

磁控溅射 CrN_x 薄膜的接触电阻及其耐腐蚀性能*

谭 俊^a, 邢汝鑫^b, 钱耀川^b

(装甲兵工程学院 a. 再制造技术重点实验室 b. 全军装备表面工程重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 采用磁控溅射工艺, 在 304 不锈钢表面沉积 CrN_x 薄膜。采用扫描电子显微镜 (SEM) 和场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察薄膜形貌, 采用能谱仪 (EDS) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析薄膜的元素组成和化学价态; 测试了其接触电阻及耐腐蚀性能。结果表明: 薄膜以柱状晶方式生长, 主要由 Cr₂N 和 Cr 组成; 在质子交换膜燃料电池电堆的组装力范围内接触电阻降低明显; 在模拟电池环境腐蚀溶液中腐蚀电流降低明显, 耐腐蚀性能显著增强。

关键词: 燃料电池; 金属双极板; 磁控溅射; CrN_x

中图分类号: TG 174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)06-0030-04

The Contact Resistance and Corrosion Resistance of CrN_x Film Deposited by Magnetron Sputtering

TAN Jun, XING Ru-xin, QIAN Yao-chuan

(a. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory b. Key Laboratory for Surface Engineering of PLA, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: The chromium nitride film was prepared on 304 stainless steel by magnetron sputtering. The morphology and corrosive surface of the film was detected by scanning electron microscopy (SEM) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The chemical analysis was carried out by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy dispersive spectrometer (EDS). The contact resistance and corrosion resistance of the coatings were tested. The result shows that the film is composited of Cr and Cr₂N, which growth as columnar crystals. The contact resistance between the modified falls in evidence, within the package force of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). In the simulative environment of PEMFC, the corrosion current of modified bipolar plates descends and corrosion resistance is promoted.

Key words: PEMFC; metal bipolar plates; magnetron sputtering; CrN_x

0 引 言

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是将燃料中的化学能直接转化为电能的发电装置, 具有高功率密度、低环境污染等优点, 是汽车发动机的理想替代能源^[1-6]。双极板是 PEMFC 的核心部件之一, 具有隔离并均匀分配反应气体、收集并导出电流、串联各个单电池等功能。目前, 燃料电池双极板所用的材料主要是石墨, 其质量和成本占电池的很大部分。为减小燃料电池的体积和降低成本, 不锈钢常被用作 PEMFC 石墨双极板的替代材料。但电池腐蚀环境下, 不锈钢的腐蚀会污染电池的膜电极, 从

而降低燃料电池的使用寿命; 而且表面钝化膜的产生, 还会增加电池内部的接触电阻。因此, 人们试图通过表面改性, 在不锈钢表面形成导电性好的耐腐蚀薄膜, 以解决这一新的技术问题^[7-8]。

金属氮化物同时具有良好的耐腐蚀性能和导电性能, 是理想的金属双极板表面改性材料。作为常用的表面改性技术之一, 磁控溅射既利用了离子的轰击效果, 又保持了基体平均低温, 可获得细小均匀的组织结构。具有沉积温度低、薄膜致密内应力低、膜基结合力高、大颗粒液滴少等优点。

文中利用磁控溅射工艺, 在 304 不锈钢上沉积出氮化铬薄膜, 研究了薄膜的表面形貌、薄膜相结构、界面导电性能, 以及在模拟 PEMFC 条件下的耐腐蚀性能。

收稿日期: 2010-09-03; 修回日期: 2010-11-14

基金项目: *重点实验室基金项目 (9140C8502021003)

