوردگی نمونه‌های اصلاح سطح شده به دلیل شکل گیری لایه غیر فعال پایدار می‌باشد. همچنین کاهش زبری سطح در نمونه‌های اصلاح سطح شده، منجر به کاهش چشمگیر مقاومت سطحی تماسی[3] در فشارهای کم نسبت به نمونه‌های بدون پوشش گردید.

ارزیابی خواص خوردگی و مقاومت تماسی صفحات تیتانیومی پوشش شده با طلا، توسط وانگ و همکاران [۶]، مورد مطالعه قرار گرفت. به علت عدم شکل گیری لایه

[1] Polymer Exchange Fuel Cell
[2] Proton Exchange Membrane Fuel Cell

[3] Interfacial Contact Resistance (ICR)

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.3.3]

اکسیدی غیر فعال و هدایت الکتریکی بالای طلا ، صفحات دو قطبی تولید شده دارای مقاومت به خوردگی عالی و مقاومت سطحی تماسی پایین بودند. مقایسه مقاومت تماسی صفحات تیتانیومی پوشش شده با طلا و صفحات گرافیتی در فشارهای پایین نیز بیانگر بهبود نسبتا زیادی در هدایت الکتریکی صفحات تیتانیوم/طلا می‌باشد. از مزایای این نوع پوشش‌دهی می‌توان امکان استفاده از ورق‌های با ضخامت کمتر برای استفاده در صفحات دوقطبی، کاهش وزن، بهبود خواص هدایت حرارتی، الکتریکی و مقاومت مکانیکی صفحه دوقطبی را نام برد.

دور و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۷]، در پژوهشی تاثیر ضخامت سه نوع پوشش سرامیکی از جنس، نیترید تیتانیوم، نیترید کروم و نیترید زیرکونیوم را روی مقاومت به خوردگی و مقاومت سطحی تماسی صفحاتی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ مورد بررسی قرار دادند. همه انواع پوشش‌ها با شرایط یکسان و با روش لایه نشانی فیزیکی از فاز بخار روی زیر لایه ۳۱۶ اعمال گردید. در هر سه مورد اعمال پوشش منجر به بهبود مقاومت مقاومت خوردگی صفحات دو قطبی در مقایسه با زیر لایه فولاد زنگ نزن گردید و بهترین مقاومت در برابر خوردگی برای نمونه پوشش داده شده با نیترید زیرکونیوم با ضخامت ۱ میکرومتر بدست آمد. و در ضخامتهای ۰/۵ و ۰/۱ میکرومتر نیز مقاومت به خوردگی پوشش ZrN نسبت به بقیه پوشش‌ها بیشتر بود.

مقاومت به خوردگی پوشش نانو ساختار چند لایه Ti/TiN اعمال شده به روش کند و پاش روی زیر لایه آلومینیوم سری ۷۰۷۵ توسط قاسمی و همکاران [۸]، مورد بررسی قرار گرفت. شکل گیری لایه میانی تیتانیوم در پوشش منجر به توقف رشد ستونی نیترید تیتانیوم و بسته شدن حفرات و نواقص این نوع ساختار گردید. مسدود شدن عیوب موجود در لایه TiN توسط لایه میانی و تشکیل لایه محافظ TiO_2 منجر به بهبود مقاومت خوردگی پوشش‌های دولایه گردید.

پزیو و همکاران [۹] در پژوهشی اثر اعمال پوشش CrN را روی مقاومت خوردگی و مقاومت سطحی تماسی صفحات دو قطبی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L مورد بررسی قرار دادند. فولاد ضد زنگ بدلیل حاوی بودن عناصری چون آهن و نیکل با قابلیت اکسیداسیون بالا و مقاومت الکتریکی بالا، از نقطه نظر مقاومت سطحی تماسی برای کاربرد در پیل مناسب نمی باشد. نمونه‌های پوشش دار نیترید کروم با توجه به تاخیر در شکل گیری لایه سطحی غیر فعال، دارای مقاومت تماسی کمتری نسبت به نمونه‌های بدون پوشش می‌باشند.

اغلب پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه بر روی زیر لایه‌هایی از جنس فولاد زنگ می‌باشند که از نظر قیمت در حال حاضر بهترین ماده برای استفاده در پیل‌های سوختی هستند. چگالی و وزن بالای این آلیاژها به عنوان بزرگترین نقطه ضعف، به منظور استفاده در پیل سوختی مطرح بوده و همواره سعی بر جایگزینی فلزات با چگالی پایین و خواص مطلوب مورد نظر محققین بوده است. در این پژوهش با توجه به چگالی پایین فلز تیتانیوم و همچنین خواص منحصر به فرد نیترید تیتانیوم، از فلز تیتانیوم به عنوان زیر لایه برای ساخت صفحات دو قطبی استفاده گردید. گرچه تشکیل لایه غیر فعال اکسید تیتانیوم در محیط کاری پیل منجر به بهبود خواص خوردگی این فلز می‌شود ولی تشکیل

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.3.3]

