doi: 10. 11933 / j. issn. 1007-9289. 20230908002

空间燃料电池金属钛表面复合涂层 制备与性能研究

马文彬1张辉1姚伟1蒋钊2

(1. 中国空间技术研究院钱学森空间技术实验室 北京 100094;

2. 兰州空间技术物理研究所 兰州 730000)

摘要: 金属 Ti 因其密度小(仅为不锈钢的 0.6 倍)和比强度高等特点,是轻量化空间燃料电池金属板材料的首要选择,但 其在弱酸性环境中长时间工作容易被腐蚀。为了改善金属 Ti 双极板耐蚀性,采用多弧离子镀技术在金属 Ti 表面制备了 由 Ti 过渡层及 TiN 表层构成的 Ti / TiN 复合涂层,研究制备工艺参数对 Ti / TiN 复合涂层微观结构及力学、电化学性能 的影响规律。利用场发射扫描电子显微镜(SEM)分析涂层的微观形貌,利用 X 射线衍射仪分析涂层的相组成,利用纳 米压痕仪评价涂层的力学性能,利用电化学工作站评价涂层在模拟质子交换膜燃料电池(PEMFC)阴极工作环境下的耐 蚀性。结果表明:制备工艺参数优化后的 Ti / TiN 复合涂层具有优异的表面质量和良好的耐蚀性,腐蚀电流密度为 6.383 μA / cm²,是金属 Ti 腐蚀电流密度的 0.6 倍, Ti / TiN 复合涂层显著提高了金属 Ti 的耐蚀性,可为空间燃料电池金 属双极板表面改性提供技术支持。

关键词: 多弧离子镀; Ti / TiN 复合涂层; 耐腐蚀性能 中图分类号: TG174

Preparation and Performance Research of Composite Coating on the Surface of Titanium for Space Fuel Cells

MA Wenbin¹ ZHANG Hui¹ YAO Wei¹ JIANG Zhao²

(1. Qian Xuesen Laboratory of Space Technology, China Academy of Space Technology, Beijing 100094, China;2. Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Proton-exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are currently widely investigated for the development of space power systems for future deep-space exploration and lunar research stations in China. Key technological research pertaining to PEMFCs for space applications must be conducted urgently. The bipolar plate, which is the core component of PEMFCs, significantly affects the weight and cost of the battery stack. Titanium is the preferred metal-plate material for lightweight space fuel-cells owing to its low density (only 0.6 times that of stainless steel) and high specific strength. However, they are susceptible to corrosion when used in weak acidic environments for long durations. To improve the corrosion resistance of titanium bipolar plates, a Ti / TiN composite coating composed of a Ti transition layer and a TiN surface layer is prepared on the surface of titanium via multi-arc ion plating technology, which is a physical vapor deposition technique. The effects of preparation process parameters such as the substrate temperature and arc current on the microstructure and mechanical / electrochemical properties of the Ti / TiN composite coating are

基金项目: 国防科工局基础科研项目(JCKY2020203B056)。

Fund: State Administration of Science, Technology and Industry for National Defense (JCKY2020203B056).

收稿日期: 2023-09-08; 修改日期: 2023-10-21; 接受日期: 2023-11-01; 上线日期: 2024-02-01。

Received September 8, 2023; Revised October 21, 2023; Accepted in revised form November 1, 2023; Available online February 1, 2024.

引用格式:马文彬,张辉,姚伟,等.空间燃料电池金属钛表面复合涂层制备与性能研究[J].中国表面工程,2024,37(2):16-26.

Citation format: MA Wenbin, ZHANG Hui, YAO Wei, et al. Preparation and performance research of composite coating on the surface of titanium for space fuel cells[J]. China Surface Engineering, 2024, 37(2): 16-26.

investigated. The cathode sputtering target material is imported titanium metal (purity=99.995%), the sputtering gas is high-purity argon (purity=99.99%), and the reaction gas is high-purity nitrogen (purity=99.99%). The sheet of titanium was sequentially sonicated in acetone, anhydrous ethanol, and deionized water for 15 minutes to remove oil stains and attachments on the surface of the sample. Then, nitrogen flow was used to blow dry the surface moisture of the sample to ensure that there were no residual water stains on the surface. After that, the sample was placed in a drying dish for later use. When the vacuum degree of the equipment is better than 5.0 mPa, perform ion source cleaning to remove the oxide layer on the surface of the Ti substrate and activate the surface of the Ti substrate. When preparing the Ti transition layer on the titanium metal substrate, the target substrate distance is set to 23 cm, the arc current is 70 A, the substrate temperature is 150 °C, and the deposition time is 10 min. When preparing TiN layers on the Ti transition layer, two different substrate temperatures (150, 230 °C) and arc currents (50, 120 A) are selected. A field-emission scanning electron microscope (Carl Zeiss AG Corporation) is used to analyze the micromorphology of the Ti / TiN composite coating. An X-ray diffractometer (Rigaku Corporation) is used to analyze the phase composition of the coating. A nanoindentation instrument (Anton Paar) is used to evaluate the mechanical properties of the coating. The indentation depth is controlled to be less than 10% of the thickness of the Ti / TiN composite coating. During testing, the maximum load is increased linearly to 5 mN at a loading and unloading rate of 10 mN / min. A TalySurf CCI Lite optical interferometric surface profilometer (Taylor Hobson) is used to test the surface roughness and thickness of the Ti / TiN composite coating. An electrochemical workstation is used to evaluate the corrosion resistance of the coating under a simulated operating environment of a PEMFC cathode. The results show that the Ti / TiN composite coating prepared under a substrate temperature of 150 °C and an arc current of 50 A offers the best surface quality, the lowest surface roughness, and the lowest corrosion current density. The Ti / TiN composite coating with optimized preparation process parameters exhibits excellent surface quality and high corrosion resistance, with a corrosion current density of 6.383 μ A / cm² (i.e., 0.6 times the corrosion current density of titanium). Furthermore, the Ti / TiN composite coating significantly improves the corrosion resistance of titanium. This study provides technical support for the surface modification of metal bipolar plates used in space fuel-cells. Keywords: multi-arc ion plating; Ti / TiN composite coating; corrosion resistance property

