



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107302094 A

(43)申请公布日 2017. 10. 27

(21)申请号 201710451190.2

G23C 14/16(2006.01)

(22)申请日 2017.06.15

G23C 14/06(2006.01)

G23C 14/08(2006.01)

(71)申请人 常州翊迈新材料科技有限公司

地址 213000 江苏省常州市武进区常武中路801号常州科教城大连理工大学常州研究院科技产业大厦A座513-515 房间

(72)发明人 韩治昀 高华 魏科科

(74)专利代理机构 常州市夏成专利事务所(普通合伙) 32233

代理人 沈毅

(51)Int. Cl.

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

G23C 14/32(2006.01)

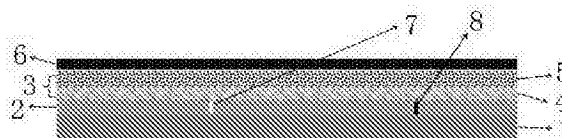
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层及制备方法

(57)摘要

本发明涉及燃料电池功能涂层技术领域,尤其是一种燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层及制备方法。一种燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层,涂层包含自愈合层、超耐蚀层以及可选择性沉积的超导电层。这种燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层以提升燃料电池金属极板使用寿命为前提。本发明所涉及的一种燃料电池金属双极板超导电超耐蚀涂层材料拥有在使用过程中使得针孔自动填充的能力,因此无需设计规避针孔用反复循环的多层结构,同时涂层具有超耐蚀及超导电的成分设计,可以在无需添加贵金属的前提下达到比现有技术更低的接触电阻和腐蚀电流密度,极大降低了金属极板的处理成本。



1. 一种燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层,其特征是,涂层包含自愈合层(2)、超耐蚀层(3)以及可选择性沉积的超导电层(6),其中,自愈合层(2)由钛合金和钨合金组成;超耐蚀层(3)包括氧化物层(4)和氮化物层(5);氧化物层(4)包含钨合金组分的氧化物,氮化物层(5)包含钨合金和或钛合金或两者混合组分的氮化物;超导电层(6)包含石墨烯和石墨,石墨烯含量为2%-10%。

2. 根据权利要求1所述的燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层,其特征是,自愈合层(2)由钛合金和钨合金组成,钛合金包含钛与钒、钽、镍、铬、锆中的一种或多种,其中钛含量为30wt%-80wt%;钨合金包含钨与钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,其中钨含量为5wt%-80wt%。

3. 根据权利要求1所述的燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层,其特征是,自愈合层(2)在基体(1)外侧,具有30nm-500nm的涂层厚度,且自愈合层(2)在涂层使用过程中会在针孔或机械性损伤处(7)自动形成填充物(8),由于暴露在外而易于与氧发生反应,自动形成氧化填充物(8),所形成的氧化产物具有较好的耐蚀性能和较好的导电能力,从而阻止腐蚀反应的进一步发生。

4. 根据权利要求1所述的燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层,其特征是,超耐蚀层(3)包括氧化物层(4)和氮化物层(5),其中,氧化物层(4)在自愈合层(2)外侧,氮化物层(5)在氧化物层(4)外侧,氧化物层(4)为钨合金组分构成的氧化物,钨合金包含钨与钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,其中钨含量为5wt%-80wt%,氮化物层(5)为钨合金和钛合金组分构成的氮化物,钛合金包含钛与钒、钽、镍、铬、锆中的一种或多种,其中钛含量为30wt%-80wt%;钨合金包含钨与钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,其中钨含量为5wt%-80wt%。

5. 根据权利要求4所述的燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层,其特征是,氧化物层(4)具有20nm-500nm的涂层厚度,氮化物层(5)具有20nm-500nm涂层厚度,氧化物层(4)与氮化物层(5)具有良好的导电能力和优异的耐蚀性能,在0.6MPa压力测试下,与碳纸的接触电阻 $3\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2-15\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$;采用电化学工作站进行动电位极化测试,其腐蚀电位为0.5V-1.2V,腐蚀电流密度为 $0.5\times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2-8\times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 。

6. 根据权利要求1所述的燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层,其特征是,超导电层(6)在氮化物层(5)的外侧,超导电层(6)由石墨烯和石墨组成,其中石墨烯含量为2%-10%。

7. 根据权利要求1所述的燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层,其特征是,超导电层(6)具有优异的导电能力,在0.6MPa压力测试下,与碳纸的接触电阻 $1\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2-3\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

8. 根据权利要求1所述的燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层,其特征是,超导电层(6)的沉积具有选择性,当基体材料作为氢气极板时,可不沉积;当基体材料作为氧气极板时,需沉积。

9. 一种制造权利要求1-8任一项的燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层的制备方法,其特征是,涂层材料的自愈合层(2)、超耐蚀层(3)以及可选择性沉积的超导电层(6)是在装配有热丝辅助离子源的磁过滤电弧离子镀设备中一次性沉积完成的,镀膜设备靶材分别分布在真空炉体两侧,且同一水平面拥有至少3个靶材装配位置,其中一侧安装钛

