

رسالة محمد



دانشکده مهندسی شیمی و مواد
پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک

عنوان

بررسی خواص الکتریکی و خوردگی صفحات دوقطبی ساخته شده از آلیاژ اینکونل با پوشش های هادی سرامیکی به منظور استفاده در پیل های سوختی هیدروژنی

نگارنده: سعیده آریانی

استاد راهنما: دکتر رضا طاهریان

استاد مشاور: دکتر محمد محمدی

آبان ۱۳۹۵

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده :

گروه :

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم

تحت عنوان:

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیم

تقدیم به پدر و مادر مهربانم

به پاس تعبیر عظیم و انسانیشان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است

و تقدیم به همسر

به پاس قدردانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده

است.

مشکر و قدردانی...

سپاس خداوندگار حکیم را که با لطف بی‌کران خود آدمی را به زیور عقل آراست. پیش از هر چیز بر خود لازم می‌دانم تا از زحمات استاد کران قدر جناب آقای دکتر رضا طاهریان که راهنمایی پایان نامه را بر عهده داشتند مشکر نمایم. ایشان بسیار پر تلاش، مستند و پیشنهادهای راه‌گشا ارائه می‌دهند. در طی دوره کارشناسی ارشد درس‌های علمی و اخلاقی بسیاری از ایشان آموختم و دلسوزی استادانه نسبت به خود را لمس کرده‌ام. برای ایشان آرزوی توفیق روزافزون را داشته و امیدوارم فرصت جبران لطف‌هایی که در حق بنده داشته‌اند را بیابم.

از استاد کران قدر جناب آقای دکتر مجید محمدی که زحمت مشاوره پایان نامه را بر عهده داشته‌اند سپاس‌گزار می‌نمایم. ادب، تواضع و ممانعت دکنا رویشگی‌های مبرهن علمی از رویشگی‌های مثال زدنی این استاد کرامی است. برای ایشان نیز آرزوی توفیق روزافزون را داشته و امیدوارم فرصت جبران لطف‌هایی که در حق بنده داشته‌اند را بیابم.

همچنین بر خود لازم می‌دانم از زحمات کلیه اساتید کرامی که در مقطع تحصیلی ارشد در تعلیم و تربیت این جانب نقش داشته‌اند مشکر نمایم.

سعیده آریانی

آبان ۱۳۹۵

تعهد نامه

این جانب سعیده آریانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد-سرامیک دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی خواص الکتریکی و خوردگی صفحات دوقطبی ساخته شده از آلیاژ اینکونل با پوشش های هادی سرامیکی به منظور استفاده در پیل های سوختی هیدروژنی تحت راهنمایی دکتر رضا طاهریان متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط این جانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورداستفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج بانام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آن ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ
امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

پیل‌های سوختی یکی از مهم‌ترین منابع تولیدکننده انرژی‌های تجدیدپذیر هستند. یکی از اجزای اصلی پیل سوختی پلیمری، صفحات دوقطبی می‌باشند. صفحات دوقطبی تأثیر قابل‌توجهی در وزن، حجم و هزینه‌های اقتصادی آن دارند. صفحات دوقطبی از لحاظ جنس به صفحات دوقطبی فلزی، کامپوزیتی و گرافیتی تقسیم می‌شوند. صفحات دوقطبی کامپوزیتی و گرافیتی به خاطر نداشتن خاصیت استمپ‌پذیری و تغییر فرم پلاستیک، حجم و وزن استک را زیاد می‌کند. به همین دلیل امروزه در مقیاس تجاری صفحات دوقطبی فلزی رایج‌تر می‌باشد. عیب صفحات دوقطبی فلزی، کم بودن مقاومت به خوردگی در محیط اسیدی پیل، افزایش مقاومت تماسی فصل مشترک به خاطر حضور لایه‌های اکسیدی تشکیل‌شده و به وجود آمدن آلودگی یونی در اثر خوردگی فلز می‌باشد. در این تحقیق، فلز اینکونل ۶۲۵ به دلیل مقاومت به خوردگی بالای آن انتخاب شد. مقاومت تماسی فلز اینکونل در دمای محیط و در شرایط دمایی و زمانی مختلف در داخل کوره، بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما و زمان میزان مقاومت تماسی به شدت افزایش یافته است. با توجه به این آزمایش، پوشش TiN به روش تبخیر قوس کاتدی بر روی زیرلایه اینکونلی با زبری و ضخامت مختلف، به منظور بهبود مقادیر مقاومت تماسی و مقاومت به خوردگی، پوشش داده شد. آنالیزها و آزمایش‌های فلورسانس اشعه ایکس، پراش اشعه ایکس، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، مقاومت تماسی و خوردگی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به منظور بررسی خواص نمونه‌ها استفاده شد. نتایج کلی پوشش‌دهی نشان داد مقادیر مقاومت تماسی و مقاومت به خوردگی برای تمامی نمونه‌ها پایین‌تر از مقادیر تعیین‌شده توسط دپارتمان انرژی آمریکا می‌باشد. با این وجود نمونه‌ای با ضخامت پوشش ۱۲۰۰ nm و زبری زیرلایه ۴۰۰ که دارای مقاومت تماسی $8/14 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ و مقاومت به خوردگی $0/1843 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ می‌باشد، بهترین گزینه برای صفحات دوقطبی پیل سوختی هیدروژنی است.

کلمات کلیدی: پیل سوختی، صفحه دوقطبی، اینکونل ۶۲۵، نیتريد تیتانیوم، تبخیر قوس کاتدی، مقاومت تماسی، مقاومت به خوردگی

فهرست مطالب

۱- فصل اول: مروری بر منابع.....	۱
۱-۱- ضرورت استفاده از پیل.....	۲
۲-۱- پیل‌های سوختی.....	۲
۳-۱- پیل سوختی پلیمری.....	۴
۴-۱- صفحه دوقطبی پیل سوختی.....	۶
۱-۴-۱- خواص لازم برای صفحات دوقطبی.....	۶
۲-۴-۱- انواع صفحات دوقطبی.....	۷
۳-۴-۱- صفحات دوقطبی فلزی.....	۱۰
۵-۱- فلزات بدون پوشش.....	۱۱
۶-۱- فلزات پوشش داده شده.....	۱۵
۱-۶-۱- پوشش‌های فلزی.....	۱۵
۱-۶-۱- پوشش فلزات نجیب.....	۱۵
۲-۶-۱- پوشش‌های پلیمری.....	۱۷
۳-۶-۱- پوشش‌های کامپوزیتی.....	۱۷
۴-۶-۱- پوشش‌های کربنی.....	۱۸
۵-۶-۱- پوشش‌های کربن شبه الماسی.....	۲۰
۶-۶-۱- پوشش سرامیکی.....	۲۰
۱-۶-۶-۱- پوشش‌های نیتربدی.....	۲۰
۲-۶-۶-۱- پوشش‌های کاربیدی.....	۲۴
۷-۱- انواع زیرلایه‌ها.....	۲۵
۱-۷-۱- فولادهای زنگ‌زن.....	۲۵
۲-۷-۱- آلیاژهای تیتانیم.....	۲۷
۳-۷-۱- آلومینیم.....	۲۸
۴-۷-۱- آلیاژهای نیکل.....	۲۸
۸-۱- معرفی کار حاضر.....	۲۹
۹-۱- مقاومت تماسی سطحی.....	۳۱
۱-۹-۱- عوامل تأثیرگذار بر مقاومت تماسی.....	۳۲
۱-۹-۱-۱- ترکیب شیمیایی اکسید سطحی.....	۳۲

۳۳۱-۹-۲- زبری سطح.....
۳۵۲- فصل ۲: مواد و روش‌های آزمایش.....
۳۶۱-۲- مواد.....
۳۶۲-۲- روش آماده‌سازی نمونه.....
۳۶۱-۲-۲- برش نمونه‌ها.....
۳۷۲-۲-۲- پولیش سطح نمونه‌ها.....
۳۸۳-۲- اکسیداسیون نمونه‌های بدون پوشش.....
۳۹۴-۲- روش پوشش‌دهی.....
۴۰۱-۴-۲- دستگاه لایه‌نشانی تبخیر قوس کاتدی.....
۴۱۵-۲- چیدمان اندازه‌گیری مقاومت تماس سطحی.....
۴۳۱-۵-۲- نحوه انجام آزمون مقاومت تماسی برای نمونه‌های بدون پوشش.....
۴۵۲-۵-۲- آزمون مقاومت تماسی برای نمونه‌های پوشش‌دار.....
۴۷۶-۲- آزمایش خوردگی.....
۴۸۱-۶-۲- نحوه انجام آزمون خوردگی.....
۵۰۷-۲- آنالیز فلورسانس اشعه ایکس.....
۵۰۸-۲- آنالیز پراش اشعه ایکس.....
۵۱۹-۲- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۵۱۳- فصل سوم: نتایج.....
۵۴۱-۳- نتایج آنالیز فلورسانس اشعه ایکس.....
۵۴۲-۳- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس.....
۵۵۳-۳- نتایج آزمون مقاومت تماسی.....
۵۵۱-۳-۳- مقاومت تماسی نمونه‌های بدون پوشش.....
۵۶۲-۳-۳- مقاومت تماسی نمونه‌های اکسیدشده در کوره.....
۵۹۳-۳-۳- مقاومت تماسی پوشش TiN به روش تبخیر قوس کاتدی.....
۶۱۴-۳- آزمون خوردگی.....
۶۱۱-۴-۳- نتایج خوردگی زیرلایه بدون پوشش.....
۶۲۲-۴-۳- بررسی رفتار خوردگی پوشش TiN به روش تبخیر قوس کاتدی.....
۶۳۵-۳- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۶۳۱-۵-۳- بررسی مورفولوژی سطح پوشش.....
۶۵۲-۵-۳- بررسی اثر ضخامت پوشش.....

۶۷.....	۳-۶- نتایج آنالیز طیفسنجی پراش پرتو ایکس.....
۶۹.....	۴- فصل چهارم: بحث.....
۷۰.....	۴-۱- بررسی نتایج حاصل از مقاومت تماسی نمونه‌های اولیه.....
۷۲.....	۴-۲- بررسی نتایج حاصل از مقاومت تماسی نمونه‌های اکسید شده در کوره.....
۷۲.....	۴-۳- بررسی نتایج حاصل از آزمون‌های نمونه‌های باپوشش TiN.....
۸۰.....	نتیجه‌گیری.....
۸۱.....	پیشنهادها.....
۸۲.....	منابع.....

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- شماتیک پیل هیدروژنی..... ۵
- شکل ۱-۲- قطعات اصلی پیل سوختی هیدروژنی..... ۶
- شکل ۱-۳- طبقه‌بندی مواد بکار رفته در صفحات دوقطبی..... ۹
- شکل ۱-۲- دستگاه پولیش رومیزی..... ۳۸
- شکل ۲-۲- دستگاه لایه‌نشانی تبخیر قوس کاتدی..... ۴۰
- شکل ۳-۲- چیدمان تجربی مورد استفاده برای مقاومت تماسی..... ۴۲
- شکل ۴-۲- چیدمان مکانیکی برای اعمال فشار در آزمون مقاومت تماسی..... ۴۳
- شکل ۵-۲- شماتیک چیدمان اول آزمون مقاومت تماسی..... ۴۳
- شکل ۶-۲- شماتیک چیدمان دوم مقاومت تماسی..... ۴۴
- شکل ۷-۲- چیدمان مقاومت تماسی برای نمونه‌های باپوشش..... ۴۵
- شکل ۸-۲- چیدمان مقاومت تماسی برای نمونه‌های باپوشش..... ۴۶
- شکل ۹-۲- شماتیک آزمون خوردگی..... ۴۸
- شکل ۱۰-۲- چیدمان آزمون خوردگی پتانسیودینامیک..... ۵۰
- شکل ۱-۳- منحنی پراش اشعه ایکس از پوشش TiN با ضخامت ۱۲۰۰ نانومتر بر روی زیرلایه اینکونل..... ۵۵
- شکل ۲-۳- مقاومت تماسی آلیاژ اینکونل بدون پوشش..... ۵۶
- شکل ۳-۳- بررسی اثر دما روی مقاومت تماسی اینکونل بدون پوشش..... ۵۷
- شکل ۴-۳- بررسی مقاومت تماسی اینکونل بدون پوشش در دمای ۱۲۰ °C و زمان‌های متفاوت..... ۵۸
- شکل ۵-۳- پوشش ۴۰۰ نانومتر TiN به بر روی زیرلایه اینکونل با زبری سطح ۱۵۰۰..... ۵۹
- شکل ۶-۳- پوشش ۸۰۰ نانومتر TiN بر روی زیرلایه اینکونل با زبری‌های متفاوت سطح زیرلایه..... ۶۰
- شکل ۷-۳- پوشش ۱۲۰۰ نانومتر TiN بر روی زیرلایه اینکونل با زبری‌های متفاوت سطح زیرلایه..... ۶۰
- شکل ۸-۳- بررسی خوردگی اینکونل بدون پوشش به روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک..... ۶۱
- شکل ۹-۳- بررسی خوردگی پوشش TiN بر روی زیرلایه اینکونل..... ۶۲
- شکل ۱۰-۳- بررسی مورفولوژی سطح پوشش TiN قبل از انجام آزمون خوردگی..... ۶۳
- شکل ۱۱-۳- بررسی مورفولوژی سطح پوشش TiN پس از انجام آزمون خوردگی پلاریزاسیون..... ۶۴
- شکل ۱۲-۳- سطح مقطع نمونه با پوشش TiN قبل از انجام آزمون خوردگی..... ۶۵
- شکل ۱۳-۳- سطح مقطع نمونه با پوشش TiN پس از انجام آزمون خوردگی..... ۶۶
- شکل ۱۴-۳- آنالیز EDS از آلیاژ اینکونل بدون پوشش..... ۶۷
- شکل ۱۵-۳- آنالیز EDS از آلیاژ اینکونل با پوشش TiN..... ۶۸

- شکل ۴-۱- بررسی اثر ضخامت پوشش TiN به روش تبخیر قوس کاتدی روی مقاومت تماسی آلیاژ اینکونل..... ۷۳
- شکل ۴-۲- بررسی اثر زبری زیرلایه اینکونل بر روی مقاومت تماسی پوشش ۶۰۰ نانومتر در فشار 150 N.cm^{-2} ۷۴
- شکل ۴-۳- بررسی اثر زبری زیر لایه مونل بر روی مقاومت تماسی پوشش ۱۲۰۰ نانومتر در فشار 150 N.cm^{-2} ۷۵
- شکل ۴-۴- بررسی خوردگی نمونه های بدون پوشش..... ۷۶
- شکل ۴-۵- بررسی خوردگی نمونه های با پوشش TiN..... ۷۷
- شکل ۴-۶- شماتیک خوردگی پوشش TiN..... ۷۸

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱- ویژگی‌های پیل‌های مختلف ۳
- جدول ۱-۲- شرایط DOE برای صفحات دوقطبی ۷
- جدول ۱-۳- مقایسه کلی بین خواص مواد بکار رفته در صفحات دوقطبی ۸
- جدول ۱-۳- نتایج آنالیز فلورسانس اشعه ایکس زیرلایه اینکونل ۵۴
- جدول ۱-۴- مقایسه نتایج حاصل از تحقیق باکارهای دیگران ۷۹

فصل اول: مروری بر منابع

۱-۱- ضرورت استفاده از پیل

بحران انرژی یکی از مسائل مورد توجه جوامع امروزی می‌باشد. سوخت‌های فسیلی که تاکنون تأمین بخش عمده‌ای از انرژی مورد نیاز بشر را به عهده داشته‌اند، منابعی روبه‌زوال هستند. از طرفی سیستم‌های مصرف‌کننده این سوخت‌ها دارای بازده پایینی می‌باشند. سیستم‌های متداول و قدیمی مصرف سوخت علاوه بر اتلاف منابع سوختی در اثر بازده حرارتی پایین، یکی از منابع آلوده‌کننده محیط‌زیست نیز محسوب می‌شوند. با توجه به نکات اشاره‌شده، استفاده از انرژی‌های نو و سیستم‌های تبدیل انرژی با بازده حرارتی بالا و آلودگی کم، امری لازم و ضروری است. پیل‌های سوختی یکی از این سیستم‌های تبدیل انرژی می‌باشند.

پیل سوختی انرژی شیمیایی موجود در سوخت ورودی را مستقیماً به توان الکتریکی تبدیل می‌کند. سوخت مصرفی این سیستم‌ها هیدروژن است که از منابع مختلفی تأمین می‌گردد. پیل‌های سوختی از بازده حرارتی بالایی در مقایسه با سایر سیستم‌های تبدیل انرژی برخوردار هستند. عملکرد پیل سوختی بدون تولید آلودگی بوده و تنها محصول جانبی این دستگاه، آب می‌باشد. امروزه پیل‌های سوختی به دلیل بازده حرارتی بالا و پاکیزگی آن‌ها مورد توجه دولت‌ها و مراکز تحقیقاتی قرار گرفته است. در این بخش به معرفی پیل سوختی و ساختمان و نحوه عملکرد آن و همچنین انواع آن‌ها می‌پردازد [۱].

۱-۲- پیل‌های سوختی

پیل سوختی وسیله‌ای است که انرژی شیمیایی سوخت را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. برخلاف باتری‌ها که به علت محدود بودن مقدار ماده واکنش‌دهنده در مخزن باتری، پس از مدتی نمی‌توانند انرژی لازم را تأمین کنند، در پیل سوختی مواد واکنش‌دهنده به‌صورت پیوسته وارد پیل شده و فرآورده‌ها به‌صورت پیوسته خارج می‌شوند؛ بنابراین، پیل سوختی می‌تواند به‌صورت پیوسته کار کند. همچنین به‌دلیل این‌که تبدیل انرژی به‌طور مستقیم روی می‌دهد از بازده بالایی برخوردار

جدول ۱-۱- ویژگی‌های پیل‌های مختلف [۲]

نوع پیل سوختی	الکترولیت	دمای عملیاتی (سانتی‌گراد)	بازده	توان تولیدی	کاربرد
قلیایی	هیدروکسید پتاسیم	۶۰-۹۰	۴۰- ٪۶۰	تا ۲۰ کیلووات	زیردریایی و فضایی
متانولی	غشای پلیمری	۶۰-۱۳۰	٪۴۰	کمتر از ۱۰ کیلووات	کاربردهای قابل حمل
کربنات مذاب	مایع کربنات مذاب ثابت	۶۵۰	۴۵- ٪۶۰	بیشتر از ۱ مگاوات	نیروگاهی
اسید فسفریک	مایع اسید فسفریک ثابت	۲۰۰	۳۵- ٪۴۰	بیش از ۵۰ کیلووات	نیروگاهی
پلیمری	غشای پلیمری	۸۰	۴۰- ٪۶۰	تا ۲۵۰ کیلووات	وسایل نقلیه-نیروگاهی کوچک
اکسید جامد	سرامیک	۱۰۰۰	۵۰- ٪۶۵	بیش از ۲۰۰ کیلووات	نیروگاهی

است. در پیل سوختی گاز هیدروژن به‌عنوان سوخت مصرف شده و از واکنش آن با اکسیژن، علاوه بر انرژی الکتریکی، آب و حرارت نیز تولید می‌گردد [۱].

پیل‌های سوختی انواع مختلف دارند که با توجه به منابع گازهای واکنش‌گر و نوع الکترولیت آن‌ها تقسیم‌بندی می‌شوند. جدول ۱-۱ پیل‌های سوختی رایج را به همراه توان، دمای کاری و برخی کاربردهای آن‌ها را ارائه می‌دهد.

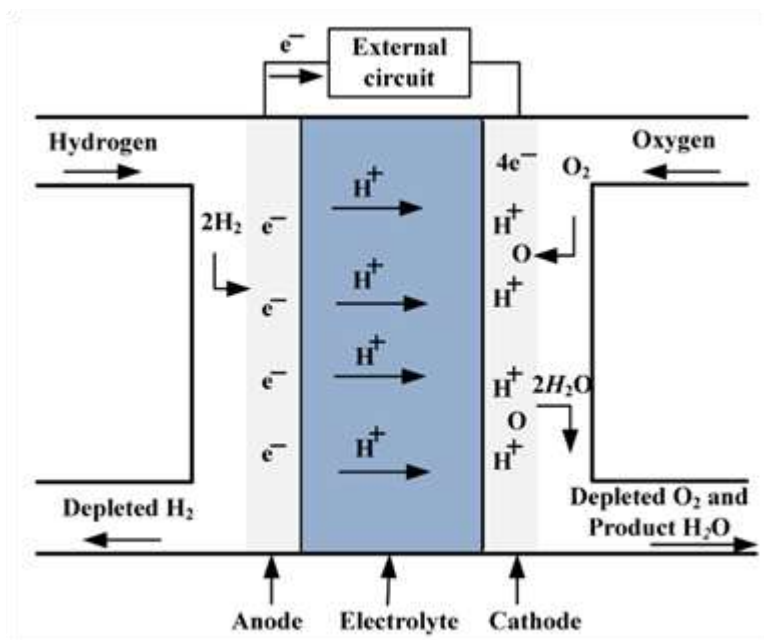
در مقایسه با انواع دیگر پیل سوختی، برای یک حجم و وزن معلوم، پیل سوختی پلیمری توان بیشتری تولید می‌کند. این نوع پیل سوختی به دلیل دمای پایین به زمان کمی برای راه‌اندازی نیاز دارند و همین خصوصیت آن‌ها را بهترین گزینه در کاربردهای وسایل نقلیه به‌عنوان جایگزین برای

موتور احتراق داخلی دیزلی و بنزینی معرفی می‌نماید. همچنین این سیستم‌ها کاربری مناسبی در زمینه مولدهای خانگی، نیروگاهی کوچک، صنعت حمل‌ونقل و نظامی دارند [۲].

۱-۳- پیل سوختی پلیمری^۱

پیل‌های سوختی غشاء پروتون (پلیمری) اولین بار در دهه ۱۹۶۰ برای برنامه جمینی^۲ ناسا استفاده شد. این نوع پیل سوختی از نقطه‌نظر طراحی و کارکرد یکی از جذاب‌ترین انواع پیل سوختی است. پیل سوختی پلیمری دارای غشاء الکتrolیتی پلیمری به شکل یک ورقه نازک منعطف است که هادی یون هیدروژن (پروتون) می‌باشد و بین دو الکتروود متخلخل قرار می‌گیرد. نفیون یکی از بهترین غشاهای الکتrolیتی مورد استفاده در این نوع پیل سوختی است. این غشاء کوچک و سبک است و در دمای پایین 80°C کار می‌کند. سایر غشاهای الکتrolیتی جامد در دمای بالا نزدیک به 1000°C کار می‌کنند. در پیل سوختی پلیمری واکنش احیاء اکسیژن کندتر است. کاتالیست مورد استفاده در این پیل سوختی اغلب از جنس پلاتین بوده و میزان کاتالیست مصرفی در الکتroدهای این نوع پیل سوختی بیشتر از سایر انواع پیل سوختی است [۳].

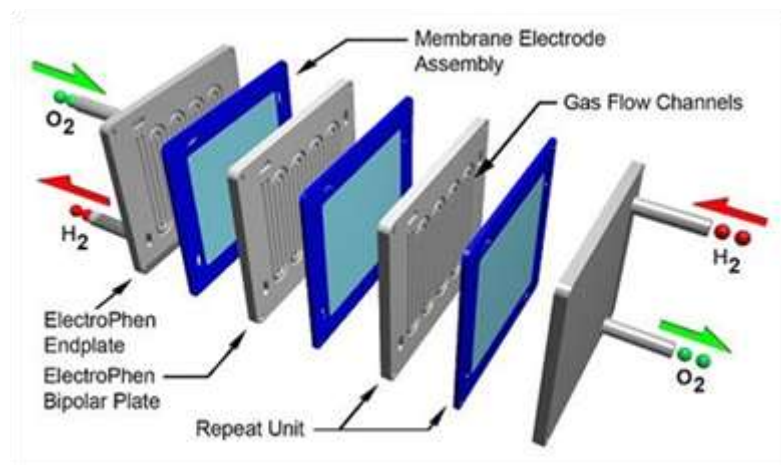
1- Proton Exchange Membrane
2- Gemini



شکل ۱-۱- شماتیک پیل هیدروژنی [۳].

در پیل سوختی پلیمری سوخت مورد استفاده هیدروژن می‌باشد. مولکول هیدروژن در آند به یون‌های پروتون و الکترون یونیزه شده، الکترون‌های آن‌ها جدا می‌شود. یون‌های هیدروژن که شامل بار مثبت هستند (پروتون) به سطح غشاء خلل‌دار نفوذ می‌کنند و به سمت کاتد می‌روند. الکترون‌های جدا شده نمی‌توانند از این غشاء عبور کنند بلکه از یک مدار خارجی عبور کرده و موجب تولید برق می‌شوند. در کاتد الکترون‌ها، پروتون‌های هیدروژن و اکسیژن موجود در هوا با هم ترکیب می‌شوند و آب را تشکیل می‌دهند. به دلیل جامد بودن غشاء الکترولیت این پیل سوختی و همین‌طور انعطاف‌پذیر بودن آن، امکان شکستن و یا ترک خوردن در آن کم است. یک تک‌واحد پیل سوختی پلیمری از اجزای زیر تشکیل شده است [۴]: ۱- صفحات دوقطبی^۱ ۲- صفحات انتهایی^۲ ۳- صفحات جمع‌کننده جریان^۳ ۴- غشاء الکترولیتی^۴

-
- 1-Bipolar Plate
 - 2-End Plate
 - 3-Collector Plate
 - 4-Membrane Electrode Assembly (MEA)



شکل ۱-۲- قطعات اصلی پیل سوختی هیدروژنی [۴].

۱-۴- صفحه دوقطبی پیل سوختی

صفحات دوقطبی وظایف زیادی را به عهده دارند که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌کنیم [۴]:

- ۱- توزیع یکنواخت گازهای واکنش‌دهنده در سراسر سطوح فعال واکنش، که هر چه توزیع گازها یکنواخت‌تر باشد افت فعال‌سازی کم‌تر می‌شود،
- ۲- مدیریت حرارت از طریق حذف حرارت از سطح فعال به وسیله کانال‌های خنک‌کننده،
- ۳- جدا کردن پیل‌ها در یک دسته پیل سوختی،
- ۴- هدایت جریان از یک پیل به پیل دیگر در یک دسته پیل سوختی،
- ۵- جلوگیری از نشت گاز و مایع خنک‌کننده،
- ۶- مدیریت آب در داخل پیل سوختی و نگهداری الکترود و غشاء از جمله این وظایف هستند.

۱-۴-۱- خواص لازم برای صفحات دوقطبی

با توجه به وظایف صفحات دوقطبی، این صفحات باید دارای خواص زیر باشند: داشتن هدایت الکتریکی و حرارتی مناسب، غیرقابل نفوذ بودن در مقابل گازها، دارای سطح صاف و صیقلی به منظور کاهش مقاومت تماسی، مقاوم به خوردگی شیمیایی، مقاومت مکانیکی مناسب به خصوص در مقابل

جدول ۲-۱- شرایط DOE برای صفحات دوقطبی [۵]

مشخصات	هدف
هدایت الکتریکی	$100 < S/cm$
مقاومت سطحی ویژه کم	$< 30 m\Omega \cdot cm^2$
خوردگی	$< 16 \mu A cm^{-2}$
هدایت حرارتی	$> 10 W/(mK)$
عبور دهی هیدروژن	$> 2 \times 10^{-6} cm^3 cm^{-2} s^{-1}$
استحکام خمشی	$< 60 MPa$
استحکام ضربه‌ای	$< 40 J/m$
پایداری حرارتی	-40 تا $120^\circ C$

نیروی خمشی و ضربه، قیمت حداقل برای تولید و مواد مصرف‌شده. انجمن انرژی آمریکا^۱ (DOE) براساس وظایف صفحه دوقطبی خواصی را لازم می‌داند [۵] که در جدول ۲-۱ آمده است.

