

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

سوختی پلیمری

مجید محمدی^{*}، مهدی گودرزی، رضا طاهریان

دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهروود

* majid.mohammadi@shahroodut.ac.ir

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 سوتی 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 خصامت‌های 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 پالریزاسیون پتانسیل متغیر در محلول نیم مولار H_2SO_4 و در دمای $70^{\circ}C$ 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 خصامت پوشش به مقدار چشمگیری کاهش می‌یابد. بررسی نتایج پالریزاسیون تألفی نشان داد که اعمال پوشش TiN منجر به بهبود مقاومت خوردگی صفحات تیتانیومی می‌گردد و پتانسیل خوردگی از $-0.214V$ برای تیتانیوم به $-0.027V$ برای پوشش $6\mu A/cm^2$ و $0.029\mu A/cm^2$ برای نمونه تیتانیومی به $1/18\mu A/cm^2$ برای نمونه حاوی پوشش TiN با خصامت $600nm$ کاهش یافت.

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۸ بهمن ۱۳۹۷

کلید واژه:

صفحات دوقطبی، کندو پاش، پوشش نیترید تیتانیوم، مقاومت تماسی، مقاومت خوردگی

مسائل مربوط به تامین انرژی و محیط زیست مطرح می‌باشند. استفاده از پیل‌های سوتی به عنوان مولد انرژی، یکی از راه‌های موثر به منظور غلبه بر مشکلات ناشی از

کاهش ذخایر سوت‌های فسیلی و آلودگی ناشی از مصرف این نوع سوت‌ها همواره به عنوان یک چالش جدی در

۱- مقدمه



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 دو قطبی فلزی مطرح است [۵۶].

لی و همکاران در سال ۲۰۰۴ [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 فعلی پایدار می‌باشد. همچنین کاهش زبری سطح در نمونه‌های اصلاح سطح شده، منجر به کاهش چشمگیر مقاومت سطحی تماسی^۳ در فشارهای کم نسبت به نمونه‌های بدون پوشش گردید.

ازیابی 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

سوختهای فسیلی مطرح می‌باشد [۱]. پیل سوختی یک فن آوری بسیار مهم در کاربردهای بالقوه و گستره مانند منابع برق کوچک، تجهیزات کمکی، انرژی لازم در صنایع حمل و نقل و به عنوان منبع اصلی انرژی مطرح می‌باشد [۲]. مهمترین مزیت پیل‌های سوختی آریندگی بسیار کمتر آنها در مقایسه با سوختهای فسیلی می‌باشد. انواع مختلف پیل سوختی بر اساس نوع الکتروولیت و دمای کاری دسته بندی می‌شوند. در این میان پیل‌های سوختی با غشاء پلیمری (PEFC)^۱ که با نام پیل‌های سوختی با غشاء پلیمری (PEMFC)^۲، نیز شناخته می‌شوند، پیلهایی با دمای کاری پایین (معمولًا کم تر از ۱۰۰ °C) هستند که دارای یک غشاء پلیمری خاص می‌باشند. بدليل 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 پیل‌ها، 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 می‌شوند، 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

¹ Polymer Exchange Fuel Cell

² Proton Exchange Membrane Fuel Cell

³ Interfacial Contact Resistance (ICR)



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 محافظه 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 نمی‌باشد. 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 سوتی هستند. چگالی و وزن بالای این آلیاژها به عنوان بزرگترین نقطه ضعف، به منظور استفاده در پیل سوتی 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

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 نسبتاً زیادی در هدایت الکتریکی صفحات تیتانیوم/طلا می‌باشد. از مزایای این نوع پوشش دهی 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 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



پوشش دهی 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 پوشش دهی 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 SCCM ۳۰ انتخاب گردید. فرایند پوشش دهی به منظور اعمال پوشش های TiN با ضخامت ۲۰۰، ۳۵۰ و ۶۰۰ نانومتر به ترتیب در زمان های 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 XPert pro پراش اشعه X با استفاده از دستگاه دیفراکتومتر PANalytical MPD ساخت با طول موج CuK α با پرتو آنگستروم و ولتاژ و جریان کاری ۴۰ kV و ۴۰ mA در محدوده ۲θ مختلف تهیه گردید. سطح مقطع و مورفولوژی پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) ساخت شرکت TE-SCAN مدل MIRA3 مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند.

۱-۱- بررسی مقاومت تماسی

مقاومت الکتریکی تماسی پوشش ها 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 نمونه ها و لایه نفوذ گاز کربنی^۴ (GDL)، که در میان دو صفحه ای مسی قرار گرفتند با اعمال نیروهای مختلف از ۲۰ تا ۲۰۰ نیوتون، اندازه گیری Burster گردید. مقدار مقاومت تماسی توسط میلی اهم متر

^۴ Gas Diffusion Layer

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 می توان 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، می گردد.

