

Investigating corrosion properties and contact resistance of current collector plates with three-layer TiN/TiN-TiCN/TiN coating for use in proton exchange membrane fuel cells

Majid Sedighi*, Mohammad Mahdi Barzegari, Mojtaba Ghadimi

Northern Research Center for Science and Technology, Malek Ashtar University of Technology, Iran.

Abstract

According to the desired properties, copper and austenitic stainless steel can be suitable options for the material of current collector plates in fuel cells. Different coatings are used to increase the corrosion resistance and reduce the contact resistance in the flow collector plates of the proton exchange membrane fuel cell. In this research, current collector plates with a three-layer coating of TiN/TiN-TiCN/TiN were developed on copper and stainless steel substrates with different thicknesses, and their corrosion resistance, contact resistance, and surface properties were compared with gold coating. Corrosion resistance of applied coatings was checked using TOEFL test. In order to check the contact resistance of coated and uncoated samples, surface contact resistance (ICR) test was used. The surface morphology of the samples was also examined using a scanning electron microscope. The obtained results showed that the three-layer coating of TiN/TiN-TiCN/TiN on the surface of stainless steel increases the corrosion resistance from the corrosion current density of 5.28 to 0.27 microamps/cm². The ICR test showed that the contact resistance of the three-layer TiN/TiN-TiCN/TiN coating at a contact pressure of 1.4 MPa was equal to 27.26 milliohms per square centimeter, which is much lower than that of uncoated steel, which is 52.35 milliohms per square centimeter. Therefore, this type of coating will be a suitable option for fuel cell use due to its high corrosion resistance and low contact resistance.

Keywords

Proton exchange membrane fuel cell, Coating, Sputtering, Corrosion, Contact resistance

Article history:

Received: 06-05-2024

Accepted: 03-07-2024

Corresponding author:

* sedighi@mut.ac.ir

بررسی خواص خوردگی و مقاومت تماسی صفحات جمع‌کننده جریان با پوشش سه‌لایه TiN/TiN-TiCN/TiN جهت استفاده در پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون

مجید صدیقی*، محمدمهدی برزگری، مجتبی قدیمی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده علوم و فناوری شمال، ایران

چکیده

مس و فولاد زنگ‌نزن آستینیتی با توجه به خواص مورد نظر می‌توانند گزینه‌های مناسبی برای جنس صفحات جمع‌کننده جریان در پیل‌های سوختی باشند. پوشش‌های مختلفی جهت افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش مقاومت تماسی در صفحات جمع‌کننده جریان پیل سوختی غشای تبادل پروتون مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش، صفحات جمع‌کننده جریان با پوشش سه‌لایه TiN/TiN-TiCN/TiN بر روی زیرلایه مس و فولاد زنگ‌نزن با ضخامت‌های مختلف توسعه داده شد و مقاومت در برابر خوردگی، مقاومت تماسی و خواص سطحی آن با پوشش طلا مورد مقایسه قرار گرفت. مقاومت به خوردگی پوشش‌های اعمال شده با استفاده از آزمون تافل بررسی گردید. به منظور بررسی مقاومت تماسی نمونه‌های پوشش داده‌شده و بدون پوشش، از آزمون مقاومت تماسی سطحی (ICR) استفاده شد. مورفولوژی سطح نمونه‌ها نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست‌آمده نشان داد که پوشش سه‌لایه TiN/TiN-TiCN/TiN روی سطح فولاد زنگ‌نزن باعث افزایش مقاومت به خوردگی از چگالی جریان خوردگی $5/28$ به $0/27$ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع می‌شود. آزمون ICR نشان داد که مقاومت تماسی پوشش سه‌لایه TiN/TiN-TiCN/TiN در فشار تماسی $1/4$ مگاپاسکال برابر $27/26$ میلی‌اهم سانتیمتر مربع بوده که به مراتب کمتر از فولاد بدون پوشش به میزان $52/35$ میلی‌اهم سانتیمتر مربع است. بنابراین این نوع پوشش به دلیل میزان بالای مقاومت به خوردگی و پایین بودن مقاومت به تماسی جهت کاربری پیل سوختی گزینه مناسبی خواهد بود.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۲/۱۷

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۳/۰۴/۱۳

پیل سوختی غشای تبادل پروتون، پوشش‌دهی، اسپاترینگ، خوردگی، مقاومت تماسی

واژگان کلیدی

۱- مقدمه

پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون یکی از منابع تأمین انرژی پاک هستند که از هیدروژن و اکسیژن برای تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی با آلایندگی بسیار کم استفاده می‌کند. پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون با توجه به دمای کاری پایین و راه‌اندازی سریع به عنوان یکی از مطمئن‌ترین انواع پیل‌های سوختی برای کاربردهای ثابت و حمل‌ونقل در نظر گرفته می‌شود [۱]. پیل سوختی غشای تبادل پروتون از مجموعه غشا-الکتروده، صفحات دوقطبی، آب‌بندها و صفحات جمع کننده جریان تشکیل شده است. به دلیل عبور ورودی‌ها و خروجی‌های پیل سوختی غشای تبادل پروتون از صفحات جمع کننده جریان، این صفحات باید همانند صفحات دوقطبی فلزی دارای خواص همچون مقاومت عالی در برابر خوردگی، رسانایی الکتریکی خوب، استحکام مکانیکی، دوام در برابر شوک و سهولت در ساخت باشند [۲، ۳]. مس و فولاد زنگ‌نزن به دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، کاندیدای مناسبی برای جنس صفحات جمع کننده جریان هستند. با این حال، هدایت الکتریکی سطحی فولاد زنگ نزن برای کاربرد پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون به اندازه کافی بالا نیست و خواص فلز مس جهت مقاومت در برابر خوردگی الکتروشیمیایی باید بهبود یابد [۴، ۵]. فولاد زنگ نزن آستنیتی L ۳۱۶ به علت خواص ویژه خود نظیر در دسترس بودن، هزینه مواد اولیه، مقاومت به خوردگی و استحکام بالا می‌تواند انتخاب مناسبی برای جنس صفحات جمع کننده جریان در پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون باشد. با وجود خواص مناسب این صفحات برای کاربری در پیل سوختی، به دلیل مقاومت تماسی بالا نمی‌توان از آنها به عنوان صفحات جمع کننده جریان استفاده نمود، مگر اینکه با پوششی مناسب بتوان مقاومت تماسی آنها را کاهش داد. از طرفی، از مس نیز به دلیل خوردگی بالا در محیط گرم، مرطوب و اسیدی پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون نمی‌توان به عنوان صفحات جمع کننده جریان استفاده نمود. هنگامی که صفحات خورده می‌شوند مسائل و مشکلات زیادی را بوجود می‌آورند که روی عملکرد و دوام پیل سوختی موثر می‌باشد. این موضوع منجر به تشکیل لایه غیرفعال روی سطح شده و در نتیجه مقاومت تماسی بالایی را منجر خواهد شد که رسانایی صفحات جمع کننده جریان و عملکرد پیل سوختی را کاهش خواهند داد. به این منظور جهت افزایش مقاومت خوردگی مس باید از پوششی استفاده نمود که علاوه بر داشتن مقاومت تماسی پایین از مقاومت به خوردگی بالایی برخوردار باشد [۵، ۶].