0 前言

电源系统是航天器的重要组成部分之一,其作 用是为航天器的其他分系统提供可靠的电能。随着 深空探测、载人航天等任务的开展,航天器对其电 源系统的需求向着高效率、高比能量及高能量密 度方向发展。燃料电池的能量密度较高(可达 400~1000 W•h/kg),在航天领域应用具有明显 优势^[1],受到美国、日本和俄罗斯等航天大国的青 睐。其中,质子交换膜燃料电池(Proton-exchange membrane fuel cell, PEMFC)具有比功率高、比能 量高^[2]、可靠性高、安全无污染及能与飞行器推进 分系统共用氧化剂的特点^[3]。PEMFC 是未来我国 深空探测、月球科研站建设所需空间电源系统发 展的趋势,亟须开展面向空间应用环境的 PEMFC 的关键技术研究。

PEMFC 的核心部件双极板占电池堆总重量的 60%~80%,占电池堆总成本的 25%~40%^[4], 其对电池堆的重量、成本起着决定性作用。金属 Ti 因其具有密度小(仅为不锈钢的 0.6 倍)、比强 度高和耐腐蚀性强等特点,是轻量化、可靠性空

间 PEMFC 金属双极板材料的首要选择,但其在 弱酸性环境中长时间工作容易被腐蚀和 / 或钝 化^[5]。钝化膜的形成导致接触电阻增加,溶解的 金属离子可能造成催化剂中毒^[6]。在金属双极板 表面制备导电、耐腐蚀涂层,可显著改善其在苛 刻工作环境中的导电性和耐蚀性,是解决上述问 题的有效途径^[7]。目前,金属双极板表面常见金 属基涂层主要有金属碳化物涂层(如 TiC^[4]、 ZrCN^[8]、NbC^[9])、金属氮化物涂层(TiAlN^[10]、 TiSiN^[11]、AlCrTiN^[12])等。金属氮化物涂层中的 TiN 涂层由于其良好的导电性及耐腐蚀性,成为 金属双极板涂层的研究热点^[13]。LI等^[14]采用多弧 离子镀技术在纯 Ti 基体上制备了单层 TiN 涂层, 其耐蚀性较纯 Ti 有所提高。胡智勇等^[15]采用多弧 离子镀技术,通过调控氮气流量,在 316L 不锈 钢表面制备了 TiN 涂层。结果表明,随着氮气流 量的增加,其耐蚀性先增强后减小。

本文采用多弧离子镀技术在金属 Ti 表面制备 Ti / TiN 复合涂层,通过优化工艺参数来调控 Ti / TiN 复合涂层微观结构,并研究结构对涂层的力学 及电化学性能的影响规律,为金属双极板涂层的研 发提供技术基础。 1 试验

1.1 样品制备

试验使用 LIP 1300 型多弧离子镀膜设备,在金属 Ti 基底上制备具有 Ti 过渡层和 TiN 表层的 Ti / TiN 复 合涂层。图 1 为多弧离子镀装置示意图,该装置有四 个单质 Ti 靶作为溅射源,金属 Ti 基底悬挂在设备的旋 转支架上,镀膜时支架以 5 r / min 的速度旋转。



Fig. 1 Multi-arc ion plating device

试验材料选用金属 Ti, 厚度 0.1 mm, 牌号为 TA1, 其主要成分如表 1 所示。阴极溅射靶材选用 纯度为 99.995 %的进口金属 Ti 靶, 溅射气体选用纯 度为 99.99%的高纯氩气,反应气体选用纯度为 99.99%的高纯氮气。

表1 TA1 化学成分(质量分数 / wt.%)

 Table 1
 Chemical composition of TA1 (wt.%)

Composition	Fe	С	Н	Ν	0	Ti
Mass fraction	≤0.02	≪0.08	≤0.015	≤0.03	≤0.18	Bal.