۲- فعالیت های تجربی

در این تحقیق نمونه های تیتانیومی گردید ۲ با ضخامت ۱mm و ابعاد 1×1 cm به عنوان زیر لایه انتخاب گردید. ترکیب شیمیایی تیتانیوم مورد استفاده در جدول شماره ۱ ارائه شده است. جهت اعمال فرایند پوشش دهی، نمونه ها تحت عملیات آماده سازی سطحی به وسیله سنباده زنی قرار گرفته و در نهایت توسط ذرات آلومینیا پولیش شدند.

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

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

قبل از فرایند پوشش دهی عملیات تمیز کاری سطحی نمونه ها توسط استون و اتانول، صورت گرفت و چربی های سطحی و مواد باقی مانده به صورت کامل از بین رفتند. فرایند پوشش دهی نمونه ها به وسیله دستگاه کندو پاش خلاء بالا، مدل MSS-160 و در محدوده توانی ۲۱ تا ۲۶ وات انجام گرفت. خلاء محفظه برای انجام فرآیند



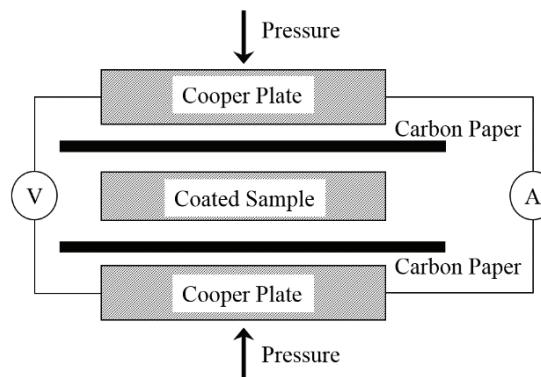
۳- نتایج و بحث

۱-۳- ریز ساختار پوشش

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس خراشان از پوشش‌های پوشش با خاصیت 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 Mرجع 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 خاصیت‌ها، می‌توان به میزان کریستاله شدن مناسب لایه پوشش بدليل شدت مناسب پیک‌ها، پی برد. با مقایسه الگوی پراش پوشش‌های با خاصیت nm ۳۵۰ و ۶۰۰ به ترتیب در شکل‌های ۲-ب و ۲-ج، مشاهده می‌گردد که با افزایش خاصیت لایه، شدت پیک مربوط به نیترید تیتانیوم افزایش می‌یابد که نشان دهنده دو عامل افزایش مقدار ماده پوشش داده شده و بالا رفتن درجه کریستالی در ازای افزایش خاصیت 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 خاصیت متفاوت، به همراه آنالیز EDS از پوشش تشکیل شده در حین فرایند کندو پاش در شکل شماره ۳ ارائه شده است.

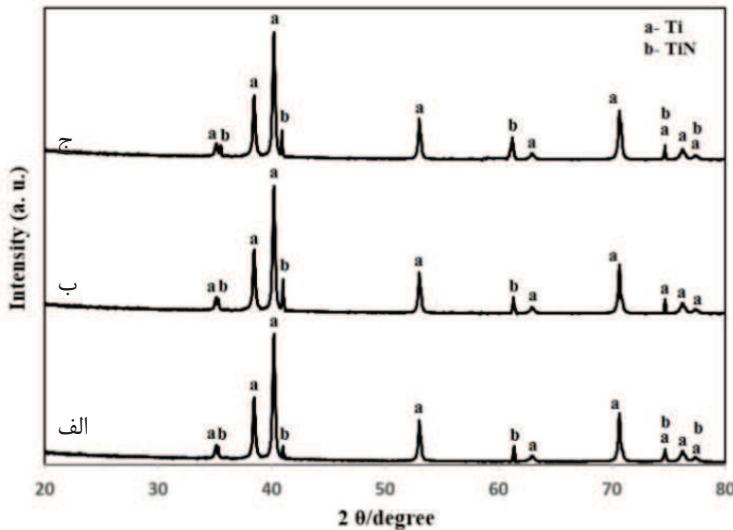
مدل ۲۳۱۸ اندازه‌گیری و ثبت گردید. تغییرات جریان الکتریکی در حین اندازه‌گیری بین ۹۰ تا ۹۰۰ میلی آمپر متغیر بود.