در سال‌های اخیر، نیتروژن کردن فلزات به عنوان پوشش روی

صفحات فلزی مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. چندین روش پوشش‌دهی مانند رسوب شیمیایی بخار، رسوب فیزیکی بخار، پوشش پلاسما، آبرکاری الکتریکی، آبرکاری یونی قوس الکتریکی، و نیتريدینگ سطحی برای بهبود مقاومت به خوردگی و رسانایی سطحی استفاده شده است [۷، ۸].

از میان پوشش‌های نیتريدی پوشش‌های TiN به علت مقاومت به خوردگی بالا و رسانایی الکتریکی شبیه به فلز کاربردهای بالقوه‌ای برای پوشش فولاد زنگ نزن دارند. ژانگ و همکاران [۸] به بررسی رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن با روکش TiN ایجاد شده توسط روش کاشت یونی و اسپاترینگ برای پیل سوختی غشای تبادل پروتون پرداختند. در مطالعه حاضر، پوشش TiN برای کاهش مقاومت تماسی فولاد زنگ‌نزن مورد ارزیابی قرار گرفته است. خوردگی SS304/Ti₂N/TiN تهیه شده توسط اسپاترینگ عمدتاً در مرز دانه رخ می‌دهد. پوشش چند لایه Ti₂N/TiN یک لایه محافظ عالی در برابر خوردگی برای فولاد زنگ‌نزن ایجاد می‌کند. هر دو پوشش TiN و Ti₂N/TiN مقاومت تماسی پایینی را ارائه می‌دهند. رفتارهای خوردگی زیرلایه‌های پوشش داده شده وابستگی شدیدی به ریزساختار آنها نشان می‌دهد. یان و همکاران [۹] به ارزیابی صفحات دوقطبی آلومینیومی با پوشش TiN/Ti پرداختند. آنها به این نتیجه رسیدند که پیل سوختی پلیمری با صفحات دوقطبی مورد نظر عملکرد بهتری نسبت به پیل سوختی با صفحات دوقطبی آلومینیومی پوشش داده شده با TiN دارد. یان و همکاران [۱۰] تأثیر پوشش‌دهی طلا روی مقاومت الکتریکی و پایداری شیمیایی صفحات فولاد زنگ‌نزن L ۳۱۶ در پیل سوختی غشای تبادل پروتون را مورد بررسی قرار دادند. آنها عملیات الکتروپولیش را توسط محلول H₂SO₄ و H₃PO₄ در دماهای ۷۰ تا ۱۱۰ درجه سانتیگراد انجام دادند. سطح صفحه فولاد زنگ‌نزن در ابتدا الکتروپولیش شده و سپس با یک لایه طلا و یک لایه تیتانیوم و نیکل با استفاده از روش تخیخ پرتو الکترونی پوشش‌دهی گردید. صفحات فولاد زنگ‌نزن پوشش داده شده با طلا در مقایسه با سطح صفحات بدون پوشش، دارای مورفولوژی صاف و یکنواخت بوده و مقاومت الکتریکی صفحات پوشش داده شده به شدت کاهش می‌یابد. نتایج XPS نشان می‌دهد لایه‌های پوشش پس از قرار گرفتن در محلول H₂SO₄ پایداری شیمیایی بسیار خوبی را نشان می‌دهند. مانسو و همکاران [۱۱] به بررسی خوردگی، مقاومت تماسی، زاویه تماس و آزمون طول عمر صفحات استیل پوشش داده شده با تانتالوم پرداختند. آنها هیچ تغییر مورفولوژی یا از بین رفتن پوشش را در آزمون‌های طولانی مدت مشاهده نکردند. اویارک و همکاران [۱۲] در تحقیقی به

سوختی غشای تبادل پروتون پرداختند. صفحات فولاد زنگ نزن L ۳۱۶ با پوشش TiN نشان دادند که دارای ICR امیدوارکننده و مقاومت در برابر خوردگی بالاتری در محیط تهاجمی شبیه سازی شده هستند.