1.2 沉积过程

镀膜前对样品进行预处理,将尺寸为10mm× 10mm×0.1mm的金属Ti依次在丙酮、无水乙醇和 去离子水中分别超声清洗15min,目的是去除样品 表面的油渍和附着物,而后用氮气流吹干样品表面 水份,确保样品表面无水渍残留后,将样品放入干 燥皿中备用。

当设备真空度优于 5.0 mPa 时,进行离子源清洗,去除金属 Ti 基底表面的氧化层,活化金属 Ti 基底表面。离子源电压设定为 2 kV,基底偏压 -800 V,通入氩气对金属 Ti 基底进行离子源刻蚀 30 min。在金属 Ti 基底上制备 Ti 过渡层时,阴极溅射靶选用四个单质 Ti 靶,设置靶基距为 23 cm,电弧弧流为 70 A,基底温度 150 ℃,沉积时间为 10 min。在 Ti 过渡层上制备 TiN 层时,分别选用两种基底温度(150、230 ℃)和两种电弧弧流(50、120 A),具体制备工艺参数如表 2 所示,四种状态的样品分别标记为 TiN-150 ℃、TiN-230 ℃、TiN-50 A 和 TiN-120 A。

表 2 TiN 涂层的沉积参数 Table 2 Deposition parameters of the TiN coating

Sample	Bias voltage / V	Flow of N_2 / (mL / min)	Arc current / A	Substrate temperature / $^{\circ}C$	Deposition time / min
TiN-150 °C	-50	650	70	150	25
TiN-230 °C	-50	650	70	230	25
TiN-50 A	-50	650	50	150	25
TiN-120 A	-50	650	120	150	25

1.3 结构表征及性能测试

采用 X 射线衍射仪(Rigaku D / max2500PC, 日本理学公司)分析 Ti / TiN 复合涂层的相组成。选用 Cu 靶 Kα 射线,管电压和管电流分别为 40 kV、200 mA,衍射角 2θ 的扫描范围为 30°~90°。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Zeiss supra55)观察涂层的表面形貌,加速电压 5 kV。采用 Anton Paar 纳米压痕仪测试涂层硬度,控制压入深度小于涂层厚度的 10%^[16],此条件下基底对所测涂层的力学性能影响可忽略不计^[8, 17],线性加载到最大载荷

5 mN,加载和卸载速率为 10 mN / min。采用英国 Taylor Hobson 公司的 TalySurf CCI Lite 型光干涉表 面轮廓仪测试涂层表面粗糙度及涂层厚度。

按照 GB / T 20042.6—2011《质子交换膜燃料电 池第 6 部分:双极板特性测试方法》评价涂层的耐 腐蚀性能。采用三电极体系,其中铂片为辅助电极, 待测样品为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极。 模拟 PEMFC 阴极工作环境,向 0.5 mol / L H₂SO₄+ 5 mg / L HF 溶液中通入氧气,流速 20 mL / min。采 用电化学工作站测试样品在 80 ℃的上述腐蚀液中 的动电位极化曲线,扫描速率为 2 mV / s,电位扫 描范围-0.5~0.9 V (相对于 SCE)。对动电位极 化曲线进行塔菲尔 (Tafel) 拟合,Tafel 直线的交 点所对应的电流即为样品的腐蚀电流。动电位极 化测试中获得的极化电阻 (R_p)可用于评估腐蚀 防护特性,因为 R_p 与瞬时界面反应速率 (即腐蚀 速率)成反比^[18]。样品的 R_p 采用 Stern-Geary 公 式讲行计算^[19]:

$$R_{\rm p} = \frac{\beta_{\rm anode}\beta_{\rm cathode}}{2.303I_{\rm corr}\left(\beta_{\rm anode} + \beta_{\rm cathode}\right)} \tag{1}$$

式中, β_{anode} 表示阳极 Tafel 曲线斜率, β_{cathode} 表示 阴极 Tafel 曲线斜率, I_{corr} 表示涂层的腐蚀电流密 度 ($\mu A / \text{cm}^2$)。

为进一步研究涂层的保护能力,可以计算涂层的保护效率 *P*_i,计算公式^[20]如下:

$$P_{\rm i} = \left(1 - \frac{I_{\rm corr}}{I_{\rm corr}^0}\right) \times 100\% \tag{2}$$

式中, I_{corr}^0 表示金属 Ti 的腐蚀电流密度 ($\mu A / cm^2$)。

2 结果与讨论

2.1 基底温度及电弧弧流对 Ti / TiN 涂层物相的影响

图 2 为不同基底温度和电弧弧流下制备涂层的 典型 XRD 谱图。观察图 2a 中 TiN-150 ℃涂层和 TiN-230 ℃涂层的 XRD 谱图,可以发现 TiN-150 ℃ 涂层和 TiN-230 ℃涂层的 XRD 谱图中除 Ti 基底的 衍射峰外,出现具有面心立方晶体结构的 TiN(111)、 (200)、(220)和(311)晶面特征衍射峰^[18]。同时可以发 现,(111)晶面衍射峰峰强高于(200)、(220)和(311) 晶面,TiN-150 ℃涂层沿着(111)晶面择优取向生 长^[14,21],晶面择优取向与自由能最低有关^[22]。从 图 2b 中电弧弧流为 50 和 120 A 条件下制备涂层的 XRD 谱图中,同样可以观察到 TiN(111)、(200)、(220) 和(311)晶面对应的衍射峰,表明在金属 Ti 表面成功 制备了 TiN 涂层。