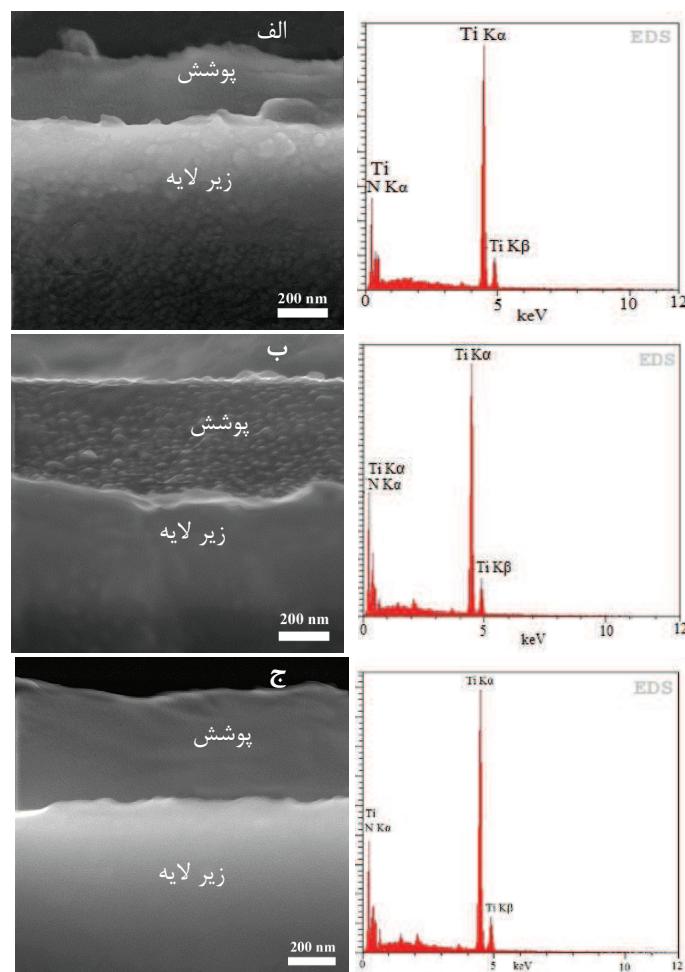
شکل ۱- شماتیک از دستگاه طراحی شده برای اندازه‌گیری مقاومت تماسی.

۲-۲- بررسی مقاومت خوردگی

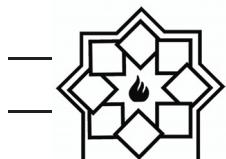
خواص خوردگی نمونه‌ها توسط آزمون پلاریزاسیون تافلی و در محلول $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{ppm HF}$ مورد بررسی قرار گرفت. آزمون توسط دستگاه پتانسیو استات مدل PGS 2065 با به کار گیری الکترود مرجع کالومل (RE)، الکترود کمکی گرافیت (AE) و سرعت روبش معادل ۱ میلی ولت بر ثانیه و در بازه $500 \text{ mV} - 1000 \text{ mV}$ انجام گردید. به منظور شبیه سازی محیط پیل سوختی دمای محلول دمای محلول حین تست خوردگی 70°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.



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.



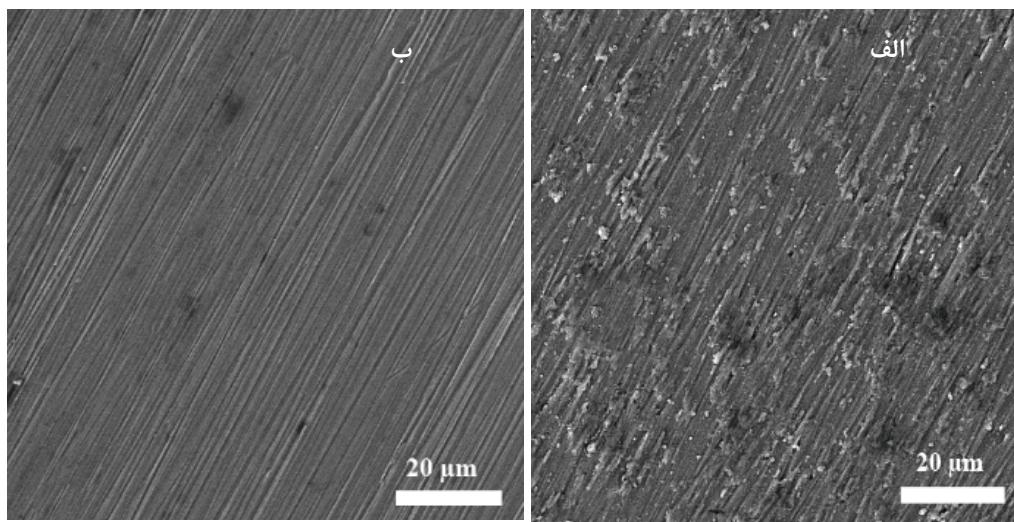
تخلخل و میکرو ذره در پوشش با ضخامت ۲۰۰ نانومتر می‌باشد. در پوشش ۶۰۰ نانومتری (شکل ۴-ب) مقدار زبری سطح و تخلخل‌ها کاهش یافته است. رشد اتم به اتم در فرایند پوشش دهی کندو پاش منجر به ایجاد سطحی با زبری پائین و مقادیر کم تخلل شده که این خصوصیات تاثیر زیادی روی خواص الکتریکی و خودگی پوشش‌ها خواهد داشت.