این لایه عایق به شدت روی هدایت الکتریکی صفحات دو قطبی تاثیر منفی خواهد گذاشت. جهت رفع این مشکل از روش اصلاح سطح با اعمال پوشش نیترید تیتانیوم استفاده گردید. با توجه به نوع زیر لایه و پوشش می‌توان با نفوذ گاز نیتروژن به درون زیر لایه تیتانیومی به خواص چسبندگی مناسب میان پوشش و زیر لایه دست یافت که این امر منجر به بهبود چشمگیر در خواص مورد نیاز (خوردگی و الکتریکی) صفحه دو قطبی ساخته شده توسط این مواد، می‌گردد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق نمونه‌های تیتانیومی گرید ۲ با ضخامت ۱mm و ابعاد ۱×۱ cm به عنوان زیر لایه انتخاب گردید. ترکیب شیمیایی تیتانیوم مورد استفاده در جدول شماره ۱ ارائه شده است. جهت اعمال فرایند پوشش دهی، نمونه‌ها تحت عملیات آماده‌سازی سطحی به وسیله سنباده زنی قرار گرفته و در نهایت توسط ذرات آلومینا پولیش شدند.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی زیر لایه تیتانیوم مورد استفاده (درصد وزنی)

عناصر	C	H	Fe	N	O	Ti
درصد وزنی	۰/۱	۰/۰۱۵	۰/۳	۰/۰۳	۰/۲۵	۹۹/۳

قبل از فرایند پوشش دهی عملیات تمیز کاری سطحی نمونه‌ها توسط استون و اتانول، صورت گرفت و چربی‌های سطحی و مواد باقی‌مانده به صورت کامل از بین رفتند.

فرایند پوشش‌دهی نمونه‌ها به وسیله‌ی دستگاه کندو پاش خلاء بالا، مدل MSS-160 و در محدوده توانی ۲۱ تا ۲۶ وات انجام گرفت. خلاء محفظه برای انجام فرآیند پوشش‌دهی در محدوده 4.5×10^{-5} Pa تا 5.5×10^{-5} Pa انتخاب گردید و از هدف فلزی تیتانیوم با خلوص بالا جهت اعمال فرایند پوشش‌دهی استفاده گردید. در حین فرآیند گازهای نیتروژن و آرگون با نسبت ۸ به ۱ بر روی نمونه ها جریان یافتند. میزان گاز ورودی به دستگاه به طور میانگین ۳۰ SCCM انتخاب گردید. فرایند پوشش دهی به منظور اعمال پوشش‌های TiN با ضخامت ۲۰۰، ۳۵۰ و ۶۰۰ نانومتر به ترتیب در زمان‌های ۱۲۰، ۱۵۵ و ۱۸۰ دقیقه ادامه یافت.

شناسایی فازهای شکل گرفته در پوشش با استفاده از روش پراش اشعه X خراشان (GIXRD) انجام گرفت. الگوهای پراش اشعه X با استفاده از دستگاه دیفراکتومتر XPert pro MPD ساخت PANalytical با پرتو CuKα با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم و ولتاژ و جریان کاری ۴۰ kV و ۴۰ mA در محدوده 2θ مختلف تهیه گردید. سطح مقطع و مورفولوژی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) ساخت شرکت TE-SCAN مدل MIRA3 مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند.

۲-۱- بررسی‌مقاومت تماسی

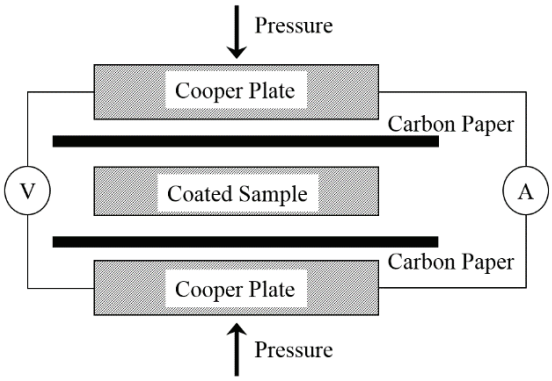
مقاومت الکتریکی تماسی پوشش‌ها با استفاده از روش داویس و همکاران [۱۰]، اندازه گیری گردید. در این روش که شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است مقاومت تماسی ICR میان نمونه‌ها و لایه نفوذ گاز کربنی[۴] (GDL)، که در میان دو صفحه‌ی مسی قرار گرفتند با اعمال نیروهای مختلف از ۲۰ تا ۲۰۰ نیوتون، اندازه‌گیری گردید. مقدار مقاومت تماسی توسط میلی‌اهم متر Burster

[4] Gas Diffusion Layer

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.3.3]

مدل ۲۳۱۸ اندازه‌گیری و ثبت گردید. تغییرات جریان الکتریکی در حین اندازه گیری بین ۹۰ تا ۹۰۰ میلی آمپر متغییر بود.



شکل ۱- شمایی از دستگاه طراحی شده برای اندازه گیری مقاومت تماسی.