合金掺杂靶材或钨合金掺杂靶材,另一侧安装钨合金掺杂靶材或钛合金掺杂靶材和石墨靶材,包括如下工艺步骤:

步骤一:工件前处理:将工件放入超声清洗设备中依次进行超声除油清洗、纯水超声清洗、纯水漂洗、除水、碳氢溶剂真空超声清洗、真空加热干燥,碳氢溶剂真空超声清洗过程中清洗真空度为200Pa-500Pa,真空加热干燥过程中真空度为100Pa-200Pa加热温度为90℃;清洗完成后将工件放入装有去钝化膜溶液的恒温容器中浸泡,温度保持在80℃,持续30分钟;然后将工件放入清水中进行漂洗,然后进行除水,然后装入特定卡具上等待镀膜;

步骤二:镀膜前处理:将装有工件的卡具装入真空室中,关闭真空室两侧密封门,然后开启真空泵组,将真空系统由大气状态抽到 5×10^{-3} Pa,启动加热装置使真空炉内温度加热到200℃-350℃,然后充入氩气,氩气分压为0.4Pa-1.0Pa,开启热丝加热电源,热丝电流由10A逐渐提升至30A-60A,然后开启热丝偏压电源,电压设定为-30V--60V,然后开启镀膜机工件偏压,偏压设定为-200V--800V,占空比设定为60%-80%,进行基材表面离子溅射和刻蚀活化,持续10min-120min;到时后依次关闭工件偏压、热丝偏压、热丝加热电源,降低氩气分压为0.2Pa-0.8Pa,然后开启工件偏压电源,偏压设定为-600V--1000V,占空比设定为10%-80%,然后开启钛合金靶材与钨合金靶材,钛合金靶材靶材弧流设定为50A-120A,钨合金靶材靶材弧流设定为50A-120A,进行金属离子轰击过程,强化轰击刻蚀与活化效果,持续5min-30min;

步骤三:自愈合层沉积:到时后保持氩气持续稳定输入,氩气分压维持在0.2Pa-0.8Pa,保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V--800V,占空比10%-80%,保持钛合金靶材与钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为50A-120A,钨合金靶材弧流设定为50A-120A,,持续1min-30min,完成自愈合层沉积;

步骤四:超耐蚀层沉积:到时后保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V--800V,占空比10%-80%,关闭钛合金靶材,保钨合金靶材处于开启状态,靶材弧流设定为50A-120A,设定氧气通入量为10sccm-300sccm,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.2Pa-0.8Pa,进行氧化物层沉积,时间为2min-60min;到时后保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V--800V,占空比10%-80%,在至少一个实施例中,开启钛合金靶材,保持钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为0A-120A,钨合金靶材弧流设定为50A-120A,关闭氧气,设定氮气通入量为10sccm-300sccm,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.2Pa-0.8Pa,进行氮化物层沉积,时间为2min-60min;

步骤五:超导电层沉积:在至少一个实施例中具有以下过程,到时后保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V--800V,占空比10%-80%,关闭氮气,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.2Pa-0.8Pa,关闭钨合金靶材、钛合金靶材,开启石墨靶材,靶材弧流设定为50A-120A,进行超导电层沉积,持续0min-30min。

燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池功能涂层技术领域,尤其是一种燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层及制备方法。

背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池作为21世纪新能源汽车的革新代名词,具有目前纯电动汽车无法取代的市场推广前景和改善地球环境的重大意义,其具有比燃油汽车更高的能量转化效率,且运行过程无污染物排出,电池回收没有纯电动汽车所需考虑的环境污染问题。也因此,全球各国争先开发其相关技术,其中关于燃料电池双极板材料的选择及其表面改性手段的研发尤其突出,因为双极板是质子交换膜燃料电池中的核心部件,占燃料电池总重量的70%-80%,制造成本的40%-50%,同时也是制约电池使用寿命的关键因素,所以,为了降低燃料电池组总重量、消减制造成本、提升电池寿命,新型燃料电池极板材料的开发显得尤为重要。目前双极板重量问题已得到有效改善,但采用轻量化设计的极板其基体材料多为不锈钢或钛合金这类表面容易钝化的材料,因此容易导致其表面电阻在电池环境中迅速提升,从而达不到电池使用的标准,由此出现了大批量针对金属极板表面改性的涂层和改性技术,虽然一些方法确实有效的改善了极板表面的导电能力,同时一定程度上提升了极板的耐久性能,包括采用多层设计以填堵针孔、贵金属引入以提升耐蚀性、采用特殊手段提升涂层致密度等,尽管如此目前最好的技术也只能满足燃料电池使用3000小时,仍然无法满足民用推广的水平。

发明内容

[0003] 为了克服现有的涂层材料存在的不足,本发明提供了一种燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层及制备方法。