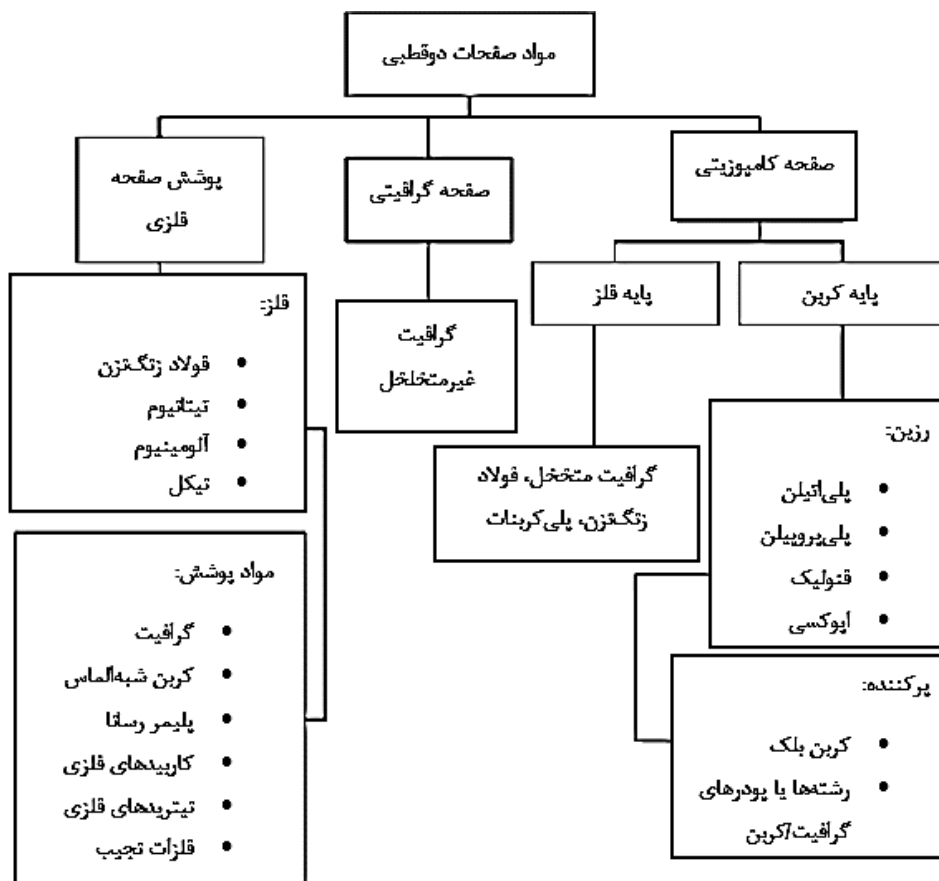
۲-۴-۱- انواع صفحات دوقطبی

مواد مورد استفاده در ساخت صفحات دوقطبی، به سه دسته تقسیم شده‌اند: مواد گرافیتی، کامپوزیتی، فلزی. در جدول ۳-۱ مقایسه‌ای بین این سه نوع صفحه دوقطبی صورت گرفته است.

جدول ۱-۳- مقایسه کلی بین خواص مواد به کار رفته در صفحات دوقطبی [۶]

خاصیت	کامپوزیت پلیمری	فلز پوشش دار	گرافیت
استحکام	خوب	عالی	ضعیف
هدایت الکتریکی	خوب	عالی	ضعیف
ضخامت موردنیاز	در حدود ۲-۳ mm	کمتر از ۲ mm	بالاتر از ۴ mm
عبور دهی گاز	خوب	عالی	ضعیف
مقاومت خوردگی	عالی	ضعیف	عالی
قیمت تولید، ماشین کاری، مواد اولیه و پوشش کاری	بسیار کم	بالا	بسیار بالا
چگالی	زیر ۲ gr/cm ³	بالای ۶ gr/cm ³	حدود ۲ gr/cm ³

فلوچارت شکل ۱-۳ مواد که تاکنون برای ساخت صفحات دوقطبی استفاده شده است را به طور خلاصه بیان می نماید.



شکل ۱-۳- طبقه‌بندی مواد به کار رفته در صفحات دوقطبی [۶].

امروزه وزن و قیمت به دو پارامتر مهم و تعیین کننده در ساخت پیل سوختی هیدروژنی تبدیل شده است به طوری که این دو پارامتر برای به کارگیری این پیل‌ها در اتومبیل‌ها بسیار مهم هستند. لذا تحقیقات زیادی برای کاهش قیمت و وزن قطعات بر روی کاتالیست‌ها، الکترودها و صفحات دوقطبی انجام شده است. ۸۰٪ از وزن پیل‌ها مربوط به صفحات دوقطبی می‌باشد و این قطعه ۴۵٪ از قیمت پیل را نیز تشکیل می‌دهد [۶].

۱-۴-۳- صفحات دوقطبی فلزی

در سال‌های اخیر برای بعضی از کاربردهای پیل سوختی صفحات دوقطبی فلزی توسعه یافته و توجه بیشتری را به خود معطوف کرده است. در اکثر موارد ساخت صفحات فلزی از طریق فرآیند شکل‌دهی و اتصال ورق‌های فلزی شکل داده‌شده، انجام می‌شود و به‌طور کلی می‌توان گفت فرآیند ساخت صفحات فلزی متفاوت از فرآیندهایی است که برای ساخت صفحات کامپوزیتی و گرافیتی استفاده می‌شوند. بدیهی است که نحوه شکل‌پذیری صفحات دوقطبی فلزی به‌طور عمده با صفحات کامپوزیتی بهبودیافته مانند کامپوزیت کربن، کامپوزیت ترموست و کامپوزیت پلاستیک متفاوت است.

مزیت عمده صفحات فلزی این است که فلز معمولاً هدایت الکتریکی و شکل‌پذیری به‌مراتب بهتری در مقایسه با گرافیت و مواد کامپوزیتی دارد. صفحات فلزی نفوذناپذیری خوبی در برابر هیدروژن و دیگر سیالات دارند و همچنین به علت نوع پیوند فلزی، این صفحات استحکام، چقرمگی و مقاومت به شوک بالاتری را دارا هستند. به علت خواص مکانیکی ویژه، بر روی صفحات نازک فلزی با سهولت و انعطاف‌پذیری بیشتری نسبت به صفحات گرافیتی یا کامپوزیتی می‌توان کانال‌های باریک‌تر ایجاد نمود. این مزایا برای افزایش دادن چگالی توان و دوام پیل‌های سوختی به‌کارگرفته‌شده در صنعت بسیار بااهمیت است. از طرفی هزینه کل صفحات فلزی قابل‌رقابت با صفحات کامپوزیت گرافیتی می‌باشد [۷].

از مزایای استفاده از مواد فلزی در ساخت صفحات دوقطبی می‌توان به رسانایی الکتریکی و حرارتی خوب و سهولت در ایجاد شیارهای جریان سیال به روش استمپینگ^۱ اشاره نمود. استمپینگ روشی برای ساخت صفحات دوقطبی فلزی می‌باشد که به کمک این روش صفحات فلزی می‌توان بسیار نازک‌نمود. اساس کار روش استمپینگ به این صورت می‌باشد که شیارهای توزیع گاز هیدروژن بر روی یک رویه و شیارهای گاز اکسیژن بر روی رویه دیگر ایجاد می‌شود، سپس دو رویه بر روی یکدیگر متصل و جوشکاری می‌گردند.

1- stamping

به دلیل آن که دمای محیط داخل پیل‌های سوختی حدود 80°C و pH آن بین ۲ الی ۳ می‌باشد [۸]. خوردگی صفحات فلزی در پیل سوختی بسیار بالا بوده که این مسئله باعث مسمومیت مجموعه الکترو-غشاء سرهم‌شده و کاهش رسانایی یونی آن خواهد شد. به‌علاوه تشکیل یک‌لایه ناشی از خوردگی روی سطح صفحه دوقطبی فلزی باعث بالا رفتن مقاومت الکتریکی شده و در نتیجه جریان خروجی کاهش می‌یابد. هرچند در تحقیقات آزمایشگاهی برای ساخت صفحات دوقطبی، استفاده از فولاد زنگ‌نزن با ترکیب‌های خاص، بدون هرگونه پوشش نتیجه مطلوبی داده است ولی با توجه به آن که مشکل خوردگی فلز به‌طور کامل رفع نشده است توصیه می‌شود که برای ساخت صفحات دوقطبی از پوشش‌های مناسب و مقاوم در برابر خوردگی و اکسیداسیون استفاده گردد. تحقیقات زیادی بر روی پوشش‌دهی فلزات انجام شده است. پوشش‌هایی نظیر نیتريد کروم، نیتريد تیتانیم، نیتريد زیرکونیم، کاربید کروم، اکسید قلع، و پلیمرهای هادی نظیر پلی‌پایرول بر روی فلزاتی نظیر فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶، تیتانیم، نیکل و آلومینیم تاکنون پوشانده شده است که مشکل خوردگی را تا حدودی بهبود می‌دهد. در ادامه پوشش‌ها و صفحات دوقطبی مورد استفاده قرار گرفته را بررسی می‌کنیم [۹].

۱-۵- فلزات بدون پوشش

فلزات نجیب مانند طلا و پلاتین دارای مقاومت تماسی پایین و مقاومت به خوردگی بالا می‌باشند، بنابراین هنگامی که به‌عنوان صفحه دوقطبی مورد استفاده قرار می‌گیرند، عملکردی مشابه صفحات دوقطبی پوکوگرافیت دارند. در بعضی موارد، عملکرد این صفحات بهتر از پوکوگرافیت^۱ می‌باشد. با این وجود، قیمت بالای این فلزات، مانع از تجاری شدن آن‌ها شده است. مشکل اصلی فلزات که باعث خوردگی فلزات و کاهش مقادیر مقاومت تماسی می‌شود، شکل‌گیری لایه غیرفعال بر روی سطح می‌باشد. بدین منظور فولاد زنگ‌نزن برای کاربرد در صفحات دوقطبی آزمایش شده است و مورد استفاده

1- Poco Graphite

قرار گرفته است. به عنوان مثال، هرمان و همکاران [۱۰] صفحات دوقطبی آلومینیم، فولاد زنگ‌نزن، تیتانیم و نیکل را در محیط شبیه‌سازی شده یک سلول سوختی ($\text{pH} = 2-3$ و 80°C) که مستعد خوردگی بود، قرار دادند. یک لایه خوردگی بر روی سطح فلز، باعث کاهش مقاومت تماسی و توان خروجی می‌شود. اگرچه لایه اکسیدی به وجود آمده بر روی سطح باعث کاهش خوردگی می‌شود و از لایه‌های زیرین محافظت می‌کند، اما باعث کاهش رسانایی الکتریکی می‌شود. بنابراین افزایش ضخامت لایه اکسیدی و مقاومت تماسی باعث کاهش توان الکتریکی خروجی می‌شود.

دیوایز و همکاران [۱۱] دریافتند تحت فشار تراکم 220 N.cm^{-2} اعمال شده در آزمایش‌های سلول سوختی، مقاومت تماسی نسبی تعدادی از صفحات دوقطبی به شرح زیر است:

پوکوگرافیت > اینکونل ۶۰۱ > اینکولی ۸۰۰ > ۹۰۴ > ۳۱۰ > تیتانیم > ۳۱۶ > ۳۴۷ > ۳۰۴ > ۳۲۱

محققان همچنین مشاهده کردند که ضخامت لایه غیرفعال در بعضی از آلیاژها کاهش یافته است که به این ترتیب می‌باشد: اینکونل ۶۰۱ > اینکولی ۸۰۰ > ۹۰۴ > ۳۱۰ > ۳۴۷ > ۳۱۶ > ۳۰۴ > ۳۲۱
 برای صفحات فلزی به این ترتیب می‌باشد: ۳۱۶ > تیتانیم > ۳۱۰ > پوکوگرافیت نتایج نشان می‌دهد که کاربرد صفحات دوقطبی به ضخامت لایه غیرفعال و مقاومت تماسی آن مرتبط است. بنابراین افزایش ضخامت و مقاومت تماسی باعث می‌شود که انرژی گرمایی بیشتری تولید شود و خروجی انرژی الکتریکی کاهش یابد. وانگ و همکاران [۱۲، ۱۳] دریافتند که دو نوع فولاد آستنیتی و فریتی با محتوای کروم بالا، دارای مقاومت به خوردگی خوبی می‌باشند که برای کاربرد در صفحات دوقطبی مناسب هستند، اگرچه فولاد فریتی، به بهبود سطحی نیاز دارد به دلیل این که لایه اکسید کروم تشکیل می‌شود. محققان همچنین دریافتند که کروم در لایه غیرفعال شکل گرفته بر روی فولاد زنگ‌نزن وجود دارد. بنابراین مقدار کروم در فولاد زنگ‌نزن افزایش یافته است که باعث شده است مقاومت به خوردگی بهبود یابد. نتایج به دست آمده با یافته‌های دیوایز و همکاران [۱۱] مطابقت دارد. با این وجود، یک لایه غیرفعال سطحی نارسانا و ضخیم از اکسید کروم، مقاومت تماسی بالا تولید می‌کند. وانگ و

تورنر [۱۳] نمونه‌هایی از فولاد زنگ‌نزن ۴۳۴، ۴۳۶، ۴۴۱، ۴۴۴، ۴۴۶ را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها دریافتند که در هر دو شرایط آندی و کاتدی سلول سوختی پلیمری بر روی سطح فولاد ۴۴۶ لایه غیرفعال بسیار پایدار تشکیل شده است. محققان بیان کردند که ضخامت لایه غیرفعال بر روی فولاد ۴۴۶ در $0/1$ V در محیط شبیه‌سازی شده سلول سوختی پلیمری، $2/6$ nm و برای لایه تشکیل شده در $0/6$ V در محیط شبیه‌سازی شده سلول سوختی پلیمری، 3 nm است. آن‌ها دریافتند برای بهبود مقاومت تماسی باید اصلاح سطحی صورت پذیرد. آن‌ها همچنین بیان کردند که مقاومت تماسی فولاد زنگ‌نزن ۴۴۶ بعد از شکل‌گیری لایه غیرفعال افزایش یافته است. آنالیزها نشان می‌دهد که لایه غیرفعال از اکسیدهای کروم و آهن تشکیل شده است. لایه غیرفعال بر روی فولاد زنگ‌نزن ۴۴۶ عمدتاً از اکسید کروم تشکیل شده است و درصد اکسیدهای آهن آن کم می‌باشد. در محیط شبیه‌سازی شده سلول سوختی پلیمری، لایه غیرفعال شکل‌گرفته در محیط کاتدی ضخیم‌تر از لایه شکل‌گرفته در محیط آندی می‌باشد، در نتیجه دارای مقاومت تماسی بالاتری است. به‌طور مشابه فلزاتی همچون آلومینیم، تیتانیوم، نیکل و... هنگامی که در محیط اسیدی سلول سوختی پلیمری قرار می‌گیرند، یک لایه غیرفعال بر روی سطح ایجاد می‌شود که مقاومت به خوردگی خوب اما مقاومت تماسی بالایی دارد. علاوه بر این، برای فلزات بدون پوشش، یون‌ها و اکسیدها می‌توانند غشاء الکترولیت و کاتالیزور در مجموعه الکتروود غشاء را آلوده کنند که عوارض جانبی قابل توجهی بر عملکرد سلول‌ها دارد. به‌خصوص صفحات دوقطبی فلزی بدون پوشش هنگامی که در یک محیط خورنده در داخل یک سلول سوختی، که رطوبت نسبی آن (۹۰٪)، اسیدیته ($\text{pH} = 2-3$) و دما (۶۰-۸۰) قرار گیرد، انحلال فلز اتفاق می‌افتد. یون‌های فلزی محلول در غشاء نفوذ می‌کنند و سپس در مکان‌های تبادل یونی به دام می‌افتد و در نهایت باعث کاهش هدایت یونی می‌شود. مهتا و کوپر [۱۴]

دریافتند برای به حداقل رساندن این مشکل، به پوششی بسیار رسانا و مقاوم به خوردگی با قدرت پیوند بالا نیاز است.

۱-۶- فلزات پوشش داده شده

صفحات دوقطبی فلزی اغلب با پوشش محافظ در برابر خوردگی پوشش داده می‌شوند. پوشش باید رسانا باشد و چسبندگی خوبی به فلز پایه داشته باشد به طوری که زیرلایه با محیط خورنده در ارتباط نباشد [۱۵]. پوشش‌ها از لحاظ ترکیب شیمیایی به پنج دسته تقسیم می‌شوند که شامل پوشش‌های کربنی، پلیمری، فلزی، سرامیکی و کامپوزیتی می‌باشد. ضریب انبساط حرارتی فلز پایه و پوشش باید تا حد امکان برابر باشد به دلیل این که اگر برابر نباشد باعث ایجاد ترک‌های ریز و تخلخل در پوشش می‌شود. علاوه بر این، برخی از فرآیندهای پوشش‌دهی، باعث ایجاد حفره بر روی سطح پوشش صفحات دوقطبی در حال ساخت می‌شود [۱۴]. وودمن و همکاران [۱۶] به این نتیجه رسیدند که ضریب انبساط حرارتی، مقاومت پوشش در برابر خوردگی و وجود منافذ و میکروتورک نقش مهمی در حفاظت از صفحات دوقطبی در محیط سلول سوختی پلیمری بر عهده دارند. وجود اختلاف زیاد در ضریب انبساط حرارتی زمینه و پوشش ممکن است منجر به شکست پوشش شود. یک روش برای به حداقل رساندن اختلاف ضریب انبساط حرارتی، اضافه کردن پوشش میانی با اختلاف کم‌تر ضریب انبساط حرارتی بین لایه‌های مجاور می‌باشد. فلزاتی همچون آلومینیم، مس، قلع، نیکل و نیکل فسفر بسیار مستعد خوردگی الکتروشیمیایی در محلول اسیدی هستند که به طور معمول در شرایط پیل سوختی پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این وجود، طلا دارای مقاومت به خوردگی الکتروشیمیایی بسیار عالی در مقایسه با گرافیت و مواد دیگر صفحات دوقطبی است، اما برای تهیه این صفحات باید هزینه زیادی صرف کنیم که مقرون به صرفه نیست.

۱-۶-۱- پوشش های فلزی

پوشش های فلزی شامل پوشش هایی از جمله نیکل، نیکل - فسفر و پوشش فلزات نجیب از جمله طلا و پلاتین می باشد. که در ادامه به آنها می پردازیم.

۱-۱-۶-۱- پوشش فلزات نجیب

ترکیبات دیگری که بر روی فولادهای زنگ نزن، به منظور ارائه رسانایی و مقاومت به خوردگی پوشش داده می شوند، فلزات نجیب مانند طلا، نقره و پلاتین می باشند. فنگ و همکاران [۱۷] به منظور پوشش دهی لایه نازک نقره بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ از روش کاشت یونی استفاده کردند. آزمایش - های پتانسیواستاتیک نشان می دهد بعد از کاشت یون نقره، نتایج به دست آمده نشان می دهد جریان خوردگی از ۱۰ تا $0.7 \mu\text{Acm}^{-2}$ کاهش یافته است. علاوه بر این، آزمایش نشان داد که مقدار مقاومت تماسی از $312 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ تا $78 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ بهبود یافته است. نتایج نشان داد که کاهش کلی در مقاومت تماسی با استفاده از روش کاشت یون، به مقدار رسوب نانو ذرات نقره در لایه انباشته شده، ضخامت لایه غیرفعال و مقدار فاز فلزی نقره و نیکل بستگی دارد. علاوه بر این، روش پوشش دهی، شرایط فرآیند پوشش دهی (به ویژه دما) و ضخامت پوشش، بر کیفیت پوشش و در نتیجه مقدار مقاومت تماسی مؤثر است.

هنتال و همکاران [۱۸] صفحه دوقطبی آلومینیم را با طلا پوشش دادند. سپس صفحه پوشش داده شده را در سلول سوختی مورد استفاده قرار دادند، در طول گرم شدن اولیه، داده ها بیانگر این بود که عملکرد بسیار مشابه به گرافیت دارند به علت این که آلومینیم با پوشش طلا، مقاومت تماسی مشابه با محیط نفوذ گازی^۱ گرافیت دارد. با این وجود، عملکرد به سرعت کاهش می یابد. تجزیه و تحلیل ها نشان می دهد که پوشش طلا از زیر لایه جدا شده است و در غشاء قرار گرفته است. وایند و

1- gas diffusion media

همکاران [۱۹] همچنین بیان کردند که صفحات دوقطبی با پوشش طلا به وضوح نشان می‌دهد که هیچ تفاوتی بین صفحات گرافیتی و پایه فلز وجود ندارد به دلایلی در بالا ذکر شده است.

آبکاری غیرالکتریکی^۱ نیکل-فسفر: یکی از روش‌های رایج برای پوشش‌دهی صفحات دوقطبی، آبکاری غیرالکتریکی می‌باشد. معمولاً در صنعت به منظور افزایش مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن از پوشش‌های نیکل-فسفر استفاده می‌شود. اگرچه، این روش پوشش‌دهی ساده می‌باشد و فقط نیاز به یک حمام محلول همگن در دما و pH ثابت دارد، اما به علت استفاده از مواد آلی گران‌قیمت، مقرون به صرفه نمی‌باشد [۲۰]. باید تأکید نمود که یکنواختی ضخامت پوشش با روش آبکاری غیرالکتریکی بیش از روش‌های دیگر مانند آبکاری الکتریکی^۲ می‌باشد. لین و همکاران [۲۱]، روش آبکاری غیرالکتریکی را برای پوشش‌دهی لایه نیکل-فسفر بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ به کار گرفتند. آزمون پتانسیواستاتیک برای رسوبات نیکل-فسفر، در محیط شبیه‌سازی شده کاری آند تحت شرایط بهینه صورت گرفت (۵/۰ مولار $H_2SO_4 + 10\%$ متانول). نتایج آزمون نشان داد که جریان خوردگی منفی در همه زمان‌ها، نشان‌دهنده حفاظت کاتدیک فولاد زنگ‌نزن در طول آزمایش می‌باشد، به طوری که پس گذشت ۱۰ ساعت از انجام آزمایش، هیچ یون فلزی در محلول آزمایش مشاهده نشده است. علاوه بر این، نتایج عملکرد آزمایش صفحات دوقطبی فولاد زنگ‌نزن پوشیده شده با لایه نیکل-فسفر، اثبات کرد که این صفحات دارای مقاومت بالک کم‌تری می‌باشند و در نتیجه عملکرد سلول در مقایسه با صفحات تجاری در دسترس، افزایش یافته است. پوشش نیکل-فسفر بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ و استفاده از لایه میانی مس، باعث افزایش جریان خروجی در مقایسه با سلول سوختی تجاری پلیمری می‌شود با ۱۸٪ افزایش عملکرد، اما جریان خوردگی، بیشتر از مقدار DOE می‌باشد. فتوحی و همکاران [۲۲] پوشش‌های Ni-P و Ni-Co-P را بر روی آلیاژ آلومینیم ۵۲۵۱ با به‌کارگیری دو روش آبکاری غیرالکتریکی و آبکاری الکتریکی مورد مطالعه قرار دادند. جریان خوردگی

1- electroless plating
2- electroplating

صفحه پوشش داده شده با لایه Ni-Co-P درمقایسه با آلومینیم ۵۲۵۱ بهبود یافته است. حداقل جریان خوردگی با روش‌های آبکاری غیرالکتریکی و آبکاری الکتریکی به (2 Acm^{-2}) Ni-Co-P^۵ و $(1.0 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2})$ Ni-P^۷ مربوط می‌شود. مقدار مقاومت تماسی با روش آبکاری غیرالکتریکی $114 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ می‌باشد که مقدار آن دو برابر مقدار با روش آبکاری الکتریکی ($\text{m}\Omega\text{cm}^2$) (۵۴) می‌باشد. تحقیقات بیانگر این موضوع بود که پوشش Ni-P برای استفاده در صفحات دوقطبی مناسب نمی‌باشند.

۱-۶-۲- پوشش‌های پلیمری

شاین و همکاران [۲۳] فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ را با استفاده از پلیمرهای رسانایی به نام‌های پلی‌آنیلین و پلی‌پایرول پوشش دادند. صفحات فولادی پوشش داده شده با این پلیمرها، از لحاظ فاکتورهای خوردگی و مقاومت تماسی و تحت شرایط پیل سوختی پلیمری مورد ارزیابی قرار گرفته است. یک مقاومت به خوردگی بهبود یافته، با میزان مقاومت تماسی مطلوب، در این نوع صفحات پوشش‌دار، مشاهده شده است اما هزینه، دوام و تولید گسترده این محصولات، در این تحقیق بررسی نشده است.

۱-۶-۳- پوشش‌های کامپوزیتی

یک روش دیگر برای کاهش نرخ خوردگی صفحات دوقطبی فلزی، پوشش‌دهی این صفحات با لایه نازک کامپوزیتی پایه پلیمر می‌باشد. لی و همکاران [۲۴] صفحه دوقطبی پایه آلومینیم را با یک لایه نازک ترکیبی پلی پروپیلن/کربن بلک پوشش دادند. آن‌ها به منظور کاهش مقاومت تماسی از ورق کربن و کربن بلک به عنوان لایه میانی بین کامپوزیت و لایه آلومینیم استفاده کردند. بعد از مدت زمان طولانی، آن‌ها مقدار مقاومت تماسی را کمتر از $21 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ و جریان خوردگی را کمتر از $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ گزارش کردند. با این وجود، استحکام بین لایه و زمینه متغیر است. از سوی دیگر، ضخامت بالای صفحات دوقطبی کامپوزیتی، حجم و وزن سلول را افزایش می‌دهد. ماداسلی و همکاران [۲۵] کامپوزیت پایه پلیمری را بر روی آلومینیم پوشش دادند. کامپوزیت شامل اتیلن تترافلوئورواتیلن

به‌عنوان پلیمر و TiC و پودرهای گرافیت به‌عنوان پودرهای پرکننده می‌باشند. رسانایی الکتریکی سطح، مقاومت خوردگی کاتدی، استحکام انعطاف‌پذیری و آزمایش‌های انعطاف‌پذیری مربوط به ورقه آلومینیم نشان داد که صفحات آلومینیمی با پوشش کامپوزیت، شاخص DOE برای صفحات دوقطبی می‌باشند.