۲-۲- بررسی‌مقاومت خوردگی

خواص خوردگی نمونه‌ها توسط آزمون پلاریزاسیون تافلی و در محلول 0.5 M H_2SO_4+2ppm HF مورد بررسی قرار گرفت. آزمون توسط دستگاه پتانسیو استات مدل PGS 2065 با به کار گیری الکترود مرجع کالومل (RE)، الکترود کمکی گرافیت (AE) و سرعت روبش معادل ۱ میلی ولت بر ثانیه و در بازه ۵۰۰mV- تا ۱۰۰۰mV انجام گردید. به منظور شبیه سازی محیط پیل سوختی دمای محلول دمای محلول حین تست خوردگی ۷۰°C تعیین گردید. برای کنترل بهتر و جلوگیری از تغییرات دما، ظرف محلول خوردگی در درون یک بشر بزرگتر حاوی آب قرار گرفت و از وارد شدن مستقیم حرارت به محلول خوردگی و تغییرات دمایی که می‌تواند باعث پلاریزاسیون غلظتی شود جلوگیری به عمل آمد.

۳- نتایج و بحث

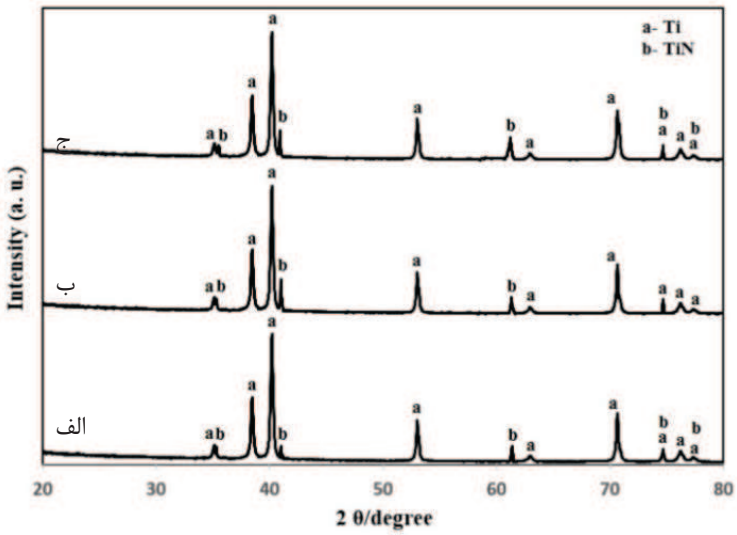
۳-۱- ریز ساختار پوشش

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس خراشان از پوشش‌های ایجاد با ضخامت ۲۰۰، ۳۵۰ و ۶۰۰ نانومتر در شکل شماره ۲ ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود در پوشش‌های ۲۰۰ نانومتری در شکل ۲- الف دو فاز Ti و TiN به ترتیب با کد مرجع PDF-00-001-1197 و PDF-00-001-1197 آشکار شده‌اند. پیک تیتانیوم مربوط به زیرلایه و نیترید تیتانیوم به عنوان لایه پوشش داده شده می‌باشد. این نتایج در تطابق خوبی با پیک‌های الگوی مرجع نیترید تیتانیوم می‌باشد. با بررسی شدت پیک‌های بدست آمده از شکل ۲ برای همه ضخامت‌ها، می‌توان به میزان کریستاله شدن مناسب لایه پوشش بدلیل شدت مناسب پیک‌ها، پی برد. با مقایسه الگوی پراش پوشش‌های با ضخامت ۳۵۰ nm و ۶۰۰nm به ترتیب در شکل‌های ۲- ب و ۲- ج، مشاهده می‌گردد که با افزایش ضخامت لایه، شدت پیک مربوط به نیترید تیتانیوم افزایش می‌یابد که نشان دهنده‌ی دو عامل افزایش مقدار ماده پوشش داده شده و بالا رفتن درجه کریستالی در ازای افزایش ضخامت لایه‌ها بدلیل مطلوب بودن شرایط و زمان رشد پوشش می‌باشد. با بررسی پیک‌ها و صفحات کریستالی پراش یافته می‌توان به ساختار کریستالی مکعبی نیترید تیتانیوم گاما با ساختار نمک طعام پی برد.