[0004] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层,涂层包含自愈合层、超耐蚀层以及可选择性沉积的超导电层,其中,自愈合层由钛合金和钨合金组成;超耐蚀层包括氧化物层和氮化物层;氧化物层包含钨合金组分的氧化物,氮化物层包含钨合金和或钛合金或两者混合组分的氮化物;超导电层包含石墨烯和石墨,石墨烯含量为2%-10%。

[0005] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,自愈合层由钛合金和钨合金组成,钛合金包含钛与钒、钽、镍、铬、锆中的一种或多种,其中钛含量为30wt%-80wt%;钨合金包含钨与钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,其中钨含量为5wt%-80wt%。

[0006] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,自愈合层在基体外侧,具有30nm-500nm的涂层厚度,且自愈合层在涂层使用过程中会在针孔或机械性损伤处自动形成填充物,由于暴露在外而易于与氧发生反应,自动形成氧化填充物,所形成的氧化产物具有较好的耐蚀性能和较好的导电能力,从而阻止腐蚀反应的进一步发生。

[0007] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,,超耐蚀层包括氧化物层和氮化物层,

其中,氧化物层在自愈合层外侧,氮化物层在氧化物层外侧,氧化物层为钨合金组分构成的氧化物,钨合金包含钨与钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,其中钨含量为5wt%-80wt%,氮化物层为钨合金和钛合金组分构成的氮化物,钛合金包含钛与钒、钽、镍、铬、锆中的一种或多种,其中钛含量为30wt%-80wt%;钨合金包含钨与钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,其中钨含量为5wt%-80wt%。

[0008] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,氧化物层具有20nm-500nm的涂层厚度,氮化物层具有20nm-500nm涂层厚度,氧化物层与氮化物层具有良好的导电能力和优异的耐腐蚀性能,在0.6MPa压力测试下,与碳纸的接触电阻 $3\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ - $15\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$;采用电化学工作站进行动电位极化测试,其腐蚀电位为0.5V-1.2V,腐蚀电流密度为 $0.5\times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ - $8\times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0009] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,超导电层在氮化物层的外侧,超导电层由石墨烯和石墨组成,其中石墨烯含量为2%-10%。

[0010] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,超导电层具有优异的导电能力,在0.6MPa压力测试下,与碳纸的接触电阻 $1\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ - $3\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

[0011] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,超导电层的沉积具有选择性,当基体材料作为氢气极板时,可不沉积;当基体材料作为氧气极板时,需沉积。

[0012] 一种制造权利要求燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层的制备方法,涂层材料的自愈合层、超耐蚀层以及可选择性沉积的超导电层是在装配有热丝辅助离子源的磁过滤电弧离子镀设备中一次性沉积完成的,镀膜设备靶材分别分布在真空炉体两侧,且同一水平面拥有至少3个靶材装配位置,其中一侧安装钛合金掺杂靶材或钨合金掺杂靶材,另一侧安装钨合金掺杂靶材或钛合金掺杂靶材和石墨靶材,包括如下工艺步骤:

步骤一:工件前处理:将工件放入超声清洗设备中依次进行超声除油清洗、纯水超声清洗、纯水漂洗、除水、碳氢溶剂真空超声清洗、真空加热干燥,碳氢溶剂真空超声清洗过程中清洗真空度为200Pa-500Pa,真空加热干燥过程中真空度为100Pa-200Pa加热温度为90℃;清洗完成后将工件放入装有去钝化膜溶液的恒温容器中浸泡,温度保持在80℃,持续30分钟;然后将工件放入清水中进行漂洗,然后进行除水,然后装入特定卡具上等待镀膜;

步骤二:镀膜前处理:将装有工件的卡具装入真空室中,关闭真空室两侧密封门,然后开启真空泵组,将真空系统由大气状态抽到 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$,启动加热装置使真空炉内温度加热到200℃-350℃,然后充入氩气,氩气分压为0.4Pa-1.0Pa,开启热丝加热电源,热丝电流由10A逐渐提升至30A-60A,然后开启热丝偏压电源,电压设定为-30V--60V,然后开启镀膜机工件偏压,偏压设定为-200V--800V,占空比设定为60%-80%,进行基材表面离子溅射和刻蚀活化,持续10min-120min;到时后依次关闭工件偏压、热丝偏压、热丝加热电源,降低氩气分压为0.2Pa-0.8Pa,然后开启工件偏压电源,偏压设定为-600V--1000V,占空比设定为10%-80%,然后开启钛合金靶材与钨合金靶材,钛合金靶材靶材弧流设定为50A-120A,钨合金靶材靶材弧流设定为50A-120A,进行金属离子轰击过程,强化轰击刻蚀与活化效果,持续5min-30min;

步骤三:自愈合层沉积:到时后保持氩气持续稳定输入,氩气分压维持在0.2Pa-0.8Pa,保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V--800V,占空比10%-80%,保持钛合金靶材与钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为50A-120A,钨合金靶材弧流设定