۲-۳- بررسی مقاومت تماسی پوشش‌ها

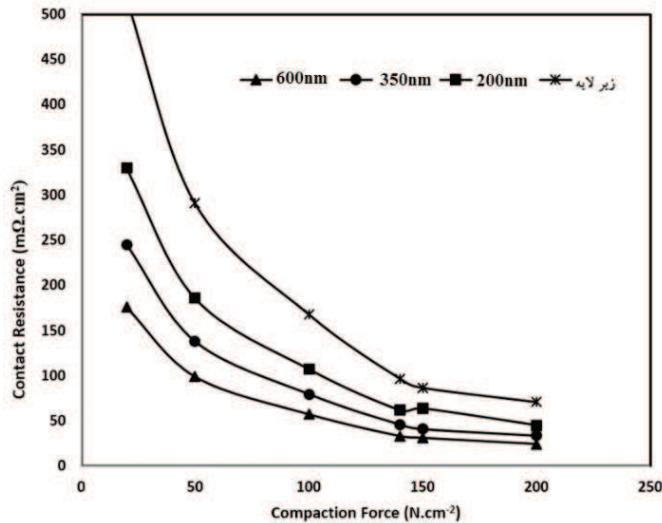
مقاومت تماسی در صفحات دو قطبی از مقاومت الکتریکی فصل مشترک بین صفحه فلزی و لایه نفوذ گاز کربنی نشأت می‌گیرد. مشخصه‌های سطح، تأثیر مهمی روی این نوع از مقاومت دارد. با افزایش فشار در آزمون مقاومت تماسی، سطح تماس نمونه‌ها با دستگاه افزایش یافته و منجر به افت ولتاژ می‌شود. شکل ۵ نتایج مقاومت تماسی نمونه‌های مورد تست قرار گرفته را نشان می‌دهد.

مالحظه 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 پوشش دهی، منجر به عدم تشکیل خط جدایش مشخص بین پوشش و زیر لایه شده است. با توجه به یکسان بودن شرایط پوشش دهی مکانیزم شکل گیری پوشش در هر سه مورد یکسان می‌باشد و ریز ساختار نسبتاً یکسان حاصل گردیده است. نتایج آنالیز EDS پوشش‌ها نشان می‌دهد در هر سه زمان پوشش دهی، ترکیب بین تیتانیوم و نیتروژن تشکیل شده است و با افزایش مدت زمان پوشش دهی، مقدار عناصر تیتانیوم و نیتروژن افزایش پیدا می‌کند 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،



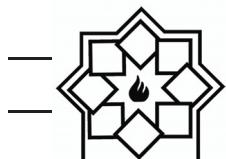
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مورفولوژی پوشش TiN در ضخامت‌های (الف) ۲۰۰ و (ب)- ۶۰۰ نانومتر.



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

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 140 N/cm^2 مقاومت تماسی برای نمونه بدون پوشش $97 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ و برای نمونه با ضخامت لایه ۲۰۰ نانومتر برابر با $62 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ می‌باشد. جایگزینی لایه ناپیوسته اکسیدی تیتانیوم با لایه سرامیکی رسانای TiN مهمترین عامل کاهش مقاومت تماسی نمونه‌های پوشش داده شده می‌باشد [۱۲]. 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

با افزایش فشار اعمالی و در فشارهای پایین کاهش مقاومت شدید بوده و سپس در فشارهای بیشتر از 100 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 140 N/cm^2 که فشار مونتاژ پیل سوختی می‌باشد، میزان مقاومت تماسی برای نمونه تیتانیومی $97 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ می‌باشد که تقریباً 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 بدليل هدایت الکتریکی ضعیف، تاثیر نامطلوبی روی هدایت سطح ایجاد می‌کند. بنابراین مقاومت تماسی این نوع تیتانیوم برای کاربردهای پیل سوختی به تنها یکی مناسب نمی‌باشد.