۱-۶-۴- پوشش‌های کربنی

پوشش‌های کربنی شامل پوشش‌های گرافیتی و کربن شبه‌الماس می‌باشد. به‌نظر می‌رسد لایه کربن پوشش مناسبی برای فولاد زنگ‌نزن باشد. فنگ و همکاران [۲۶]، یک لایه کربن آمورف را با روش کندوپاش بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ پوشش دادند. نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش‌های پتانسیودینامیک^۱، پتانسیواستاتیک^۲ و آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ نشان داد که مقاومت به خوردگی با پوشش کربن به‌طور قابل‌توجهی بهبود یافته است. به‌خصوص، چگالی جریان تحت شرایط کاتدی، از $11/26 \mu\text{Acm}^{-2}$ به $1/85 \mu\text{Acm}^{-2}$ کاهش یافته است. آزمایش‌ها نشان داد که پوشش کربن پایدار است و تا حد زیادی سرعت خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، زاویه تماس قطره آب بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ بدون پوشش، کوچک‌تر از فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ با پوشش کربن است و حذف قطرات تولیدشده در سمت کاتد را آسان می‌کند، در نتیجه باعث مهار تجمع آب در مجموعه سلول سوختی می‌شود. نتایج حاصل از آزمایش مقاومت تماسی نشان داد که مقاومت تماسی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ تغییراتی را از $10/2$ تا $5/2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ داشته است، با افزایش مقدار فشار از 90 به 210 Ncm^{-2} ، مقدار مقاومت تماسی به مقداری بسیار پایین‌تر از فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ بدون پوشش ($380 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$) می‌رسد. فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش دارای مقاومت تماسی بالاتری است که به دلیل شکل‌گیری طبیعی لایه اکسید کروم بر روی سطح فولاد زنگ‌نزن در محیط اتمسفر می‌باشد. باین‌وجود، این پژوهش نتیجه داد که صفحات دوقطبی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ پوشیده شده با کربن،

1- Potentiodynamic

2- potentiostatic

3- scanning electron microscopy

حجم و هزینه سلول سوختی پلیمری را کاهش و پایداری و عملکردشان را افزایش می‌دهد. با این وجود، ارزیابی نهایی فولاد زنگ‌نزن پوشیده شده با کربن، شدیداً به نتایج آزمایش‌های پیل سوختی در طولانی‌مدت بستگی دارد که چندین گزارش در این زمینه وجود دارد. گزارش شده است که پوشش لایه کربن بر روی فولاد، به وسیله لایه میانی نیکل تسهیل شده است [۲۷]. چانگ و همکاران دریافتند [۲۷] لایه نیکل پوشش داده شده، رسوب کربن را بر روی صفحه فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ تسریع می‌کند. پس از پوشش‌دهی نیکل، یک لایه نازک کربن (در 680°C تحت $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$) پوشش داده شد [۲۸]. آنالیزها نشان می‌دهد که پوشش کربن ساختار دولایه‌ای دارد که لایه گرافیت بسیار منظم در مرز میانی کربن/ نیکل قرار دارد و لایه سطحی عمدتاً از ساختار گرافیت نامنظم تشکیل شده است. مشخص شده است که مورفولوژی سطحی رسوبات کربن، به طور چشمگیری به غلظت گاز کربن بستگی دارد. آزمایش‌های مقاومت در برابر خوردگی و عملیات سلول سوختی پلیمری، به اثبات رساند که پوشش کربن دارای پایداری شیمیایی بسیار عالی، مشابه با صفحه گرافیتی با خلوص بالا دارد که می‌تواند از صفحه فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در برابر محیط خورنده پلیمری به درستی محافظت کند. بنابراین، می‌توان پیش‌بینی کرد که صفحات فولاد زنگ‌نزن-نیکل-کربن، عملاً جایگزین صفحات گرافیتی تجاری در کاربردهای سلول سوختی پلیمری شود. در یک تحقیق دیگر، یک سری از پوشش-های کربن حاوی کروم بر روی زمینه فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶، به منظور کاربرد در صفحات دوقطبی سلول سوختی پلیمری پوشش داده شده است [۲۹]. به وسیله پوشش کربن حاوی کروم، مقاومت به خوردگی و مقاومت تماسی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ تا حد زیادی بهبود یافته است. فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ با پوشش $\text{Cr}_{0.23}\text{C}_{0.77}$ ، دارای پایین‌ترین مقاومت تماسی ($2/8 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$) و بالاترین مقاومت به خوردگی ($9/1 \times 10^{-2} \mu\text{Acm}^{-2}$) در شرایط شبیه‌سازی شده سلول سوختی پلیمری دارد. تحقیقات نشان می‌دهد که پوشش کربن می‌تواند پوشش مناسبی برای فولادهای زنگ‌نزن، به منظور کاربرد در صفحات دوقطبی فلزی باشد.

۱-۶-۵- پوشش‌های کربن شبه‌الماسی^۱

لی و همکاران [۳۰] پوشش‌های شبه‌الماسی را با استفاده از روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار^۲ بر روی آلیاژ ۵۰۵۲ آلومینیم و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ اعمال کردند. آن‌ها کارایی این زیرلایه‌ها را با گرافیت، مقایسه کرده‌اند. آلومینیم و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ و گرافیت در یک سلول منفرد مورد استفاده قرار گرفت تا بدین‌صورت، مقاومت تماسی و کارایی سلول، مورد ارزیابی قرار گیرد. صفحات فلزی دوقطبی آلومینیمی و فولادی مورد استفاده در این‌جا، کارایی بهتری نسبت به مواد گرافیتی در ولتاژ پایین، داشتند، اما عمر مفید کوتاه‌تری دارند. مشاهده شده است که بر روی صفحات فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ که یک لایه غیرفعال طبیعی تشکیل شده است که دارای نرخ خوردگی بهتری نسبت به صفحات آلومینیمی هستند. مقاومت تماسی مربوط به فولاد زنگ‌نزن، بالاتر بوده است و بنابراین، کارایی سلول ساخته‌شده با این ماده نیز کاهش می‌یابد. صفحات پوشش آلومینیمی پوشش‌دار دارای مقاومت تماسی بهتری هستند ولی به‌هرحال، عمر مفید سلول‌های ساخته‌شده از آن‌ها، کوتاه‌تر است.

۱-۶-۶- پوشش سرامیکی

پوشش‌های سرامیکی شامل پوشش‌های کاربیدی، نیتربیدی و ... می‌باشد.

۱-۶-۶-۱- پوشش‌های نیتربیدی

نیتربیدکروم، پوشش مناسبی برای فولادهای زنگ‌نزن می‌باشد، به‌دلیل این‌که مقاومت تماسی و جریان خوردگی را به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌دهد [۳۱]. پارک و همکاران [۳۲] اثر لایه پوشش CrN/Cr را بر پایداری صفحات دوقطبی فلزی فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ مورد مطالعه قرار دادند. مشخص شد که پوشش CrN/Cr، مقاومت تماسی را از $200 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ (برای فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ بدون پوشش) به $4 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ (برای فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ با پوشش CrN/Cr) کاهش می‌دهد. مقادیر جریان خوردگی

1- Diamond-like carbon

2- Physical vapor deposition

برای فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ بدون پوشش، $10^{-5} \mu\text{Acm}^{-2}$ و برای فولاد ۴۳۰ با پوشش CrN/Cr، μAcm^{-2} 10^{-6} - 10^{-7} می‌باشد. برادی و همکاران [۳۳] برای به‌دست‌آوردن مقاومت تماسی پایین و مقاومت به خوردگی بالا با روش نیتروژن‌دهی آلیاژهای کروم، همچون آلیاژهای نیکل-کروم و فولاد زنگ‌نزن فریتی کروم بالا، اقدام کردند. رسوب‌دهی فیزیکی بخار و رسوب‌دهی شیمیایی بخار^۱ دو روش مناسب از لحاظ اقتصادی، برای ایجاد لایه‌های محافظ در سطح فولاد زنگ‌نزن می‌باشد. اصلاح سطحی با استفاده از روش نیتروژن‌دهی حرارتی، ساختار چندلایه را روی سطح فولاد زنگ‌نزن ایجاد می‌کند که باعث کاهش دادن مقاومت تماسی و جریان خوردگی صفحات دوقطبی می‌شود [۳۴]. با این وجود، نیتروژن‌دهی حرارتی دمابالا (حدود 900°C) باعث تولید نیتريد‌های کروم خارجی ناپیوسته می‌شود، که مناطق تخلیه‌شده از کروم ایجاد می‌کند و در نتیجه مقاومت به خوردگی را کاهش می‌دهد [۳۵]. از طرف دیگر، نیتروژن‌دهی در درجه حرارت بالا، منجر به ایجاد رسوباتی همچون CrN، Cr_2N و TiN می‌شود و همچنین مناطق تخلیه‌شده ایجاد می‌کند که این مناطق رسانایی بیشتری از لایه غیرفعال (اکسید کروم) دارند [۳۶]. به این معنی که نیتروژن‌دهی در درجه حرارت بالا، مقاومت تماسی را کاهش می‌دهد. در نتیجه، نیتروژن‌دهی در درجه حرارت بالا باعث شکل‌گیری نیتريد‌های کروم می‌شود که منجر به از دست دادن کروم از زمینه می‌شود، در نتیجه باعث کاهش مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن می‌شود [۳۷]. با این حال، نیتريد‌های کروم ناپیوسته و گسسته نتیجه نیتروژن‌دهی در دمای بالا می‌باشد، که از ایجاد فیلم غیرفعال پیوسته (فاز اکسید کروم) جلوگیری می‌کند و تأثیر مثبتی بر کاهش مقاومت تماسی دارد. از سوی دیگر، کاهش دمای فرآیند نیتروژن‌دهی، ممکن است نفوذ اتمی و ضخامت پوشش را کاهش دهد و باعث تولید رسوباتی از جمله CrN، Cr_2N و TiN می‌شود، که می‌تواند منجر به افزایش چگالی جریان خوردگی و مقاومت تماسی شود. بنابراین، پیش‌بینی شده است که دمای نیتروژن‌دهی باید بهینه‌شده باشد. تحقیقات کمی براساس دمای بهینه‌سازی وجود دارد، که اظهارات ذکرشده را مورد بررسی قرار می‌دهد. نتایج تحقیقات لی و همکاران [۳۶] تقریباً ادعاهای

1- Chemical vapor deposition

ذکر شده را مورد بررسی قرار داده است. آن‌ها نیتروژن‌دهی حرارتی را بر روی فولاد زنگ‌نزن ۴۴۶M را در دو دما (در ۷۰۰ و ۹۰۰ °C) انجام دادند. آن‌ها دریافتند مقاومت تماسی فولاد زنگ‌نزن بعد از نیتروژن‌دهی به میزان چشمگیری کاهش یافته است. آن‌ها بیان کردند که نیتروژن‌دهی منجر به تشکیل نیتrideهای کروم، همچون CrN بر روی سطح فولاد زنگ‌نزن می‌شود که این رسوبات باعث کاهش مقاومت تماسی الکتریکی می‌شود. علاوه بر این، منحنی پلاریزاسیون نشان داد که فولاد پوشش داده‌شده در دمای ۷۰۰ °C تحت شرایط کاری پیل سوختی پلیمری، دارای خواص خوردگی بسیار عالی می‌باشد در حالی که فولاد پوشش داده‌شده در ۹۰۰ °C، دارای خواص نسبتاً ضعیفی می‌باشد. آن‌ها بیان کردند که نیتروژن‌دهی دمایی فولاد زنگ‌نزن، یک لایه محافظ اکسید کروم بر روی سطح ایجاد می‌کند که از فلز پایه در برابر محیط خورنده محافظت می‌کند. مقدار مقاومت تماسی، جریان خوردگی در شرایط شبیه‌سازی شده آندی و جریان خوردگی در شرایط شبیه‌سازی شده کاتدی، به ترتیب $6 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ، $1 \times 10^{-6} \mu\text{Acm}^{-2}$ و $1 \times 10^{-6} \mu\text{Acm}^{-2}$ می‌باشد که بسیار کم‌تر از مقدار مقاومت تماسی، جریان خوردگی برای فولاد زنگ‌نزن ۴۴۶M بدون پوشش می‌باشد. تیان و همکاران [۳۸، ۳۹] نیتروژن‌دهی پلاسمایی (در ۳۷۰ °C به مدت دو ساعت) فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ می‌تواند مقاومت تماسی را تا $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ کاهش دهد، با این حال، جریان خوردگی بیشتر از $10 \mu\text{Acm}^{-2}$ قابل قبول نمی‌باشد. آن‌ها پیش‌بینی کردند که نتایج فرآیند پوشش در دمای بالا (۳۷۰ °C) می‌تواند رسوبات CrN بیشتری ایجاد کند که باعث تخلیه گسترده‌تر کروم شود و مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد. هنگ و همکاران [۴۰] به منظور بهینه‌سازی دمای فرآیند نیتروژن‌دهی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ تحقیقاتی را انجام دادند. آن‌ها فرآیند پوشش‌دهی را در دماهای مختلف ۲۵۷، ۳۱۷ و ۳۷۷ °C انجام دادند. نتایج به دست آمده نشان داد حداقل مقاومت تماسی در ۳۱۷ °C ($13 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$) و حداقل چگالی جریان خوردگی در ۲۵۷ °C ($3/43 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$) به دست آمد. نتایج مؤید این ادعا می‌باشد که دمای فرآیند پوشش به منظور کاهش مقاومت تماسی و چگالی جریان خوردگی، باید بهینه‌سازی شود. نتایج

بیانگر این موضوع می‌باشد که استفاده از نیتروژن‌دهی پلاسما چگالی بالا، می‌تواند دمای فرآیند را کاهش دهد، بنابراین تخلیه کروم به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد.

یکی دیگر از پوشش‌های رایج بر روی فولاد زنگ‌نزن، TiN می‌باشد. ژانگ و همکاران [۴۱] فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ پوشیده شده با TiN را مورد بررسی قرار دادند. دو روش پوشش‌دهی سطح، قوس الکتریکی و کندوپاش به‌منظور پوشش دهی TiN مورد استفاده قرار گرفته است. هر دو پوشش TiN و Ti₂N/ TiN دارای مقادیر پایین مقاومت تماسی که به ترتیب ۲۵ و ۲۶ mΩcm² و مقادیر جریان خوردگی پایین ۰/۰۱۳۱ و ۰/۰۱۴۵ μAcm⁻² می‌باشند. با این حال، برای ارزیابی بهتر، آزمایش طولانی‌مدت نیاز است. یون و همکاران [۴۲] تعدادی از پوشش‌های محافظ را که به روش‌های آبکاری الکتریکی و رسوب‌دهی فیزیکی بخار بر روی زیرلایه‌های فولاد زنگ‌نزن (۳۱۰، ۳۰۴ و ۳۱۶) رسوب داده شده بودند را مورد ارزیابی قرار دادند. پوشش‌ها شامل طلا با ضخامت‌های (۲ nm، ۱۰ nm و ۱ μm)، تیتانیوم، زیرکسیم، نیتريد زیرکسیم (ZrN)، نیوبیوم زیرکسیم (ZrNb) و نیتريد زیرکسیم با یک لایه طلا بر روی سطح نیتريد زیرکسیم (ZrNAu) می‌باشند. نتایج بیانگر این موضوع بود که نمونه‌های پوشش داده شده با زیرکسیم، از لحاظ DOE دارای مقاومت به خوردگی مناسب، در شرایط آندی و کاتدی سلول سوختی پلیمری، در کوتاه‌مدت می‌باشد. با این وجود، مقادیر مقاومت تماسی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ بدون پوشش (۳۰۰ mΩcm²)، فولاد زنگ‌نزن با پوشش Zr (۱۰۰۰ mΩcm²)، فولاد زنگ‌نزن با پوشش ZrN (۱۶۰ mΩcm²)، فولاد زنگ‌نزن با پوشش ZrNAu (۶ mΩcm²)، فولاد زنگ‌نزن با پوشش طلا ۲ nm (۸۰ mΩcm²)، فولاد زنگ‌نزن با پوشش طلا ۱۰ nm (۴ mΩcm²)، فولاد زنگ‌نزن با پوشش طلا ۱ μm (۵ mΩcm²) می‌باشد که نشان می‌دهد اگرچه Zr برای پوشش ضد خوردگی مناسب است اما مقاومت تماسی را به میزان زیادی افزایش می‌دهد. علاوه بر این، پوشش‌های طلا یا حاوی طلا می‌تواند مقادیر مقاومت تماسی و جریان خوردگی را به مقادیری از مقادیر DOE برساند، به شرطی که ضخامت پوشش طلا بیشتر از ۱۰ nm باشد (به‌ویژه سمت کاتد). نتایج بالا نشان می‌دهد

که پوشش‌های حاوی نیتروژن یا CrN، که در دماهای پایین انجام شده است، دو پوشش مطلوب برای صفحات دوقطبی فولاد زنگ‌نزن به‌منظور به‌کار بردن در سلول سوختی پلیمری می‌باشد.

۱-۶-۶-۲- پوشش‌های کاربردی

ناتسان و جانسون [۴۳] اکسیداسیون و سولفیداسیون آلیاژ فولاد زنگ‌نزن ۳۱۰ را در حال بدون پوشش و در حالتی که دارای پوشش کروم و کروم کاربید بود را مورد بررسی قرار دادند. استفاده از پوشش‌های مناسب در برابر خوردگی بر روی اجزای فلزی موجب می‌شود تا میزان تخریب ماده به حداقل رسیده و عمر مفید قطعه افزایش یابد. پوشش‌های مورد استفاده در این تحقیق، با استفاده از روش رسوب‌دهی جرقه‌زنی الکتریکی ایجاد شده‌اند و زمان پوشش‌دهی زمان کوتاهی در نظر گرفته شده است و همچنین پالس‌های الکتریکی با جریان بالا برای رسوب‌دهی ماده الکتروود بر روی زیرلایه فلزی، استفاده شده است. آن‌ها مشاهده کرده‌اند که در محیط‌های با سولفور بالا، آلیاژهای بدون پوشش خوردگی سولفیدی قابل توجهی را تجربه کرده‌اند. این مسئله به دلیل تشکیل سولفیدهای آهن و نیکل، رخ می‌دهد. در این‌جا، آلیاژ پوشش داده‌شده با کروم، میزان خوردگی متوسطی را تجربه کرده است، درحالی‌که آلیاژ دارای پوشش کاربید نیکل، حداقل خوردگی را متحمل شده‌اند. اندازه‌گیری سختی ویکرز انجام شده به‌وسیله ناتسان و جانسون [۴۳] بر روی سطح این آلیاژها و همچنین براساس تابعی از عمق، نشان داده است که مقادیر سختی بر روی سطح پوشش، حتی بعد از اکسیداسیون و سولفیداسیون نیز حفظ شده است.

در تحقیقی دیگر، هانگ [۴۰] پوشش کاربید کروم را بر روی زیرلایه آلومینیم و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاصل از مطالعات بیانگر این موضوع می‌باشد که پوشش کاربید کروم دارای مقاومت تماسی نسبتاً پایین و مقاومت به خوردگی متوسط، در مقایسه با فلزات دیگر می‌باشد. علاوه بر این، نتایج آزمایش‌های ۱۰۰۰ ساعته یک تک‌سلول که دارای صفحه دوقطبی آلومینیمی

پوشش داده شده در دمای °C ۷۰ می باشد، نشان می دهد که حداقل تخریب توان کمتر از ۵٪ می باشد.

۷-۱- انواع زیرلایه ها

۷-۱-۱- فولادهای زنگ نزن

فولادهای زنگ نزن، دارای مزایایی از جمله: هزینه پایین، استحکام بالا، مقاومت به خوردگی خوب و سهولت استفاده از سیال در حین چسباندن قطعات می باشد. کارایی فولاد زنگ نزن، محدود به ویژگی های ذاتی این ماده به خصوص تشکیل لایه غیرفعال در محیط پیل سوختی پلیمری می باشد. این لایه ها، عمدتاً از جنس اکسید کروم می باشند و اگرچه موجب جلوگیری از خوردگی بیشتر فولاد زنگ نزن می شوند، اما موجب افزایش مقاومت تماسی می شود به دلیل این که مقاومت الکتریکی اکسید کروم بیشتر می باشد. این مشکل در کاتد سلول سوختی، بیشتر مشخص می شود. علت این مسئله، وجود محیط اکسیدی در این ناحیه می باشد [۴۴].

سه نوع فولاد زنگ نزن وجود دارد. در این فولادها، میزان کروم، متفاوت می باشد: در واقع این فولادها، با نام فولادهای آستنیتی (۲۰-۱۸٪ کروم)، فریتی (۱۷٪ کروم) و مارتنزیتی (بالاتر از ۱۱/۵٪ کروم) معروف می باشند. کروم در این جا، موجب تشکیل لایه اکسید کروم می شود. این لایه از سطح محافظت می کند و موجب تشکیل لایه های اکسیدی نازک می شود. البته در این حالت، یون آزاد می شود. به هر حال، لایه غیرفعال، موجب افزایش مقاومت تماسی میان صفحه دوقطبی و جی دی ال می شود که این مسئله باعث بروز افت ولتاژ می شود. به همین دلیل، بیشتر مطالعات انجام شده بر روی صفحات دوقطبی فلزی، از اندازه گیری مقاومت تماسی، به عنوان معیاری از مناسب بودن ماده در این کاربرد، استفاده کرده اند.

فولادهای زنگ نزن آستنیتی یا سری ۳۰۰، یک خانواده اصلاح شده از فولادهای زنگ نزن کلاسیک ۱۸/۸ هستند که دارای ۱۸٪ کروم و ۸٪ نیکل می باشند. در بین این گروه ها، گروه آستنیتی، دارای

بیشترین مقاومت به خوردگی در بین گروه‌های گفته شده می‌باشد که علت آن، میزان بالاتر نیکل و کروم موجود در آن‌ها می‌باشد. این فولادهای زنگ‌نزن، بزرگ‌ترین گروه فولادهای زنگ‌نزن هستند و تقریباً ۷۰٪ فولادهای تولیدی، از این دسته می‌باشند. برای کاربردهای تجاری استفاده از انواع فولادهای زنگ‌نزن ۳۱۶، ۳۰۴ و ۳۱۰ توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این مواد جایگزینی برای صفحات دوقطبی گرافیتی بدون تخلخل هستند. برخی از اصلاحات ترکیبی بر روی سری ۳۰۰ فولادهای زنگ‌نزن که موجب بهبود مقاومت در برابر خوردگی آن‌ها شده است، به صورت زیر می‌باشد [۴۵]:

- افزودن مولیبدن یا مولیبدن و نیتروژن برای بهبود خاصیت مقاومت در برابر خوردگی حفره‌ای و شکافی
 - افزودن نیکل و کروم به منظور بهبود مقاومت به اکسیداسیون دمابالا و بهبود استحکام این فولادها.
- فولادهای فریتی به عنوان موادی برای تولید صفحات دوقطبی در نظر گرفته شده‌اند زیرا این مواد دارای مقدار نیکل پایینی هستند و از این رو، هزینه تولید آن‌ها پایین تر است و همچنین با کاهش میزان نیکل، احتمال آلودگی غشاء به نیکل، نیز کاهش می‌یابد. کارایی برخی از فولادهای فریتی، به وسیله وانگ و تورنر [۴۴] مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات بر روی فیلم غیرفعال در فولادهای زنگ‌نزن فریتی، نشان‌دهنده این است که نیکل، یک جزء اصلی در لایه اکسیدی نیست [۴۴]. این مسئله در واقع نشان‌دهنده این است که شاید نیکل را بتوان بدون افت کارایی، حذف کرد. علاوه بر این، کارهای اخیر نشان داده است که نیکل موجود در فولادهای زنگ‌نزن ۳۱۶، مهم‌ترین آلودگی در این سیستم به شمار می‌آید و موجب کاهش رسانایی و افت ترکیب شیمیایی سلول، تنها بعد از گذشت مدت زمان ۱۰۰ ساعت کار می‌شود. آلودگی‌های تولیدشده، عمدتاً از جنس آهن و کروم هستند و در غشاء الکتروکاتالی ایجاد می‌کنند [۴۶].

۱-۷-۲- آلیاژهای تیتانیم

تیتانیم فلزی سبک وزن است (دانسیتته 4.51 gr.cm^{-3} ، با ساختار شش ضلعی فشرده (HCP)، که به طور طبیعی با لایه اکسید نارسانا پوشیده شده است. باید تأکید کرد که تیتانیم در مقایسه با سایر فلزات با ساختار FCC (به عنوان مثال نیکل و فولاد زنگ نزن ۳۱۶ دارای شکل پذیری پایین تر و در نتیجه قابلیت استمپ پذیری ضعیفی هستند [۴۷]. علاوه بر این، لایه اکسید نارسانا شکل گرفته بر سطح تیتانیم، مقاومت تماسی را به طور قابل توجهی افزایش می دهد. محققان تلاش کرده اند برای بهبود عملکرد تیتانیم، از لایه های مقاوم به خوردگی و رسانی استفاده کنند [۴۸].

در یک تحقیق، لایه Ti-Ag با روش تبخیر قوس الکتریکی بر روی زیر لایه تیتانیم پوشش داده شد که مقاومت تماسی را تا $4/3 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ کاهش داد. جریان خوردگی Ti/Ti-Ag تقریباً $10 \mu\text{Acm}^{-2}$ است که بالاتر از مقدار DOE می باشد. فنگ و همکاران [۴۹] کاشت یون نیتروژن را به روش پلاسما نیتروژن، به منظور بهبود مقاومت به خوردگی و مقاومت تماسی ورقه های تیتانیم، در دمای بالا ($370 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$) و دمای پایین ($100 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$) انجام دادند. جریان خوردگی و مقاومت تماسی نمونه های مختلف به شرح زیر است:

تیتانیم بدون پوشش ($1/54 \mu\text{Acm}^{-2}$ و $82 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ، تیتانیم پوشش داده شده در درجه حرارت بالا ($0/22 \mu\text{Acm}^{-2}$ و $12 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$) و تیتانیم پوشش داده شده در درجه حرارت پائین ($0/86 \mu\text{Acm}^{-2}$ و $440 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$). می توان مشاهده کرد که نمونه های تیتانیم پوشش داده شده در درجه حرارت پائین، مقاومت به خوردگی و رسانایی تماسی کمتری از تیتانیم بدون پوشش دارد. این پدیده را می توان به مقدار تخلخل بالا بین لایه و زیر لایه در فرآیند پوشش دمایی نسبت داد. علاوه بر این، داده ها باید توسط آزمایش طولانی مدت تأیید شود.

۱-۷-۳- آلومینیم

آلومینیم دارای مزایایی از جمله چگالی پایین و قیمت پایین تر نسبت به سایر مواد مورد استفاده در تولید صفحات دوقطبی می باشد. به هر حال، این ماده نیز تمایل دارد تا مشابه تیتانیوم و فولاد زنگ نزن، لایه اکسیدی بر روی سطح خود تشکیل دهد. این مسئله موجب کاهش در رسانایی سطحی می شود. این مورد، جزء محدودیت های این ماده می باشد و به این علت، این ماده برای تولید صفحات دوقطبی، مناسب نمی باشد، به جز زمانی که به صورت ترکیب با سایر فلزات و یا با اعمال یک پوشش مناسب، مورد استفاده قرار می گیرد.

۱-۷-۴- آلیاژهای نیکل

نیکل به طور فراوان یافت می شود و ارزان بودن، قابلیت چکش خواری، قابلیت ماشین کاری و ... از جمله مزایای این ماده محسوب می شود. به هر حال، نیکل خالص، یک لایه اکسیدی محافظ تشکیل نمی دهد و این بدین معناست که این ماده مستعد خوردگی شدید است. بنابراین، این ماده باید حتماً آلیاژسازی شود و مثلاً با ماده های همچون کروم، آلیاژ شود. از جمله آلیاژهای پایه نیکل-کروم، هاستلوی، مونل، اینکونل و ... می باشند.

برادی و همکاران [۳۳] سه آلیاژ تجاری به نام هاستلوی G-30، هاستلوی G-35 و فولاد زنگ نزن AI29-4C را مورد مطالعه قرار دادند. نیتروژن دهی آلیاژهای تجاری پایه نیکل-کروم G-30 و G-35 و فولاد زنگ نزن فریتی A29-4C، منجر به کاهش قابل توجه مقاومت تماسی، در محدوده $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ (در فشار تراکم 150 Ncm^{-2}) می شود و همچنین سطوح مقاوم به خوردگی ایجاد می کند. صرف نظر از قیمت، پیش بینی شده است که آلیاژهای پایه نیکل مانند هاستلوی، اینکولی و آلیاژهای مونل مناسب تر از آلیاژهای آهنی برای کاربرد در صفحات دوقطبی فلزی می باشند، به دلیل این که این آلیاژها دارای مقاومت به خوردگی و شکل پذیری بیشتری هستند و همچنین مقاومت تماسی پایین تری نسبت به آلیاژهای آهنی دارند.

۱-۸- معرفی کار حاضر

به دلایل مذکور در این تحقیق فلزی که به عنوان صفحه دوقطبی مورد بررسی قرار می‌دهیم از گروه سوپرآلیاژهای پایه نیکل می‌باشد که اینکونل نام دارد. آلیاژهای دیگر دارای معایبی می‌باشند به عنوان مثال اگرچه آلیاژهای آلومینیم از لحاظ قیمت، وزن، در دسترس بودن و استمپ پذیری مناسب می‌باشند اما باین وجود، این صفحات دارای مقاومت به خوردگی و استحکام مکانیکی کمتری در مقایسه با آلیاژهای پایه نیکل می‌باشند و همچنین آلیاژهای تیتانیوم اگرچه دارای وزن کمتری در مقایسه با فولاد زنگ‌نزن هستند، اما هزینه بالاتر، مقاومت به خوردگی پایین‌تر و قابلیت استمپ‌پذیری کمتری دارند. پیش‌بینی شده است که آلیاژهای پایه نیکل مناسب‌تر از آلیاژهای آهنی برای کاربرد در صفحات دوقطبی فلزی می‌باشند. اینکونل مورد استفاده در این تحقیق، اینکونل ۶۲۵ می‌باشد دلیل انتخاب این آلیاژ، استحکام بالا و مقاومت به خوردگی ویژه در محیط آبی می‌باشد. از دیگر مزایای اینکونل می‌توان به استحکام خزش گسیختگی دمابالا، مقاومت به اکسیداسیون، مقاومت به خستگی خوب و قابلیت جوشکاری عالی اشاره کرد.