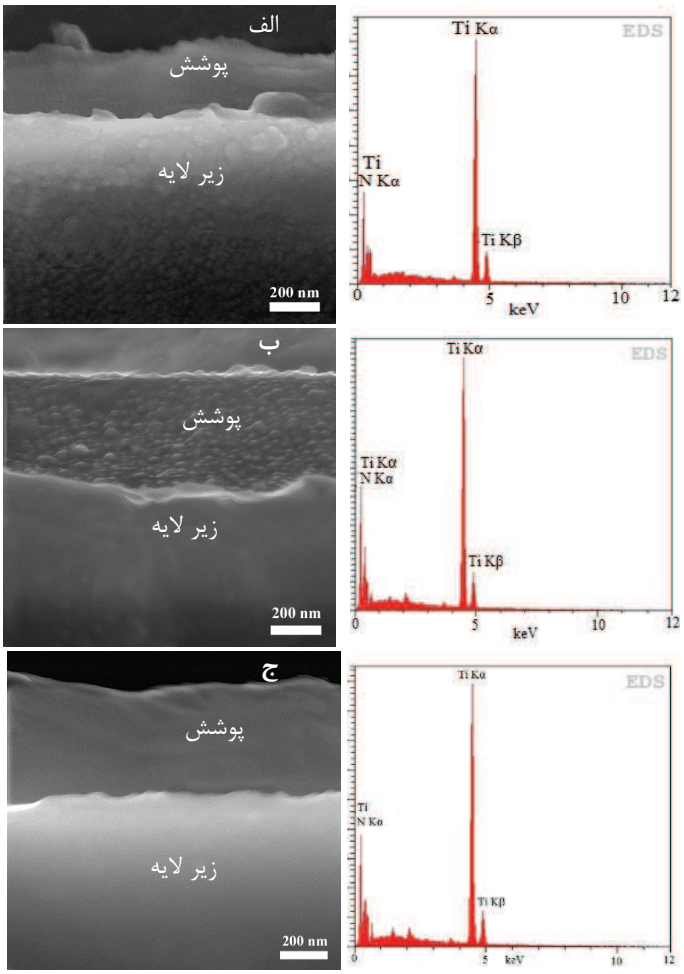
تصاویر میکروسکوپ الکترونی از ریز ساختار سطح مقطع پوشش‌های با ضخامت متفاوت، به همراه آنالیز EDS از پوشش تشکیل شده در حین فرایند کندو پاش در شکل شماره ۳ ارائه شده است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.3.3]



شکل ۲- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس از پوشش‌های TiN با ضخامت الف)- ۲۰۰، ب)- ۳۵۰ و ج)- ۶۰۰ نانومتر.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش TiN در ضخامت‌های الف) ۲۰۰، ب) ۳۵۰ و ج) ۶۰۰ نانومتر.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-07]

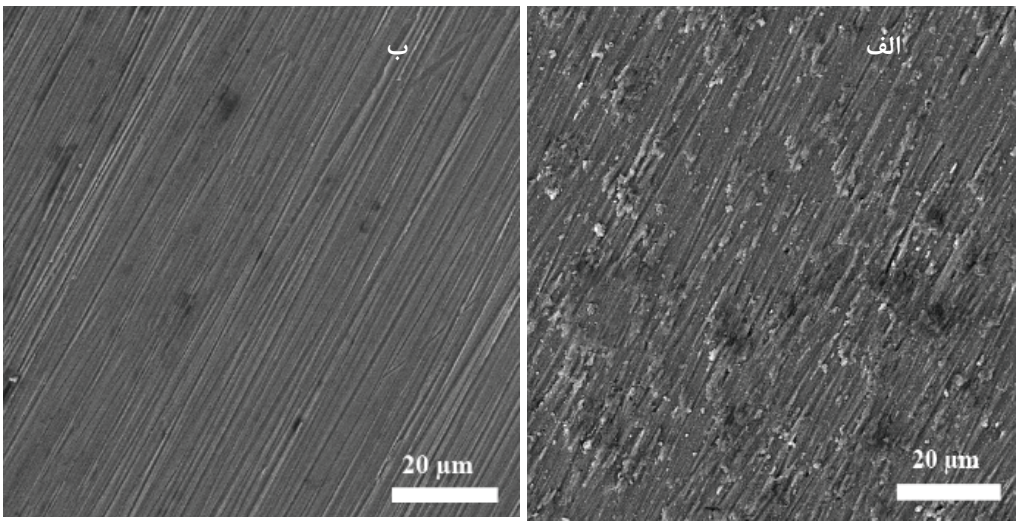
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.3.3]

ملاحظه می‌شود که در هر سه مورد، پوشش فشرده، یکنواخت، و با چسبندگی مناسب روی زیر لایه تیتانیومی تشکیل شده است. مکانیزم نفوذی تشکیل این نوع پوشش با توجه به بالا بودن دمای زیر لایه در حین فرایند پوشش‌دهی، منجر به عدم تشکیل خط جدایش مشخص بین پوشش و زیر لایه شده است. با توجه به یکسان بودن شرایط پوشش‌دهی مکانیزم شکل گیری پوشش در هر سه مورد یکسان می‌باشد و ریز ساختار نسبتا یکسان حاصل گردیده است. نتایج آنالیز EDS پوشش‌ها نشان می‌دهد در هر سه زمان پوشش‌دهی، ترکیب بین تیتانیوم و نیتروژن تشکیل شده است و با افزایش مدت زمان پوشش‌دهی، مقدار عناصر تیتانیوم و نیتروژن افزایش پیدا می‌کنند که این موضوع تاییدی بر نتایج بدست آمده در آنالیز XRD نمونه‌های پوشش دار می‌باشد.