در این مقاله به بررسی مقایسه خواص مقاومت خوردگی و تماسی پوشش TiN و طلا روی زیرلایه صفحات فولاد زنگ نزن L ۳۱۶ و مس برای استفاده به عنوان صفحات جمع کننده جریان پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون پرداخته شده است. همچنین، در این پژوهش بر روی امکان استفاده از زیرلایه با پوشش TiN به جای پوشش طلا با توجه به مزیت های اقتصادی و خواص پوشش TiN پرداخته شده است.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

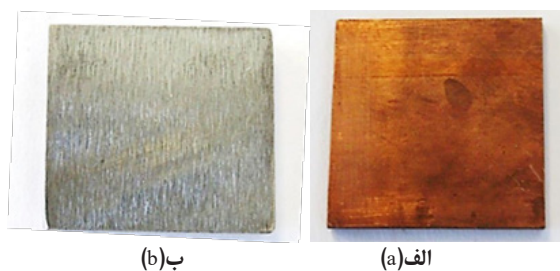
در این پژوهش، زیرلایه‌های فولاد زنگ‌نزن L ۳۱۶ و مس با ضخامت ۱۰ میلی‌متر برای صفحات جمع کننده جریان استفاده شده است. ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن AISI 316L در جدول ۱ آورده شده است. نمونه‌های آزمون خوردگی به شکل مکعب مستطیل با ابعاد ۵×۲ سانتی‌متر مربع و با ضخامت‌های ۵ میلی‌متر برای نمونه مسی و ۱۰ میلی‌متر برای فولاد زنگ‌نزن تهیه شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. برای آزمون مقاومت تماسی نمونه های با ابعاد ۴×۴ سانتیمتر مربع و با ضخامت‌های ۵ میلی‌متر برای مس و ۱۰ میلی‌متر برای فولاد زنگ‌نزن تهیه شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. این نمونه‌ها جهت آماده‌سازی

بررسی عملکرد پیل سوختی در شرایط شبیه‌سازی شده و شرایط عملیاتی پیل سوختی با استفاده از صفحات فولاد زنگ‌نزن L ۳۱۶ بدون پوشش و پوشش داده شده با طلا پرداختند. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که مقاومت الکتریکی صفحات پوشش داده شده با طلا در طول زمان با تغییر فشار اعمالی تقریباً ثابت بوده است، در حالی که مقاومت الکتریکی صفحات بدون پوشش بسیار بیشتر از صفحات با پوشش است. همچنین، به علت هدایت الکتریکی کمتر فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش، با افزایش فشار اعمالی، مقاومت سطحی کاهش می‌یابد. جین و همکاران [۱۳] به بررسی محافظت در برابر خوردگی با پوشش تیتانیوم نیتريد ایجاد شده به روش کاشت یونی بر روی صفحات فولاد زنگ‌نزن L ۳۱۶ پرداخت. نتایج آزمایش الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که نمونه TiCN در مقایسه با نمونه‌های دیگر مقاومت به خوردگی عالی دارد. نتایج اندازه گیری مقاومت تماس سطحی (ICR) نشان می‌دهد که حداقل مقدار ICR نمونه TiCN معادل $m\Omega$ ۱۰ است. مانی و همکاران [۱۴] به ارزیابی پوشش TiN/TiAlN روی صفحات دوقطبی فولاد زنگ‌نزن پرداختند. زبری کمتر و افزایش زاویه تماس در این پوشش منتج به بهبود مدیریت آب پیل سوختی شده است. همچنین، نمودار قطبیت بدست آمده نشان داد که چگالی جریان خوردگی در پوشش مورد نظر کمتر از ۱ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع بوده و معیار دپارتمان انرژی آمریکا نیز ارضا می‌شود. تیان و همکاران [۱۵] به بررسی مقاومت در برابر خوردگی و مقاومت در برابر تماس سطحی صفحات فولاد زنگ نزن L ۳۱۶ با پوشش TiN به روش کاشت یونی چندلایه برای پیل

جدول ۱. ترکیب شیمیایی نمونه فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش جهت انجام آزمون خوردگی.

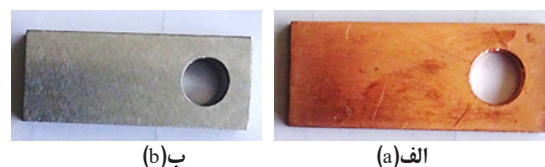
Table 1. Chemical composition of uncoated stainless steel sample for corrosion teste.

Fe	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Mn	Si	C
Bal	0/026	0/004	17/5	2	9/8	0/4	1/85	0/33	0/026



شکل ۲. نمونه بدون پوشش جهت انجام آزمون مقاومت تماسی؛ (الف) نمونه مسی (ب) نمونه فولاد زنگ‌نزن.

Figure 2. Uncoated sample to perform the contact resistance test; (a) copper sample (b) stainless steel sample.



شکل ۱. نمونه بدون پوشش جهت انجام آزمون خوردگی؛ (الف) نمونه مسی (ب) نمونه فولاد زنگ‌نزن.

Figure 1. Uncoated sample for corrosion test; (a) copper sample (b) stainless steel sample.

مدل PGSTAT12 در محلول شبیه سازی شده پیل سوختی (اسید سولفوریک ۱ مولار و 1 ppm HF) در شرایط آندی و کاتدی مورد بررسی قرار گرفتند که در شکل ۳ نشان داده شده است. نمونه ها در محلول اسید سولفوریک ۱ مولار و هیدروفلورید اسید ۱ ppm به مدت ۴ ساعت قرار داده شده اند تا در طی آزمایش حالت پایدار داشته باشند.

آزمون پتانسیواستات در شرایط کاتدی پیل سوختی (ولتاژ ثابت ۰/۸ V) و در شرایط آندی پیل سوختی (ولتاژ ثابت ۰/۱ V) در مدت زمان ۲۵۰ ثانیه صورت پذیرفت. الکتروود مرجع از نوع Ag/AgCl، الکتروود کمکی از جنس پلاتین و نمونه پوشش داده شده به عنوان الکتروود کار، یک سیستم الکتروشیمیایی سه الکتروود را جهت انجام آزمون تافل تشکیل دادند. نمونه ها ابتدا در پتانسیل مدار باز جهت رسیدن به حالت پایدار به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفتند. سپس، پتانسیل از مقدار ۰/۴۵- تا ۰/۳ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ ۱۰ میلی ولت بر ثانیه اسکن شد. برای جلوگیری از ایجاد نویز و خطا در نتایج، سطح تحت واکنش نمونه ها باید میزان حداقلی را داشته باشد که پس از انجام آزمون های مربوطه سطح نمونه ها جهت محاسبه چگالی جریان خوردگی برابر با ۴ سانتیمتر مربع در نظر گرفته شد.