为50A-120A,持续1min-30min,完成自愈合层沉积。

[0013] 步骤四:超耐蚀层沉积:到时刻保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V--800V,占空比10%-80%,关闭钛合金靶材,保钨合金靶材处于开启状态,靶材弧流设定为50A-120A,设定氧气通入量为10sccm-300sccm,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.2Pa-0.8Pa,进行氧化物层沉积,时间为2min-60min;到时刻保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V--800V,占空比10%-80%,在至少一个实施例中,开启钛合金靶材,保持钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为0A-120A,钨合金靶材弧流设定为50A-120A,关闭氧气,设定氮气通入量为10sccm-300sccm,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.2Pa-0.8Pa,进行氮化物层沉积,时间为2min-60min;

步骤五:超导电层沉积:在至少一个实施例中具有以下过程,到时刻保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V--800V,占空比10%-80%,关闭氮气,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.2Pa-0.8Pa,关闭钨合金靶材、钛合金靶材,开启石墨靶材,靶材弧流设定为50A-120A,进行超导电层沉积,持续0min-30min。

[0014] 本发明的有益效果是,这种燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层以提升燃料电池金属极板使用寿命为前提。本发明所涉及的一种燃料电池金属双极板超导电超耐蚀涂层材料拥有在使用过程中使得针孔自动填充的能力,因此无需设计规避针孔用反复循环的多层结构,同时涂层具有超耐蚀及超导电的成分设计,可以在无需添加贵金属的前提下达到比现有技术更低的接触电阻和腐蚀电流密度(接触电阻可达到 $1.1\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,腐蚀电流密度可达 $5\times 10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$),极大降低了金属极板的处理成本。

附图说明

[0015] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0016] 图1是本发明的结构示意图;

图中1、基体,2、自愈合层,3、超耐蚀层,4、氧化物层,5、氮化物层,6、超导电层,7、损伤处,8、填充物。

具体实施方式

[0017] 如图1是本发明的结构示意图,一种燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层,涂层包含自愈合层2、超耐蚀层3以及可选择性沉积的超导电层6,其中,自愈合层2由钛合金和钨合金组成;超耐蚀层3包括氧化物层4和氮化物层5;氧化物层4包含钨合金组分的氧化物,氮化物层5包含钨合金和或钛合金或两者混合组分的氮化物;超导电层6包含石墨烯和石墨,石墨烯含量为2%-10%。

[0018] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,自愈合层2由钛合金和钨合金组成,钛合金包含钛与钒、钽、镍、铬、锆中的一种或多种,其中钛含量为30wt%-80wt%;钨合金包含钨与钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,其中钨含量为5wt%-80wt%。

[0019] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,自愈合层2在基体1外侧,具有30nm-500nm的涂层厚度,且自愈合层2在涂层使用过程中会在针孔或机械性损伤处7自动形成填

充物8,由于暴露在外而易于与氧发生反应,自动形成氧化填充物8,所形成的氧化产物具有较好的耐蚀性能和较好的导电能力,从而阻止腐蚀反应的进一步发生。

[0020] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,超耐蚀层3包括氧化物层4和氮化物层5,其中,氧化物层4在自愈层2外侧,氮化物层5在氧化物层4外侧,氧化物层4为钨合金组分构成的氧化物,钨合金包含钨与钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,其中钨含量为5wt%-80wt%,氮化物层5为钨合金和钛合金组分构成的氮化物,钛合金包含钛与钒、钽、镍、铬、锆中的一种或多种,其中钛含量为30wt%-80wt%;钨合金包含钨与钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,其中钨含量为5wt%-80wt%。

[0021] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,氧化物层4具有20nm-500nm的涂层厚度,氮化物层5具有20nm-500nm涂层厚度,氧化物层4与氮化物层5具有良好的导电能力和优异的耐蚀性能,在0.6MPa压力测试下,与碳纸的接触电阻 $3\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ - $15\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$;采用电化学工作站进行动电位极化测试,其腐蚀电位为0.5V-1.2V,腐蚀电流密度为 $0.5\times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ - $8\times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0022] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,超导电层6在氮化物层5的外侧,超导电层6由石墨烯和石墨组成,其中石墨烯含量为2%-10%。

[0023] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,超导电层6具有优异的导电能力,在0.6MPa压力测试下,与碳纸的接触电阻 $1\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ - $3\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

[0024] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括,超导电层6的沉积具有选择性,当基体材料作为氢气极板时,可不沉积;当基体材料作为氧气极板时,需沉积。

[0025] 一种制造权利要求燃料电池金属双极板超导电超耐蚀的功能涂层的制备方法,涂层材料的自愈层2、超耐蚀层3以及可选择性沉积的超导电层6是在装配有热丝辅助离子源的磁过滤电弧离子镀设备中一次性沉积完成的,镀膜设备靶材分别分布在真空炉体两侧,且同一水平面拥有至少3个靶材装配位置,其中一侧安装钛合金掺杂靶材或钨合金掺杂靶材,另一侧安装钨合金掺杂靶材或钛合金掺杂靶材和石墨靶材,包括如下工艺步骤:

步骤一:工件前处理:将工件放入超声清洗设备中依次进行超声除油清洗、纯水超声清洗、纯水漂洗、除水、碳氢溶剂真空超声清洗、真空加热干燥,碳氢溶剂真空超声清洗过程中清洗真空度为200Pa-500Pa,真空加热干燥过程中真空度为100Pa-200Pa加热温度为90℃;清洗完成后将工件放入装有去钝化膜溶液的恒温容器中浸泡,温度保持在80℃,持续30分钟;然后将工件放入清水中进行漂洗,然后进行除水,然后装入特定卡具上等待镀膜;

步骤二:镀膜前处理:将装有工件的卡具装入真空室中,关闭真空室两侧密封门,然后开启真空泵组,将真空系统由大气状态抽到 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$,启动加热装置使真空炉内温度加热到200℃-350℃,然后充入氩气,氩气分压为0.4Pa-1.0Pa,开启热丝加热电源,热丝电流由10A逐渐提升至30A-60A,然后开启热丝偏压电源,电压设定为-30V--60V,然后开启镀膜机工件偏压,偏压设定为-200V--800V,占空比设定为60%-80%,进行基材表面离子溅射和刻蚀活化,持续10min-120min;到吋后依次关闭工件偏压、热丝偏压、热丝加热电源,降低氩气分压为0.2Pa-0.8Pa,然后开启工件偏压电源,偏压设定为-600V--1000V,占空比设定为10%-80%,然后开启钛合金靶材与钨合金靶材,钛合金靶材靶材弧流设定为50A-120A,钨合金靶材靶材弧流设定为50A-120A,进行金属离子轰击过程,强化轰击刻蚀与活化效果,持续5min-30min;

步骤三:自愈合层沉积:到时后保持氩气持续稳定输入,氩气分压维持在0.2Pa-0.8Pa,保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V--800V,占空比10%-80%,保持钛合金靶材与钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为50A-120A,钨合金靶材弧流设定为50A-120A,,持续1min-30min,完成自愈合层沉积。

[0026] 步骤四:超耐蚀层沉积:到时后保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V--800V,占空比10%-80%,关闭钛合金靶材,保钨合金靶材处于开启状态,靶材弧流设定为50A-120A,设定氧气通入量为10sccm-300sccm,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.2Pa-0.8Pa,进行氧化物层沉积,时间为2min-60min;到时后保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V--800V,占空比10%-80%,在至少一个实施例中,开启钛合金靶材,保持钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为0A-120A,钨合金靶材弧流设定为50A-120A,关闭氧气,设定氮气通入量为10sccm-300sccm,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.2Pa-0.8Pa,进行氮化物层沉积,时间为2min-60min;

步骤五:超导电层沉积:在至少一个实施例中具有以下过程,到时后保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V--800V,占空比10%-80%,关闭氮气,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.2Pa-0.8Pa,关闭钨合金靶材、钛合金靶材,开启石墨靶材,靶材弧流设定为50A-120A,进行超导电层沉积,持续0min-30min。

[0027] 组成自愈合层的钛合金组分为含有钛30wt%的钛合金,其中钛为β相,其他添加成分可以是钒、钽、镍、铬、锆中的一种或多种,如钛与钒、钛与钽、钛与铬、钛与钽和钒所组成的二元、三元甚至多元合金,如30wt%钛、20wt%钒、50wt%铬所组成的合金,且所形成的合金为BCC结构,组成自愈合层的另一种合金,组分包含5wt%钨,其他添加成分可以是钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,如钨与钒、钨与钛、钨与锆、钨与铌和铬等,如5wt%钨、80wt%铌、15wt%铬所组成的合金,涂层厚度为30nm,值得说明的是,在本实施例中自愈合层厚度越厚,自愈合能力越强,其阻止基体发生腐蚀氧化的能力也越强。

[0028] 本发明的实施例一:

组成超耐蚀层的合金组分为含有钨5wt%的合金氮化物和氧化物,其他添加成分可以是钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,如钨与钛、钨与钒、钨与铌、钨与钽和铬所组成的二元、三元甚至多元合金,如5wt%钨、10wt%铌、85wt%铬所组成的合金,涂层厚度为30nm,值得说明的是所述自愈合层和超耐蚀层是通过PVD方法得到的,包含多弧离子镀膜技术、磁控溅射镀膜技术、蒸发镀膜技术且不限于其中一种方式制备。