بررسی مورفولوژی سطح پوشش‌های TiN در شکل ۴ بیانگر صافی سطح مناسب به همراه مقادیر کم حفره، تخلخل و میکرو ذره در پوشش با ضخامت ۲۰۰ نانو متر می‌باشد. در پوشش ۶۰۰ نانومتری (شکل ۴-ب) مقدار زبری سطح و تخلخل‌ها کاهش یافته است. رشد اتم به اتم در فرایند پوشش‌دهی کندو پاش منجر به ایجاد سطحی با زبری پایین و مقادیر کم تخلل شده که این خصوصیات تاثیر زیادی روی خواص الکتریکی و خوردگی پوشش‌ها خواهد داشت.

۳-۲- بررسی مقاومت تماسی پوشش‌ها

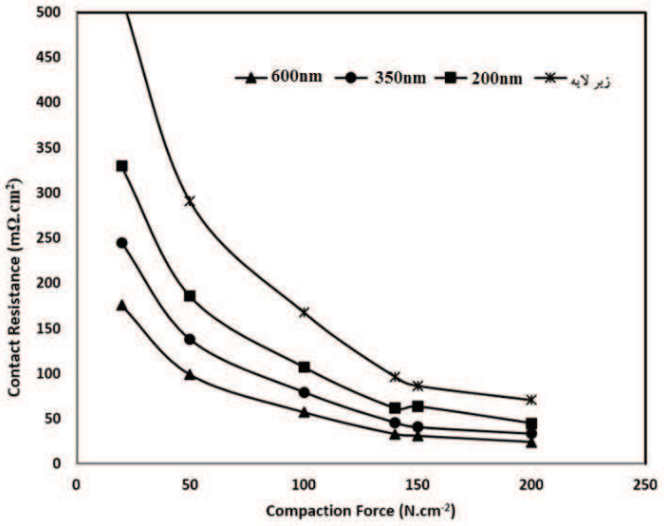
مقاومت تماسی در صفحات دو قطبی از مقاومت الکتریکی فصل مشترک بین صفحه فلزی و لایه نفوذ گاز کربنی نشأت می‌گیرد. مشخصه‌های سطح، تأثیر مهمی روی این نوع از مقاومت دارد. با افزایش فشار در آزمون مقاومت تماسی، سطح تماس نمونه‌ها با دستگاه افزایش یافته و منجر به افت ولتاژ می‌شود. شکل۵ نتایج مقاومت تماسی نمونه‌های مورد تست قرار گرفته را نشان می‌دهد.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مورفولوژی پوشش TiN در ضخامت‌های الف) ۲۰۰ و ب)- ۶۰۰ نانومتر.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.3.3]



شکل ۵- تغییرات مقاوت تماسی بر حسب تغییرات فشار برای زیر لایه تیتانیوم و پوشش‌های TiN با ضخامت متفاوت.

با افزایش فشار اعمالی و در فشارهای پایین کاهش مقاومت شدید بوده و سپس در فشارهای بیشتر از ۱۰۰ N/cm^2 تغییرات به صورت تدریجی می‌باشد. کاهش مقاومت با افزایش فشار را می‌توان به افزایش سطح تماس موثر بین پوشش و لایه نفوذی گاز (GDL) نسبت داد. در فشار ۱۴۰ N/cm^2 که فشار مونتاژ پیل سوختی می‌باشد، میزان مقاومت تماسی برای نمونه تیتانیومی ۹۷ $m\Omega.cm^2$ می‌باشد که تقریبا ۵ برابر بزرگ‌تر از مقداری است که دپارتمان انرژی آمریکا به عنوان هدف برای مقاومت تماسی صفحات دو قطبی تعیین کرده است. مقاومت تماسی بالای تیتانیوم ناشی از تشکیل لایه اکسیدی تشکیل شده در اتمسفر می‌باشد [۱۱]. لایه‌ی اکسیدی تشکیل شده روی تیتانیوم، باعث بهبود مقاومت به خوردگی صفحات می‌شود ولی بدلیل هدایت الکتریکی ضعیف، تاثیر نامطلوبی روی هدایت سطح ایجاد می‌کند. بنابراین مقاومت تماسی این نوع تیتانیوم برای کاربردهای پیل سوختی به تنهایی مناسب نمی‌باشد.

با افزایش ضخامت لایه TiN، مقاومت تماسی در فشار ثابت کاهش می‌یابد. در بین نمونه‌های پوشش شده، پوشش‌های با ضخامت ۲۰۰ نانومتر دارای بالاترین مقدار مقاومت می‌باشد به طوری که در فشار ۱۴۰ N/cm^2 مقاومت تماسی برای نمونه بدون پوشش ۹۷ $m\Omega.cm^2$ و برای نمونه با ضخامت لایه ۲۰۰ نانومتر برابر با ۶۲$m\Omega.cm^2$ می‌باشد. جایگزینی لایه ناپیوسته اکسیدی تیتانیوم با لایه سرامیکی رسانای TiN مهمترین عامل کاهش مقاومت تماسی نمونه‌های پوشش داده شده می‌باشد [۱۲و۱۳]. کمترین مقاومت تماسی برای پوشش‌های با ضخامت ۶۰۰ نانومتر ایجاد گردید. افزایش هدایت الکتریکی با افزایش ضخامت لایه را می‌توان به افزایش غلظت حامل‌های بار و کاهش اثر پراکنش الکترونی در فصل مشترک بین پوشش و زیر لایه نسبت داد. به بیان دیگر با کاهش ضخامت پوشش الکترون‌ها بیشتر دچار پدیده پراکنش سطح مشترکی می‌شوند و این موضوع منجر به افزایش مقاومت تماسی پوشش‌ها می‌گردد. در لایه‌های