شکل ۳. ستاپ آزمون خوردگی تافل و کروئوامپرومتری.

Figure 3. Tafel and chronoamperometry corrosion test setup.

۲-۳-۳-۲- آزمون مقاومت تماسی سطحی (ICR)

به منظور اندازه گیری مقاومت تماسی بین سطوح نیز از دستگاه GW INSTEK مدل GOM-801H با دقت ۰/۰۱ میلی اهم و از دستگاه کشش و فشار سنتام با ظرفیت ۲۰ کیلونیوتن استفاده گردید که در شکل ۴ نشان داده شده است. ستاپ تست مقاومت تماسی مطابق شکل ۵ نیز شامل یک جفت پلکسی گلس، یک جفت صفحات جمع کننده جریان از جنس طلا، لایه نفوذ گاز و نمونه مورد نظر می باشد. از دو ستاپ مجزا برای محاسبه مقاومت تماسی استفاده شد. در ستاپ اول بین دو صفحه جمع کننده جریان یک لایه نفوذ گاز قرار می گیرد و در ستاپ دوم مابین دو صفحه

سطح برای انجام پوشش مورد عملیات متالوگرافی با سمباده و پولیش مکانیکی با ذرات آلومینا قرار گرفتند.

۲-۲- روش پوشش دهی

در این کار، پوشش سه لایه TiN/TiN-TiCN/TiN جهت افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش مقاومت تماسی صفحات جمع کننده جریان توسعه داده شد. این پوشش دهی به روش رسوب دهی فیزیکی فاز بخار (PVD) بر روی نمونه های آماده سازی شده انجام شد. ابتدا، به منظور افزایش چسبندگی پوشش به زیر لایه فولاد و همچنین به منظور مقاومت به خوردگی در برابر اسید سولفوریک، پوشش TiN با ضخامت ۱ میکرومتر به عنوان اولین لایه انتخاب گردید. لایه دوم از یک پوشش دو لایه TiN-TiCN با ضخامت ۲ میکرومتر انتخاب شد. استفاده از دو لایه پوشش در این مرحله به منظور رفع عیوب هر لایه پوشش به وسیله لایه بعدی است. افزودن کربن موجب افزایش مقاومت به سایش و همچنین افزایش هدایت الکتریکی می شود. سپس پوشش TiN به عنوان لایه نهایی با ضخامت ۱ میکرومتر به منظور مقاومت در برابر سایش و خوردگی در برابر اسید سولفوریک برای این پوشش انتخاب گردید. به منظور ارزیابی نمونه ها، نمونه هایی از فولاد و مس با پوشش طلا به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی نیز انجام شد. جهت پوشش دهی طلا با استفاده از روش الکتروشیمیایی، برای افزایش چسبندگی پوشش به زیر لایه، ابتدا از پوشش نیکل استفاده شد. ضخامت پوشش طلا، ۱۰۰ nm بوده و ضخامت پوشش نیکل ۷/۵ μm می باشد.

۲-۳-۲- آزمون ها و دستگاه های مورد استفاده

۲-۳-۲-۱- بررسی های خواص سطحی

برای بررسی های خواص سطحی و تخلخل در پوشش از دو میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل SNE-4500M و مدل MIRA3 TESCAN مجهز به آنالیز طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDS) استفاده شد. با بررسی های به عمل آمده از سطح نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شده است که سطح دارای برجستگی ها و فرورفتگی ها و تخلخل می باشد. خواصی مانند سختی، هدایت الکتریکی، مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش به طور مستقیم با مورفولوژی سطح ارتباط دارد و با استفاده از مورفولوژی سطح می توان زبری را اندازه گرفت.

۲-۳-۲- آزمون خوردگی

رفتار خوردگی پوشش های اعمال شده توسط آزمون قطبیت تافل و آزمون کروئوامپرومتری با استفاده از دستگاه پتانسیواستات اتولب

روشی مورد ارزیابی قرار گرفت. در شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی نمونه‌های پوشش داده شده فولاد زنگ‌نزن و مس با طلا ارائه شده است. تصاویر از قسمت‌های مختلف نمونه و در بزرگنمایی‌های مختلف تهیه شده است. همانطور که در شکل مشخص است، پوشش‌ها دارای تخلخل‌هایی در نقاط مختلف سطح می‌باشند.

در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی نمونه‌های پوشش داده شده فولاد زنگ‌نزن و مس با پوشش سه‌لایه TiN/TiN-TiCN/TiN ارائه شده است. تصاویر از قسمت‌های مختلف نمونه و در بزرگنمایی‌های مختلف تهیه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، پوشش دارای حفرات و تخلخل‌های فراوانی در سطح می‌باشد. همچنین تعداد تخلخل‌ها در نمونه مسی نسبت به نمونه فولاد زنگ‌نزن بیشتر می‌باشد [۱۶].

۳-۲- نتایج آزمون خوردگی

رفتار خوردگی نمونه‌های با پوشش سه‌لایه TiN/TiN-TiCN/TiN و پوشش طلا توسط آزمون پتانسیودینامیک و پتانسیوستاتیک در شرایط محیطی پیل سوختی مورد مطالعه قرار گرفت. به این منظور، ابتدا آزمون تافل و سپس آزمون کروم‌آمپرومتری روی نمونه‌ها انجام شد.