2.2 基底温度及电弧弧流对 Ti / TiN 涂层表面粗糙 度的影响

图 3 为 Ti / TiN 复合涂层的表面三维形貌和表示 Ti / TiN 复合涂层表面粗糙度数值的柱状图。采用均 方根高度^[23]的方法表征涂层表面粗糙度。基底温度 150 和 230 ℃、电弧弧流 50 和 120 A 四种工艺制备 Ti / TiN 复合涂层的表面粗糙度(*Ra*)分别为 89.94、 92.41、64.86 和 95.8 nm。分析可知,相比较于基底 温度在 230 ℃时制备的涂层,基底温度 150 ℃时制 备涂层的表面粗糙度更小;相比较于电弧弧流在 70 (TiN-150 ℃)及 120 A 时制备的涂层,电弧弧流为 50 A 时制备涂层的表面粗糙度更小,其原因为增加电 弧电流,靶材整体温度将升高,涂层表面产生的颗粒 会随之增多,导致涂层表面粗糙度变大^[24]。







(e) Roughness of samples prepared under different substrate temperatures and arc currents



Fig. 3 3D image of Ti / TiN composite coatings and histogram of surface roughness

2.3 基底温度及电弧弧流对 Ti / TiN 涂层形貌的影响

图 4 为基底温度 150 和 230 ℃条件下制备的 Ti/TiN 复合涂层的表面形貌及涂层表面颗粒尺寸 统计柱状图。可以发现涂层表面连续、致密且无裂纹, 局部表面可以观察到少量颗粒状物质和凹坑,这是多 弧离子镀技术制备的涂层表面固有的典型形貌特 征^[25]。涂层沉积过程中由于电弧弧斑不稳定,在靶材 转变为等离子体的过程中,阴极表面的中性粒子会

随等离子体喷射出来,并沉积到涂层表面^[26]。对比 图 4a、4d 可以发现, 基底温度对涂层表面形貌及涂 层表面颗粒大小有显著影响。基底温度为 150 ℃ 时,涂层表面致密,表面大颗粒数量少,颗粒平均 尺寸 1.51 µm; 基底温度为 230 ℃时, 涂层表面大 颗粒较多,平均尺寸 1.89 µm。由 TalySurf CCI Lite 型光干涉仪测定基底温度 150 和 230 ℃条件下制备 Ti / TiN 复合涂层的厚度分别约为 1.53、1.78 μm。





图 4 不同基底温度下制备 Ti / TiN 复合涂层的表面形貌及颗粒尺寸分布

Fig. 4 Surface morphology of Ti / TiN composite coatings deposited at different substrate temperature and particle size distribution

图 5 为电弧弧流 50 和 120 A 条件下制备 Ti / TiN 复合涂层的表面形貌及涂层表面颗粒尺寸统计柱状 图, 其中图 5b 为 5a 的局部放大图, 图 5e 为 5d 的局 部放大图。对比分析图 5a、4a 和 5d 可以发现,低电 弧弧流(50A)工艺条件下所制备涂层的表面大颗粒 数目较少且颗粒平均尺寸较小为1.39 µm,涂层的表 面质量较好。电弧弧流 70 (TiN-150 ℃) 和 120 A 条 件下制备涂层的表面大颗粒数目较多,颗粒平均尺寸 较大。电弧弧流 120 A 时制备的涂层表面颗粒平均尺 寸为1.98 µm,主要原因是随着涂层沉积过程中电弧 弧流的增加,靶材蒸发速度加快,导致沉积在金属 Ti 基底上的大颗粒数目增加^[24, 27]。由 TalySurf CCI Lite 型光干涉仪测定电弧弧流为 50 和 120 A 下制备 Ti / TiN 复合涂层的厚度分别约为 1.68、1.39 µm。



图 5 不同电弧弧流下制备 Ti / TiN 复合涂层的表面形貌及颗粒尺寸分布

Fig. 5 Surface morphology of Ti / TiN composite coatings deposited at different arc current and particle size distribution

2.4 基底温度及电弧弧流对 Ti / TiN 涂层纳米硬度 的影响

采用 Oliver-Pharr 方法测量涂层的纳米硬度^[28-29], 评估涂层的力学性能。从图 6 中 TiN-150 ℃涂层和 TiN-230 ℃涂层的位移-载荷曲线可以发现,相比较于 TiN-230 ℃涂层,TiN-150 ℃涂层纳米硬度数据离散 程度小,测试数据重复性好。涂层的表面质量如表面 粗糙度、致密度等对涂层纳米硬度有较大的影响。 结合图 4a、4d 可知, TiN-150 ℃涂层纳米硬度数据 离 散 程 度 小 的 主 要 原 因 是 涂 层 表 面 致 密 。 TiN-150 ℃和 TiN-230 ℃涂层的纳米硬度数值分别 为 33.75、33.06 GPa,两种工艺条件制备的 Ti / TiN 复合涂层纳米硬度数值较为相近,由此可以推断该 种涂层的纳米硬度受基底温度影响较小。