در این تحقیق از پوشش TiN استفاده شده است به دلیل این که سایر پوشش‌ها دارای معایبی می‌باشند به طور مثال اگر فرآیند پوشش‌دهی پوشش‌های کربنی در زمان کوتاه و دمای پایین انجام شود، چسبندگی خوبی ندارد و دارای ساختار آمورف است در نتیجه فاقد هدایت الکتریکی می‌باشد و اگر دمای فرآیند را بالا ببریم کربن به شدت به داخل زیرلایه نفوذ می‌کند بنابراین نیاز است ابتدا لایه نیکلی پوشش دهیم و پس از آن کربن پوشش دهیم. پوشش‌های پلیمری ناپایدار هستند و در گذر زمان و دمای بالا پایداریشان را از دست می‌دهند، ضمن این که هدایت الکتریکی پایینی دارند. پوشش‌های کامپوزیتی هدایت الکتریکی پایینی دارند و همچنین فرآیند پوشش‌دهی کامپوزیت بر روی فلز دشوار است. پوشش‌دهی فلزات نجیب باعث افزایش قیمت پیل می‌شود و اگر بخواهیم فلزات دیگر را با پوشش‌های فلزی مانند نیکل و نیکل-فسفر پوشش دهیم، پوشش نیکل معمولاً دچار خوردگی می‌-

شود و اگر از پوشش نیکل-فسفر استفاده کنیم، باعث افزایش مقاومت الکتریکی می‌شود. بنابراین ناچاریم از پوشش‌های سرامیکی استفاده کنیم از بین پوشش‌های سرامیکی از پوشش TiN استفاده می‌کنیم به دلیل این که هدایت الکتریکی بالاتری دارد و پوشش رایجی در دنیا می‌باشد که در ادامه به بررسی خصوصیات و روش تولید این پوشش می‌پردازیم.

به دلیل خواص و ویژگی‌های منحصر به فرد نیتريد تیتانيم (TiN)، این ماده کاربردهای گسترده‌ای در صنعت یافته است. مثلاً به سبب مقاومت بالا در برابر سایش در قطعات آن، بهره گرفته می‌شود. از دیگر ویژگی‌های آن خواص زینتی است که به قطعات می‌بخشد. کاربردهای دیگری از جمله سلول‌های خورشیدی نیز دارد. ویژگی‌های این پوشش عبارتند از: سختی بالا، قابل اعمال بر روی گستره وسیعی از زیرلایه‌ها، ماده‌ای خنثی و پایدار، استحکام چسبندگی بسیار قوی (بسته به فرآیند پوشش‌دهی)، قابل اعمال با ضخامت‌های متنوع، پوشش یکنواخت بدون هیچ برآمدگی روی لبه‌ها، قدرت تحمل دماهای نسبتاً بالا و به طور خلاصه با داشتن خواص فیزیکی منحصر به فرد در نیتريد تیتانيم (TiN) و اعمال آن به عنوان پوشش بر روی سطح قطعات، انتظار داریم دارای خواصی از جمله سختی بالا، مقاومت به درجه حرارت بالا، چسبندگی خوب با ماده زیرلایه و مقاومت به فرسایش بالا باشد. از جمله روش‌های مرسوم تولید پوشش TiN، رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار شامل تبخیر، کندوپاش، رسوب-دهی شیمیایی از فاز بخار و روش‌های بهبود یافته آن (PACVD - LPCVD)، آبرکاری الکتریکی و غیرالکتریکی (فرایندهای الکتروشیمیایی و شیمیایی) و فرآیندهای پاششی (تفنگ‌های احتراقی، پلاسمایی و انفجاری) می‌باشد.

در این تحقیق از روش تبخیر قوس الکتریکی به منظور پوشش‌دهی استفاده شده است. مزایای این روش عبارتند از: درصد بیشتری از مواد تبخیر شده به صورت یون مثبت درمی‌آیند و با استفاده از اعمال بایاس منفی به زیرلایه، یون‌های مثبت به سمت زیرلایه شتاب گرفته که باعث افزایش استحکام

چسبندگی پوشش می‌شوند. این روش نسبت به روش‌های رسوب‌دهی کندوپاش^۱ و تبخیر فیزیکی از فاز بخار، دارای نرخ لایه‌نشانی و تبخیر بالاتری می‌باشد. اهداف این تحقیق بررسی اثر پوشش TiN بر خواص الکتریکی و خوردگی نمونه‌های اینکونلی می‌باشد. برای اندازه‌گیری سرعت خوردگی نمونه‌های با پوشش TiN از دستگاه پتانسیواستات و آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شد و همچنین به منظور اندازه‌گیری خواص الکتریکی، آزمون مقاومت تماسی انجام گرفت که در ادامه به آن می‌پردازیم. دو متغیر ضخامت پوشش و زبری سطح زیرلایه که بر مقدار مقاومت تماسی تأثیرگذار است، مورد بررسی قرار گرفت.

۹-۱- مقاومت تماسی سطحی

مقاومت تماسی سطحی که برای صفحه دوقطبی به کار برده می‌شود، به معنای مجموع تمام مقاومت‌های میان زمینه فلزی و اجزای کناری سلول سوختی می‌باشد. جزء کناری، عمدتاً از جنس جی‌دی‌ال پایه کربن است [۵۰]. اگرچه فلزات یک ماده قابل استفاده در تولید صفحات دوقطبی می‌باشد و صفحات تولیدی از این جنس را می‌توان تا حد ممکن نازک کرد و بدین صورت می‌توان میزان چگالی توان را بهبود داد. مشاهده شده است که صفحه دوقطبی فلزی در محیط پیل سوختی پلیمری، دچار خوردگی می‌شود. محصولات خوردگی این ماده، موجب مسمومیت کاتالیست در غشاء پلیمری می‌شود و لایه اکسیدی رشد کرده بر روی سطح فلزی، موجب افزایش مقاومت تماسی سطحی میان لایه‌های نفوذی گاز و صفحات دوقطبی می‌شود و بدین صورت، توان خروجی پیل سوختی را کاهش می‌دهد [۵۱]. موارد مذکور نتایج نامطلوبی را بر روی بازده پیل سوختی پلیمری و هزینه این پیل‌ها دارد و در نتیجه، مزایای صفحات دوقطبی فلزی مانند رسانایی الکتریکی بالا را خنثی می‌کند. در مقایسه با استاندارد صنعتی ماده مورد استفاده برای ساخت این بخش‌ها، یعنی گرافیت، افزایش مقاومت تماسی موجب کاهش برق تولیدی به میزان ۲ تا ۵٪ می‌شود [۵۲]، اندازه‌گیری مستقیم رسانایی یک فیلم پسیو با استفاده از آزمون الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن مختلف،

1- Sputtering

مقادیر بسیار بزرگتری را نسبت به مقادیر مشاهده شده تحت شرایط کاری پیل سوختی، نشان می‌دهد [۵۳]. به‌طور کلی، تخریب رسانایی سطحی ذاتی که در محیط پیل سوختی پلیمری مشاهده می‌شود، نمی‌تواند به‌وسیله اطلاعاتی توصیف شود که به‌وسیله مقاومت تماسی به‌دست آمده است. بنابراین اگر اتلاف تماسی به کم‌ترین مقدار برسد، کارایی سیستم پیل سوختی پلیمری به‌طور قابل‌توجهی بهبود می‌یابد.

۱-۹-۱- عوامل تأثیرگذار بر مقاومت تماسی

۱-۱-۹-۱- ترکیب شیمیایی اکسید سطحی

معیار انتخاب فلزات در ساخت صفحات دوقطبی، به‌طور قابل‌توجهی، به ترکیب شیمیایی مربوط به ماده وابسته می‌باشد زیرا طبیعت و میزان عناصر آلیاژی، به‌طور قابل‌توجهی بر روی ترکیب لایه غیرفعال ایجادشده، تأثیرگذار می‌باشند. اثر قابل‌توجه ترکیب لایه اکسیدی بر روی رسانایی الکتریکی لایه غیرفعال، به‌وسیله سیلوا موردبررسی قرار گرفته است [۵۴]. آن‌ها خوردگی و مقاومت تماسی مربوط به فولادهای زنگ‌نزن ۳۰۴، ۳۱۰ و ۳۱۶ و چهار نوع مختلف آلیاژهای پایه‌نیکل را به‌منظور بررسی مطلوب بودن آن‌ها در کاربرد پیل سوختی پلیمری موردبررسی قرار دادند. اکسید سطحی نتیجه‌ای از ترکیب عناصر آلیاژی با اکسیژن است و در محیط یک پیل سوختی، این مسئله منجر به ضخیم شدن لایه اکسیدی می‌شود. درواقع این مسئله به‌نوبه خود، منجر به افزایش مقاومت تماسی می‌شود.

دیوایز و همکاران [۵۵] سه نوع مختلف از فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی یعنی ۳۱۶، ۳۱۰ و ۹۰۴ را موردبررسی قرار دادند. خواص مربوط به آلیاژ و فیلم غیرفعال ایجادشده بر روی آن، پس از ۳۰۰۰ ساعت کار پیل سوختی، به‌گونه‌ای بود، که هیچ تخریب قابل‌توجهی در کارایی به وجود نیامد و همچنین مقاومت سطحی مربوط به هر کدام از این بخش‌ها، یکسان بوده است. حداقل میزان مقاومت تماسی برای آلیاژ ۹۰۴ گزارش شد. این فولاد دارای بالاترین میزان کروم و نیکل می‌باشد. کیم و

همکارانش [۵۶]، میزان مقاومت تماسی مربوط به ۱۱ آلیاژ مختلف را که تحت اثر محلول سولفوریک اسید قرار داشتند، مورد بررسی قرار دادند. در واقع این محلول، محیط پیل سوختی پلیمری را شبیه سازی می کند. میزان کروم و مولیبدن، در مورد کاهش مقاومت تماسی مربوط به فیلم های غیرفعال فولاد زنگ نزن که در دمای اتاق تشکیل می شوند، مؤثر می باشد. به هر حال، این مسئله اشاره شده است که سرعت خوردگی مربوط به فولاد زنگ نزن در اسید سولفوریک، با افزایش دما، افزایش می یابد. این مسئله احتمالاً به دلیل اثرگذاری آن بر روی ترکیب لایه غیرفعال و در نتیجه افزایش در میزان مقاومت تماسی، ایجاد می شود.

۱-۹-۱-۲- زبری سطح

مطالعات زیادی بر روی اثر زبری سطح^۱ و میزان مقاومت تماسی انجام گرفته است و نتایج به طور کلی بیان می کند که با افزایش زبری، مقاومت تماسی کاهش می یابد. کریس برگ و همکاران [۵۷] مقاومت تماسی زیرلایه های فولادی که دارای زبری سطحی متفاوتی بودند به دست آورده اند و دریافتند که با افزایش زبری در یک فشار ثابت، میزان نقاط تماس بیشتری بین زیرلایه و جی دی ال به وجود آمده که این امر باعث کاهش مقاومت تماسی می شود. آن ها همچنین دریافتند که در یک سطح مقطع ثابت، سطوح زبرتر نسبت به سطوح صاف تر از مقاومت تماسی کمتری برخوردارند.

1- Surface roughness

فصل ۲: مواد و روش‌های آزمایش

مقدمه

در این فصل مواد و تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق معرفی می شود و نحوه طراحی آزمایش ها و آنالیزها با هدف دستیابی به پوشش مناسب برای صفحات دوقطبی فلزی بیان می گردد.

۲-۱- مواد

سوپرآلیاژی که در این تحقیق استفاده شده، اینکونل می باشد. سوپرآلیاژها مواد مهندسی هستند که به دلیل دارا بودن خواص منحصربه فرد مانند استحکام، مقاومت به خزش و اکسیداسیون، به طور گسترده در دماهای بالا و محیطهای خورنده مورد استفاده قرار می گیرند. اینکونل ۶۲۵ یک سوپرآلیاژ پایه نیکل بوده و وجود مقادیر قابل توجهی از عناصری چون کروم، کبالت و مولیبدن در ترکیب آن، خواص ممتاز و بی نظیری را به آن بخشیده است. اینکونل دارای ساختار FCC می باشد و دمای ذوب و چگالی این ماده به ترتیب 1427°C و 8.44 gr.cm^{-3} می باشد.

۲-۲- روش آماده سازی نمونه

۲-۲-۱- برش نمونه ها

ورق اینکونلی به ابعاد $30 \times 20\text{ cm}$ از شرکت باختر رعد سپاهان تهیه شده است. این ورق به روش وایرکات^۱ به نمونه هایی به ابعاد $1 \times 1\text{ cm}$ برش خورده است. وایرکات دستگاهی است که به وسیله سیم نازک (عمدتاً $25\ \mu\text{m}$) داخل مایع دی الکتریک (آب مقطر) برش روی قطعه کار ایجاد می کند. بنابراین خطای ابزاری کم و در نتیجه دقت زیاد می شود. یکی از مزایای اختصاصی وایرکات اساس کار به صورت تخلیه الکتریکی است.

1- wirecut

۲-۲-۲- پولیش سطح نمونه‌ها

پس از مرحله برش، نمونه‌ها تحت عملیات سنگ‌زنی قرار گرفتند. سنگ‌زنی و صیقل‌کاری قطعات عبارتند از: تراش و براده‌برداری فلزات توسط چرخ سنباده دواری که به‌عنوان ابزار براده‌برداری استفاده می‌شود. در سنگ‌زنی به‌جای یک یا چند لبه برنده از ابزار ساینده‌ای با هزاران لبه برنده استفاده می‌شود. دستگاه سنگ مغناطیسی در اکثر صنایع برای ساخت و تولید قطعات با دقت و صافی سطح، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این دستگاه از جمله ماشین‌ابزارهای دقیق است که در مرحله نهایی خطوط تولید صنایع قطعه‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این‌رو بایستی از سرعت و دقت زیادی برخوردار باشد و توان کارایی و دقت لازم جهت تولید قطعات در سطح استاندارد داشته باشد. به کمک عملیات سنگ‌زنی و صیقلی سنگ‌زنی می‌توان درجه صافی مطلوب را برای سطوح کار ایجاد کرد. لذا هیچ کدام از روش‌های دیگر ماشین‌کاری نمی‌توانند مانند این فرآیند، پرداخت موردنظر را به وجود آورند.

پس از عملیات سنگ‌زنی، سطح نمونه‌ها به‌وسیله دستگاه پولیش رومیزی شرکت پولیش صنعت با کاغذ سنباده‌های ۴۰۰، ۶۰۰، ۱۵۰۰ پولیش شدند، البته زبری حاصل از سنباده‌زنی با سنباده‌های مذکور، ذکر شماره سنباده معیار زبری سطح نمی‌باشد. که و سپس سطح نمونه‌ها به‌وسیله استون، اتانول و آب مقطر شستشو و چربی‌زدایی شدند.



شکل ۱-۲- دستگاه پولیش رومیزی.

۲-۳- اکسیداسیون نمونه‌های بدون پوشش

به منظور بررسی اثر زمان و دما بر روی اکسیداسیون سطحی نمونه‌های بدون پوشش و بررسی تأثیر اکسیداسیون بر میزان رسانایی نمونه‌ها دو آزمایش طراحی شده است. آزمایش اول بدین صورت است که نمونه‌ها در دمای ثابت 120°C و زمان متغیر داخل کوره قرار دادیم و رسانایی نمونه‌ها را اندازه‌گیری کردیم. در ابتدا رسانایی نمونه در زمان اولیه اندازه‌گیری شد سپس نمونه را داخل کوره قرار دادیم و پس گذشت مدت زمان ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۶۰، ۷۲ ساعت رسانایی را اندازه‌گیری نمودیم. بدین صورت اثر زمان را بر روی اکسیداسیون سطحی و در نهایت اثر اکسیداسیون را بر رسانایی بررسی کردیم.

آزمایش دوم بدین صورت می‌باشد که زمان را ثابت در نظر گرفتیم و دما متغیر بوده است. در این آزمایش ابتدا رسانایی نمونه را در دمای 25°C اندازه‌گیری کردیم سپس نمونه را ۶۰ دقیقه داخل کوره قرار دادیم و رسانایی را در دماهای ۸۰، ۱۲۰، ۲۰۰، ۳۰۰ اندازه‌گیری کردیم. بدین صورت اثر دما را بر روی اکسیداسیون سطحی بررسی کردیم.

۲-۴- روش پوشش‌دهی

در این تحقیق از روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار (PVD) به روش قوس کاتدی به‌منظور پوشش‌دهی استفاده شده است. این روش یکی از پرکاربردترین روش‌های لایه‌نشانی جهت دستیابی به پوشش‌های نانو ساختار با خواص مطلوب می‌باشد. با استفاده از این روش می‌توان پوشش‌های تک‌لایه، چندلایه، گرادینانی و کامپوزیتی ایجاد کرد. در ادامه، به ارائه مطالبی در مورد این روش پرداخته می‌شود. در فرایند تبخیر قوس کاتدی، در محیط خلأ تخلیه الکتریکی بین دو الکترود (آند و کاتد) اتفاق می‌افتد. متوسط جریانی لازم است تا یکی از الکترودها به‌صورت یونیزه درآید و تبخیر شود. در این روش، فرایند تبخیر ممکن است بر روی کاتد یا بر روی آند صورت گیرد. مواد تبخیر شده در یک میدان الکتریکی به‌صورت هم‌زمان یونیزه شده و شتاب می‌گیرند. فرایند قوس کاتدی موجبات یونیزاسیون بالای مواد تبخیر شده را فراهم می‌کند و از این رو پوشش ایجاد شده بر روی زیرلایه چسبندگی عالی خواهد داشت.

روش تبخیر قوس کاتدی که یکی از روش‌های صنعتی و تجاری شده پوشش‌دهی می‌باشد، بعد از برقراری جریان بالا (بیش از ۵۰ A)، سطح هدف (کاتد) یونیزه شده و اتم‌های یونیزه به سمت قطعه حرکت می‌کند. در صورت حضور گاز واکنشی از جمله N_2 در اتمسفر محفظه، موجب تشکیل ترکیبات نیتریدی بر روی قطعه خواهد شد. به‌طور خلاصه مزایای این روش عبارتند از: درصد بیشتری از مواد تبخیر شده به‌صورت یون مثبت درمی‌آیند و با استفاده از اعمال بایاس منفی به زیرلایه، یون‌های مثبت به سمت زیرلایه شتاب گرفته که باعث افزایش استحکام چسبندگی پوشش می‌شوند. این روش نسبت به روش‌های رسوب‌دهی، کندوپاش و تبخیر فیزیکی از فاز بخار، دارای نرخ لایه‌نشانی و تبخیر بالاتری می‌باشد.



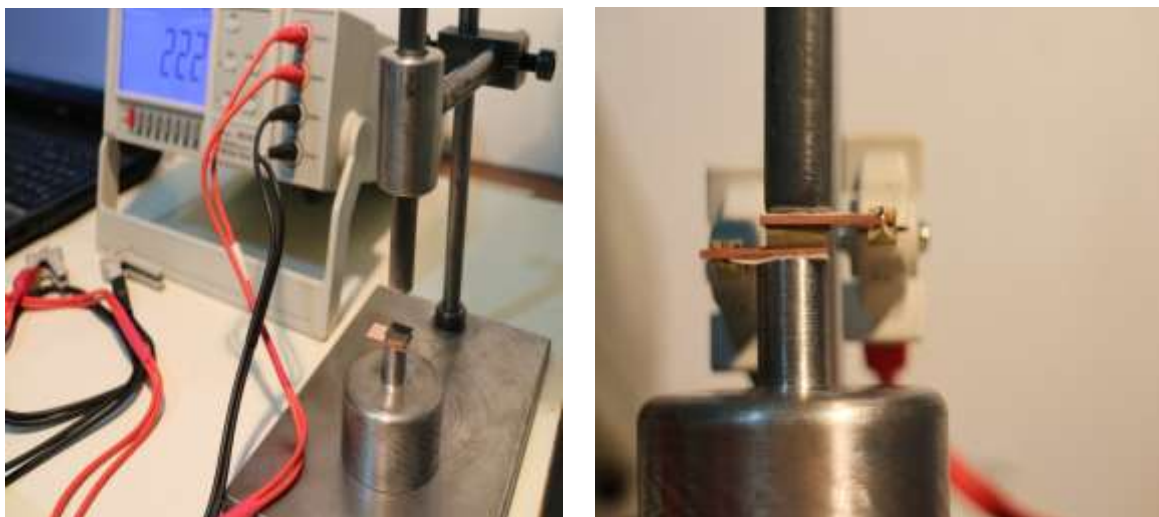
شکل ۲-۲- دستگاه لایه‌نشانی تبخیر قوس کاتدی.

۲-۴-۱- دستگاه لایه‌نشانی تبخیر قوس کاتدی

پوشش‌دهی قطعات در این پروژه توسط شرکت سوین پلاسما در اصفهان انجام گرفت. این دستگاه ساخت شرکت سوین پلاسما می‌باشد و دارای ۵ عدد هد قوس کاتدی، سیستم خلأ، پمپ مکانیکی روتس و روتاری و پمپ دیفیوژن، سیستم بایاس ولتاژ منفی DC و دارای محفظه‌ای به قطر ۱۲۰ cm و ارتفاع ۷۰ cm می‌باشد. پوشش‌دهی به روش تبخیر قوس کاتدی با یک عدد هد قوس کاتدی انجام شد و فاصله هد قوس تا نمونه ۳۰ cm بود. قطر هد ۸ cm، جریان هد ۱۰۰۰ A، مقدار ولتاژ هد ۴۰ V بود. خلأ اولیه قبل از پوشش‌دهی 10^{-6} mbar و خلأ هنگام پوشش‌دهی 10^{-3} mbar بود. سطح نمونه‌ها قبل از پوشش‌دهی به مدت ۳۰ دقیقه با بایاس ۱۰۰۰ V- تحت بمباران یون آرگون در فشار 10^{-2} mbar قرار گرفتند. این کار با استفاده از گاز آرگون درجه ۵ انجام شد. خلوص تیتانیوم مصرفی ۹۹/۹٪ و خلوص نیتروژن مصرفی ۹۹/۹۹٪ بوده است. مقدار ولتاژ بایاس هنگام پوشش‌دهی ۸۰ V- و دمای نمونه‌ها در لحظه پوشش‌دهی حدود 250°C بود. نمونه‌ها در حین پوشش‌دهی با سرعت ۵ دور در دقیقه حول محور مرکزی محفظه و ۳۰ دور در دقیقه حول محور مرکزی خودشان می‌چرخیدند.

۲-۵- چیدمان اندازه‌گیری مقاومت تماس سطحی

در این تحقیق به منظور اندازه‌گیری مقاومت تماسی بین صفحات دوقطبی و جی‌دی‌ال از روش ۴ پروب و با دقت $1 \mu\Omega$ استفاده شد. مقاومت تماسی سطحی صفحه دوقطبی اینکونل را می‌توان با قرار دادن صفحه دوقطبی بین دو لایه نفوذ گاز (GDL) در شرایط شبیه‌سازی شده سلول واقعی و اندازه‌گیری افت ولتاژ (یا مقاومت، $R=V/I$) بین مواد به دست آورد. در این آزمایش از لایه نفوذ گاز (Torey) (TGP-H-060) با ضخامت $190 \mu m$ استفاده گردید. چیدمان آزمایش مقاومت تماسی سطحی در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. در این آزمایش از دستگاه میلی‌اهم‌متر تایوانی Lutron مدل Mo-2013 استفاده شده است. در این آزمایش دو صفحه مسی با سطح تماس 1 cm^2 در دو طرف دستگاه قرار گرفته است و سطح تماس 1 cm^2 مس به دلیل به حداقل رساندن تبدیل واحد اندازه‌گیری مقاومت تماس سطحی در زمینه پیل سوختی پلیمری، ($\text{m}\Omega\text{cm}^2$) می‌باشد. صفحات مسی ضخیم در این آزمون استفاده شده است زیرا قابلیت پولیش شدن بهتری دارند و مقاومت کمتری نسبت به صفحات مسی نازک‌تر دارند و ضخیم بودن این صفحات باعث می‌شود تا تماس بهتری بین صفحات مس و جی‌دی‌ال ایجاد شود و همچنین فشار اعمالی به صورت بهتری به لایه‌های بعدی منتقل شود.



شکل ۲-۳- چیدمان تجربی مورداستفاده برای مقاومت تماسی.

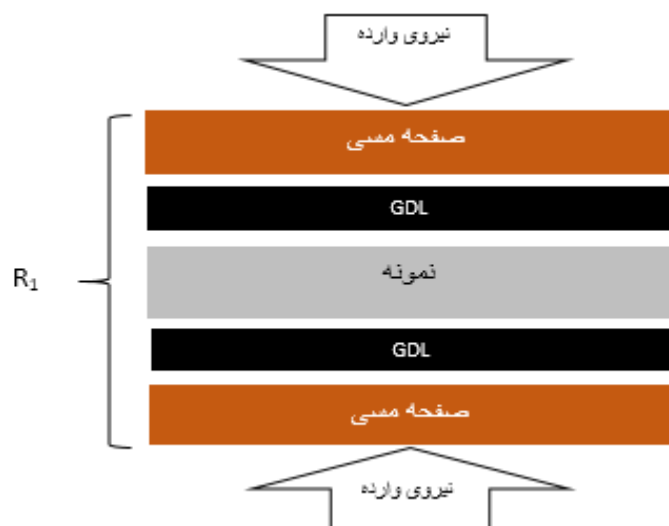
فشار اعمالی در هنگام آزمایش در محدوده $35-150 \text{ N. cm}^{-2}$ بوده است و مقاومت کلی چیدمان، به وسیله دستگاه میلی‌اهم‌متر در فشارهای مختلف ثبت گردید. به منظور جلوگیری از شکل‌گیری اکسیدهای سطحی که می‌تواند باعث ایجاد خطا در اندازه‌گیری مقاومت تماسی شوند، پس از انجام هر آزمون مقاومت سطوح مس با سنباده ۴۰۰ پولیش شد. این آزمون برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دار انجام شد که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد. به منظور به حداقل رساندن خطای آزمون و همچنین اطمینان از مقادیر به دست آمده، هر آزمون دو بار انجام گرفت و در صورتی که مقادیر به دست آمده از آزمون اول و دوم اختلاف کمی داشتند، مقادیر به دست آمده قابل قبول می‌باشد و در غیر این صورت، آزمون برای بار سوم تکرار می‌شود.



شکل ۲-۴- چیدمان مکانیکی برای اعمال فشار در آزمون مقاومت تماسی.

۲-۵-۱- نحوه انجام آزمون مقاومت تماسی برای نمونه‌های بدون پوشش

در اینجا به منظور اندازه‌گیری مقاومت تماسی نمونه‌های بدون پوشش از دو چیدمان مختلف استفاده شده است. چیدمان اول در شکل ۲-۵ نشان داده شده است.



شکل ۲-۵- شماتیک چیدمان اول آزمون مقاومت تماسی برای نمونه‌های بدون پوشش.

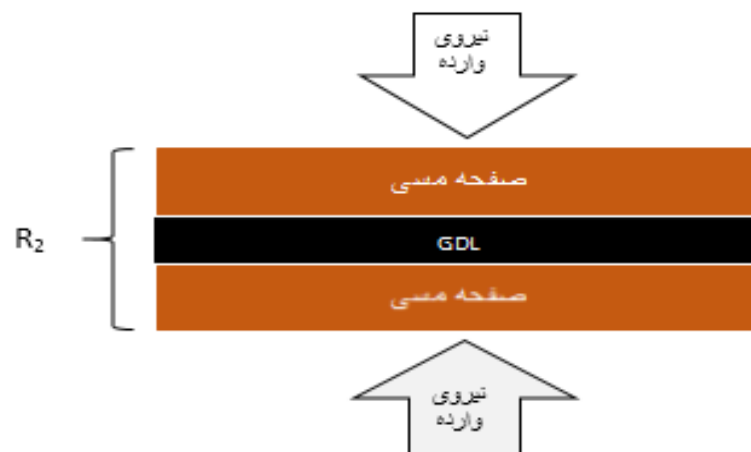
در این چیدمان مجموع مقاومت اندازه‌گیری شده (R_1) شامل مقادیر مقاومت بالک دو صفحه مسی ($2R_{Cu}$)، دو مقاومت تماسی بین جی‌دی‌ال و صفحات مس ($2R_{GDL/Cu}$)، دو مقاومت بالک جی‌دی‌ال ($2R_{GDL}$)، دو مقاومت تماسی بین صفحه دوقطبی و جی‌دی‌ال ($2R_{GDL/BP}$) و مقاومت بالک صفحه دوقطبی (R_{BP}) می‌باشد. مقاومت کلی R_1 به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$R_1 = 2R_{Cu} + 2R_{GDL/Cu} + 2R_{GDL} + 2R_{GDL/BP} + R_{BP} \quad (1-2)$$

برای به دست آوردن $R_{GDL/BP}$ که مقاومت تماسی صفحه دوقطبی می‌باشد، علاوه بر این چیدمان به چیدمان دیگری نیاز داریم که در شکل ۶-۲ نشان داده شده است. مقاومت کلی R_2 مقادیر مقاومت بالک دو صفحه مسی ($2R_{Cu}$)، دو مقاومت تماسی بین صفحات مسی و جی‌دی‌ال ($2R_{GDL/Cu}$) و مقاومت جی‌دی‌ال (R_{GDL}) می‌باشد.