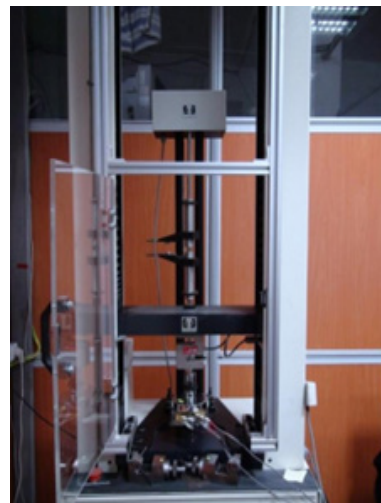
آزمون تافل (نمودارهای قطبیت) انجام شده روی نمونه‌ها در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود تمامی پوشش‌ها دارای رفتار خوردگی فعال می‌باشند. با اعمال پوشش طلا با روش اسپاترینگ، مقاومت به خوردگی زیرلایه به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد و به علت مقاومت به خوردگی بالای طلا، جریان خوردگی در این آزمون بسیار پایین می‌باشد. نمونه فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش بیشترین مقاومت به خوردگی را دارد و در حالی که این روش پوشش‌دهی باعث افزایش میزان خوردگی نمونه فولادی می‌گردد. به طور کلی برای نمونه فولاد زنگ‌نزن هر چقدر مقدار اصلاح‌سازی بیشتر می‌شود، میزان خوردگی افزایش می‌یابد. علت این امر وجود تخلخل و عدم یکنواختی پوشش طلا روی آن است. این تخلخل‌ها باعث نفوذ محلول اسیدی به زیرلایه نیکلی شده و در پی آن پوشش طلا کنده می‌شود. از طرفی مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن از نیکل بیشتر بوده و در نتیجه خواص خوردگی این صفحات کاهش می‌یابد [۱۶]. نتایج آزمون تافل صفحه فولاد زنگ‌نزن با پوشش TiN/TiN-TiCN/TiN نشان داد که این نمونه تا این زمان رفتار خوردگی مطلوبی از خود نشان می‌دهد و خوردگی در نمونه‌های با این پوشش به تاخیر می‌افتد.

جمع کننده جریان و لایه نفوذ گاز، نمونه مورد نظر قرار می‌گیرد. مقاومت تماسی بین نمونه و لایه نفوذ گاز با استفاده از روابط زیر به دست می‌آید که در این رابطه R_{ct} مقاومت تماسی بین نمونه و لایه نفوذ گاز، R_1 مقاومت مجموعه اول، R_2 مقاومت مجموعه دوم و همچنین RGDL-G مقاومت تماسی بین لایه نفوذ گاز و صفحه طلا می‌باشد. در معادله (۱) از نصف مقاومت داخلی لایه نفوذ گاز و نصف مقاومت داخلی نمونه صرف‌نظر شده است.

$$R_1 = 2R_{ct} + 2R_{GDL-G} \quad (1)$$

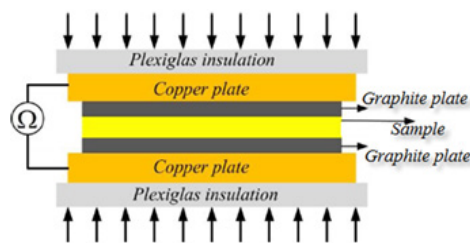
$$R_2 = 2R_{GDL-G} \quad (2)$$

$$R_{ct} = \frac{R_1 - R_2}{2} \quad (3)$$



شکل ۴. ستاپ آزمایشگاهی آزمون مقاومت تماسی.

Figure 4. Contact resistance test laboratory setup.



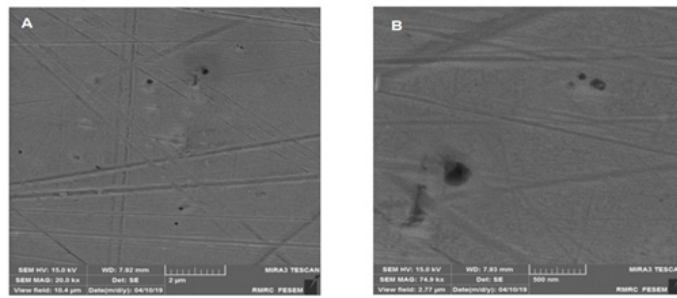
شکل ۵. شماتیک ستاپ آزمون مقاومت تماسی.

Figure 5. Schematic of contact resistance test setup.

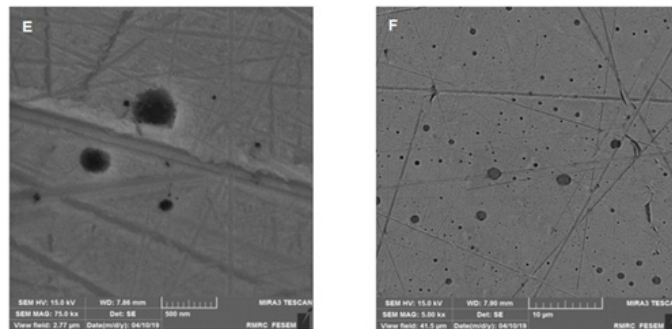
۳-نتایج و تفسیر

۳-۱- بررسی خواص سطحی

به منظور مشاهده و ارزیابی مورفولوژی و ریزساختار، سطح نمونه‌های مس و فولاد زنگ‌نزن توسط میکروسکوپ الکترونی

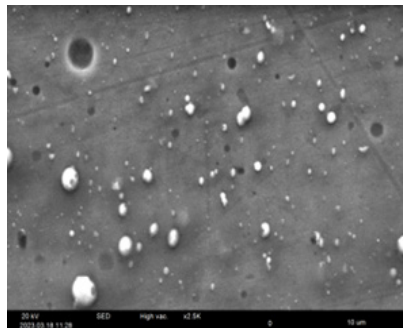


(الف)