图 7 为电弧弧流分别为 50 和 120 A 条件下制备 Ti / TiN 复合涂层的位移-载荷曲线。从图 7 中 TiN-50 A 和 TiN-120 A 涂层的位移-载荷曲线可以发现, TiN-50 A 涂层纳米硬度数据与 TiN-120 A 涂层纳米 硬度数据离散程度接近。TiN-50 A 和 TiN-120 A 涂 层的纳米硬度数值分别为 29.4、28.0 GPa。结合 图 5a、5d 可知, TiN-50 A 涂层表面致密, 致密的涂 层可能会阻碍位错的运动, 从而提高其硬度^[30]。



图 7 不同电弧弧流制备 Ti / TiN 复合涂层纳米压入硬度测试曲线

Fig. 7 Nanoindentation hardness test curve of Ti / TiN composite coatings deposited at different arc current

2.5 基底温度及电弧弧流对 Ti / TiN 涂层耐腐蚀性 能的影响

图 8a 为金属 Ti 样品、TiN-150 ℃涂层和 TiN-230 ℃涂层样品在80 ℃下模拟PEMFC 阴极工 作环境中浸泡30 min 后,进行测试得到的动电位极 化曲线。图 8b 为金属 Ti 样品、TiN-50 A 涂层和 TiN-120 A 涂层样品在 80 ℃下模拟 PEMFC 阴极工 作环境中浸泡 30 min 后,进行测试得到的动电位极 化曲线。采用 Tafel 外推法计算腐蚀电位 (E_{corr}) 和 腐蚀电流密度 (I_{corr}) 的数值,具体如表 3 所示。



图 8 基体与涂层的动电位极化曲线

Fig. 8 Potentiodynamic polarization curve of substrate and coating

Electrochemical parameters obtained from potentiodynamic polarization curves of
bare Ti and the Ti / TiN composite coating

Sample name	$E_{ m corr}$ / V	$I_{\rm corr}$ / (μ A / cm ²)	$\beta_{ m anode}$	$eta_{ ext{cathode}}$	$R_{\rm p}$ / (k Ω • cm ²)	P_{i} / %
Ti	0.048	10.360	16.207	-14.707	323.16	_
TiN-150 °C	0.138	6.462	13.644	-14.528	472.79	37.63
TiN-230 °C	0.123	7.316	13.180	-14.604	411.73	29.38
TiN-50 A	0.115	6.383	14.087	-14.305	482.83	38.39
TiN-120 A	0.135	8.961	15.791	-19.510	422.89	13.51

Where E_{corr} is corrosion potential, I_{corr} is corrosion current densit, β_{anode} is slope of anode Tafel curve, β_{cathode} is slope of cathode Tafel curve, R_p is polarization resistance, P_i is protection efficiency.

由图 8a 可知, TiN-150 ℃涂层和 TiN-230 ℃涂 层在 0.4~0.8 V 范围内存在较宽的钝化区。金属 Ti、TiN-150 ℃涂层和 TiN-230 ℃涂层的 Ecorr 分 别为 0.048、0.138 和 0.123 V。一般来说, Ecorr 反映了样品的耐腐蚀程度,较正的 Ecorr 表现出较 好的耐腐蚀性^[31],由此可知,TiN-150 ℃涂层、 TiN-230 ℃涂层耐蚀性优于金属 Ti。TiN-150 ℃和 TiN-230 ℃涂层的 *I*_{corr}分别为 6.462、7.316 µA / cm², 均低于金属 Ti 样品的 Icorr。从 Ecorr 和 Icorr 的数据可 以判断出,两种涂层样品的耐蚀性均优于金属 Ti 样 品,并且 TiN-150 ℃涂层耐蚀性优于 TiN-230 ℃涂 层。由式(1)计算得到 TiN-150 ℃和 TiN-230 ℃ 涂层的 R_p分别为 472.79、411.73 kΩ • cm²。由式 (2) 计算得到 TiN-150 ℃和 TiN-230 ℃涂层的 Pi分别 为 37.63%、29.38%。Rp 和 Pi 数值同样表明, TiN-150 ℃涂层的耐蚀性优于 TiN-230 ℃涂层。 结合图 4a、4d,分析其原因为 TiN-150 ℃涂层表 面质量优于 TiN-230 ℃涂层,良好的表面质量可 以更加有效地阻止腐蚀性离子向金属 Ti 基底表面 扩散。

由表3可知,电弧弧流分别为50(TiN-50A)、 70(TiN-150 ℃)及120A(TiN-120A)三种涂层 的 Ecorr 分别为 0.115、0.138 和 0.135 V, 均高于金属 Ti样品的 Ecorr, 且三种涂层的 Icorr 分别为 6.383、6.462 和 8.961 µA / cm², 分别为金属 Ti *I*_{corr} 的 61.2%、 62.37%和 86.5%。由 Ecorr 和 Icorr 数据可知, 电弧弧 流分别为 50 (TiN-50 A)、70 (TiN-150 ℃)及 120 A (TiN-120 A) 三种涂层样品的耐蚀性均优于金属 Ti 样品,且 TiN-50 A 涂层耐蚀性最优。电弧弧流 分别为 50 (TiN-50A)、70 (TiN-150 ℃)及 120 A (TiN-120 A) 三种涂层的 R_n分别为 482.83、472.79 和 422.89 kΩ·cm²,涂层的 P_i 分别为 38.39%、 37.63%和 13.51%。从 Rp 和 Pi 数据可知, 电弧弧 流为 50 A 制备的涂层耐蚀性优于电弧弧流为 70 和 120 A 制备的涂层。电弧弧流会影响涂层的耐 蚀性, 较低电弧弧流(50 A)条件下制备涂层的 耐蚀性优于较高电弧弧流(70、120A)下制备涂 层的耐蚀性,其原因为较低电弧弧流(50 A)条 件下制备的 Ti / TiN 复合涂层的表面更加致密,表 面质量更好。