مقاومت کلی این چیدمان به صورت زیر می‌باشد:

$$R_2 = 2R_{Cu} + 2R_{Cu/GDL} + R_{GDL} \quad (2-2)$$



شکل ۶-۲- شماتیک چیدمان دوم مقاومت تماسی برای نمونه‌های بدون پوشش.

با استفاده از معادلات می‌توان مقاومت تماسی بین جی‌دی‌ال و صفحه دوقطبی را محاسبه کرد:

$$R_{BP/GDL} = (R_1 - R_2)/2 \quad (3-2)$$

از آن جایی مقادیر R_{BP} و R_{GDL} (حدود $1 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$) بسیار ناچیز است، می‌توان از آن‌ها صرف‌نظر کرد [۱۲].

۲-۵-۲- آزمون مقاومت تماسی برای نمونه‌های پوشش‌دار

برای اندازه‌گیری مقاومت تماسی نمونه‌های پوشش‌دار از دو چیدمان مختلف استفاده شده است. در چیدمان اول گیره‌های کلونین کلیپس، یکی به صفحه مسی بالایی و دیگری به نمونه متصل شده است. مقاومت کلی R_{up} شامل مقاومت بالک صفحه مسی (R_{cu})، مقاومت بین صفحه مسی و جی‌دی‌ال ($R_{cu/GDL}$)، مقاومت جی‌دی‌ال (R_{GDL}) و مقاومت بین پوشش و جی‌دی‌ال ($R_{coated/GDL}$) می‌باشد.

مقاومت کلی R_{up} به صورت زیر می‌باشد:

$$R_{up} = R_{cu} + R_{cu/GDL} + R_{GDL} + R_{coated/GDL} \quad (4-2)$$



شکل ۲-۷- چیدمان اول مقاومت تماسی برای نمونه‌های باپوشش.

به منظور به دست آوردن مقاومت تماسی بین جی دی ال و پوشش، به چیدمان دیگری نیاز داریم. در چیدمان دوم گیره‌های کلونین کلیپس به نمونه و صفحه مسی پایین متصل شده است. مقاومت کلی R_{down} شامل مقاومت بالک صفحه مسی (R_{cu})، مقاومت بین صفحه مسی و جی دی ال ($R_{cu/GDL}$)، مقاومت جی دی ال (R_{GDL}) و مقاومت بین صفحه دوقطبی و جی دی ال ($R_{Bp/GDL}$) می‌باشد.

مقاومت کلی R_{down} به صورت زیر می‌باشد:

$$R_{down} = R_{cu} + R_{cu/GDL} + R_{GDL} + R_{Bp/GDL} \quad (5-2)$$

و مقادیر R_1 و R_2 را نیز می‌توان محاسبه کرد:

$$R_1 = R_{up} + R_{down} \quad (6-2)$$

$$R_2 = 2R_{cu} + 2R_{cu/GDL} + R_{GDL} \quad (7-2)$$

با استفاده از معادلات می‌توان مقاومت تماسی بین جی دی ال و پوشش را به دست آورد:

$$R_{coated/GDL} = R_{up} - (R_2/2) \quad (8-2)$$

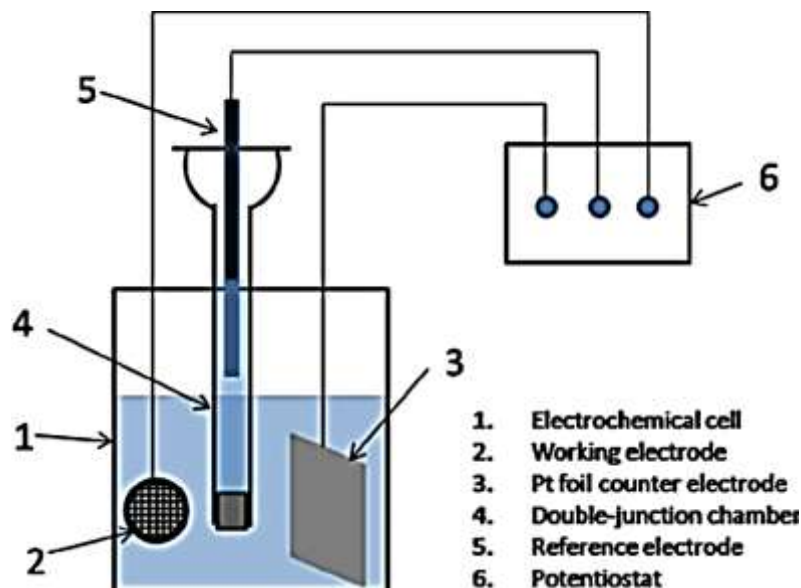


شکل ۸-۲- چیدمان دوم مقاومت تماسی برای نمونه‌های با پوشش.

۲-۶- آزمایش خوردگی

غالباً در مطالعات الکتروشیمیایی خوردگی، برای تعیین سرعت و رفتار خوردگی از یک مدار پتانسیواستات استفاده می‌شود که دارای یک سلول پلاریزاسیون می‌باشد. الکتروود کاری، نمونه خوردگی می‌باشد (به عبارت دیگر ماده مورد بررسی). الکتروود کمکی یا مخالف از ماده‌ای ساخته می‌شود که واکنش‌های الکتروشیمیایی اکسیداسیون یا احیای مواد واکنشگر موجود در الکتروولیت بتوانند به راحتی بر روی آن انجام شوند اما خودش خورده نشود و موجب آلودگی الکتروولیت نشود. الکتروود کمکی معمولاً از پلاتین یا گرافیت چگال ساخته می‌شود. الکتروود مرجع الکتروودی است که دارای پتانسیل ثابت می‌باشد و پتانسیل الکتروود کاری توسط یک الکتروومتر نسبت به این پتانسیل ثابت اندازه‌گیری می‌شود. الکتروومتر یک ولت‌متر با امپدانس بسیار بالا می‌باشد که میزان جریان عبوری از آن قابل صرف نظر می‌باشد به گونه‌ای که بر روی پتانسیل الکتروود مرجع و الکتروود کاری تأثیری نمی‌گذارد. پتانسیواستات یک منبع تغذیه جریان مستقیم (DC) با سرعت بالای پاسخگویی می‌باشد که پتانسیل الکتروود کاری را نسبت به الکتروود مرجع در یک مقدار ثابت (از پیش تعیین شده یا لحظه‌ای) نگه می‌دارد، هرچند ممکن است جریان خروجی مدار، به مقدار زیادی تغییر کند. هنگامی که اتصال پتانسیواستات از نمونه خوردگی قطع می‌شود، شرایط مدار باز یا سل‌باز برقرار می‌شود و الکتروود کاری آزادانه خورده می‌شود و پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل مدار باز خوردگی، E_{corr} ، می‌باشد و البته در این حالت جریان خروجی صفر است.

پتانسیواستات می‌تواند به گونه‌ای تنظیم شود که الکتروود کاری را به صورت آندی و یا کاتدی پلاریزه کند. واکنش خالصی که روی سطح الکتروود کاری انجام می‌شود در حالت آندی، اکسیداسیون (الکترون‌ها سطح الکتروود کاری را ترک می‌کنند) و در حالت کاتدی، احیا (الکترون‌ها در الکتروود



شکل ۲-۹- شماتیک آزمون خوردگی [۵۸].

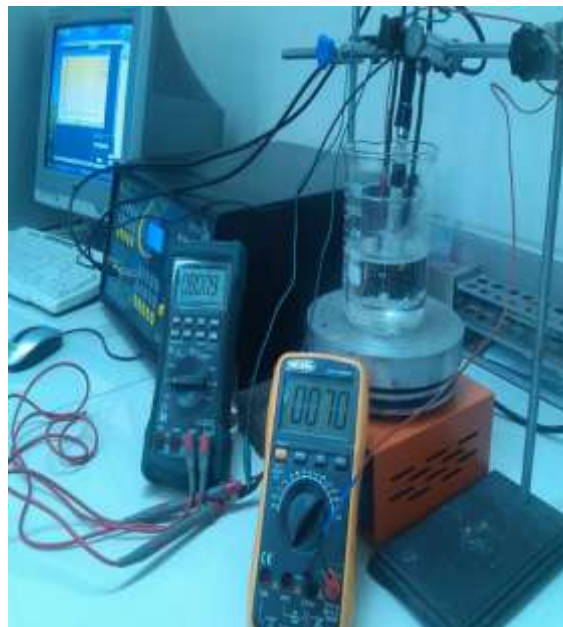
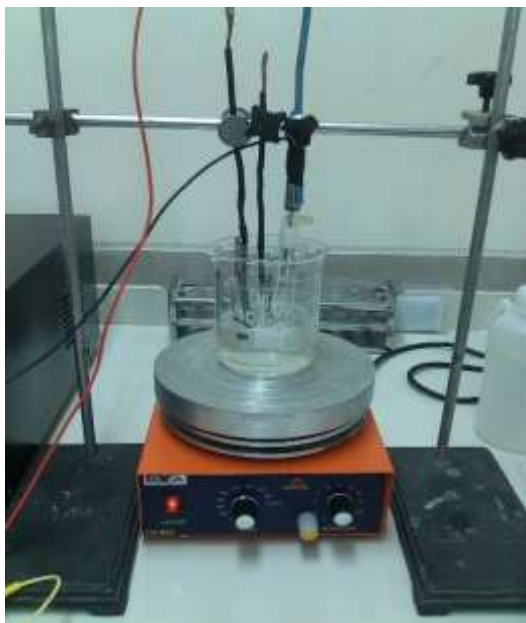
کاری مصرف می‌شوند) می‌باشد. با مراجعه به مدار پتانسیواستات که در شکل ۲-۹ نشان داده شده است، تعیین یک منحنی پلاریزاسیون معمولاً با اندازه‌گیری پتانسیل خوردگی مدارباز، E_{corr} شروع می‌شود تا زمانی که به مقدار حالت پایدار برسد (به‌عنوان مثال کمتر از ۱ mV تغییر در یک مدت‌زمان ۵ دقیقه‌ای). سپس پتانسیواستات برای کنترل در E_{corr} تنظیم می‌شود و به سل پلاریزاسیون وصل می‌شود. آنگاه پتانسیل به‌طور پیوسته و یا پله‌ای تنظیم می‌شود. اگر پتانسیل لحظه‌ای به‌طور پیوسته افزایش یابد (بالای E_{corr})، منحنی پلاریزاسیون آندی به دست می‌آید و برعکس اگر پتانسیل به‌طور پیوسته کاهش یابد (پایین E_{corr})، منحنی پلاریزاسیون کاتدی ایجاد می‌شود.

۲-۶-۱- نحوه انجام آزمون خوردگی

آزمایش خوردگی به‌وسیله دستگاه پتانسیواستات (پتانسیواستات-گالوانواستات) مدل PGS-2065 انجام گرفته است. پتانسیواستات دستگاهی است برای سنجش قطبش و تغییر پتانسیل یک ماده در خوردگی است. این دستگاه دارای سه الکتروود می‌باشد که برای انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌شود. الکتروود کالومل اشباع به‌عنوان الکتروود مرجع می‌باشد، الکتروود شمارنده که از جنس

گرافیت می‌باشد و الکتروود کاری که نمونه پوشش‌دار می‌باشد. این آزمایش به‌منظور به دست آوردن جریان خوردگی و ولتاژ تولیدشده انجام می‌شود. برای انجام آزمایش خوردگی به روش پتانسیودینامیک از فن (LSV) استفاده گردید.

قبل از انجام آزمون، نمونه با آب مقطر شسته شد و به‌منظور چربی‌زایی به مدت ۱۰ دقیقه در استون قرار گرفت و سپس خشک شد. از آنجایی که فقط یک طرف نمونه پوشش داده شده است، سطح بدون پوشش نمونه به‌وسیله لاک ناخن پوشانده شده است تا از تماس سطح بدون پوشش با الکتروولیت جلوگیری شود. پس از آن نمونه با آب مقطر شسته شد به مدت ۵ دقیقه درون محلول اتانول قرار دادیم سپس نمونه‌ها را خشک کرده و مورد آزمون خوردگی قرار دادیم. در این آزمایش به‌منظور شبیه‌سازی محیط اسیدی پیل سوختی از محلول ۰/۵ مولار اسیدسولفوریک + ۲ppm هیدروفلوئوریک اسید به‌عنوان الکتروولیت آزمایش خوردگی استفاده شد به‌این‌منظور از اسید سولفوریک ۹۵٪ وزنی و هیدروفلوئوریک اسید ۴۸٪ وزنی استفاده شد. محلول تهیه‌شده به‌منظور یکنواخت شدن، به مدت ۱۵ دقیقه به‌وسیله همزن مخلوط شد. میزان حجم محلول ۱۵۰ میلی‌لیتر و دمای محلول خوردگی هنگام آزمون 70 ± 1 °C بود. برای تنظیم دمای محلول از هات‌پلیت و برای اندازه‌گیری دمای محلول از مولتی‌متر Victor vc97 استفاده شد. آزمون خوردگی در محدوده پتانسیل ۱۰۰۰ mv - تا ۱۰۰۰ mv انجام گرفت و سرعت جاروب 1 mv.s^{-1} بود.



شکل ۲-۱۰- چیدمان آزمون خوردگی پتانسیودینامیک.

۲-۷- آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF)

به منظور بررسی آنالیز عنصری از زیرلایه اینکونل ۶۲۵، آنالیز فلورسانس اشعه ایکس^۱ انجام گرفت. این آنالیز نوع و درصد عناصر موجود در زیرلایه را به صورت کمی و کیفی مشخص می‌کند. آنالیز فلورسانس اشعه ایکس به وسیله دستگاه Philips PW-1420 انجام گرفت.

۲-۸- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

برای تعیین فازهای موجود در پوشش از آنالیز پراش اشعه ایکس^۲ استفاده گردید. مدل دستگاه مورد استفاده Philips PW-1730 می‌باشد و تابش دستگاه $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم، ولتاژ 40 kv ، جریان 30 mA به همراه جدیدترین ورژن نرم‌افزار Xpert High Score Plus و دیتابیس سال ۲۰۱۵ است.

1- X-ray fluorescence
2- X-Ray Diffraction

۲-۹- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی مورفولوژی سطح پوشش قبل و بعد از خوردگی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی

Philips EXCKW-30KW پژوهشکده رازی کرج استفاده گردید.

فصل سوم: نتایج

۳-۱- نتایج آنالیز فلورسانس اشعه ایکس

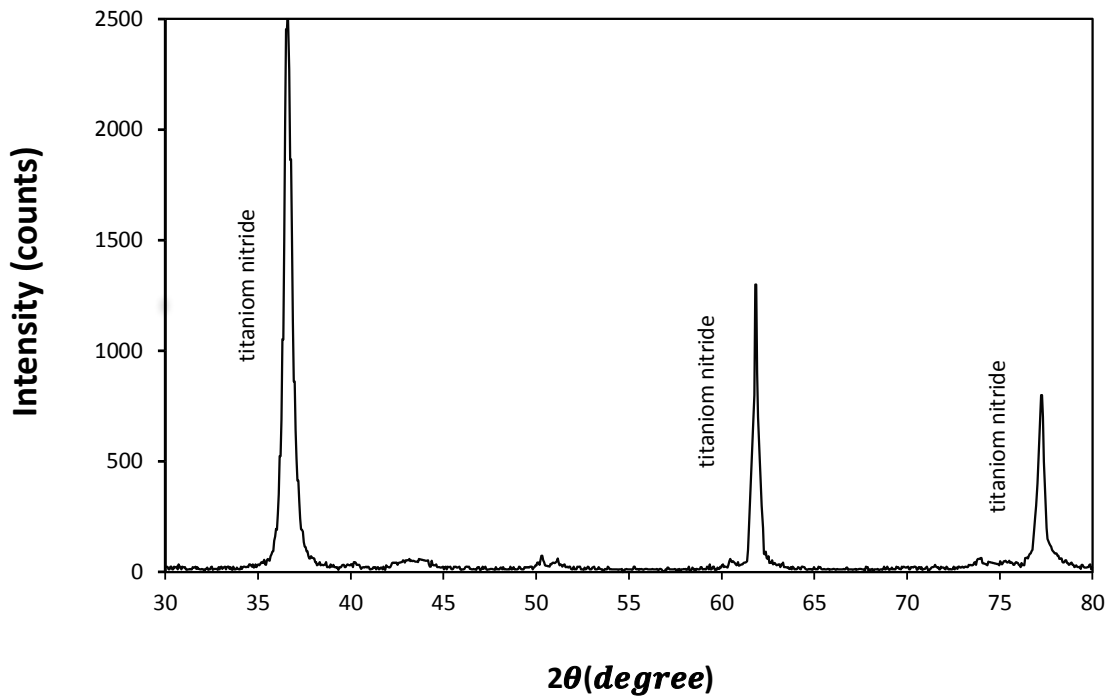
جدول ۳-۱- نتایج آنالیز فلورسانس اشعه ایکس زیرلایه اینکونل

عنصر	Ti	Nb	AL	Fe	Mo	Cr	Ni
درصد	۰/۴۱۳	۲/۸	۰/۰۸۱	۵/۲	۴/۲	۲۵/۵	۶۶/۵

به منظور بررسی درصد عناصر زیرلایه انتخاب شده و اطمینان از این که زیرلایه خریداری شده اینکونل می باشد آنالیز فلورسانس اشعه ایکس انجام گرفت. نتایج حاصل از این آنالیز نشان دهنده این بود که جنس زیرلایه انتخاب شده آلیاژ اینکونل ۶۲۵ است.

۳-۲- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس

آنالیز پراش اشعه ایکس به منظور مشخص نمودن ترکیب شیمیایی پوشش انجام گرفت. نتایج حاصل از آنالیز پوشش نیتريد تیتانیم به روش تبخیر قوس کاتدی نشان دهنده حضور فاز TiN بر روی زیرلایه اینکونل بود.

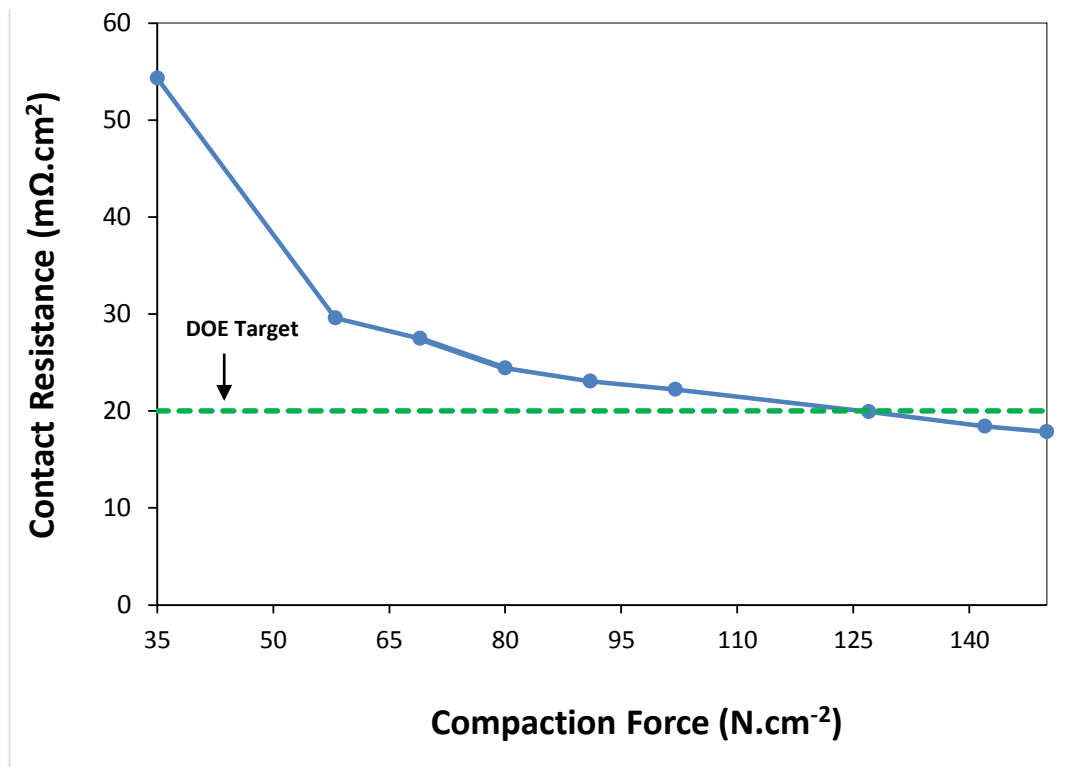


شکل ۳-۱- منحنی پراش اشعه ایکس از پوشش TiN با ضخامت ۱۲۰۰ نانومتر بر روی زیرلایه اینکونل.

۳-۳- نتایج آزمون مقاومت تماسی

۳-۳-۱- مقاومت تماسی نمونه‌های بدون پوشش

در این آزمون مقاومت تماسی نمونه‌های بدون پوشش اینکونل محاسبه شده است. برای انجام این آزمون همان‌طور که در فصل دوم توضیح داده شد از دو چیدمان مختلف استفاده شده است.



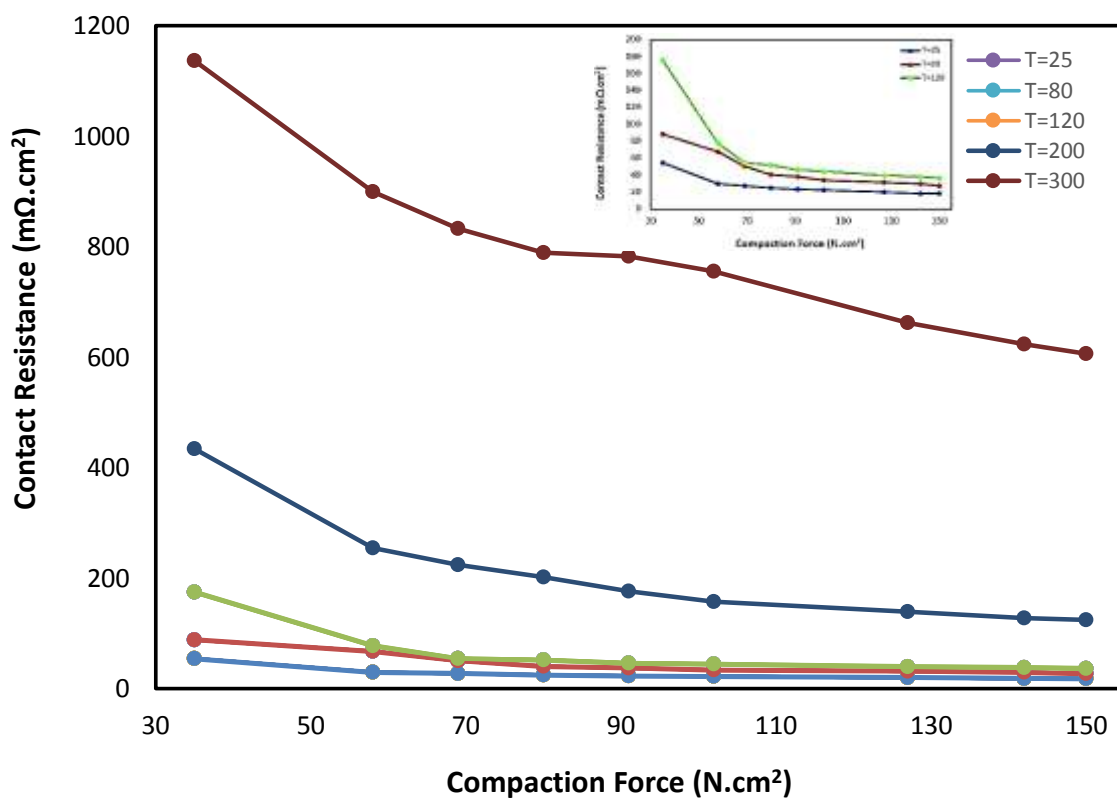
نمودار ۱-۳- مقاومت تماسی آلیاژ اینکونل بدون پوشش.

۳-۳-۲- مقاومت تماسی نمونه‌های اکسیدشده در کوره

همان طور که در فصل اول اشاره شد که دمای کاری پیل سوختی پلیمری در محدوده °C ۶۰-۱۲۰ می‌باشد و بنابراین احتمال اکسید شدن صفحات دوقطبی وجود دارد و در صورتی صفحات دوقطبی اکسید شوند باعث افزایش مقاومت تماسی بین جی‌دی‌ال و صفحه دوقطبی می‌شود و در نهایت موجب کاهش بازده پیل سوختی پلیمری می‌شود. بدین منظور آزمایشی طراحی شده است که بتوان مقاومت تماسی نمونه‌های بدون پوشش را در دماهای مختلف به دست آورد.

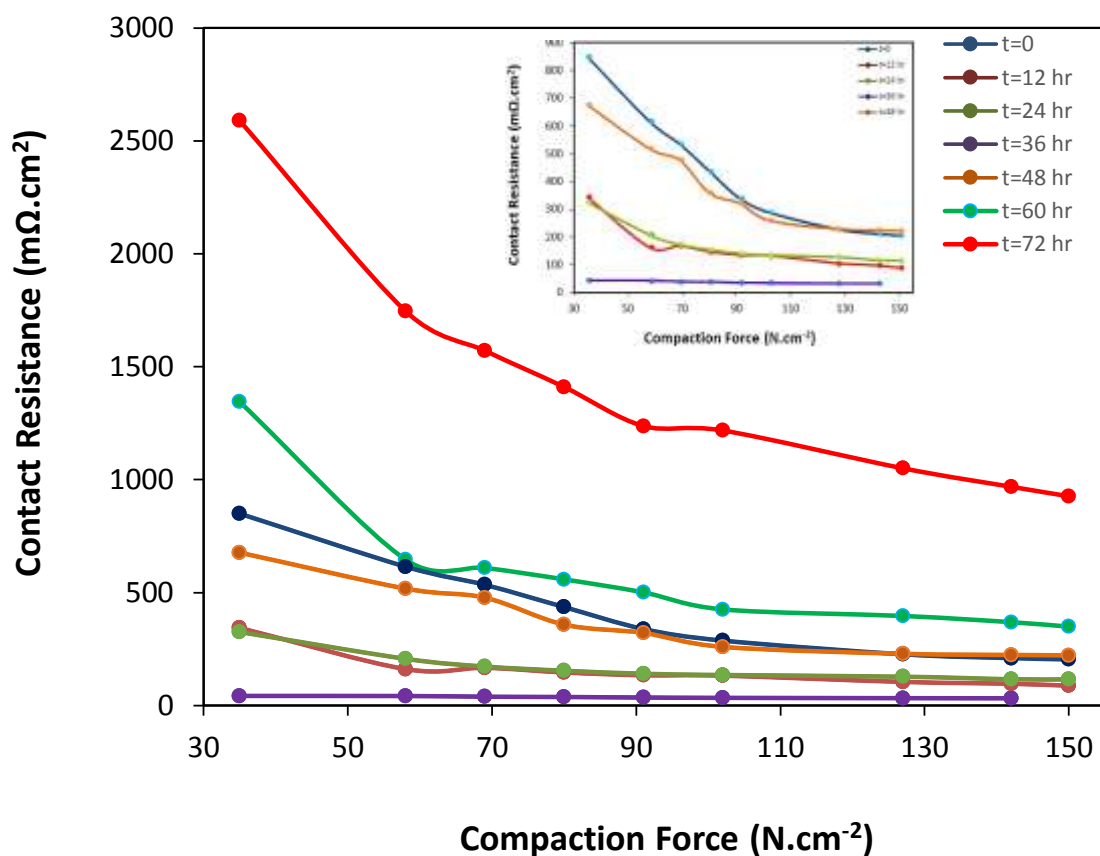
در این آزمایش محیط اکسیدی پیل سوختی پلیمری برای نمونه‌های بدون پوشش، شبیه سازی شد و بدین صورت می‌باشد که نمونه‌های بدون پوشش اینکونل را در فاصله‌های زمانی ۱ ساعت در دماهای مختلف ۸۰، ۱۲۰، ۲۰۰ و °C ۳۰۰ در کوره اتمسفر محیط قرار داده شد و سپس مقاومت تماسی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. دمایی که در آن اکسیداسیون نمونه‌ها را مورد بررسی قرار دادیم بالاتر از

دمای کاری پیل سوختی پلیمری می‌باشد و به این دلیل می‌باشد که در پیل سوختی ممکن است به صورت موضعی افزایش دما صورت گیرد مخصوصاً زمانی که جریان الکتریکی زیادی از پیل گرفته می‌شود و از جمله دلایل دیگر می‌توان به تسریع شدن اکسیداسیون سطح اشاره کرد. نتایج به دست آمده از آزمون نشان می‌دهد که مقاومت تماسی نمونه‌های اینکونل بدون پوشش در دمای 300°C به $606\text{m}\Omega.\text{cm}^2$ افزایش یافته است، بنابراین برای کاربرد در صفحات دوقطبی فلزی مناسب نمی‌باشند.