[0029] 将工件放入超声清洗设备中依次进行超声除油清洗、纯水超声清洗、纯水漂洗、除水、碳氢溶剂真空超声清洗、真空加热干燥,碳氢溶剂真空超声清洗过程中清洗真空度为200Pa,真空加热干燥过程中真空度为100Pa加热温度为90℃;清洗完成后将工件放入装有去钝化膜溶液的恒温容器中浸泡,温度保持在80℃,持续30分钟;然后将工件放入清水中进行漂洗,然后进行除水,然后装入特定卡具上等待镀膜;

将装有工件的卡具装入真空室中,关闭真空室两侧密封门,然后开启真空泵组,将真空系统由大气状态抽到 5×10^{-3} Pa,启动加热装置使真空炉内温度加热到200℃,然后充入氩气,氩气分压为0.5Pa,开启热丝加热电源,热丝电流由10A逐渐提升至30A,然后开启热丝偏

压电源,电压设定为-30V,然后开启镀膜机工件偏压,偏压设定为-200V,占空比设定为60%,进行基材表面离子溅射和刻蚀活化,持续20min;到时后依次关闭工件偏压、热丝偏压、热丝加热电源,降低氩气分压为0.5Pa,然后开启工件偏压电源,偏压设定为-600V,占空比设定为10%,然后开启钛合金靶材与钨合金靶材,钛合金靶材靶材弧流设定为50A,钨合金靶材靶材弧流设定为50A,进行金属离子轰击过程,强化轰击刻蚀与活化效果,持续5min;

到时后保持氩气持续稳定输入,氩气分压维持在0.5Pa,保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V,占空比10%,保持钛合金靶材与钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为50A,钨合金靶材弧流设定为50A,持续1min,完成自愈合层沉积。

[0030] 到时后保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V,占空比10%,关闭钛合金靶材,保钨合金靶材处于开启状态,靶材弧流设定为50A,设定氧气通入量为10sccm,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.5Pa,进行氧化物层沉积,时间为2min;到时后保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V,占空比10%,保持钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为50A,钨合金靶材弧流设定为50A,关闭氧气,设定氮气通入量为10sccm,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.5Pa,进行氮化物层沉积,时间为2min;

到时后保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-30V,占空比10%,关闭氮气,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.5Pa,关闭钨合金靶材、钛合金靶材,开启石墨靶材,靶材弧流设定为50A,进行超导电层沉积,持续10min。

[0031] 所制备的涂层具有良好的导电能力和优异的耐蚀性能,在0.6MPa压力测试下,与碳纸的接触电阻 $4m\Omega \cdot cm^2$;采用电化学工作站进行动电位极化测试,其腐蚀电位为0.8V,腐蚀电流密度为 $6 \times 10^{-6}A/cm^2$ 。

[0032] 本发明的实施例二:

组成耐蚀过渡层的钛合金组分为含有钛60wt%的钛合金,其中钛为B相,其他添加成分可以是钒、钽、镍、铬、锆中的一种或多种,如钛与钒、钛与钽、钛与铬、钛与铬和镍所组成的二元、三元甚至多元合金,如60wt%钛、20wt%钒、20wt%铬所组成的合金,且所形成的合金为BCC结构,组成自愈合层的另一种合金,组分包含60wt%钨,其他添加成分可以是钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,如钨与钒、钨与钛、钨与锆、钨与铌和铬等,如60wt%钨、10wt%铌、30wt%铬所组成的合金。

[0033] 将工件放入超声清洗设备中依次进行超声除油清洗、纯水超声清洗、纯水漂洗、除水、碳氢溶剂真空超声清洗、真空加热干燥,碳氢溶剂真空超声清洗过程中清洗真空度为200Pa,真空加热干燥过程中真空度为100Pa加热温度为90℃;清洗完成后将工件放入装有去钝化膜溶液的恒温容器中浸泡,温度保持在80℃,持续30分钟;然后将工件放入清水中进行漂洗,然后进行除水,然后装入特定卡具上等待镀膜;

将装有工件的卡具装入真空室中,关闭真空室两侧密封门,然后开启真空泵组,将真空系统由大气状态抽到 $5 \times 10^{-3}Pa$,启动加热装置使真空炉内温度加热到250℃,然后充入氩气,氩气分压为0.5Pa,开启热丝加热电源,热丝电流由10A逐渐提升至40A,然后开启热丝偏压电源,电压设定为-40V,然后开启镀膜机工件偏压,偏压设定为-400V,占空比设定为70%,进行基材表面离子溅射和刻蚀活化,持续60min;到时后依次关闭工件偏压、热丝偏压、热丝

加热电源,降低氩气分压为0.5Pa,然后开启工件偏压电源,偏压设定为-800V,占空比设定为40%,然后开启钛合金靶材与钨合金靶材,钛合金靶材靶材弧流设定为80A,钨合金靶材靶材弧流设定为80A,进行金属离子轰击过程,强化轰击刻蚀与活化效果,持续15min;

到时时保持氩气持续稳定输入,氩气分压维持在0.5Pa,保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-150V,占空比30%,保持钛合金靶材与钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为70A,钨合金靶材弧流设定为70A,持续10min,完成自愈合层沉积。