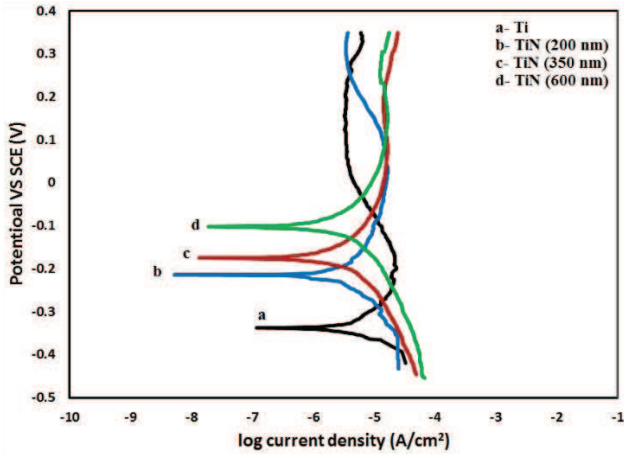
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.3.3]

خیلی نازک میانگین فاصله پراکنش الکترونی می‌تواند کمتر از طول پویش آزاد آن گردد، در این حالت، الکترون‌ها دائما با دیواره لایه نازک برخورد می‌کنند و رسانایی ماده بسیار کاهش می‌یابد [۱۴]. نتایج مشابهی توسط توران و همکاران برای پوشش‌های TiN اعمالی روی فولاد ضد زنگ گزارش شده است [۱۵]. مقایسه خواص الکتریکی لایه‌های TiN با ضخامت ۱۰۰،۵۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر در این تحقیق نشان داد بهترین نمونه از نظر خواص الکتریکی نمونه ۱۰۰۰ نانومتری است و با افزایش ضخامت لایه تیتانیوم نیترید بر روی نمونه‌های فولادی مقاومت تماسی این نمونه‌ها کاهش یافته و از حدود ۵۲ $m\Omega.cm^2$ در لایه ۱۰۰ نانومتری به ۱۷ $m\Omega.cm^2$در لایه ۱۰۰۰ نانومتری کاهش می‌یابد.

۳-۳- بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها

نتایج آزمون پتانسیل متغیر برای زیر لایه تیتانیوم و پوشش‌های TiN با ضخامت متفاوت، در نمودار شکل ۶ ارائه شده است. مطابق شکل، برای همه نمونه‌ها لایه غیر فعال ایجاد شده و با افزایش ضخامت پوشش بر روی سطح نمونه‌ها، منحنی پلاریزاسیون به سمت راست و بالا یعنی پتانسیل خوردگی نجیب تر و چگالی جریان خوردگی کمتر تغییر مکان می‌دهد. در واقع مقاومت به خوردگی نمونه‌ها افزایش و سرعت خوردگی آنها کاهش می‌یابد. می‌توان گفت رابطه‌ی مستقیمی بین مقاومت به خوردگی و ضخامت پوشش اعمال شده بر روی سطح وجود دارد. با افزایش ضخامت پوشش و افزایش فاز تیتانیوم نیترید در سطح، به علت مقاومت خوردگی ذاتی بالاتر TiN نسبت به تیتانیوم مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد [۱۶]. پوشش‌های نیتریدی ایجاد شده با استفاده از روش کند و پاش دارای ساختاری ستونی هستند که عیوبی مانند میکروحفره‌ها درون این ساختار پراکنده شده‌اند. با افزایش ضخامت پوشش احتمال منحرف شدن و بسته شدن ساختار ستونی افزایش یافته و مدت زمان نفوذ محلول از طریق حفره‌ها به سمت فصل مشترک افزایش می‌یابد. این موضوع نقش اساسی در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های ضخیم‌تر ایفا می‌کند [۸ و۱۸].



شکل ۶- نمودار نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای زیر لایه تیتانیومی، پوشش TiN با ضخامت ۲۰۰، ۳۵۰ و ۶۰۰ نانومتر.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.3.3]

به علت ساختار ستونی TiN، و وجود حفره در ساختار پوشش، محلول به راحتی می‌تواند از طریق حفره‌ها به سمت زیر لایه نفوذ کند و در فصل مشترک زیرلایه/پوشش میکروپیل‌هایی ایجاد گردد. در چنین حالتی مکانیزم خوردگی از حالت یکنواخت به حالت موضعی تبدیل می‌شود و افزایش سرعت خوردگی در این نواحی منجر به شکل‌گیری لایه غیر فعال TiO_2 شده و سرعت خوردگی را به شدت کاهش می‌دهد [۸].