نمودار ۳-۲- بررسی اثر دما روی مقاومت تماسی اینکونل بدون پوشش.

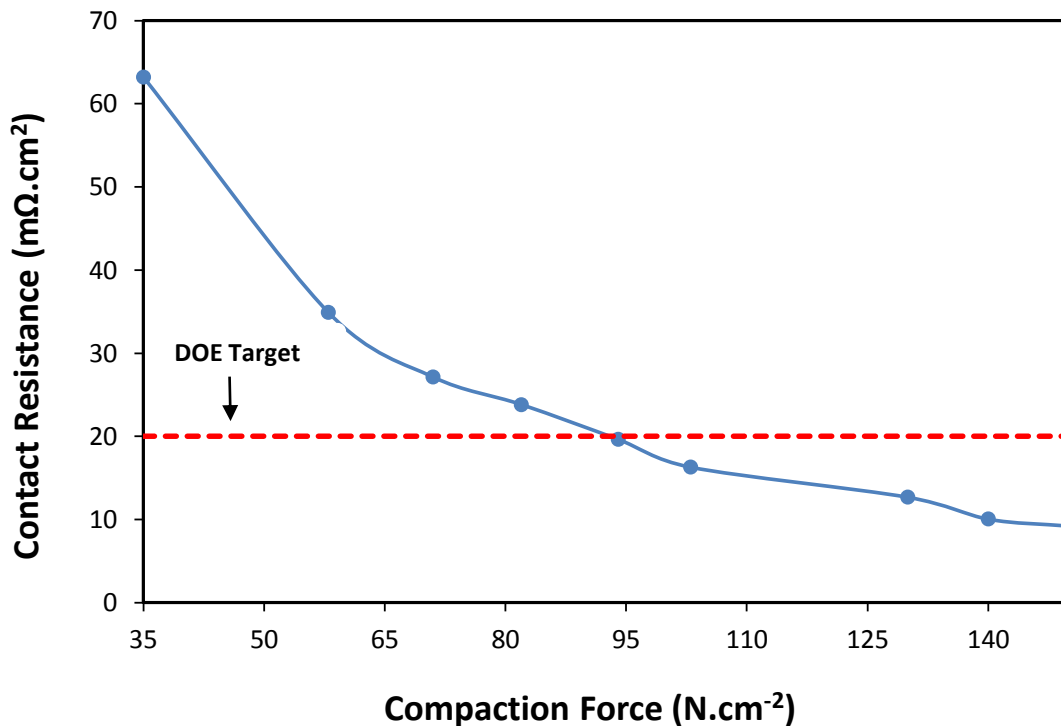
آزمایشی دیگری که طراحی شده است بدین صورت می باشد که نمونه های بدون پوشش اینکونل را که در دمای 120°C و در فاصله های زمانی ۱۲ ساعت در کوره اتمسفر محیط قرار داده و سپس مقاومت تماسی نمونه ها اندازه گیری شده است. نتایج حاصل از این آزمون نشان می دهد که مقاومت تماسی نمونه های اینکونل پس از گذشت مدت زمان ۷۲ ساعت به $926\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ می رسد که این مقدار برای صفحات دوقطبی پیل سوختی مقدار بالایی می باشد.



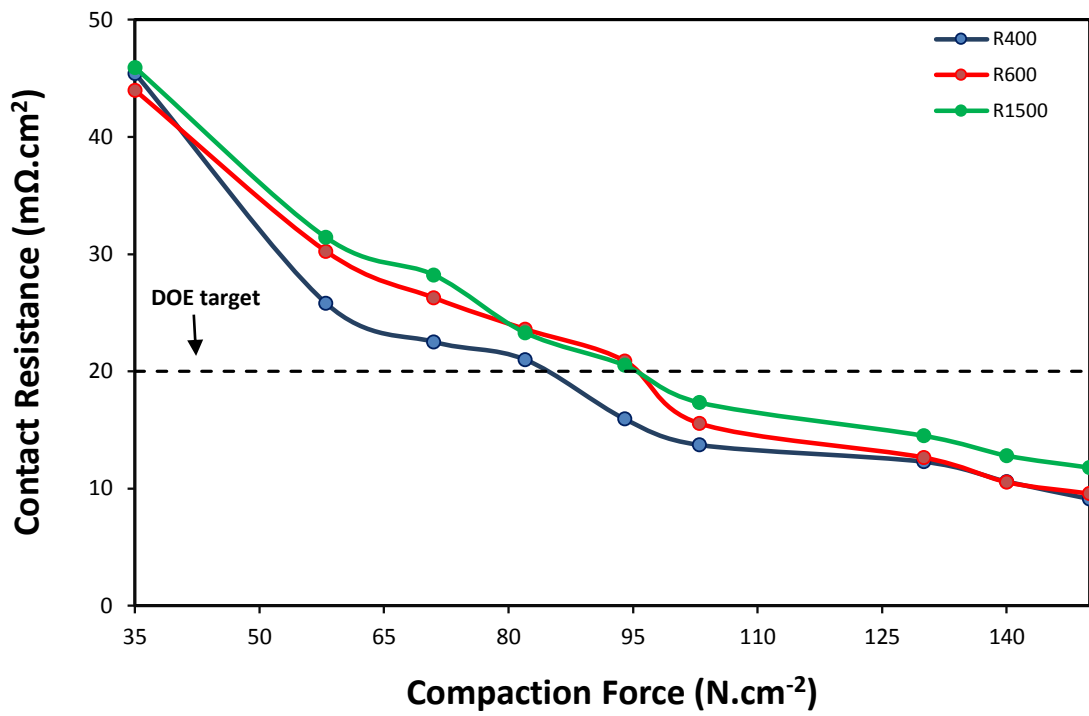
نمودار ۳-۳- بررسی مقاومت تماسی اینکونل بدون پوشش در دمای 120°C و زمان های متفاوت.

۳-۳-۳- مقاومت تماسی پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی

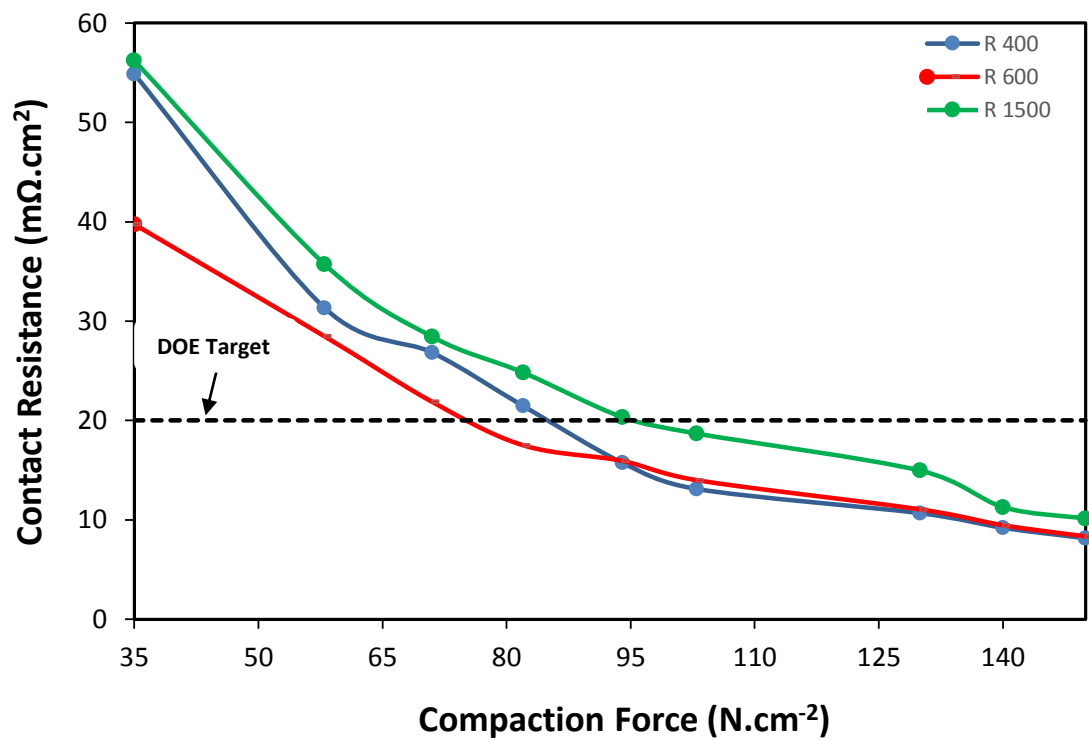
در این آزمون مقاومت تماسی نمونه‌های پوشش‌دار اینکونل محاسبه شده است. به منظور بررسی اثر زبری سطح زیرلایه و ضخامت پوشش، این دو پارامتر را متغیر در نظر گرفته شده است. بدین منظور نمونه‌ها در سه ضخامت مختلف پوشش‌دهی شده‌اند، ضمن این که سطح زیرلایه‌ها با کاغذ سنباده‌های مختلف پولیش شده است. نتایج حاصل از آزمون مقاومت تماسی بیانگر این می‌باشد که اعمال پوشش TiN باعث کاهش چشمگیری در مقادیر مقاومت تماسی تمام نمونه‌ها شده است. مقدار مقاومت تماسی با افزایش ضخامت پوشش کاهش یافته است.



نمودار ۳-۴- پوشش ۴۰۰ نانومتر TiN به بر روی زیرلایه اینکونل با زبری سطح ۱۵۰۰.



نمودار ۳-۵- پوشش ۸۰۰ نانومتر TiN بر روی زیرلایه اینکونل با زبری‌های متفاوت سطح زیرلایه.



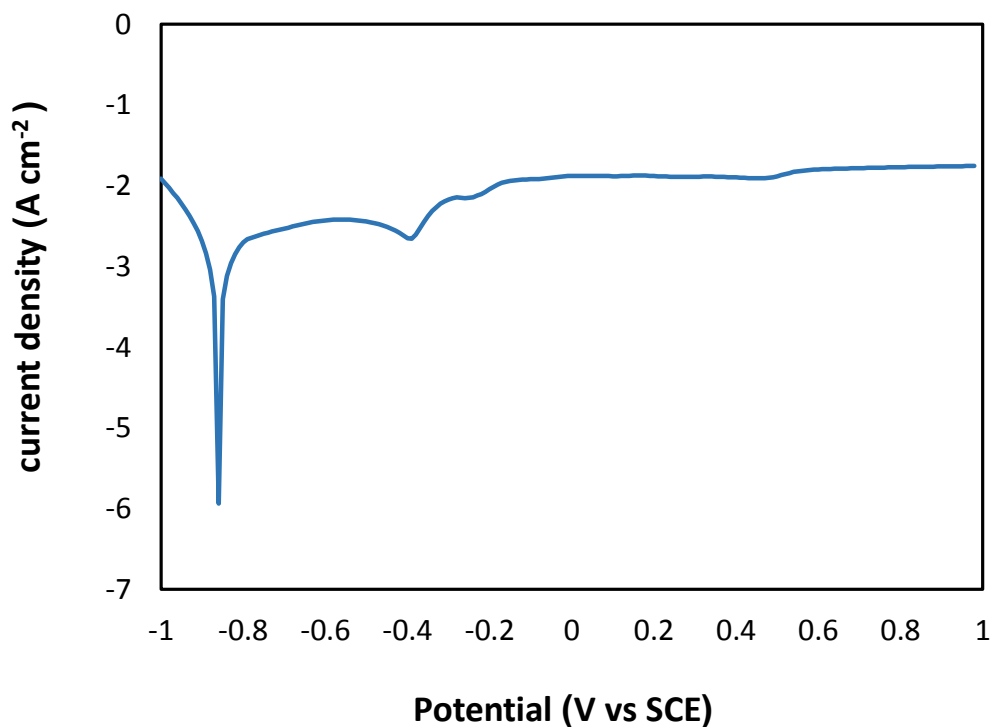
نمودار ۳-۶- پوشش ۱۲۰۰ نانومتر TiN بر روی زیرلایه اینکونل با زبری‌های متفاوت سطح زیرلایه.

۴-۳- آزمون خوردگی

همان‌طور که در فصل اول بیان شد یکی از عیوب صفحات دوقطبی فلزی خوردگی این صفحات در محیط اسیدی پیل سوختی می‌باشد که می‌تواند باعث آزاد شدن یون‌های فلزی و آلوده شدن مجموعه غشاء الکترولیت شود. همچنین خوردگی این صفحات در محیط پیل سوختی می‌تواند منجر به تشکیل لایه غیرفعال اکسیدی شود که باعث افزایش مقاومت تماسی و در نتیجه کاهش بازده پیل سوختی خواهد شد. بدین منظور رفتار پوشش و زیرلایه‌های بدون پوشش در محیط خوردگی شبیه-سازی پیل سوختی پلیمری مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۳-۱- نتایج خوردگی زیرلایه بدون پوشش

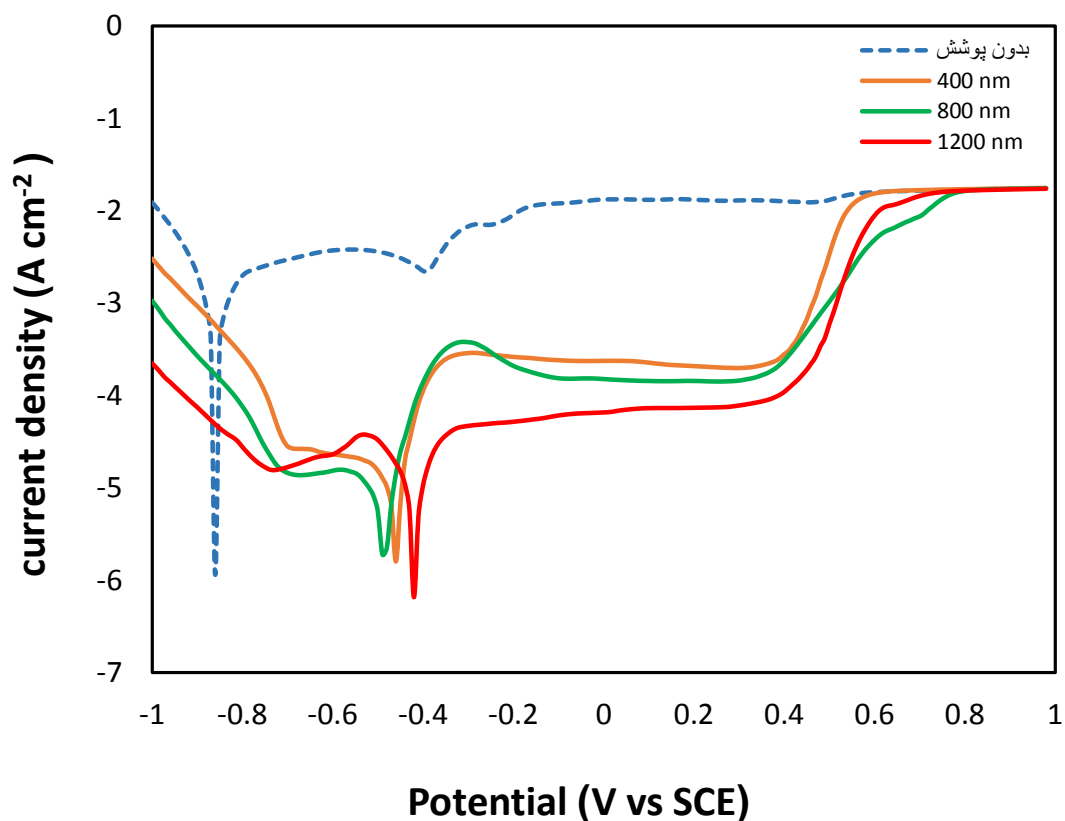
در این آزمایش خوردگی زیرلایه بدون پوشش اینکونل پس از آن که با کاغذ سنباده ۸۰۰ پولیش شده و سپس با استون و آب مقطر شسته شد، مورد بررسی قرار گرفت.



نمودار ۳-۷- بررسی خوردگی اینکونل بدون پوشش به روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

۳-۴-۲- بررسی رفتار خوردگی پوشش TiN به روش تبخیر قوس کاتدی

در این آزمون رفتار خوردگی نمونه‌های با پوشش TiN، به روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مورد بررسی قرار گرفته است. در این بررسی نمونه‌های پوشش‌دار پس از این که سطح بدون پوشش آن‌ها به وسیله لاک به منظور جلوگیری از تماس با محلول خورنده پوشانده شدند، مورد آزمون خوردگی قرار گرفتند. نتایج حاصل از این آزمون به صورت زیر می‌باشد. نتایج حاصل از این بررسی نشان می‌دهد که پتانسیل خوردگی لایه پوشش‌دار نسبت به حالت بدون پوشش افزایش یافته و همین‌طور جریان خوردگی کاهش یافته است. در نتیجه مقاومت به خوردگی برای هر دو زیر لایه نسبت به حالت بدون پوشش بهبود یافته است.

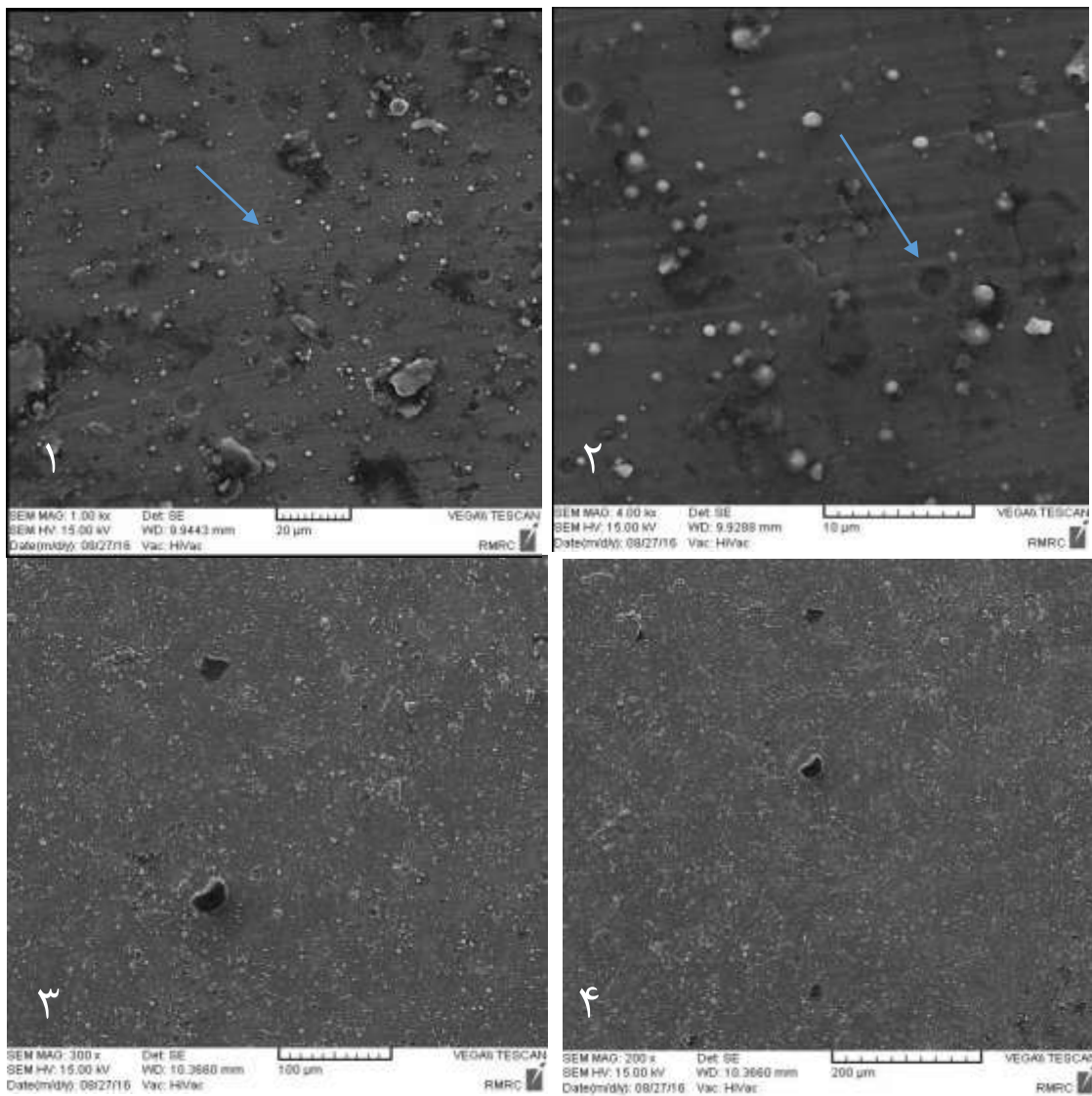


نمودار ۳-۸- بررسی خوردگی ضخامت‌های مختلف پوشش TiN بر روی زیرلایه اینکونل.

۳-۵- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

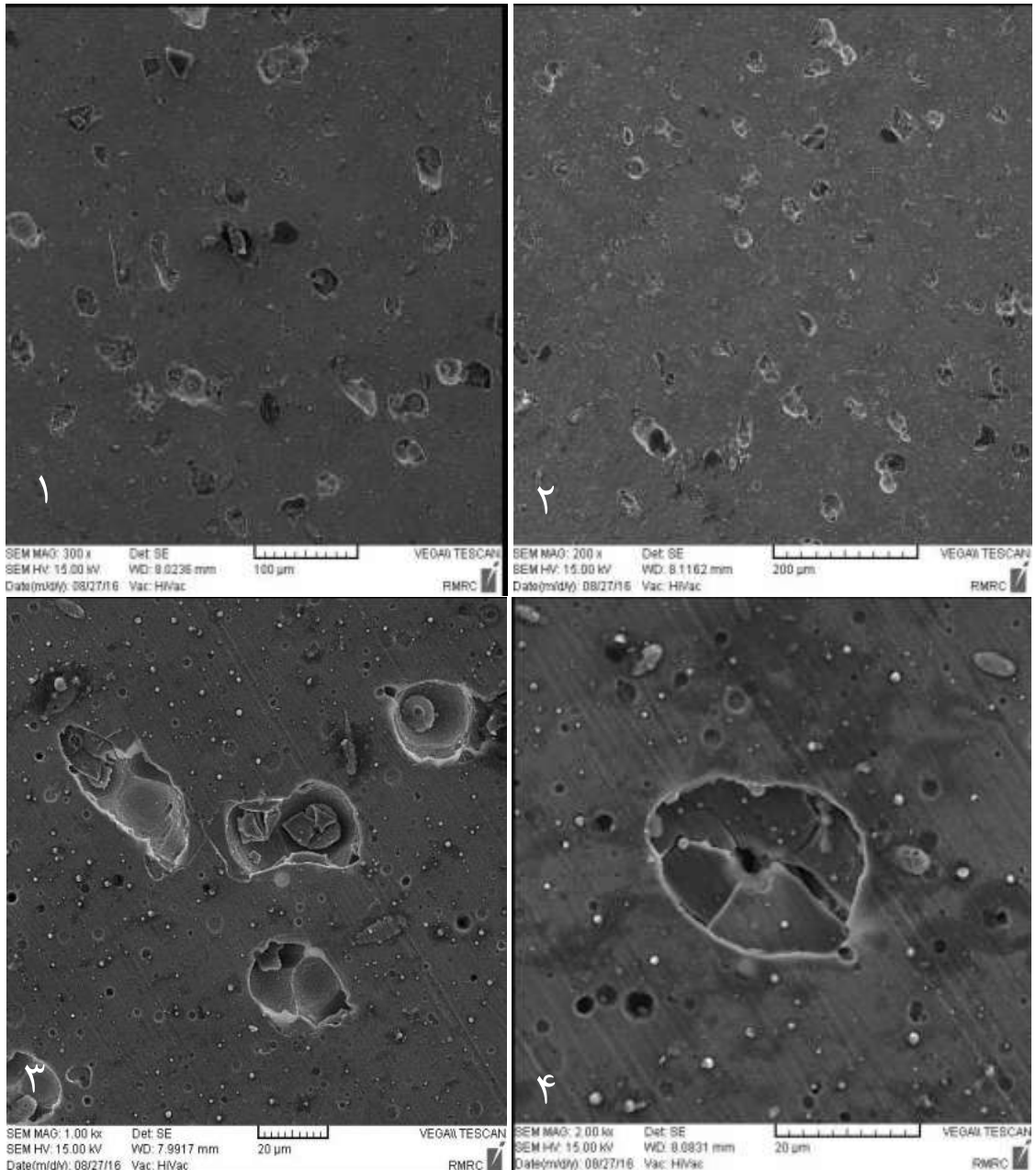
۳-۵-۱- بررسی مورفولوژی سطح پوشش

همان طور که در تصاویر (شکل ۱-۲) مشاهده می‌شود، در سطح نمونه حفره‌هایی وجود دارد که می‌تواند ناشی از روش پوشش‌دهی باشد. به دلیل این که روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار باعث ایجاد حفراتی در سطح پوشش می‌شود.



شکل ۳-۲- بررسی مورفولوژی سطح پوشش TiN قبل از انجام آزمون خوردگی در بزرگنمایی‌های مختلف.

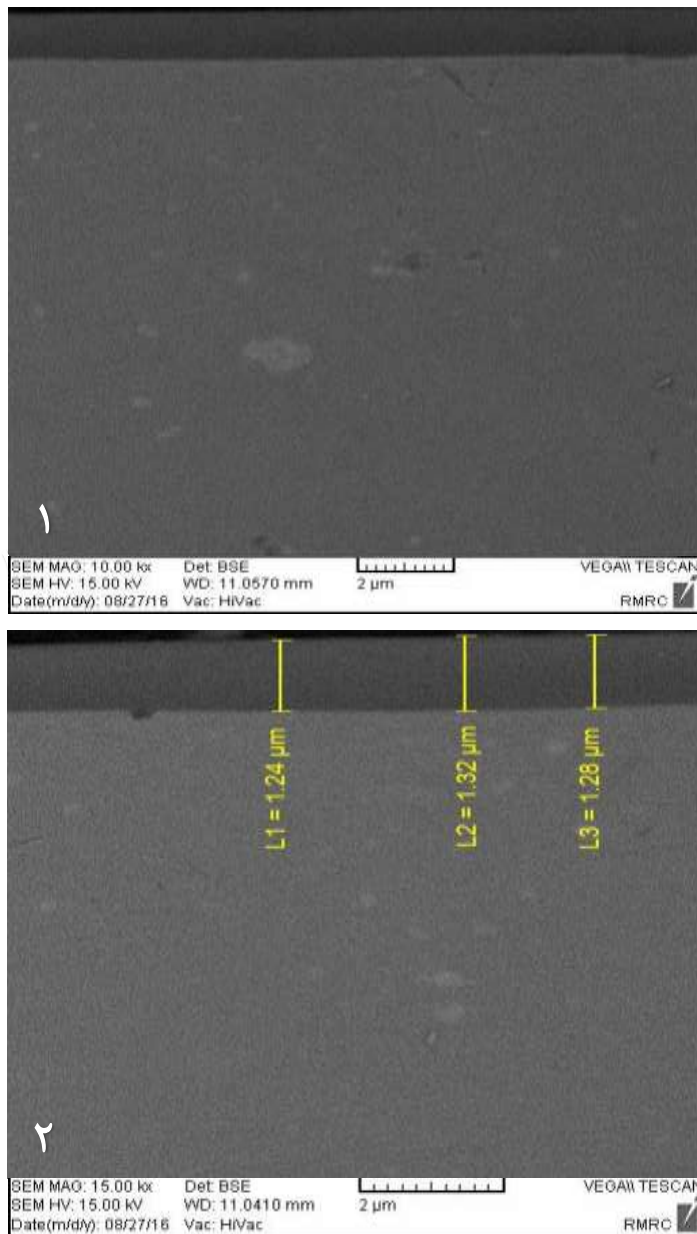
با توجه به تصاویر (شکل ۳-۳) مشاهده می‌شود حفرات موجود بر روی سطح پوشش دچار خوردگی شده است، به دلیل این که این حفرات مستعد خوردگی هستند و هنگامی که در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرند الکترولیت در آن‌ها نفوذ می‌کند و باعث خوردگی حفره‌ای می‌شود.