作者简介: 谭俊 (1961—), 男 (汉), 湖北宜昌人, 教授, 博士。

1 试验

1.1 薄膜的制备

基材试样的材料为 304 不锈钢。尺寸为 40 mm×30 mm×1 mm。首先将不锈钢试样表面预先化学抛光至镜面; 将所有试样在装有丙酮的容器中超声波清洗 20 min, 清洗后试样干燥吹干。CrN 磁控溅射的设备为 SP8050 镀膜机(北京实力源科技有限公司), 在真空室中放置了 4 对 Cr 磁控对靶, 纯度为 99.99%; 通入 Ar 气和 N₂ 气, 纯度为 99.999%。以非平衡磁控溅射法合成 CrN 薄膜。本底真空度为 10⁻³ Pa。工作真空度为 0.5 Pa。先用 Ar 溅射清洗 20 min, 再沉积 Cr 过渡层 15 min, 最后沉积氮化铬涂层 90 min, 靶流为 20 mA。

1.2 薄膜表征

采用 Quanta200 型环境扫描电子显微镜配合 EDS 能谱, 观察和分析薄膜的表面形貌及元素组成。采用 Supra55 型场发射扫描电镜观察薄膜的截面形貌。采用 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱分析元素的化学价态。

1.3 接触电阻测量

双极板与扩散层间的接触电阻测量的方法详见文献[9]。测量设备由自行设计制造的压紧设备与电阻测量设备组成。压紧设备包括可调节压紧力的卡具及北京嘉祥高技术开发公司生产的 BK-2 型称重传感器(量程为 0~50 kg)组成, 压力通过 T-3804 称重显示器读出; 采用 FQJ-3 型非平衡电桥进行电阻测量, 电桥测量精度为 10⁻⁵ Ω。试样尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm, 气体扩散层为日本 Toray 生产的 TGP-H-060 型碳纸。

1.4 腐蚀性能测试

在模拟 PEMFC 环境^[10]中 (0.05 mol/L H₂SO₄ + 2 mg/L F 溶液) 测试基体不锈钢和镀膜后试样的阳极极化曲线, 计算腐蚀电位和腐蚀电流。试验使用 CHI660B 恒电位仪, 采用三电极体系: 试样为工作电极, 铂电极为对电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。试验温度为 80 ℃, 试样采用环氧树脂进行密封, 仅露出 10 mm×10 mm 测试表面。极化曲线扫描范围为从 -0.5 V 到 1.0 V, 扫描速度为 2 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 薄膜形貌

图 1 为薄膜的表面 SEM 形貌, 可见薄膜生长

均匀, 表面有微小起伏, 并存在少量孔隙, 孔隙直径约为 0.3 μm。图 2 为薄膜截面的 FESEM 形貌, 在 304 不锈钢基体和氮化铬薄膜之间可明显看出有一层浅灰色的 Cr 过渡层, 厚度约为 165 nm, 该过渡层有利于提高膜基结合强度; 还可以看出磁控溅射生成的薄膜以柱状晶方式生长, 厚度约为 1.3 μm。对比表面和截面的形貌可知, 不同部位的柱状晶生长速率不同引起了薄膜表面的起伏; 表面观察到的孔隙对应于部分柱状晶在表面露头的交界。还可以发现, 薄膜柱状晶的生长方向垂直于基体表面; 在基体表面的微小凹坑部位, 柱状晶的生长方向与其它部位柱状晶的生长方向不一致, 从而造成柱状晶之间结合不紧密, 在表面成形较大的孔隙。因此在薄膜制备过程中应尽可能选择表面粗糙度小的基体, 并沉积均匀的金属过渡层, 才能得到均匀致密无孔隙的薄膜。