نتایج مربوط به چگالی جریان و پتانسیل خوردگی بر اساس روش برون‌یابی تافل و در نظر گرفتن قسمت خطی منحنی پتانسیل خوردگی- لگاریتم دانسیته جریان در جدول شماره ۲ ارائه شده است. مشاهده می‌شود با افزایش ضخامت پوشش، مقدار چگالی جریان خوردگی از ۶/۲۹ $\mu A/cm^2$ برای زیر لایه تیتانیومی به ۱/۸۳$\mu A/cm^2$ برای نمونه با ضخامت پوشش ۶۰۰ نانومتر کاهش یافته است، پتانسیل خوردگی نیز با افزایش ضخامت پوشش افزایش پیدا کرده است که این موضوع شاهدی بر خواص مطلوب خوردگی لایه TiN و تغییر مکانیزم خوردگی به علت شکل گیری لایه محافظ TiO_2 در فصل مشترک پوشش/ زیرلایه و در موقعیت میکروپیل‌ها می‌باشد. نتایج بدست آمده از آزمون پتانسیو دینامیک برای پوشش‌های TiN ایجاد شده به روش قوس کاتدی توسط Ward و همکاران [۱۷]، نشان داد که دانسیته جریان خوردگی در پوشش‌های با ضخامت ۲μm در محدوده ۱/۸۲-۳/۲ $\mu A/cm^2$ می‌باشد. در تحقیق دیگری که توسط Raoufi و همکاران [۱۸]، روی بررسی خواص پوشش‌های نانو ساختار TiN اعمال شده با تکنییک PACVD صورت گرفت، دانسیته جریان خوردگی بر حسب چرخه کار در محدوده ۳/۵-۸۲/۶۱ $\mu A/cm^2$ حاصل گردید. مقایسه نتایج بدست آمده برای جریان خوردگی در این تحقیق با نتایج سایر محققین تا حدودی نقش حفاظتی پوشش TiN در صفحات دوقطبی را روشن می سازد.

جدول ۲- نتایج آزمون پلاریزاسیون تافلی برای زیر لایه تیتانیومی و پوشش‌های TiN با ضخامت مختلف

پارامتر خوردگی	زیرلایه	ضخامت پوشش (nm)		
		۲۰۰	۳۵۰	۶۰۰
$I_{corr.}(\mu A)$	۶/۲۹	۳/۷۵	۲/۳۶	۱/۸۳
$E_{corr.}(V)$	-۰/۳۳۷	-۰/۲۱۴	-۰/۱۷۵	-۰/۱۰۲

خوردگی حفره‌ای اغلب در فلزاتی که رفتار فعال/غیر فعال از خود نشان می‌دهند، نظیر فولاد زنگ نرن، آلومینیوم و تیتانیوم رخ می‌دهد. به بیان دیگر فلزاتی که مقاومت به خوردگی خود را با داشتن لایه سطحی محافظ دارا می‌باشند، بیشتر به این نوع از خوردگی حساس هستند، زیرا تخریب لایه محافظ به طور موضعی و عدم بازیابی آن خوردگی حفره‌ای را به دنبال خواهد داشت همچنین در پتانسیل‌های محدود هنگامی که قسمت اعظم یا تمامی سطح فلز با لایه غیر فعال پوشیده شده است، علاوه بر افزایش مقاومت تماسی صفحات دو قطبی؛ پتانسیل بالایی نیز برای ایجاد خوردگی حفره‌ای در صفحات ایجاد می‌گردد. تحت چنین شرایطی دو پدیده کاهش بازدهی پیل و تخریب اجزای پیل به طور همزمان اتفاق می‌افتد. در تحقیقات باجیو و همکاران [۱۹]، گزارش شده است که در صورت وجود یک منطقه غیر فعال در نمودار پلاریزاسیون یک نمونه، چگالی جریان آن نمونه در محدوده‌ی پتانسیل مربوط به لایه غیر فعال کم خواهد شد. اما به محض خارج شدن از این محدوده، بدلیل

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.3.3]

شکسته شدن لایه‌ی غیر فعال و ایجاد خوردگی موضعی، چگالی جریان خوردگی به شدت افزایش می‌یابد. در حضور پوشش TiN با توجه به مقاومت ذاتی این ماده در برابر محیط‌های خورنده و به خصوص در برابر خوردگی حفره‌ای ترکیب همزمان هدایت الکتریکی و مقاومت به خوردگی مناسب را می‌توان در صفحات دوقطبی ایجاد نمود.