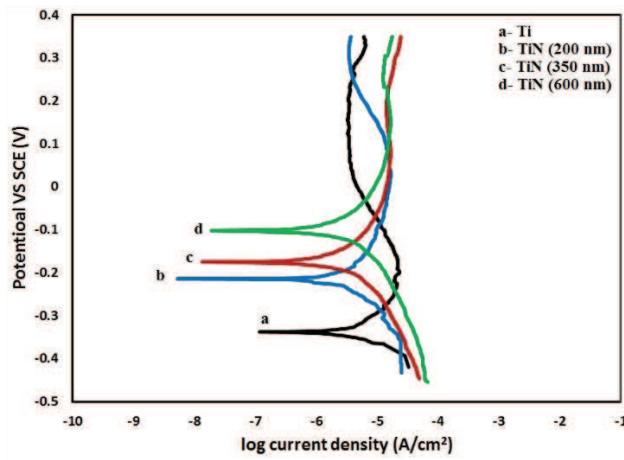


نمونه‌ها، منحنی پلاریزاسیون به سمت راست و بالا یعنی پتانسیل خوردگی نجیب تر و چگالی جریان خوردگی کمتر تغییر مکان می‌دهد. در واقع مقاومت به خوردگی نمونه‌ها افزایش و سرعت خوردگی آنها کاهش می‌یابد. می‌توان گفت رابطه‌ی مستقیمی بین مقاومت به خوردگی و ضخامت پوشش اعمال شده بر روی سطح وجود دارد. با افزایش ضخامت 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 میکروحرفره‌ها 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 [۱۷ و ۱۸].

خلی نازک میانگین فاصله پراکنش الکترونی می‌تواند کمتر از طول پویش آزاد آن گردد، در این حالت، الکترون‌ها دائمباً 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 $52 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ در لایه ۱۰۰ نانومتری به $17 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 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 غیرفعال ایجاد شده و با افزایش ضخامت پوشش بر روی سطح



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



چرخه کار در محدوده $۳/۵-۸۲/۶۱ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 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

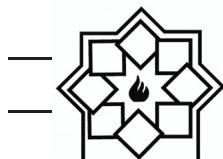
تیتانیومی و پوشش‌های TiN با ضخامت مختلف

ضخامت پوشش (nm)	زیر لایه پارامتر خوردگی
۲۰۰	۳۵۰
۴۰۰	۶۰۰
$I_{\text{corr}}(\mu\text{A})$	$6/۲۹$
$E_{\text{corr}}(\text{V})$	$-۰/۳۳۷ -۰/۲۱۴ -۰/۱۷۵ -۰/۱۰۲$

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، بدليل

به علت ساختار ستونی TiN، وجود حفره در ساختار پوشش، محلول به راحتی می‌تواند از طریق حفره‌ها به سمت زیر لایه نفوذ کند و در فصل مشترک زیر لایه/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 شکل گیری 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 $۶/۲۹ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ برای زیر لایه تیتانیومی به $۱/۸۳ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 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/زیر لایه 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 $۲\mu\text{m}$ در محدوده $۱/۸۲-۳/۲ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ می‌باشد. در تحقیق دیگری که توسط Raoufi و همکاران [۱۸]، روی بررسی خواص پوشش‌های نانو ساختار TiN اعمال شده با تکنیک PACVD صورت گرفت، دانسیته جریان خوردگی بر حسب



با پوشش 200 نانومتر $62 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ می‌باشد. با افزایش ضخامت پوشش، خواص رسانایی نمونه افزایش یافته و به $33 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ در نمونه 600 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

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 کندو پاش بر روی زیر لایه تیتانیوم و بررسی مقاومت به خوردگی، مقاومت تماسی و ریزاسختار 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 زیر لایه تیتانیوم گردید.

- پوشش TiN منجر به بهبود خواص خوردگی زیر لایه تیتانیوم گردید. با افزایش ضخامت پوشش از 200 نانومتر به 600 نانومتر، خواص خوردگی بهبود می‌یابد به طوری که چگالی جریان خوردگی از $6/29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $1/83 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ در پوشش 600 نانومتری کاهش یافت و در این شرایط پتانسیل خوردگی نیز از $V = -0.214$ به -0.210 افزایش یافته است.

- پوشش تیتانیوم نیترید منجر به بهبود مقاومت تماسی زیر لایه تیتانیومی گردید. مقدار مقاومت تماسی در فشار مونتاژ پیل سوختی (140 N/cm^2) برای زیر لایه تیتانیوم $97 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ می‌باشد که این مقدار در نمونه



- 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.
- [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. Maclej, "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, PEMFCs: A conductivity and stability study," *J. Power Sources*, vol. 179, no. 2, pp. 631–639, May 2008.