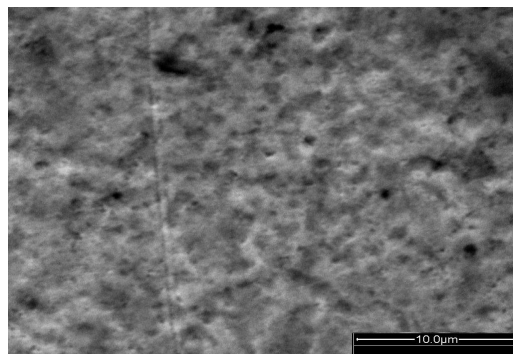


图 1 薄膜表面的 SEM 形貌

Fig.1 Surface SEM image of the coating

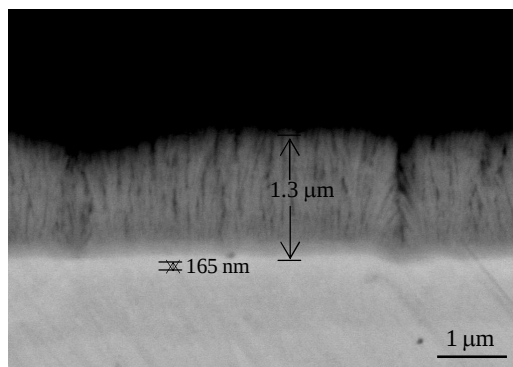


图 2 薄膜截面的 FESEM 形貌

Fig.2 Cross-sectional FESEM image of the coating

2.2 薄膜成分

图 3 为薄膜表面的能谱 (EDS) 图, 可见薄膜由 N、O、Cr 等 3 种元素组成, 各含量见表 1。计算可得薄膜 N/(N+Cr) 的原子比为 13.22%。根据 Cr-N

二元平衡相图(图4),可以认为室温下薄膜的组成为 Cr 和 Cr_2N 的混合物^[11-14]。利用杠杆定律计算, Cr 的摩尔含量为 56%, Cr_2N 的摩尔含量为 44%。

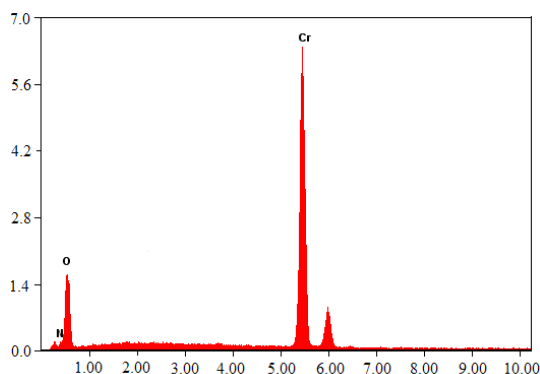


图3 薄膜表面能谱(EDS)

Fig.3 Surface EDS of the coating

表1 组成薄膜各元素含量(原子数分数/%)

Table 1 The element content of the coating

元素	N	O	Cr	N/(N+Cr)
EDS测试结果	10.18	31.51	68.31	13.22
XPS测试结果	14.77	30.92	54.41	21.35

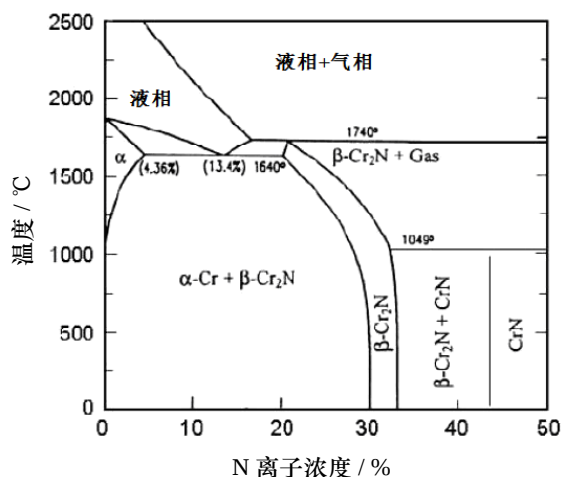


图4 Cr-N 二元平衡相图^[15]

Fig.4 Cr-N binary phase diagram

图5显示薄膜表面X射线光电子能谱 $\text{Cr } 2p_{3/2}$ 峰曲线,经过分峰处理^[9,16-19]可知, Cr 元素在薄膜中以三种形式存在,分别是结合能 574.2 eV 的单质 Cr (摩尔含量为 15.1%), 结合能 576.1 eV 的 Cr_2N (摩尔含量为 50.2%) 和结合能 577.1 eV 的 Cr_2O_3 (摩尔含量为 34.7%)。即薄膜由 Cr、 Cr_2N 和 Cr_2O_3 组成,其中 Cr_2O_3 是由金属 Cr 元素与空气中的 O_2 反应生成的氧化物。依据 3 种组成物的摩尔含量可