采用电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)分析金属 Ti 及 Ti / TiN 复合涂层

样品的腐蚀机理, 金属 Ti 和 Ti / TiN 复合涂层样 品分别选用 R(QR)和 R(Q(R(QR)))型等效电路, 如 图 9 所示。等效电路图中元件主要包括:工作电 极与参比电极之间的溶液电阻 (R_s) 、涂层电容 (C_{coat}) 、孔电阻 (R_{pore}) 、涂层与基底界面间的电 荷转移电阻 (R_{ct}) 、涂层与基底界面间的双电层电 容 (C_{dl}) 。



图 10 为金属 Ti、不同基底温度及电弧弧流下 制备的涂层在 80 ℃下模拟 PEMFC 阴极工作环境 的溶液中浸泡 30 min 后,进行电化学阻抗测试得 到的 Nyquist 图。由图 10 可知,所有样品从高频 到低频均呈现出单一容抗弧特征。一般情况下, Nyquist 图中的容抗弧半径大小和阻抗值呈正相关 特性,且容抗弧半径越大,材料的耐腐蚀能力越 好^[33-34]。由图 10a 可知,不同基底温度涂层样品 的容抗弧半径明显大于金属 Ti 的容抗弧半径,因 此基底温度分别为 150 和 230 ℃条件下制备的 Ti / TiN 复合涂层均提高了金属 Ti 的耐腐蚀性,同 时由图 10a 可知, TiN-150 ℃涂层的耐腐蚀性能优 于 TiN-230 ℃涂层。同样,由图 10b 可知, TiN-50 A 涂层及 TiN-120 A 涂层的容抗弧半径均大于金属 Ti 的容抗弧半径。由此可知,不同电弧弧流下制 备涂层的耐腐蚀性优于金属 Ti。同时由 TiN-50 A 涂层的容抗弧半径大于 TiN-120 A 涂层的容抗弧 半径可知, TiN-50 A 涂层的耐腐蚀性优于 TiN-120A 涂层。



图 10 基体与涂层的 Nyquist 图 Fig. 10 Nyquist diagram of substrate and coating

采用ZsimpWin软件对金属Ti样品、TiN-150 ℃ 涂层、TiN-230 ℃涂层、TiN-50A 涂层和TiN-120A 涂层在模拟 PEMFC 阴极工作环境中的电化学过程

进行拟合, 拟合后的数据如表 4 所示。可知, 四种 涂层样品的 *R*s 值较为相近, 表明样品在模拟溶液中 具有相近的离子电导率。

表 4 金属 Ti 及 Ti / TiN 复合涂层样品的 EIS 拟合结果 Table 4 EIS fitted results for the bare Ti and Ti / TiN coating sample

Sample	$R_{\rm s}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$C_{\rm coat} / (10^{-5} {\rm F} / {\rm cm}^2)$	$R_{\rm pore} / (\Omega \cdot \rm cm^2)$	$C_{\rm dl} / (10^{-5}{\rm F}/{\rm cm}^2)$	$R_{\rm ct} / (\Omega \cdot {\rm cm}^2)$
Bare Ti	1.280	_	_	38.84	958.1
TiN-150 °C	1.399	11.210	11.270	35.95	2 275.0
TiN-230 °C	1.373	9.268	3.091	35.09	2 194.0
TiN-50 A	1.526	4.383	1.250	34.12	2 345.0
TiN-120 A	1.278	11.810	4.653	48.08	1 132.0

Where R_s is solution resistance, C_{coat} is capacitance of the coating, R_{pore} is pore resistance, C_{dl} is capacitance of the double layer, R_{ct} is charge transfer resistance of coating / substrate interface.

3 结论

(1)利用多弧离子镀技术在金属 Ti 表面成功制 备了 Ti / TiN 复合涂层。多弧离子镀制备工艺中的 基底温度对涂层表面质量、表面大颗粒的尺寸及表 面粗糙度有较大影响。较低基底温度(150 ℃)制 备的涂层表面致密,表面粗糙度小,大颗粒平均尺 寸为 1.51 μm。

(2) 多弧离子镀制备工艺中的电弧弧流对涂层 表面质量、表面大颗粒的尺寸及表面粗糙度有较大 影响。较低电弧弧流(50A)制备的涂层表面致密, 表面粗糙度小,大颗粒平均尺寸为1.39 μm。