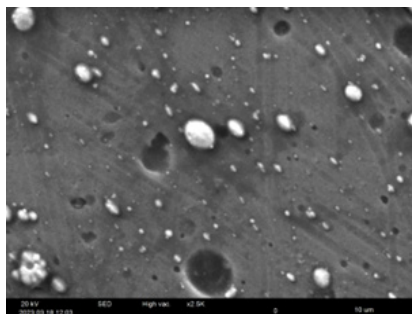
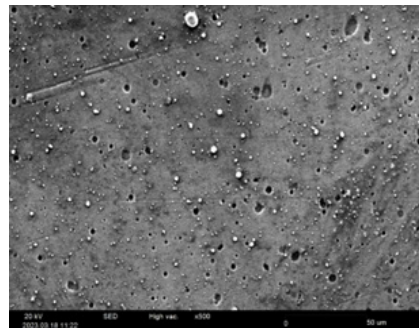


(ب)

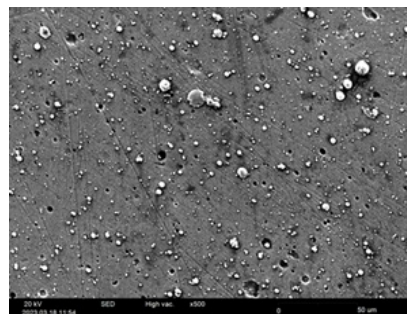
شکل ۶. تصویر FESEM از (الف) نمونه فولاد پوشش داده شده با طلا، (ب) نمونه مس پوشش داده شده با طلا.
Figure 6. FESEM image of (a) gold-coated steel sample, (b) gold-coated copper sample.



(الف)



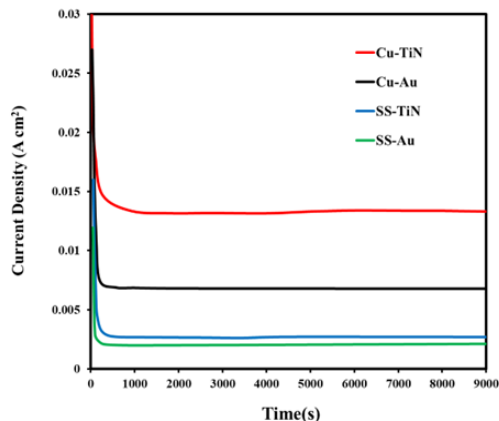
(ب)



شکل ۷. تصویر FESEM از نمونه الف) فولاد زنگ نزن پوشش داده شده با پوشش سه لایه TiN/TiN-TiCN/TiN (ب) نمونه مسی پوشش داده شده با پوشش سه لایه TiN/TiN-TiCN/TiN.

Figure 7. FESEM image of sample a) stainless steel coated with TiN/TiN-TiCN/TiN three-layer coating
b) copper sample coated with TiN/TiN-TiCN/TiN three-layer coating.

وجود زیرلایه نیکل بوده که از نمونه‌ها در مقابل خوردگی مقاوم‌تر می‌باشد [۸، ۱۰]. رفتار خوردگی پوشش طلا به دو عامل میزان تخلخل و همچنین ضخامت پوشش وابسته می‌باشد. با کاهش تخلخل و افزایش ضخامت پوشش طلا مقاومت به خوردگی زیرلایه مسی و فولاد زنگ‌نزن به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. آزمون کرومپرومتری نیز جهت ارزیابی میزان خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده مورد استفاده قرار گرفت که در شکل ۹



شکل ۹. نمودار کرومپرومتری نمونه‌های پوشش داده شده با پوشش طلا و TiN/TiN-TiCN/TiN.

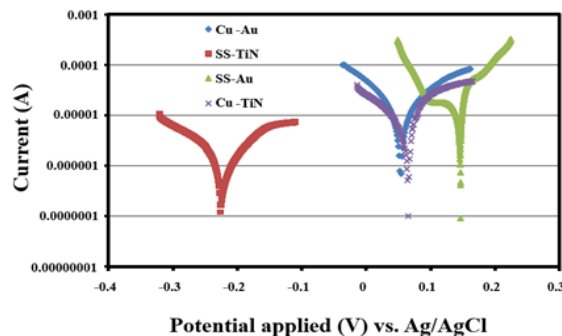
Figure 9. Chronoamperometric curve of samples coated with gold coating and TiN/TiN-TiCN/TiNs.

نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمون کرومپرومتری تحت ولتاژ ۰/۸ ولت نسبت به الکترود Ag/AgCl نشان می‌دهد که چگالی جریان همه نمونه‌ها در زمان کوتاهی به حالت پایدار می‌رسد. در بین این نمونه‌ها کمترین زمان رسیدن به حالت پایدار مربوط به نمونه فولاد زنگ‌نزن با پوشش طلا است که این نمونه از کمترین جریان خوردگی برخوردار است. همچنین، باتوجه به

جدول ۲. نتایج نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های مختلف پوشش داده شده.

Table 2. Polarization diagram results of different coated samples.

Sample	Corrosion current density ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Corrosion potential (V)
uncoated Cu	355/84	-0/0127
uncoated stainless steel	5/28	0/0747
Au coated Cu	3/78	0/0638
Au coated stainless steel	2/19	0/1674
TiN coated Cu	1/3	0/0783
TiN coated stainless steel	0/27	-0/2390



شکل ۸. نمودار قطبیت نمونه‌های مختلف پوشش داده شده.

Figure 8. Polarity diagram of different coated samples.

پتانسیل خوردگی و جریان خوردگی را می‌توان از روی منحنی‌های پلاریزاسیون به دست آورد. داده‌های مرتبط با چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی نمونه‌های مختلف در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، چگالی جریان خوردگی نمونه‌های با پوشش TiN/TiN-TiCN/TiN در محدوده ارائه‌شده توسط دپارتمان انرژی آمریکا می‌باشد [۸، ۱۷].