۴- نتیجه‌گیری

با اعمال پوشش نیترید تیتانیوم با ضخامت‌های متفاوت به روش کند و پاش بر روی زیر لایه تیتانیوم و بررسی مقاومت به خوردگی، مقاومت تماسی و ریزساختار نمونه‌ها نتایج زیر حاصل گردید:

- پوشش‌دهی تیتانیوم به روش کندو پاش و با هدف تیتانیوم در اتمسفر گاز نیتروژن و گاز آرگون منجر به تشکیل لایه تیتانیوم نیترید با چسبندگی مناسب در سطح زیرلایه تیتانیوم گردید.
- پوشش TiN منجر به بهبود خواص خوردگی زیر لایه تیتانیوم گردید. با افزایش ضخامت پوشش از ۲۰۰ نانومتر به ۶۰۰ نانومتر، خواص خوردگی بهبود می‌یابد به طوری که چگالی جریان خوردگی از $\mu A/cm^2$ ۶/۲۹ برای زیر لایه تیتانیومی به $\mu A/cm^2$ ۱/۸۳ در پوشش ۶۰۰ نانومتری کاهش یافت و در این شرایط پتانسیل خوردگی نیز از V ۰/۲۱۴- به V ۰/۱۰۲- افزایش یافته است.
- پوشش تیتانیوم نیترید منجر به بهبود مقاومت تماسی زیر لایه تیتانیومی گردید. مقدار مقاومت تماسی در فشار مونتاژ پیل سوختی (N/cm^2 ۱۴۰) برای زیر لایه تیتانیوم $m\Omega.cm^2$ ۹۷ می‌باشد که این مقدار در نمونه با پوشش ۲۰۰ نانومتر $m\Omega.cm^2$ ۶۲ می‌باشد. با افزایش ضخامت پوشش، خواص رسانایی نمونه افزایش یافته و به $m\Omega.cm^2$ ۳۳ در نمونه ۶۰۰ نانومتری رسید.

مراجع

[1] S. M. Haile, "Fuel cell materials and components," Acta Materialia, vol. 51, no. 19. pp. 5981–6000, 2003.

[2] I. EG&G Technical Services, "Fuel Cell Handbook," Fuel Cell, vol. 7 Edition, no. November. pp. 1–6, 2004.

[3] T. Cheng, "Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance." pp. 24–32, 2010.

[4] S. J. Lee, C. H. Huang, J. J. Lai, and Y. P. Chen, "Corrosion-resistant component for PEM fuel cells," J. Power Sources, vol. 131, no. 1–2, pp. 162–168, 2004.

[5] M. C. Li, C. L. Zeng, S. Z. Luo, J. N. Shen, H. C. Lin, and C. N. Cao, "Electrochemical corrosion characteristics of type 316 stainless steel in simulated anode environment for PEMFC," Electrochim. Acta, vol. 48, no. 12, pp. 1735–1741, 2003.

[6] S. H. Wang, J. Peng, W. B. Lui, and J. S. Zhang, "Performance of the gold-plated titanium bipolar plates for the light weight PEM fuel cells" Journal of Power Sources 162 (2006) 486–491.

[7] E. Dur, O. N. Cora, M. Koc, "Experimental investigations on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEMFC," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 36, no. 12, pp. 7162–7173, 2011.

[8] S. Ghasemia, A. Shanaghia, P. K. Chub, "Corrosion behavior of reactive sputtered Ti/TiN nanostructured coating and effects of intermediate titanium layer on self-healing properties" Volume 326, Part A, 15 October 2017, Pages 156-164.

[9] A. Pozio, F. Zaza, A. Masci, and R. F. Silva, "Bipolar plate materials for

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.3.3]

PEMFCs: A conductivity and stability study," J. Power Sources, vol. 179, no. 2, pp. 631–639, May 2008.
[10] D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, and S. J. Rowen, "Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells," J. Appl. Electrochem., vol. 30, no. 1, pp. 101–105, 2000.
[11] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, and E. Mahé, "Structure and composition of passive titanium oxide films," Materials Science and Engineering: B, vol. 47, no. 3. pp. 235–243, 1997.
[12] J W. Simka, A. Sadkowski, M. Warczak, A. Iwaniak, G. Dercz, J. Michalska, and A. MacIej, "Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation," Electrochimica Acta, vol. 56, no. 24. pp. 8962–8968, 2011.
[13] Y. Wang and D. O. Northwood, "An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells," J. Power Sources, vol. 165, no. 1, pp. 293–298, 2007.
[14] M. Henini, Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques, vol. 31, no. 3. 2000.
[15] C. Turan, Ö. N. Cora, and M. Koç, "Investigation of the effects of process sequence on the contact resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells," J. Power Sources, vol. 243, pp. 925–934, 2013.
[16] S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, and Y. Oda, "Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin," Biomaterials, vol. 26, no. 8. pp. 829–837, 2005.
[17] L. Ward, A. Pilkington, and S. Dowey, "Studies on the Effect of Arc Current Mode and Substrate Rotation Configuration on the Structure and Corrosion Behavior of PVD TiN Coatings," Coatings 2017, 7, 50.
[18] M. Raoufi, Sh. Mirdamadi, F. Mahboubi, Sh. Ahangarani, M.S. Mahdipoor, Correlation between the surface characteristics and the duty cycle for the PACVD-derived TiN nanostructured films," Surface & Coatings Technology 205 (2011) 4980–4984.
[19] V. H. Baggio-Scheid, G. de Vasconcelos, M. A. S. Oliveira, and B. C. Ferreira, "Duplex surface treatment of chromium pack diffusion and plasma nitriding of mild steel," Surf. Coatings Technol., vol. 163–164, pp. 313–317, 2003.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.3.3]