شکل ۳-۳- بررسی مورفولوژی سطح پوشش TiN پس از انجام آزمون خوردگی پلاریزاسیون در بزرگنمایی‌های مختلف.

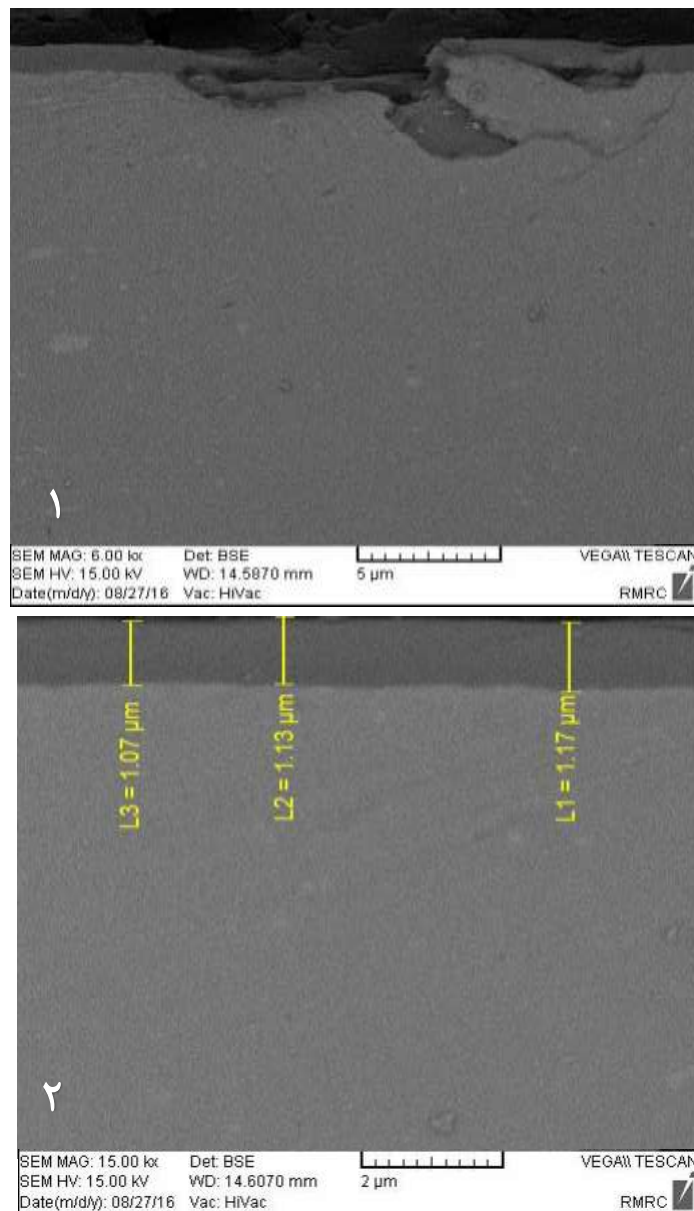
۳-۵-۲- بررسی اثر ضخامت پوشش

تصاویر شکل ۳-۴ مربوط به سطح مقطع نمونه‌ها قبل از انجام آزمون خوردگی می‌باشد. در این تصاویر پوشش و زیرلایه خوبی مشخص است.



شکل ۳-۴- سطح مقطع نمونه با ضخامت ۱۲۰۰ nm پوشش TiN قبل از انجام آزمون خوردگی.

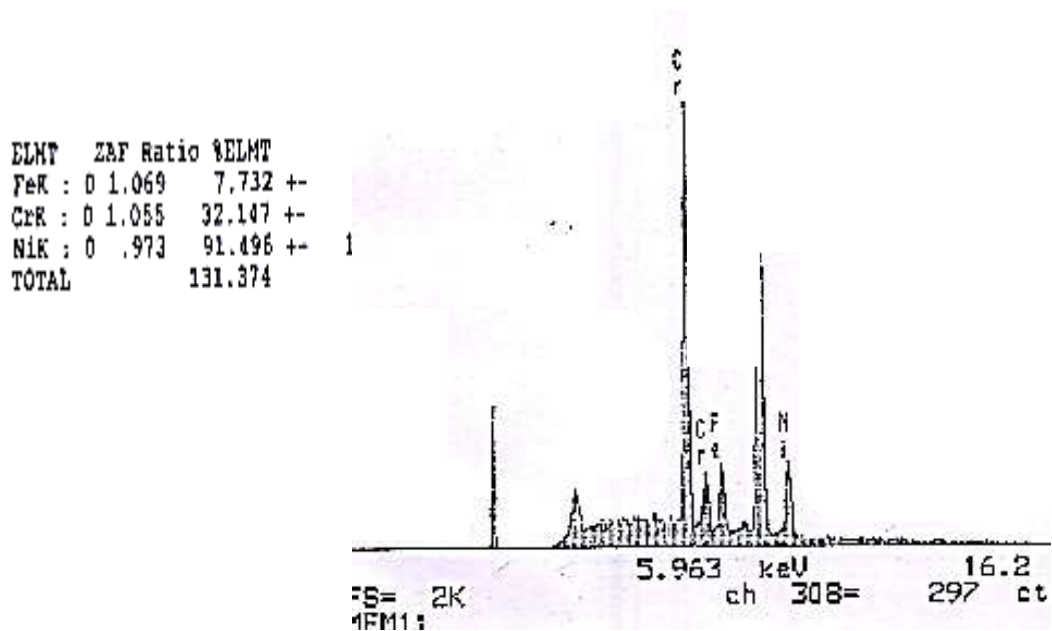
تصاویر شکل ۳-۵ خوردگی پوشش TiN را پس از انجام آزمون خوردگی به خوبی نشان می‌دهد. در تصویر شماره ۱ مشاهده می‌شود پس از انجام آزمون خوردگی پوشش در بعضی قسمت‌ها از خورده شده و از بین رفته است. همچنین تصویر شماره ۲ بیانگر این می‌باشد که ضخامت پوشش کاهش یافته است.



شکل ۳-۵- سطح مقطع نمونه با ضخامت ۱۲۰۰ nm پوشش TiN پس از انجام آزمون خوردگی.

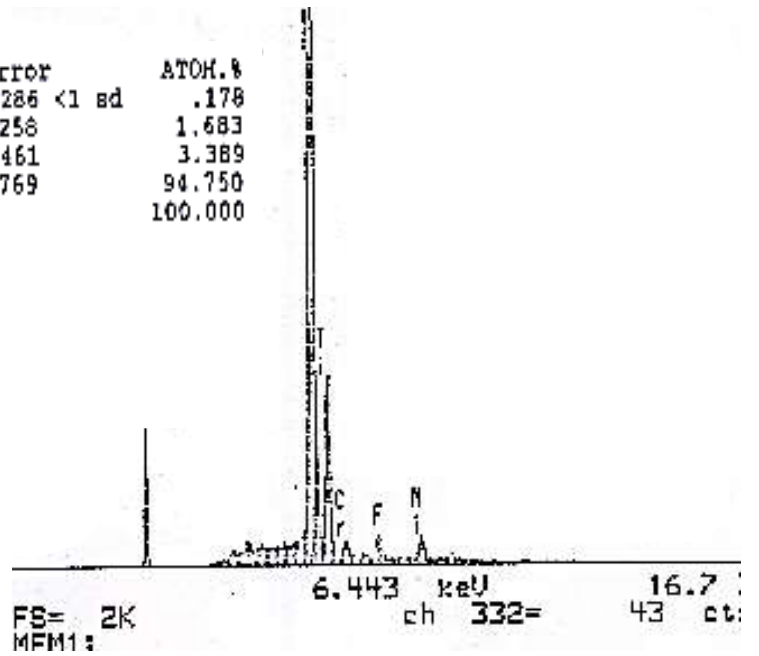
۳-۶- نتایج آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)

نتایج حاصل از آنالیز EDS از زیرلایه بدون پوشش با داده‌های حاصل از آنالیز فلورسانس اشعه ایکس تطابق خوبی داشت و عناصر اصلی در زیرلایه مشخص شده است. همچنین نتایج حاصل از طیف-سنجی پراش اشعه ایکس از پوشش TiN، بیانگر حضور مقدار زیادی عنصر Ti می‌باشد.



شکل ۳-۶- آنالیز EDS از آلیاژ اینکونل بدون پوشش.

ELMT	ZAF Ratio	%ELMT	Error	ATOM.%
FeK : 0	.881	.188 +-	.286 <1 sd	.178
CrK : 0	.822	1.652 +-	.258	1.683
NiK : 0	.930	3.755 +-	.461	3.389
TiK : 0	1.000	85.653 +-	.769	94.750
TOTAL		91.247		100.000



شکل ۳-۷- آنالیز EDS از آلیاژ اینکونل با پوشش TiN.

فصل چہارم: بحث

صفحات دوقطبی یکی از اجزای کلیدی پیل سوختی پلیمری است. در گذشته این صفحات از جنس گرافیت و کامپوزیت ساخته می‌شدند. امروزه صفحات فلزی جایگزین صفحات گرافیتی و کامپوزیتی شده‌اند، به همین دلیل دارای مزایایی نسبت به صفحات دیگر هستند. مزیت عمده صفحات فلزی این است که فلز معمولاً هدایت الکتریکی و شکل‌پذیری به مراتب بهتری در مقایسه با گرافیت و مواد کامپوزیتی دارد. صفحات فلزی نفوذناپذیری خوبی در برابر هیدروژن و دیگر سیالات دارند و همچنین به علت نوع پیوند فلزی، این صفحات استحکام، چقرمگی و مقاومت به شوک بالاتری را دارا هستند. به علت خواص مکانیکی ویژه، بر روی صفحات نازک فلزی با سهولت و انعطاف‌پذیری بیشتری نسبت به صفحات گرافیتی یا کامپوزیتی می‌توان کانال‌های باریک‌تر ایجاد نمود. این مزایا برای افزایش دادن چگالی توان و دوام پیل‌های سوختی به کارگرفته شده در صنعت بسیار بااهمیت است. از طرفی هزینه کل صفحات فلزی قابل‌رقابت با صفحات کامپوزیت گرافیتی می‌باشد. با این وجود خوردگی صفحات فلزی در پیل سوختی بسیار بالا بوده که این مسئله باعث مسمومیت مجموعه الکترو-غشاء و کاهش رسانایی یونی آن خواهد شد. به علاوه تشکیل یک لایه اکسیدی ناشی از خوردگی روی سطح صفحه دوقطبی فلزی باعث بالا رفتن مقاومت الکتریکی شده و در نتیجه جریان خروجی کاهش می‌یابد.

در این تحقیق آلیاژ اینکونل ۶۲۵ برای ساخت صفحات دوقطبی انتخاب شده است. در ابتدا آزمون‌هایی از جمله آزمون مقاومت تماسی و مقاومت به خوردگی انجام شد این آزمایش به منظور بررسی خواص بدون پوشش این آلیاژ انجام گرفت.

۴-۱- بررسی نتایج حاصل از مقاومت تماسی نمونه‌های اولیه

نتایج آزمون مقاومت تماسی پس از پولیش و چربی‌گیری نمونه، نشان‌دهنده مقاومت تماسی $17/87 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ برای زیرلایه اینکونل می‌باشد. این مقدار کم‌تر از مقدار تعیین شده توسط دپارتمان انرژی آمریکا ($20 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$) بود. تا جایی که نویسنده اطلاع دارد، مقاومت تماسی اینکونل ۶۲۵ در

منابع موجود گزارش نشده است ولی مقاومت تماسی اینکونل ۶۰۱ که ترکیب بسیار مشابهی به اینکونل ۶۲۵ دارد $15 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ بیان شده است [۵۸]. نتایج حاصل از بررسی مقاومت تماسی برای کلیه نمونه‌های بدون پوشش نشان‌دهنده کاهش مقاومت تماسی در اثر افزایش فشار اعمالی است و به این دلیل است که افزایش فشار تماسی، باعث نزدیک‌تر شدن جی‌دی‌ال و صفحات دوقطبی می‌شود و تعداد نقاط زبر در تماس با یکدیگر افزایش یافته و افزایش سطح تماس واقعی بین جی‌دی‌ال و صفحات دوقطبی باعث کاهش مقاومت تماسی می‌شود.

نتایج حاصل از بررسی رفتار خوردگی آلیاژ اینکونل ۶۲۵ بدون پوشش نشان می‌دهد، با افزایش پتانسیل در شاخه آندی، جریان به‌شدت افزایش پیدا کرده و در ادامه با افزایش پتانسیل یک حالت غیرفعال پایدار بر روی سطح نمونه به وجود آمده است که این لایه غیرفعال تا پایان آزمایش بر روی سطح باقی می‌ماند. لایه غیرفعال به وجود آمده بر روی سطح، از سطح نمونه در مقابل محیط خورنده محافظت می‌کند. با توجه به نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، مقدار چگالی جریان خوردگی برای آلیاژ اینکونل ۶۲۵، $2/16 \mu\text{Acm}^{-2}$ گزارش شده است که این مقدار بیشتر از مقدار تعیین شده توسط دپارتمان انرژی آمریکا ($1 \mu\text{Acm}^{-2}$) بود.

نتایج حاصل از بررسی مقاومت تماسی و مقاومت به خوردگی نمونه‌های بدون پوشش نشان‌دهنده این بود که آلیاژ اینکونل ۶۲۵ برای به‌کارگیری در صفحات دوقطبی پیل سوختی نیازمند پوشش می‌باشند. لذا در ادامه تحقیق اصلاح سطح به‌وسیله پوشش سرامیکی و هادی انجام شد. برای جلوگیری از خوردگی و عدم تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح اینکونل از پوشش TiN استفاده شد. TiN یک پوشش سرامیکی مقاوم به خوردگی است و رفتار الکتریکی مشابه فلز را دارد. بسیاری از محققین استفاده از این پوشش را برای به‌کارگیری صفحات دوقطبی فلزی مناسب می‌دانند [۵۲] و در حال حاضر بسیاری از شرکت‌های سازنده پیل سوختی پلیمری، برای پوشش‌دهی صفحات دوقطبی از پوشش TiN بهره می‌گیرند.

۴-۲- بررسی نتایج حاصل از مقاومت تماسی نمونه‌های اکسید شده در کوره

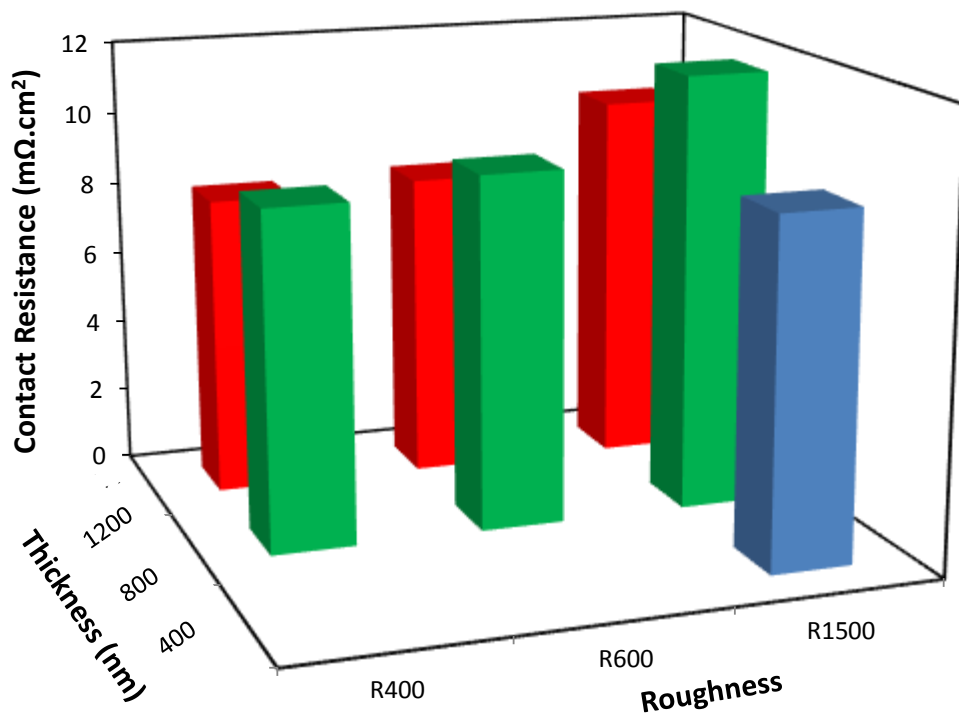
در پیل‌های سوختی پلیمری در مواقعی که نیاز به شروع سریع است و یا در مواقعی که جریان زیادی از صفحات دوقطبی عبور می‌کند به دلیل مقاومت اهمی بین صفحات و جی‌دی‌ال، دما به صورت موضعی افزایش می‌یابد و این افزایش دما می‌تواند باعث افزایش اکسیداسیون سطح صفحات دوقطبی شود. در اینجا اثر اکسید شدن سطح بر روی زیرلایه اینکونل تا دمای 300°C بررسی گردید. بدین منظور آزمایشی طراحی شد که بتوان اثر افزایش دما را بر روی اکسیداسیون و در نهایت مقاومت تماسی اینکونل بدون پوشش مورد بررسی قرار داد. نتایج حاصل از آزمون بیانگر این بود که مقاومت تماسی آلیاژ اینکونل تا دمای 80°C افزایش چشمگیری نداشته است و مقدار آن $26/9\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ و بعد از آن در دماهای 200°C و 300°C مقادیر مقاومت تماسی به ترتیب $124/42$ و $606/19\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ می‌باشد، که این مقدار مقاومت تماسی برای صفحات دوقطبی پیل‌های سوختی پلیمری بسیار بالا می‌باشد. در آزمونی دیگر، دمای کاری پیل سوختی پلیمری (120°C) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مقدار مقاومت تماسی آلیاژ اینکونل در ابتدا $31/89\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ بوده است که پس گذشت مدت زمان ۷۲ ساعت مقدار آن به $926/5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ افزایش یافته است. نتایج حاصل از این دو آزمون بیانگر این بود که استفاده از این آلیاژ بدون پوشش برای کاربرد در صفحات دوقطبی امکان‌پذیر نیست. بررسی اثر اکسید شدن آلیاژ اینکونل در کوره اتمسفر محیط نشان‌دهنده افزایش مقاومت تماسی برای هر دو آلیاژ بود. دلیل این امر تشکیل لایه‌های اکسیدی غیرفعال در سطح آلیاژ اینکونل است که باعث افزایش مقاومت تماسی می‌شود.

۴-۳- بررسی نتایج حاصل از آزمون‌های نمونه‌های با پوشش TiN

نتایج حاصل از آنالیز پوشش نیتريد تیتانیم به روش تبخیر قوس کاتدی (شکل ۳-۱) نشان‌دهنده حضور فاز TiN بر روی زیرلایه اینکونل بود. کلیه پوشش‌ها بر زیرلایه اینکونل دارای رنگ طلایی و ظاهری کاملاً یکنواخت بودند. بررسی نتایج مقاومت تماسی بر روی زیرلایه پوشش داده شده نشان-

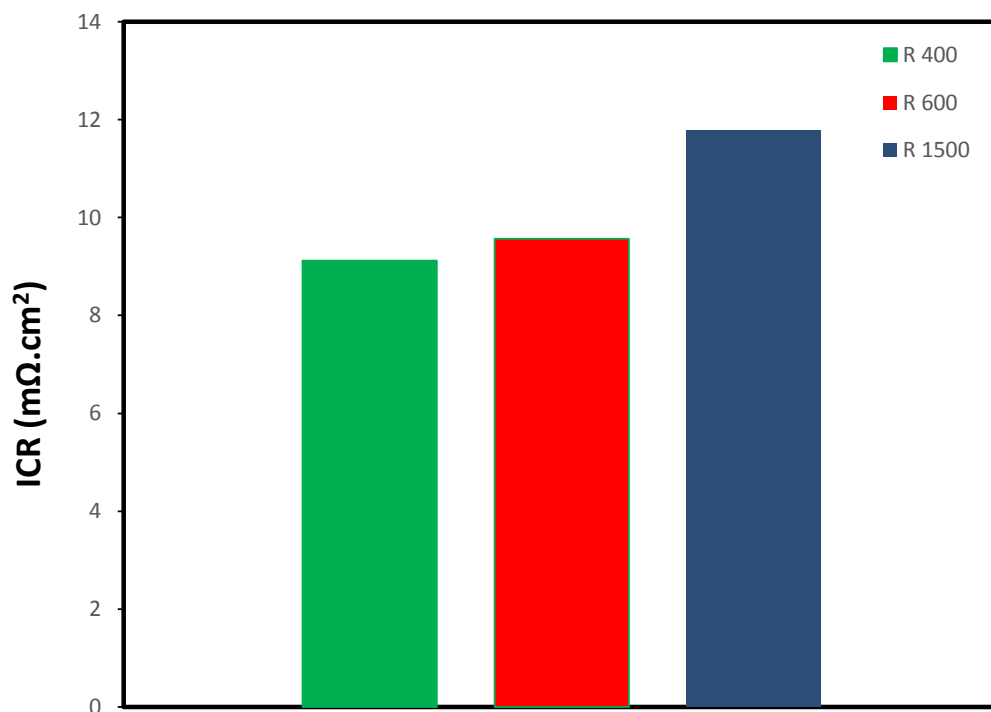
دهنده نزدیک شدن مقادیر مقاومت تماسی به مقادیر تعریف شده دپارتمان انرژی امریکا بود. نتایج بیانگر این موضوع می باشد که اعمال پوشش TiN بر روی آلیاژ اینکونل باعث بهبود مقاومت تماسی شده است.

در ادامه به منظور بررسی اثر ضخامت پوشش به روش تبخیر قوس کاتدی، نمونه هایی که دارای زبری های مشخصی قبل از پوشش دهی بودند با یکدیگر مقایسه و اثر ضخامت پوشش بر روی این نمونه ها بررسی شد. مقدار مقاومت تماسی در نمونه ای با ضخامت پوشش 400 nm، $9/3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ بوده سپس در ضخامت پوشش 800 nm، مقدار آن به $11/78 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ رسیده و در نهایت در ضخامت پوشش 1200 nm، مقدار آن به $10/12 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ رسیده است. بررسی نتایج اثر ضخامت بر روی سطح زیرلایه اینکونل نشان دهنده این بود که ابتدا مقاومت تماسی با افزایش ضخامت پوشش تا 800 nm دچار افزایش شده و پس از آن افزایش ضخامت پوشش تا $1200 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ باعث کاهش مقاومت تماسی می شود.

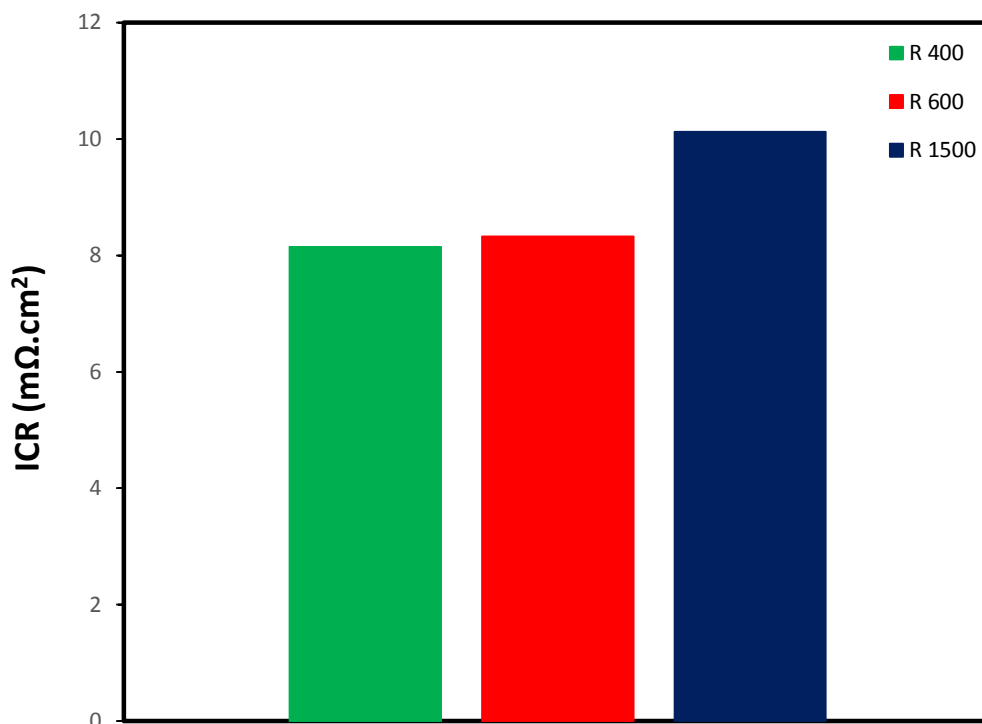


نمودار ۴-۱- بررسی اثر ضخامت پوشش TiN به روش تبخیر قوس کاتدی بر روی مقاومت تماسی آلیاژ اینکونل.

در ادامه تحقیق با توجه به یکی از اهداف تحقیق که بررسی اثر زبری سطح زیرلایه قبل از پوشش‌دهی بود سطوحی که با کاغذهای سنباده مختلف پولیش شده‌اند مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج حاصل از بررسی زبری زیرلایه‌ها قبل از پوشش‌دهی نشان‌دهنده این بود که پوشش بر روی سطوح خشن‌تر، دارای مقاومت تماسی کمتری است. دلیل این امر می‌تواند به این خاطر باشد که سطوح خشن‌تر، در جهت‌گیری پوشش نقش داشته و پوشش نهایی با سطح خشن‌تری را ایجاد خواهند کرد. همچنین سطح خشن زیرلایه قبل از پوشش‌دهی می‌تواند باعث افزایش سطح تماس مؤثر زیرلایه با پوشش شود یعنی در یک سطح مقطع ثابت، تماس زیرلایه با پوشش افزایش پیدا کرده است که این امر می‌تواند باعث افزایش رسانایی بیشتر برای پوشش گردد.