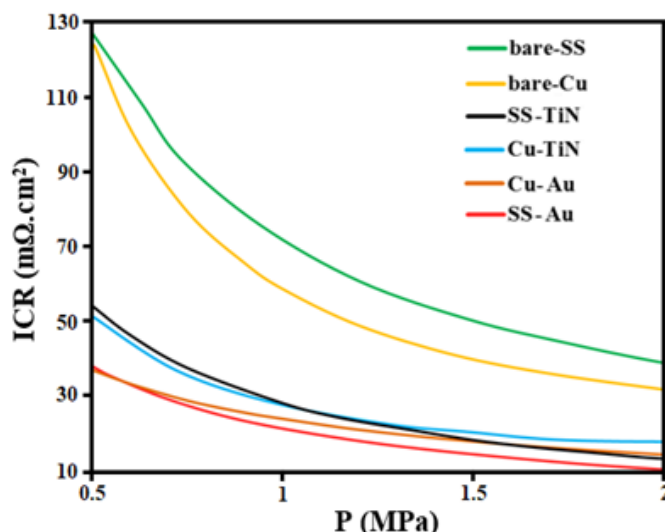
با توجه به این نتایج، نمونه فولاد زنگ‌نزن پوشش داده شده با TiN، کمترین میزان خوردگی را از خود نشان می‌دهد. به طور کلی اصلاح سطحی باعث کاهش میزان خوردگی برای نمونه فولاد زنگ‌نزن شده است. نتایج آزمون تافل صفحه مس با پوشش طلا نشان می‌دهد جریان خوردگی نمونه مسی بیشتر از نمونه فولاد زنگ‌نزن می‌باشد که به دلیل چسبندگی بهتر پوشش طلا با زیرلایه فولاد زنگ‌نزن می‌باشد. تصویر میکروسکوپ الکترونی از این نمونه هم‌گویای وجود تخلخل در سطح است. در نتیجه عملاً پوشش طلا هیچ مقاومتی در مقابل خوردگی از خود نشان نمی‌دهد و تنها زیرلایه نیکل به عنوان پوشش عمل می‌کند. همچنین علت افزایش مقاومت به خوردگی برای مس و فولاد زنگ‌نزن

در فشار ۰/۶ و ۱/۴ مگاپاسکال ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود، مقاومت تماسی نمونه های فولاد زنگ نزن و مس پوشش داده شده کاهش می یابد. نتایج نشان می دهد نمونه های مس و فولاد زنگ نزن با پوشش طلا کمترین مقدار مقاومت تماسی و نمونه های خام بیشترین مقدار را نشان می دهند. میزان مقاومت تماسی برای فولاد L ۳۱۶ بدون پوشش بیشتر از مقداری است که دپارتمان انرژی به عنوان هدف برای مقاومت تماسی تعیین کرده است. بالا بودن مقاومت تماسی این فولادها مربوط به تشکیل لایه اکسیدی سطح آنها در مجاورت با هوا می باشد. لایه غیرفعال که روی فولاد زنگ نزن تشکیل می شود از خوردگی بیشتر جلوگیری می شود اما هدایت سطحی کاهش می یابد. بنابراین مقاومت تماسی این نوع فولاد برای کاربرد پیل سوختی مناسب نمی باشد [۱۸]

نتایج مشاهده می گردد که نمونه فولاد زنگ نزن دارای چگالی جریان خوردگی کمتری در مقایسه با نمونه مسی می باشد. علت این امر غیرفعال شدن زیر لایه فولاد زنگ نزن تحت این شرایط است که دارای مقاومت به خوردگی بالایی است. می توان دریافت با اعمال پوشش سه لایه TiN/TiN-TiCN/TiN روی فولاد زنگ نزن چگالی جریان به میزان زیادی کاهش پیدا می کند و مقاومت به خوردگی بهبود پیدا می کند.

۳-۳-۳- آزمون مقاومت تماسی

در شکل ۱ مقاومت تماسی نمونه های مختلف پوشش داده شده و در جدول ۳ مقاومت تماسی بین نمونه های مس و فولاد زنگ نزن پوشش داده شده و مقایسه با مس و فولاد زنگ نزن بدون پوشش



شکل ۱۰. مقاومت تماسی نمونه های مختلف پوشش داده شده.

Figure 10. Contact resistance of different coated samples.

جدول ۳. مقاومت تماسی بین نمونه های مس و فولاد زنگ نزن پوشش داده شده با طلا و TiN/TiN-TiCN/TiN.

Table 3. Contact resistance between copper and stainless steel samples coated with Au and TiN/TiN-TiCN/TiN.

Contact resistance (mΩ.cm ²)	In contact pressure (0.6 MPa)	In contact pressure (1.4 MPa)
uncoated Cu	94/31	49/46
uncoated stainless steel	120/34	52/35
Au coated Cu	34/42	22/74
Au coated stainless steel	31/3	18/98
TiN coated Cu	47/63	28/21
TiN coated stainless steel	48/21	27/26