[0034] 到时时保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-150V,占空比30%,关闭钛合金靶材,保钨合金靶材处于开启状态,靶材弧流设定为70A,设定氧气通入量为100ccm,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.5Pa,进行氧化物层沉积,时间为30min;到时时保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-150V,占空比30%,保持钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为70A,钨合金靶材弧流设定为70A,关闭氧气,设定氮气通入量为100sccm,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.5Pa,进行氮化物层沉积,时间为30min;

到时时保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-150V,占空比30%,关闭氮气,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.5Pa,关闭钨合金靶材、钛合金靶材,开启石墨靶材,靶材弧流设定为70A,进行超导电层沉积,持续15min。

[0035] 所制备的涂层具有良好的导电能力和优异的耐蚀性能,在0.6MPa压力测试下,与碳纸的接触电阻 $2\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$;采用电化学工作站进行动电位极化测试,其腐蚀电位为0.8V,腐蚀电流密度为 $2\times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0036] 本发明的实施例三:

在本实施例中,组成耐蚀过渡层的钛合金组分为含有钛30wt%的钛合金,其中钛为 β 相,其他添加成分可以是钒、钽、镍、铬、锆中的一种或多种,如钛与钒、钛与钽、钛与铬、钛与铬和镍所组成的二元、三元甚至多元合金,如80wt%钛、10wt%钒、10wt%铬所组成的合金,且所形成的合金为BCC结构,组成自愈合层的另一种合金,组分包含80wt%钨,其他添加成分可以是钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,如钨与钒、钨与钛、钨与锆、钨与铌和铬等,如80wt%钨、10wt%铌、10wt%铬所组成的合金。

[0037] 在本实施例中,耐蚀过渡层中2所涉及的钛合金和钨合金靶材具有固定成分比例,其中钛合金靶材为包含70wt%的钛、20wt%的钽和10wt%钒,钨合金靶材包含20wt%钨、40wt%铬和40wt%铌。

[0038] 将工件放入超声清洗设备中依次进行超声除油清洗、纯水超声清洗、纯水漂洗、除水、碳氢溶剂真空超声清洗、真空加热干燥,碳氢溶剂真空超声清洗过程中清洗真空度为200Pa,真空加热干燥过程中真空度为100Pa加热温度为90℃;清洗完成后将工件放入装有去钝化膜溶液的恒温容器中浸泡,温度保持在80℃,持续30分钟;然后将工件放入清水中进行漂洗,然后进行除水,然后装入特定卡具上等待镀膜;

将装有工件的卡具装入真空室中,关闭真空室两侧密封门,然后开启真空泵组,将真空系统由大气状态抽到 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$,启动加热装置使真空炉内温度加热到250℃,然后充入氩气,氩气分压为0.5Pa,开启热丝加热电源,热丝电流由10A逐渐提升至60A,然后开启热丝偏压电源,电压设定为-60V,然后开启镀膜机工件偏压,偏压设定为-800V,占空比设定为80%,

进行基材表面离子溅射和刻蚀活化,持续120min;到时后依次关闭工件偏压、热丝偏压、热丝加热电源,降低氩气分压为0.5Pa,然后开启工件偏压电源,偏压设定为-1000V,占空比设定为80%,然后开启钛合金靶材与钨合金靶材,钛合金靶材靶材弧流设定为70A,钨合金靶材靶材弧流设定为70A,进行金属离子轰击过程,强化轰击刻蚀与活化效果,持续30min;

到时后保持氩气持续稳定输入,氩气分压维持在0.5Pa,保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-450V,占空比60%,保持钛合金靶材与钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为90A,钨合金靶材弧流设定为90A,持续20min,完成自愈合层沉积。

[0039] 到时后保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-450V,占空比60%,关闭钛合金靶材,保钨合金靶材处于开启状态,靶材弧流设定为70A,设定氧气通入量为200ccm,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.5Pa,进行氧化物层沉积,时间为40min;到时后保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-450V,占空比60%,保持钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为90A,钨合金靶材弧流设定为90A,关闭氧气,设定氮气通入量为200sccm,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.5Pa,进行氮化物层沉积,时间为40min;

到时后保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-450V,占空比60%,关闭氮气,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.5Pa,关闭钨合金靶材、钛合金靶材,开启石墨靶材,靶材弧流设定为90A,进行超导电层沉积,持续30min。

[0040] 所制备的涂层具有良好的导电能力和优异的耐蚀性能,在0.6MPa压力测试下,与碳纸的接触电阻 $1\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$;采用电化学工作站进行动电位极化测试,其腐蚀电位为0.8V,腐蚀电流密度为 $1\times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0041] 实施例四:

在本实施例中,组成耐蚀过渡层的钛合金组分为含有钛30wt%的钛合金,其中钛为 β 相,其他添加成分可以是钒、钽、镍、铬、锆中的一种或多种,如钛与钒、钛与钽、钛与铬、钛与镍和镍所组成的二元、三元甚至多元合金,如80wt%钛、10wt%钒、10wt%铬所组成的合金,且所形成的合金为BCC结构,组成自愈合层的另一种合金,组分包含80wt%钨,其他添加成分可以是钛、钒、铌、铬、锆中的一种或多种,如钨与钒、钨与钛、钨与锆、钨与铌和铬等,如80wt%钨、10wt%铌、10wt%铬所组成的合金。

[0042] 在本实施例中,耐蚀过渡层中2所涉及的钛合金和钨合金靶材具有固定成分比例,其中钛合金靶材为包含70wt%的钛、20wt%的钽和10wt%钒,钨合金靶材包含20wt%钨、40wt%铬和40wt%铌。

[0043] 将工件放入超声清洗设备中依次进行超声除油清洗、纯水超声清洗、纯水漂洗、除水、碳氢溶剂真空超声清洗、真空加热干燥,碳氢溶剂真空超声清洗过程中清洗真空度为200Pa,真空加热干燥过程中真空度为100Pa加热温度为90℃;清洗完成后将工件放入装有去钝化膜溶液的恒温容器中浸泡,温度保持在80℃,持续30分钟;然后将工件放入清水中进行漂洗,然后进行除水,然后装入特定卡具上等待镀膜;

将装有工件的卡具装入真空室中,关闭真空室两侧密封门,然后开启真空泵组,将真空系统由大气状态抽到 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$,启动加热装置使真空炉内温度加热到250℃,然后充入氩气,氩气分压为0.5Pa,开启热丝加热电源,热丝电流由10A逐渐提升至60A,然后开启热丝偏

压电源,电压设定为-60V,然后开启镀膜机工件偏压,偏压设定为-800V,占空比设定为80%,进行基材表面离子溅射和刻蚀活化,持续120min;到时时依次关闭工件偏压、热丝偏压、热丝加热电源,降低氩气分压为0.5Pa,然后开启工件偏压电源,偏压设定为-1000V,占空比设定为80%,然后开启钛合金靶材与钨合金靶材,钛合金靶材靶材弧流设定为90A,钨合金靶材靶材弧流设定为90A,进行金属离子轰击过程,强化轰击刻蚀与活化效果,持续30min;

到时时保持氩气持续稳定输入,氩气分压维持在0.5Pa,保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-350V,占空比60%,保持钛合金靶材与钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为90A,钨合金靶材弧流设定为90A,持续30min,完成自愈合层沉积。

[0044] 到时时保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-350V,占空比60%,关闭钛合金靶材,保钨合金靶材处于开启状态,靶材弧流设定为120A,设定氧气通入量为300ccm,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.5Pa,进行氧化物层沉积,时间为60min;到时时保持工件偏压电源处于开启状态,将偏压设定为-350V,占空比60%,保持钨合金靶材处于开启状态,钛合金靶材弧流设定为120A,钨合金靶材弧流设定为120A,关闭氧气,设定氮气通入量为300sccm,保持氩气持续通入,同时对氩气分压进行相应调整,使得真空室内总压强维持在0.5Pa,进行氮化物层沉积,时间为60min;

所制备的涂层具有良好的导电能力和优异的耐蚀性能,在0.6MPa压力测试下,与碳纸的接触电阻 $6\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$;采用电化学工作站进行动电位极化测试,其腐蚀电位为1.2V,腐蚀电流密度为 $8\times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0045] 以上说明对本发明而言只是说明性的,而非限制性的,本领域普通技术人员理解,在不脱离所附权利要求所限定的精神和范围的情况下,可做出许多修改、变化或等效,但都将落入本发明的保护范围内。

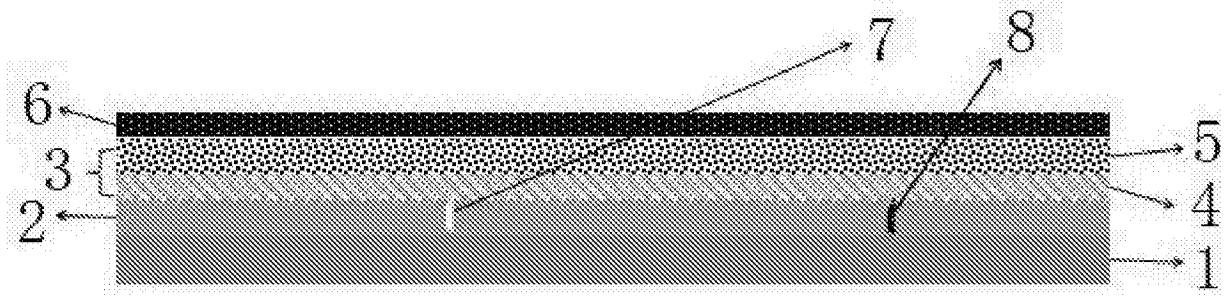


图1