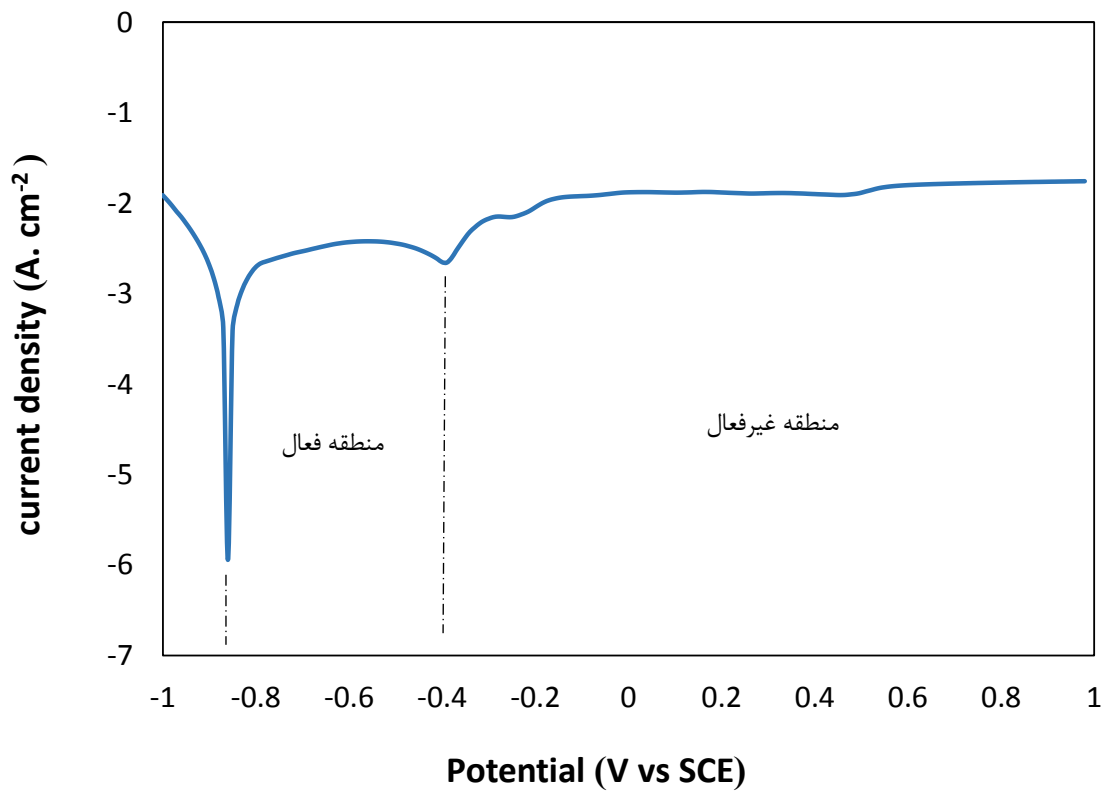


نمودار ۲-۴- بررسی اثر زبری زیرلایه اینکونل بر روی مقاومت تماسی پوشش ۶۰۰ نانومتر در فشار ۱۵۰ N.cm⁻².



نمودار ۳-۴- بررسی اثر زبری زیرلایه اینکونل بر روی مقاومت تماسی پوشش ۱۲۰۰ نانومتر در فشار 150 N.cm^{-2} .

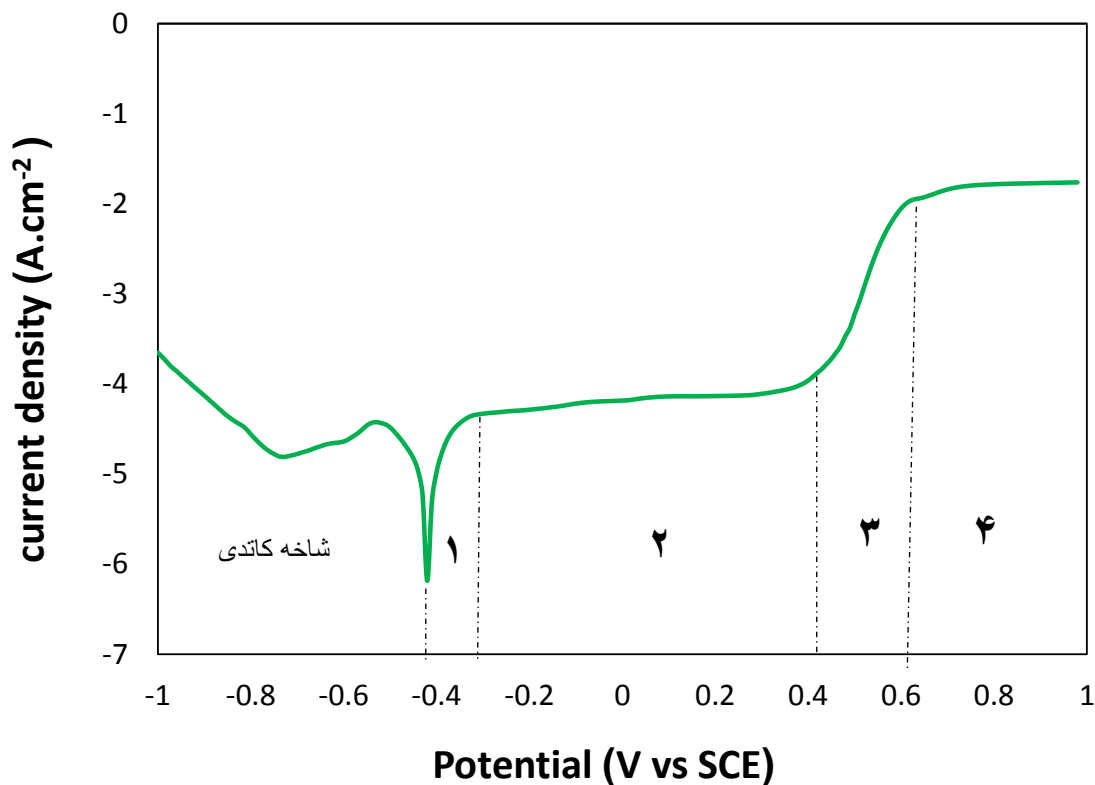
بررسی نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نشان‌دهنده این بود که پوشش TiN به روش تبخیر قوس کاتدی برای زیرلایه اینکونل تشکیل شده است. به دلیل ضخامت کم پوشش، الگوی پراش شامل پیک‌های زیرلایه بود و نشان‌دهنده این موضوع است که آنالیز صرفاً از سطح پوشش انجام نگرفته است. نتایج حاصل از خوردگی پوشش TiN به روش تبخیر قوس کاتدی نشان‌دهنده این بود که پتانسیل خوردگی و جریان خوردگی نسبت به نمونه بدون پوشش بهبود یافته است. با توجه به نمودار، در نمونه‌های با پوشش شاخه کاتدی وسیع‌تر شده است به عبارتی مقاومت به خوردگی نمونه افزایش یافته است. همان‌طور که در نمودار مشخص است، شاخه آندی برای نمونه بدون پوشش از دو منطقه تشکیل شده است که در منطقه فعال نمونه خورده می‌شود و پس از آن در منطقه غیرفعال یک لایه اکسیدی بر روی سطح نمونه تشکیل می‌شود که از زیرلایه در برابر محیط خورنده محافظت می‌کند.



نمودار ۴-۴- بررسی خوردگی نمونه‌های بدون پوشش.

شاخه آندی نمودار نمونه‌های با پوشش TiN مشابه هم می‌باشند و تمامی نمودارها از چهار منطقه

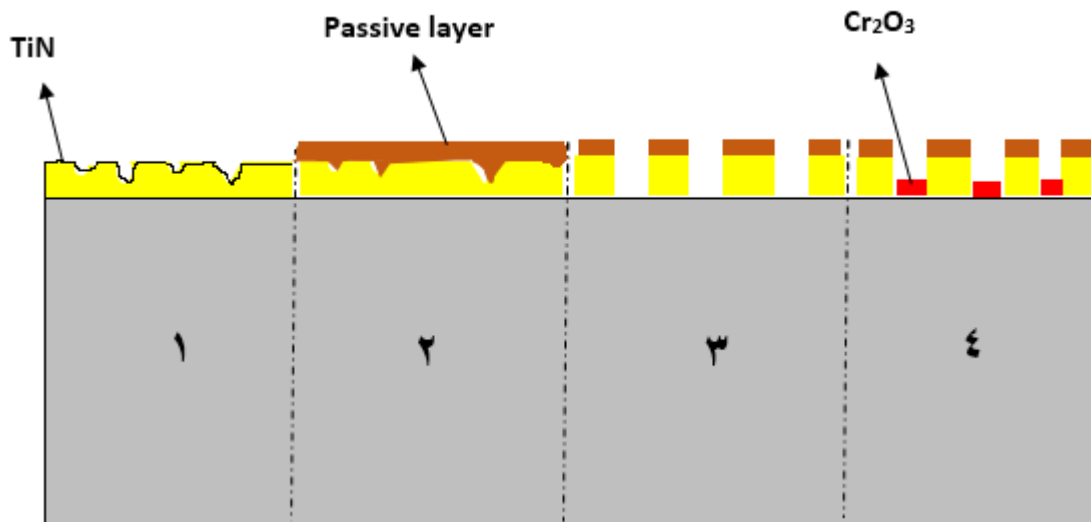
تشکیل شده است. (نمودار ۴-۵)



نمودار ۴-۵- بررسی خوردگی نمونه‌های باپوشش TiN.

مناطق به وجود آمده به شرح زیر می‌باشد:

- **منطقه ۱:** منطقه فعال می‌باشد در این ناحیه با افزایش پتانسیل، جریان خوردگی به شدت افزایش می‌یابد و حفره‌های سوزنی شکل در پوشش TiN به وجود می‌آید.
- **منطقه ۲:** منطقه غیرفعال است در این قسمت از نمودار با افزایش پتانسیل جریان ثابت می‌ماند به عبارتی احتمالاً لایه نارسانای به وجود آمده بر روی سطح پوشش TiN، از خوردگی بیشتر پوشش جلوگیری می‌کند که این لایه ممکن به دلیل تجزیه پوشش TiN ایجاد شود. با توجه به تحقیقات سایرین [۶۰]، ممکن است $Ti(OH)_2$ و $Ti(OH)$ تشکیل شود که وقتی بر روی سطح قرار می‌گیرند از خوردگی لایه زیرین جلوگیری می‌کنند.
- **منطقه ۳:** این قسمت از نمودار منطقه فعال است که با افزایش پتانسیل، جریان خوردگی به شدت افزایش می‌یابد. در این ناحیه احتمالاً حفراتی بر روی سطح لایه غیرفعال ایجاد می‌شود.



شکل ۴-۱- شماتیک خوردگی پوشش TiN.

- منطقه ۴:** در این ناحیه مجدداً لایه غیرفعال اکسیدی بر روی سطح ایجاد می‌شود. با توجه به این که بر روی لایه محافظ اکسیدی و پوشش، حفراتی ایجاد شده بنابراین زیرلایه اینکونل در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد محلول خورنده پیش می‌رود و ایجاد حفره می‌کند ولی در این حالت لایه اکسیدی Cr_2O_3 از زیرلایه اینکونل محافظت می‌کند.

البته خوردگی شدید پوشش در مدت‌زمان یک ساعت آزمون پلاریزاسیون به معنی عدم امکان استفاده از این آلیاژها برای به‌کارگیری در پیل سوختی نیست. زیرا آزمون پلاریزاسیون یک آزمون تسریع یافته است که در مدت‌زمان کوتاه رفتار خوردگی را نشان می‌دهد در این مورد، بررسی نرخ خوردگی اطلاعات بهتری از رفتار پوشش می‌دهد. رفتار خوردگی در مورد نمونه‌های با پوشش TiN به‌گونه‌ای بود که با الزامات دپارتمان انرژی آمریکا تطابق داشت.

نتایج حاصل از پوشش‌دهی به روش تبخیر قوس کاندی نشان داد تمامی نمونه‌ها از لحاظ خوردگی و مقاومت تماسی بهبود یافته است و مقادیر به‌دست‌آمده پایین‌تر از مقادیر تعیین‌شده توسط دپارتمان انرژی آمریکا برای صفحه دوقطبی می‌باشد ولی با این‌وجود بهترین نمونه برای آلیاژ اینکونل هم به لحاظ خوردگی و مقاومت تماسی نمونه با ضخامت پوشش 1200 nm با زبری زیرلایه ۴۰۰ بود که

مقاومت تماسی این نمونه حدود $8/14 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ و چگالی جریان خوردگی آن $0/1843 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ بود.

جدول ۴-۱- مقایسه نتایج حاصل از تحقیق با کارهای دیگران

منابع	مقاومت تماسی ($\text{m}\Omega.\text{cm}^2$)	جریان خوردگی ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)	روش پوشش دهی	پوشش	زیرلایه
	8/14	0/184	تبخیر آرک کاتدی	TiN	اینکونل ۶۲۵
[۶۱]	۸۴	0/۸۲	اسپاترینگ مگنترون	CrN/TiN	فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶
[۶۲]	۳۰۴ (۱۴۰) ۳۰۴/TiN (۱۹)	۳۰۴ (۲/۶) /TiN (0/145) ۳۰۴	اسپاترینگ مگنترون	TiN	فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴
[۶۳]	۳۰	0/۵	رسوب‌دهی فیزیکی بخار	CrN	فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶
[۶۴]	۳۵	0/۵۶-۱	قوس الکتریکی	Cr/CrN/Cr	فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶
[۶۵]	۳ μm (۸) ۴ μm (۸/۵) ۵ μm (۶)	۵۷/۴۲	رسوب‌دهی فیزیکی بخار	CrN (۳-۵ μm)	آلومینیم ۵۰۸۲
[۶۶]	۳۱۶ (۹۰) ۳۱۶/CrN (۱۲) ۳۰۴ (۹۵) ۳۰۴ /CrN (۱۹)	۳۱۶ (۱/۹۲) /CrN (0/۷۹) ۳۱۶ ۳۰۴ (۳/۲۶) /CrN (0/۲۴) /۳۰۴	رسوب‌دهی فیزیکی بخار	CrN	فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴
[۴۲]	—	۳۱۶ (۹/۵) /ZrN (0/۵) ۳۱۶	کندوپاش	ZrN	فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶
[۶۷]	۳۱۶ (۳۸۰) ۳۱۶/کربن (۸)	۳۱۶ (۱۱/۲۶) (۱/۸۵) ۳۱۶/کربن	کندوپاش	کربن	فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶

نتیجه‌گیری

- ۱- نتایج حاصل از آزمون خوردگی و مقاومت تماسی نمونه خام نشان داد استفاده از آلیاژ اینکونل بدون پوشش برای به‌کارگیری به‌عنوان صفحات دوقطبی مناسب نیست. نتایج آزمون اکسیداسیون در کوره نشان می‌دهد که مقاومت تماسی برای این صفحه افزایش خواهد یافت.
- ۲- نتایج حاصل از آزمون مقاومت تماسی بیان می‌کند که هر چه سطح زیرلایه خشن‌تر باشد، مقاومت تماسی کم‌تر می‌شود و همچنین با افزایش فشار وارده مقاومت تماسی کم‌تر می‌شود.
- ۳- با افزایش ضخامت پوشش TiN، مقاومت تماسی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش ضخامت پوشش TiN، جریان خوردگی کاهش می‌یابد.
- ۴- مقادیر به‌دست‌آمده آزمون‌های خوردگی و مقاومت تماسی برای تمامی نمونه‌های پوشش داده‌شده، پایین‌تر از مقادیر تعیین‌شده توسط دپارتمان انرژی آمریکا می‌باشد و برای کاربرد در صفحات دوقطبی پیل سوختی پلیمری مناسب می‌باشند.
- ۵- بهترین نمونه از لحاظ خوردگی و مقاومت تماسی نمونه‌ای با ضخامت پوشش ۱۲۰۰ nm و زبری زیرلایه ۴۰۰ می‌باشد که مقاومت تماسی برای این نمونه در حدود $8/14 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ و مقاومت به خوردگی برای آن $0/1843 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ بوده است. بنابراین در این تحقیق این نمونه عنوان کاندیدای مناسبی برای استفاده در صفحات دوقطبی پیل سوختی معرفی می‌شود.

پیشنهادها

- ۱- بررسی تغییرات شرایط پوشش دهی TiN
- ۲- استفاده از پوشش های چندلایه و گرادیانی
- ۳- بررسی صفحات دوقطبی با چگالی پایین
- ۴- بررسی پوشش های نیکل فسفر برای پوشش دهی صفحات دوقطبی فلزی
- ۵- ساخت پیل سوختی پلیمری و بررسی آزمون خوردگی و تماسی پس از استفاده در شرایط واقعی پیل سوختی پلیمری

- [1] Carrette, L., et al. (2001). "Fuel cells–fundamentals and applications." Fuel cells 1(1): 5-39.
- [2] Eisenberg, M. (1962). "Design and scale-up considerations for electrochemical fuel cells." Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.:(United States) 2.
- [3] Baird, D. G., et al. (2003). "Polymer electrolyte membrane fuel cells-Opportunities for polymers and composites." Plastics engineering 59(12): 46-55.
- [4] Ajersch, M. J., et al. (2003). PEM Fuel Cell Bipolar Plate Reliability and Material Selection. ASME 2003 1st International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, American Society of Mechanical Engineers.
- [5] Du, L. and S. C. Jana (2007). "Highly conductive epoxy/graphite composites for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells." Journal of Power Sources 172(2): 734-741.
- [6] Mehta, V. and J. S. Cooper (2003). "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing." Journal of Power Sources 114(1): 32-53.
- [7] Hung, Y. (2010). Performance evaluation and characterization of metallic bipolar plates in a proton exchange membrane (PEM) fuel cell.
- [8] André, J., et al. (2010). "Corrosion resistance of stainless steel bipolar plates in a PEFC environment: a comprehensive study." International Journal of Hydrogen Energy 35(8): 3684-3697.
- [9] Milliken, J. (2007). Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program: Multiyear Research, Development and Demonstration Plan, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO.
- [10] Hermann, A., et al. (2005). "Bipolar plates for PEM fuel cells: a review." International Journal of Hydrogen Energy 30(12): 1297-1302
- [11] Davies, D., et al. (2000). "Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells." Journal of Applied Electrochemistry 30(1): 101-105.
- [12] Wang, H., et al. (2003). "Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells." Journal of Power Sources 115(2): 243-251.
- [13] Wang, H. and J. A. Turner (2004). "Ferritic stainless steels as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells." Journal of Power Sources 128(2): 193-200.
- [14] Cooper, J. S. (2004). "Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact." Journal of Power Sources 129(2): 152-169.
- [15] Borup, R. L. and N. E. Vanderborgh (1995). Design and testing criteria for bipolar plate materials for PEM fuel cell applications. MRS Proceedings, Cambridge Univ Press.
- [16] Woodman, A., et al. (1999). Development of corrosion-resistant coatings for fuel cell bipolar plates. AESF SUR FIN-PROCEEDINGS-, AMERICAN ELECTROPLATERS AND SURFACE FINISHERS SOCIETY INC.

- [17] Feng, K., et al. (2011). "Silver implanted 316L stainless steel as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells." *Materials Chemistry and Physics* 126(1): 6-11.
- [18] Hentall, P. L., et al. (1999). "New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors." *Journal of Power Sources* 80(1): 235-241..
- [19] Wind, J., et al. (2002). "Metallic bipolar plates for PEM fuel cells." *Journal of Power Sources* 105(2): 256-260.
- [20] Cotell, C. M., et al. (1994). "ASM handbook." *Surf. Eng* 5: 497-509.
- [21] Lin, J.-Y., et al. (2010). "Characterization of electroless Ni-based alloys for use in bipolar plates of direct methanol fuel cells." *Surface and Coatings Technology* 205(7): 2251-2255.
- [22] Fetohi, A. E., et al. (2012). "Ni-P and Ni-Co-P coated aluminum alloy 5251 substrates as metallic bipolar plates for PEM fuel cell applications." *International Journal of Hydrogen Energy* 37(9): 7677-7688.
- [23] Joseph, S., et al. (2005). "Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)." *International Journal of Hydrogen Energy* 30(12): 1339-1344.
- [24] Lee, C.-H., et al. (2013). "Electrically conductive polymer composite coating on aluminum for PEM fuel cells bipolar plate." *Renewable energy* 54: 46-50.
- [25] Mawdsley, J. R., et al. (2013). "Composite-coated aluminum bipolar plates for PEM fuel cells." *Journal of Power Sources* 231: 106-112.
- [26] Feng, K., et al. (2010). "Carbon coated stainless steel bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells." *Diamond and Related Materials* 19(11): 1354-1361.
- [27] Chung, C.-Y., et al. (2008). "Carbon film-coated 304 stainless steel as PEMFC bipolar plate." *Journal of Power Sources* 176(1): 276-281.
- [28] Marsh, H. and A. Warburton (1970). "Catalysis of graphitisation." *Journal of Applied Chemistry* 20(4): 133-142.
- [29] Wu, B., et al. (2010). "Chromium-containing carbon film on stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells." *International Journal of Hydrogen Energy* 35(24): 13255-13261.
- [30] Lee, S.-J., et al. (2003). "Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell." *Journal of Materials Processing Technology* 140(1): 688-693.
- [31] Wang, H., et al. (2004). "Thermally nitrified stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates: Part 2: Beneficial modification of passive layer on AISI446." *Journal of Power Sources* 138(1): 79-85.
- [32] Park, Y.-C., et al. (2013). "Effects of CrN/Cr coating layer on durability of metal bipolar plates under a fuel recirculation system of direct methanol fuel cells." *International Journal of Hydrogen Energy* 38(25): 10567-10576.
- [33] Brady, M. P., et al. (2007). "Growth of Cr-Nitrides on commercial Ni-Cr and Fe-Cr base alloys to protect PEMFC bipolar plates." *International Journal of Hydrogen Energy* 32(16): 3778-3788.

- [34] Wang, H., et al. (2004). "Thermally nitrided stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates: Part 1: Model Ni–50Cr and austenitic 349™ alloys." *Journal of Power Sources* 138(1): 86-93.
- [35] Zhang, Z. and T. Bell (1985). "Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel." *Surface Engineering* 1(2): 131-136.
- [36] Lee, H.-Y., et al. (2008). "Thermally nitrided Cu–5.3 Cr alloy for application as metallic separators in PEMFCs." *International Journal of Hydrogen Energy* 33(15): 4171-4177.
- [37] Hong, W., et al. (2011). "High-density plasma nitriding of AISI 316L for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell." *International Journal of Hydrogen Energy* 36(3): 2207-2212.
- [38] Tian, R., et al. (2006). "Plasma-nitrided austenitic stainless steel 316L as bipolar plate for PEMFC." *International Journal of Hydrogen Energy* 31(13): 1874-1878.
- [39] Tian, R., et al. (2007). "Effect of plasma nitriding on behavior of austenitic stainless steel 304L bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell." *Journal of Power Sources* 163(2): 719-724.
- [40] Hong, W., et al. (2011). "High-density plasma nitriding of AISI 316L for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell." *International Journal of Hydrogen Energy* 36(3): 2207-2212.
- [41] Zhang, D., et al. (2010). "Corrosion behavior of TiN-coated stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell." *International Journal of Hydrogen Energy* 35(8): 3721-3726.
- [42] Yoon, W., et al. (2008). "Evaluation of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells." *Journal of Power Sources* 179(1): 265-273.
- [43] Natesan, K. and R. Johnson (1987). "Corrosion resistance of chromium carbide coatings in oxygen-sulfur environments." *Surface and Coatings Technology* 33: 341-351.
- [44] Wang, H. and J. Turner (2010). "Reviewing metallic PEMFC bipolar plates." *Fuel cells* 10(4): 510-519.
- [45] Lee, S.-J., et al. (2003). "Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell." *Journal of Materials Processing Technology* 140(1): 688-693.
- [46] Mahabunphachai, S., et al. (2010). "Effect of manufacturing processes on formability and surface topography of proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates." *Journal of Power Sources* 195(16): 5269-5277.
- [47] Sedriks, A. (1996). "Corrosion of stainless steels." Sponsored by The Electrochemical Society, Princeton, NJ, and John Wiley & Sons, New York, 2nd ed., p 111.
- [48] Zhang, H., et al. (2011). "Performance of Ti–Ag-deposited titanium bipolar plates in simulated unitized regenerative fuel cell (URFC) environment." *International Journal of Hydrogen Energy* 36(9): 5695-5701.

- [49] Feng, K., et al. (2010). "Nitrogen plasma-implanted titanium as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells." *Journal of Power Sources* 195(19): 6798-6804.
- [50] Shores, D. and G. Deluga (2003). "Basic materials corrosion issues." *Handbook of Fuel Cells*.
- [51] Kraysberg, A., et al. (2007). "Reduced contact resistance of PEM fuel cell's bipolar plates via surface texturing." *Journal of Power Sources* 164(2): 697-703.
- [52] Makkus, R. C., et al. (2000). "Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC." *Journal of Power Sources* 86(1): 274-282.
- [53] Durney, L. J. (1984). "Electroplating Engineering Handbook—Fourth Edition, edited by and published by Van Nostrand Reinhold Company." New York.
- [54] Silva, R., et al. (2006). "Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells." *Electrochimica Acta* 51(17): 3592-3598.
- [55] Davies, D., et al. (2000). "Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells." *Journal of Power Sources* 86(1): 237-242.
- [56] Kim, J., et al. (2002). "Effect of alloying elements on the contact resistance and the passivation behaviour of stainless steels." *Corrosion Science* 44(4): 635-655.
- [57] Kraysberg, A. and Y. Ein-Eli (2011). "Review on Li-air batteries—Opportunities, limitations and perspective." *Journal of Power Sources* 196(3): 886-893.
- [58] Buchheit, R., et al. (1998). "A correlation between salt spray and electrochemical impedance spectroscopy test results for conversion-coated aluminum alloys." *Corrosion* 54(1): 61-72.
- [59] Nikiforov, A., et al. (2011). "Corrosion behaviour of construction materials for high temperature steam electrolyzers." *International Journal of Hydrogen Energy* 36(1): 111-119.
- [60] Chyou, S., et al. (1993). "On the corrosion characterization of titanium nitride in sulfuric acid solution." *Corrosion Science* 35(1): 337-347.
- [61] Nam, N. D., et al. (2011). "Corrosion protection of CrN/TiN multi-coating for bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell." *Thin Solid Films* 519(20): 6787-6791.
- [62] Antunes, R. A., et al. (2010). "Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: a review." *International Journal of Hydrogen Energy* 35(8): 3632-3647.
- [63] Tian, R. (2011). "Chromium nitride/Cr coated 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell." *Journal of Power Sources* 196(3): 1258-1263.
- [64] Zhang, M., et al. (2011). "Arc ion plated Cr/CrN/Cr multilayers on 316L stainless steel as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells." *Journal of Power Sources* 196(6): 3249-3254.
- [65] Barranco, J., et al. (2011). "Influence of CrN-coating thickness on the corrosion resistance behaviour of aluminium-based bipolar plates." *Journal of Power Sources* 196(9): 4283-4289.
- [66] Pozio, A., et al. (2008). "Bipolar plate materials for PEMFCs: a conductivity and stability study." *Journal of Power Sources* 179(2): 631-639.

[67] Fukutsuka, T., et al. (2007). "Carbon-coated stainless steel as PEFC bipolar plate material." *Journal of Power Sources* 174(1): 199-205.

Abstract

Fuel cell is one of the important renewable resources. One of the components of these cells is bipolar plates. These plates have a considerable effect on the weight, volume and the cost of these cells. According to the materials that used in their manufacturing, the bipolar plates categorize to: metallic, composite and graphite plates. One of the disadvantages of composite and graphite plates is the higher weight and volume of cell's stack because of small deformation ability and weak stampability property of these plates. So the industrial use of metallic plates is usual. The disadvantages of metallic plates are Low corrosion resistance in acidic environment, increasing of the interfacial contact resistance caused by presenting of the oxide layers on the surface of metallic plates and creating of ionic contamination caused by corrosion products. In this study, the Inconel 625 is selected because of high corrosion resistance of this metal. Interfacial contact resistance of the Inconel 625 is investigated in different temperatures. The results show that by increasing of temperature and time, the amount of interfacial contact resistance is increased. According to this test, the TiN coatings that is created by PVD (cathodic arc evaporation), cause that the corrosion resistance and interfacial contact resistance of samples are improved. X-Ray Fluorescence, X-Ray diffraction, Energy dispersive X-ray spectroscopy, Scanning electron microscopy and contact resistance and corrosion potentiodynamic polarization tests are used for investigating of samples. Totally, results show that the amount of the corrosion resistance and interfacial contact resistance of coated samples, are lower that amount that are reported by energy department of America. By the way, the corrosion resistance and interfacial contact resistance of sample with 1200 nm coating thickness and $R_a = 400$, are $0/1843 \mu A.cm^{-2}$ and $8/14 m\Omega.cm^2$ respectively. This sample has the most suitable situation for using in fuel cells.

Key words: Fuel cell, bipolar plate, inconel 625, titanium nitride, cathodic arc, contact resistance evaporation, corrosion resistance.



Faculty of Chemical and Materials Engineering

M.Sc. Thesis in Ceramic Engineering

**Investigation manufacture and properties of Inconel alloy plate with
conductive coating used for metallic bipolar plates membrane
fuel cell**

By: Saeedeh Ariani

Supervisor:

Dr. Reza Taherian

Consultant:

Dr. Majid Mohammadi

November 2016