换算出 XPS 测得的各元素含量(见表1)。比较 XPS 与 EDS 检测结果发现, XPS 测得涂层中 N 元素含量较高, Cr 元素的含量较低;但 $\text{N}/(\text{N}+\text{Cr})$ 含量较高(21.35%),仍对应二元相图中的 Cr 与 Cr_2N 混合物相区,因此, XPS 分析结果进一步证实了 EDS 分析的结果。

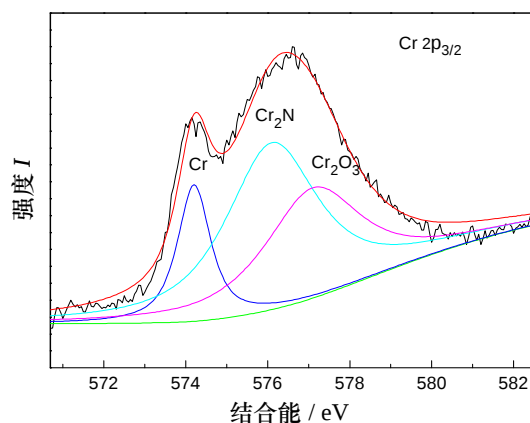


图5 薄膜表面 XPS($\text{Cr } 2p_{3/2}$)

Fig.5 Surface XPS of the coatings

2.3 接触电阻

图6为试样的界面接触电阻随压力变化的曲线。随着压力的增大接触电阻减小,当压力达到一定值时,接触电阻的减幅变缓。在 2.0~3.5 MPa 的 PEMFC 电堆的组装力范围内,未处理的不锈钢在此范围内的接触电阻为 123~189 $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$,而表面改性后接触电阻降低为 22.6~24.0 $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 。改性后接触电阻降低的原因是 304 不锈钢虽有较好的耐腐蚀性能,但由于其表面有一层不导电的氧化钝化膜,接触电阻较高;而改性试样表面的铬及铬的氮化物具有较高的导电性。

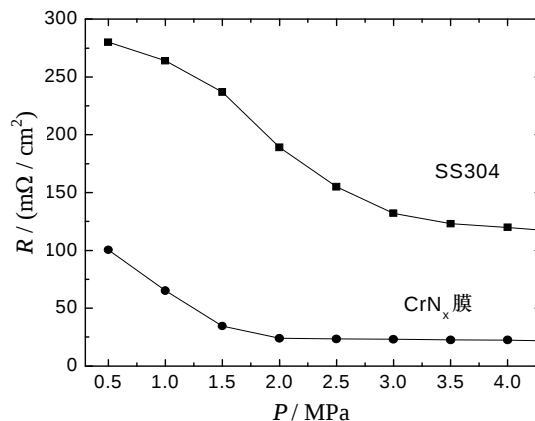


图6 接触电阻随压力变化曲线

Fig.6 The curves of contact resistance changed with press

2.4 耐腐蚀性能

锈钢基体和改性后试样的恒电位阳极极化曲线如图7所示。经过 tafel 曲线计算软件得到试样的腐蚀电位与腐蚀电流, 304 不锈钢基体的腐蚀电位为-0.425 V, 改性后腐蚀电位升高到 0.003 V, 腐蚀电位向正方向移动; 腐蚀电流明显减小, 从锈钢基体的 10.8 μ A 降低到 0.5 μ A。原因是氮化铬薄膜在 PEMFC 腐蚀环境下, 比 304 不锈钢具有更低的电化学活性, 腐蚀电位升高使其被腐蚀的趋势减小, 腐蚀电流降低使其腐蚀速率降低。