(3)由 Tafel 曲线获得的四种 Ti / TiN 复合涂层的 *I*corr 均小于金属 Ti 的 *I*corr, Ti / TiN 复合涂层可以

对金属 Ti 基底起到良好的保护作用。金属 Ti 及四种 Ti / TiN 复合涂层的 Nyquist 图均呈现出典型的单容抗弧特征,四种涂层样品的容抗弧半径均大于金属 Ti 的容抗弧半径,同样表明 Ti / TiN 复合涂层可以提高金属 Ti 的耐蚀性。

(4)涂层耐蚀性与涂层表面质量密切相关,较低基底温度(150 ℃)及较低电弧弧流(50 A)条件下制备的 Ti / TiN 复合涂层 *I*corr 小,耐蚀性好,其主要原因是较低基底温度、电弧弧流条件下制备的涂层表面致密,表面质量好,涂层的耐蚀性与其表面粗糙度密切相关。

参考文献

 任德鹏,李青,彭松.月面探测器燃料电池应用的初步 研究[J]. 深空探测学报,2017,4(6):552-556. REN Depeng, LI Qing, PENG Song. Preliminary research on the application of fuel cells on lunar probe[J]. Journal of Deep Space Exploration, 2017, 4(6): 552-556. (in Chinese)

- [2] 李俊超, 王清, 蒋锐, 等. 质子交换膜燃料电池双极板 材料研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(8): 2584-2600.
 LI Junchao, WANG Qing, JIANG Rui, et al. Research progress of bipolar plate material for proton exchange membrane fuel cells[J]. Materials Reports, 2018, 32(8): 2584-2600. (in Chinese)
- [3] LIU Y, TU Z, CHAN S H. Applications of ejectors in proton exchange membrane fuel cells: A review[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 214: 1-12.
- [4] SHI J, ZHANG P, HAN Y, et al. Investigation on electrochemical behavior and surface conductivity of titanium carbide modified Ti bipolar plate of PEMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(16): 10050-10058.
- [5] WILBERFORCE T, HASSAN Z, OGUNGBEMI E, et al. A comprehensive study of the effect of bipolar plate (BP) geometry design on the performance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 111: 236-260.
- [6] 孙贤伟,李希超,赵经香,等.质子交换膜燃料电池双极板防护涂层研究进展[J].表面技术,2023,52(5):26-36.

SUN Xianwei, LI Xichao, ZHAO Jingxiang, et al. Research progress on protective coatings for bipolar plates of proton exchange membrane fuel cells[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 26-36. (in Chinese)

[7] 赵秋萍,钱庆一,张斌,等.质子交换膜燃料电池金属 双极板表面碳基防护镀层研究进展[J].材料导报, 2020,34:395-399.
ZHAO Qiuping, QIAN Qingyi, ZHANG Bin, et al. Research progress of carbon-based protective coatings on

metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells[J]. Materials Reports, 2020, 34: 395-399. (in Chinese)

- [8] XU J, HUANG H J, LI Z, et al. Corrosion behavior of a ZrCN coated Ti alloy with potential application as a bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663: 718-730.
- [9] ZHANG P, HAO C, HAN Y, et al. Electrochemical behavior and surface conductivity of NbC modified Ti bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 397: 1-7.
- [10] PUGALMANI S, SRINIVASAN A, RAJENDRAN N. Effect of nitrides on the corrosion behaviour of 316L SS

bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(8): 3359-3369.

- [11] PENG S, XU J, LI Z, et al. A reactive-sputter-deposited TiSiN nanocomposite coating for the protection of metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells[J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 2743-2757.
- [12] 林静,张硕,马德政,等. 沉积温度对 AlCrTiN 涂层组 织结构与性能的影响[J]. 中国表面工程, 2021, 34(6): 114-123.

LIN Jing, ZHANG Shuo, MA Dezheng, et al. Effects of deposition temperature on the structure and property of AlCrTiN coatings[J]. China Surface Engineering, 2021, 34(6): 114-123. (in Chinese)

- ZHANG D, DUAN L, GUO L, et al. TiN-coated titanium as the bipolar plate for PEMFC by multi-arc ion plating[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(15): 9155-9161.
- [14] LI T, YAN Z, LIU Z, et al. Surface microstructure and performance of TiN monolayer film on titanium bipolar plate for PEMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(61): 31382-31390.
- [15] 胡智勇, 袁力, 罗宏. 氮气流量对质子交换膜燃料电池
 316L 不锈钢双极板 TiN 涂层性能的影响[J]. 山东化工, 2023, 52(2): 45-49.
 HU Zhiyong, YUAN Li, LUO Hong. Effect of nitrogen flow rate on the performance of TiN coating on 316L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(2): 45-49. (in Chinese)
- [16] 畅为航, 蔡海潮, 雷贤卿, 等 磁控溅射(AlCrNbTiVCe)N 涂层 的高温摩擦学机理[J]. 中国表面工程, 2023, 36(5): 131-141.

CHANG Weihang, CAI Haichao, LEI Xianqing, et al. High-temperature tribological mechanism of (AlCrNbTiVCe)N coating with magnetron sputtering[J]. China Surface Engineering, 2023, 36(5): 131-141. (in Chinese)

- [17] BULL S J. Nanoindentation of coatings[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38(24): R393-R413.
- [18] WANG L, NORTHWOOD D, NIE X, et al. Corrosion properties and contact resistance of TiN, TiAlN and CrN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environments[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(12): 3814-3821.
- [19] NGUYEN W, DUNCAN J F, DEVINE T M, et al. Electrochemical polarization and impedance of reinforced concrete and hybrid fiber-reinforced concrete under

cracked matrix conditions[J]. Electrochimica Acta, 2018, 271: 319-336.