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، مشخصات عملکردی پوشش طلا و پوشش سه لایه $TiN/TiN-TiCN/TiN$ روی زیرلایه مسی و فولاد زنگ‌نزن با روش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده است که استفاده از روش رسوب‌دهی فاز بخار و الکتروشیمیایی جهت پوشش‌دهی طلا و تیتانیوم نیتريد موجب ایجاد تخلخل و حفره‌هایی روی سطح پوشش شده که در پی آن باعث افت خواص خوردگی و هدایت الکتریکی آن می‌گردد. نتایج بدست‌آمده همچنین نشان داد که مقدار تخلخل‌های روی زیرلایه مسی بیشتر از زیر لایه فولاد زنگ‌نزن است. برای نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن با پوشش، مقاومت تماسی کاهش می‌یابد. از بین همه نمونه‌ها، نمونه پوشش داده شده با طلا، دارای کمترین مقاومت تماسی الکتریکی بوده و نمونه‌های با پوشش سه لایه $TiN/TiN-TiCN/TiN$ و بدون پوشش دارای بیشترین مقاومت تماسی می‌باشند. در نهایت، آزمون‌های منحنی‌های پلاریزاسیون Tafel صفحات مسی و فولاد زنگ‌نزن پوشش داده شده نشان می‌دهد که تمامی پوشش‌ها دارای رفتار خوردگی فعال می‌باشند. نتایج آزمون Tafel نشان داد که فولاد زنگ‌نزن با پوشش سه لایه از بین سایر نمونه‌ها دارای کمترین چگالی جریان خوردگی با مقدار 0.27 میکروآمپر بر سانتیمتر مربع و نمونه مس بدون پوشش دارای بیشترین چگالی جریان خوردگی با مقدار $355/84$ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع می‌باشد. نتایج آزمون گویای برتری نمونه فولاد زنگ‌نزن نسبت به مس می‌باشد که به علت تشکیل لایه محافظ روی سطح فولاد زنگ‌نزن می‌باشد که مقاومت بالایی را در مقابل خوردگی داراست. با مقایسه دو پوشش ایجاد شده در زیرلایه مسی و فولاد زنگ‌نزن مشخص می‌شود که منحنی پلاریزاسیون پوشش طلا مقاومت به خوردگی بالاتری را نشان می‌دهد. اما آزمون کروم‌آمپرومتری نشان داد که پوشش طلا در زمان کمتری از زیرلایه مسی و فولاد زنگ‌نزن کنده شده که به علت وجود تخلخل در سطح پوشش می‌باشد. با آزمون مقاومت تماسی نیز این نتیجه حاصل شد که با وجود مقاومت تماسی کمتر نمونه‌های دارای پوشش طلا نسبت به نمونه‌های با پوشش سه لایه، ولی همچنان مقاومت تماسی نمونه‌های با پوشش $TiN/TiN-TiCN/TiN$ در محدوده مجاز سازمان انرژی آمریکا می‌باشد. بنابراین، نمونه‌های دارای پوشش سه لایه توسعه داده شده در این پژوهش، بدلیل مزیت‌های اقتصادی، خواص خوردگی و هدایت الکتریکی می‌تواند گزینه مناسبی به عنوان پوشش جهت استفاده در صفحات جمع‌کننده جریان پیل‌های سوختی باشد.

۵- مراجع

- [1] Wilkinson DP, Zhang J, Hui R, Fergus J, Li X. Proton exchange membrane fuel cells: materials properties and performance: CRC press; 2009.
- [2] Steele BC, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies. Nature. 2001;414:345-52.
- [3] Psoma A, Sattler G. Fuel cell systems for submarines: from the first idea to serial production. Journal of Power Sources. 2002;106:381-3.
- [4] Wang Y, Northwood DO. An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells. Journal of Power Sources. 2007;165:293-8.
- [5] Wang Y, Northwood DO. An investigation into polypyrrole-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells. Journal of Power Sources. 2006;163:500-8.
- [6] Nam ND, Vaka M, Hung NT. Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN-coated 316L stainless steel in simulated proton exchange membrane fuel cell environment. Journal of Power Sources. 2014;268:240-5.
- [7] Li M, Luo S, Zeng C, Shen J, Lin H. Corrosion behavior of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments. Corrosion science. 2004;46:1369-80.
- [8] Zhang D, Duan L, Guo L, Tuan W-H. Corrosion behavior of TiN-coated stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy. 2010;35:3721-6.
- [9] Yan W-M, Lin J-C, Chen C-Y, Amani M. Performance evaluation of TiN/Ti coatings on the aluminum alloy bipolar plates for PEM fuel cells. Renewable Energy. 2023;216:119042.
- [10] Yun Y-H. Deposition of gold-titanium and gold-nickel coatings on electropolished 316L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. international journal of hydrogen energy. 2010;35:1713-8.
- [11] Manso A, Marzo F, Garicano X, Alegre C, Lozano A, Barreras F. Corrosion behavior of tantalum coatings on AISI 316L stainless steel substrate for bipolar plates of PEM fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy. 2020;45:20679-91.
- [12] Oyarce A, Holmström N, Bodén A, Randström S, Lindbergh G. In-situ Measurements of Contact Resistance and In-situ Durability studies of Steels and Coatings to be used as Bipolar Plates in PEM-FCs. ECS Transactions. 2009;25:1791.

- [13] Jin J, Zhang J, Hu M, Li X. Investigation of high potential corrosion protection with titanium carbonitride coating on 316L stainless steel bipolar plates. *Corrosion Science*. 2021;191:109757.
- [14] Mani SP, Agilan P, Kalaiarasan M, Ravichandran K, Rajendran N, Meng Y. Effect of multilayer CrN/CrAlN coating on the corrosion and contact resistance behavior of 316L SS bipolar plate for hightemperature proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Materials Science & Technology*. 2022;97:134-46.
- [15] Tian R, Sun J. Corrosion resistance and interfacial contact resistance of TiN coated 316L bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell. *international journal of hydrogen energy*. 2011;36:6788-94.
- [16] Yi P, Zhu L, Dong C, Xiao K. Corrosion and interfacial contact resistance of 316L stainless steel coated with magnetron sputtered ZrN and TiN in the simulated cathodic environment of a proton-exchange membrane fuel cell. *Surface and Coatings Technology*. 2019;363:198-202.
- [17] Cho E, Jeon U-S, Hong S-A, Oh I-H, Kang S-G. Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates. *Journal of Power Sources*. 2005;142:177-83.
- [18] Yi P, Zhang W, Bi F, Peng L, Lai X. Enhanced corrosion resistance and interfacial conductivity of TiC x/aC nanolayered coatings via synergy of substrate bias voltage for bipolar plates applications in PEMFCs. *ACS applied materials & interfaces*. 2018;10:19087-96.