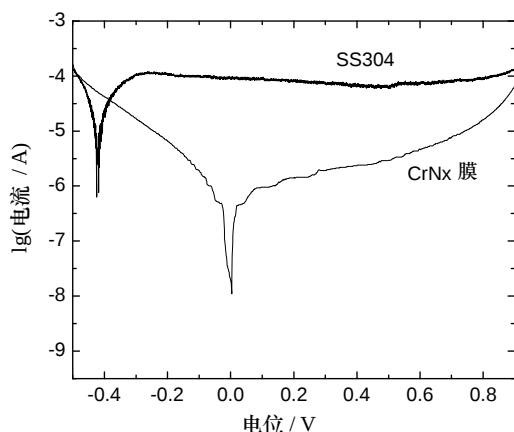


图7 阳极极化曲线

Fig.7 Anodic polarization curves of the coating

3 结 论

磁控溅射 CrN 薄膜以柱状晶的形式生长, 基体平整光滑有利于薄膜生长致密均匀。在以铬靶和氮气为反应源的磁控溅射试验工艺条件下, 薄膜由单质金属 Cr 和 Cr₂N 的混合物组成, 并在空气中部分氧化为 Cr₂O₃。改性后的试样腐蚀电位升高, 腐蚀电流降低, 有实际应用价值。但薄膜表面存在的孔隙可能成为腐蚀的起源, 其对薄膜耐腐蚀性能的影响还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 毛宗强. 燃料电池 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 徐维正. 直接甲醇燃料电池进入实用阶段 [J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(1): 26-27.
- [3] 衣宝廉. 燃料电池—原理·技术·应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [4] 贾林, 邵震宇. 燃料电池的应用与发展 [J]. 煤气与热力, 2005, 25(4): 73-76.
- [5] 庞志成, 胡玉春. 燃料电池技术原理和应用 [J]. 节能与环保, 2002(12): 26-28.

- [6] 丁常胜, 苗鸿雁. 新型高效清洁能源——燃料电池 [J]. 陕西科技大学学报, 2004, 22(5): 183-186.
- [7] 沈春晖, 罗志平. 质子交换膜燃料电池双极板的研究进展 [J]. 产业前沿, 2004(8): 18.
- [8] 张海峰, 衣宝廉, 侯明. 质子交换膜燃料电池双极板的材料与制备 [J]. 电源技术, 2003, 27(6): 129-133.
- [9] Brady M P, Wang H, Yan G B, et al. Growth of Cr-Nitrides on commercial Ni-Cr and Fe-Cr base alloys to protect PEMFC bipolar plates [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32 (16): 3778-3788.
- [10] 付宇, 侯明, 林国强, 等. 质子交换膜燃料电池双极板用金属改性的研究 [J]. 西安交通大学学报, 2008, 42(3): 110-113.
- [11] Paulauskas I E, Brady M P, Meyer H M, et al. Corrosion behavior of CrN, Cr₂N and π phase surfaces on nitrided Ni-50Cr for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates [J]. Corrosion Science, 2006, 48(10): 3157-3171.
- [12] Brady M P, Weisbrod K, Paulau Kas I, et al. Preferential thermal nitridation to form pin-hole free Cr-nitrides to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates [J]. Scripta Materialia, 2004, 50(7): 1017-1022.
- [13] Wan G H, Brady m p, Teeter G, et al. Thermally nitrided stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates: model Ni-50Cr and austenitic 349 TM alloys [J]. Journal of Power Sources, 2004, 138(1/2): 79-85.
- [14] Wan G H, Brady m p, More K L, et al. Thermally nitrided stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates beneficial modification of passive layer on AISI446 [J]. Journal of Power Sources, 2004, 138(1/2): 86-93.
- [15] Robert S Roth. Phase Equilibria Diagrams [M]. Westerville. The American Ceramic Society. A.E. McHale (Ed.), Borides Carbides and Nitrides 1994(X): 415.
- [16] Y Zhou, G Lin, A J Shih, et al. A micro-scale model for predicting contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in PEM fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2007, 163: 777-783.

(下转第 39 页)