- [20] JIN J, HE Z, ZHAO X. Formation of a protective TiN layer by liquid phase plasma electrolytic nitridation on Ti-6Al-4V bipolar plates for PEMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(22): 12489-12500.
- [21] 高海洋,张斌,魏殿忠,等. 脉冲频率对 HiPIMS 制备 TiN 薄膜组织和力学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2022, 35(5): 192-199.

GAO Haiyang, ZHANG Bin, WEI Dianzhong, et al. Effects of pulse frequency on the microstructure and mechanical property of TiN films prepared by HiPIMS[J]. China Surface Engineering, 2022, 35(5): 192-199. (in Chinese)

- [22] MEI H J, ZHAO S S, CHEN W, et al. Microstructure and residual stress of TiN films deposited at low temperature by arc ion plating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(7): 1368-1376.
- [23] 张向东,蔡习军,蔡飞,等. 钛合金表面不同多层结构 Cr / CrAlN 涂层的制备及磨损性能[J]. 材料导报,2022, 36(15): 1-6.

ZHANG Xiangdong, CAI Xijun, CAI Fei, et al. Preparation and wear properties of Cr / CrAlN coatings with different multilayer structures on the titanium alloys surface[J]. Materials Reports, 2022, 36(15): 1-6. (in Chinese)

- [24] 吴玉广,陈福砦. 离子镀膜中的弧电流对膜层质量的影响[J]. 真空科学与技术, 1999, 19(5): 392-395.
 WU Yuguang, CHEN Fuzhai. Influence of arc current on film properties in multi arc ion plating[J]. Vacuum Science and Technology, 1999, 19(5): 392-395. (in Chinese)
- [25] ANTUNES R, RODAS A, LIMA N, et al. Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316L austenitic stainless steel for orthopedic applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(7): 2074-2081.
- [26] 王其晒,张林,李伯荣,等. 电弧离子镀 CrTiN 涂层的结构及耐腐蚀性能[J]. 金属热处理,2021,46(8):219-224.
 WANG Qishai, ZHANG Lin, LI Borong, et al. Structure and corrosion resistance of CrTiN coating deposited by arc ion plating[J]. Heat Ttreatment of Metals, 2021, 46(8):219-224. (in Chinese)
- [27] 杨红艳,韦天国,张瑞谦,等. 电弧离子镀工艺参数对 Cr涂层沉积及性能的影响[J]. 材料保护,2021,54(12): 97-103.

YANG Hongyan, WEI Tianguo, ZHANG Ruiqian, et al. Effect of arc ion plating technological parameters on the deposition and properties of Cr coatings[J]. Materials Protection, 2021, 54(12): 97-103. (in Chinese)

- [28] OLIVER W. An improved technique for determining hardness and elastic[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [29] FISCHER-CRIPPS A C. Illustrative analysis of load-displacement curves in nanoindentation[J]. Journal of Materials Research, 2007, 22(11): 3075-3086.
- [30] 冯兴国,杨拉毛草,周晖,等. 温度对类富勒烯碳氮薄 膜微观结构与摩擦学性能的影响[J]. 润滑与密封, 2017,42(11):7-12.
 FENG Xingguo, YANG Lamaocao, ZHOU Hui, et al. Influence of depositing temperature on structure and tribological properties of fullerene-like CNx thin films[J]. Lubrication Engineering, 2017, 42(11): 7-12. (in Chinese)
- [31] CUI S, YIN X, YU Q, et al. Polypyrrole nanowire / TiO₂ nanotube nanocomposites as photoanodes for photocathodic protection of Ti substrate and 304 stainless steel under visible light[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 471-477.
- [32] JIN J, ZHU Z, ZHENG D. Influence of Ti content on the corrosion properties and contact resistance of CrTiN coating in simulated proton exchange membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(16): 11758-11770.
- [33] YUAN L, WANG H. Corrosion behaviors of a γ -toughened Cr₁₃Ni₅Si₂ / Cr₃Ni₅Si₂ multi-phase ternary metal silicide alloy in NaCl solution[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(2): 421-429.
- [34] 项燕雄,王泽松,刘贵昂,等. 304 不锈钢表面单层 / 多层 TiN 基涂层制备及耐磨蚀性能研究[J]. 表面技术,2022,51(5):121-128.

XIANG Yanxiong, WANG Zesong, LIU Guiang, et al. Preparation and antiwear and anticorrosion properties of TiN-based monolayer/multilayer coatings on 304 stainless steel[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 121-128. (in Chinese)

作者简介:马文彬,男,1985 年出生,博士。主要研究方向为燃料电池金 属双极板表面改性技术。

E-mail: binwenma2008@126.com

张辉(通信作者), 女, 1978 年出生, 博士, 研究员, 博士研究生导师。 主要研究方向为空间原位资源利用和储能发电技术。 E-mail: hzhreach@139.com