

DOI: 10.11973/jxgccl202011011

燃料电池 316L 不锈钢双极板流道激光熔覆成形工艺

肖 罡^{1,2}, 李时春², 谢志益², 黄冠迪¹, 詹壮超², 权思畅²

(1. 江西应用科技学院, 工程技术协同创新中心, 南昌 330100;

2. 湖南科技大学, 难加工材料高效精密加工湖南省重点实验室, 湘潭 411201)

摘要: 通过激光熔覆成形工艺制备了 316L 不锈钢燃料电池双极板流道, 根据双极板流道结构要求, 建立了熔覆道成形量化评分标准, 通过正交试验研究了激光功率、扫描速度、铺粉厚度对熔覆道成形性能和耐腐蚀性能的影响。结果表明: 铺粉厚度、激光功率、扫描速度对熔覆道成形影响的显著性依次减小; 较低的激光功率、较高的扫描速度、较小的铺粉厚度以及较低的热输入, 有利于获得成形更好的熔覆道; 激光功率和扫描速度的增加均有利于提高熔覆道的耐点蚀性能; 熔覆道成形效果越好, 耐点蚀性能越好。

关键词: 燃料电池; 双极板; 激光熔覆; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG456.7

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2020)11-0059-07

Laser Cladding Process of Flow Channel in 316L Stainless Steel Bipolar Plate for Fuel Cells

XIAO Gang^{1,2}, LI Shichun², XIE Zhiyi², HUANG Guandi¹, ZHAN Zhuangchao², QUAN Sichang²

(1. Collaborative Innovation Center of Engineering Technology, Jiangxi University of Applied Science, Nanchang 330100, China;

2. Hunan Provincial Key Laboratory of High Efficiency and Precision Machining of Difficult-to-Cut Material, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The 316L stainless steel bipolar plate for fuel cells was prepared by laser cladding forming process. According to the requirements of bipolar plate channel structure, the quantitative scoring standard of cladding channel was established. The effects of laser power, scanning speed and powder thickness on formability and corrosion resistance of the cladding channel were studied by orthogonal experiment. The results show that the effect of spreading powder thickness, laser power, and scanning speed on the formation of cladding channels decreased in order. The relatively low laser power, high scanning speed, small spreading thickness and low heat input were conducive to obtaining a cladding channel with better formability. Increasing laser power and scanning speed were both beneficial to improve the pitting corrosion resistance of the cladding channel. The better the formability of the cladding channel, the better the pitting corrosion resistance.

Key words: fuel cell; bipolar plate; laser cladding; corrosion resistance

0 引言

双极板作为质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的

核心部件之一, 质量占整个燃料电池总质量的 70%~80%, 制造成本占总成本的 40%~60%, 其性能为电池性能的关键影响因素之一。目前, PEMFC 双极板材料主要有石墨、金属和复合材料。其中, 金属材料以 316L 不锈钢为典型代表, 其因具有较高的强度、良好的导电性、导热性和耐腐蚀性能等优点而得到广泛应用。通常双极板流道间的距离为 1~2 mm, 采用传统的机械切除加工方法制造金属双极板对刀具要求很高, 加工难度大且成本较高。除机械切除加工外, 常用的金属双极板加工方式还

收稿日期: 2020-06-03; 修订日期: 2020-09-15

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目 (2019M652755); 湖南省自然科学基金资助项目 (2018JJ3178); 广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放基金 (2020GXYSOF16); 江西省教育厅科学研究项目 (GJJ191277、GJJ191283); 湖南科技大学 2019 年大学生科研创新计划项目 (SYZ2019030)

作者简介: 肖罡 (1983—), 男, 江西九江人, 教授, 博士

通信作者: 李时春副教授

有冲压、压印、热压铸、电化学刻蚀、电磁冲击和增材制造等^[1-5]。随着电池双极板流道设计的不断优化,流道结构由普通的直通型、单蛇形、交指型发展成为变截面变路径、多蛇形、点状结构、网状结构、仿生型及螺旋形等复杂结构。激光增材制造技术的灵活性好,在双极板制备过程中具有适应各种流道结构加工的独特优势,因此成为双极板制造的先进技术方法之一。

DAWSON 等^[6]采用选择性激光熔化(SLM)技术成功制备出双极板流道,并与传统机械加工制备的进行了对比,结果显示这两种加工方法得到的电池性能相近。YANG 等^[7-8]采用 SLM 方法加工了一种平行流道的不锈钢双极板,并采用电镀在流道表面镀了一层金箔,大幅降低了双极板的电阻。LYONS 等^[9]对比研究了直接金属激光烧结增材制造方法和超塑性成形方法所制备的钛双极板的性能,发现后者制造难度较大,但能够得到薄而轻的双极板;增材制造的双极板较重,有翘曲现象,需要进

行后处理,但该方法适于加工各种形式的双极板流道^[10],且制造过程更高效,成本更低^[11-14]。上述研究展示了采用激光增材制造方法进行双极板加工的可行性,然而目前该工艺还不够成熟,有必要对其进行系统化研究和优化,以获得更好的成形质量。为此,作者通过激光熔覆成形工艺制备 316L 不锈钢燃料电池双极板流道,建立了熔覆道成形量化评分标准,研究了工艺参数对双极板流道熔覆成形和熔覆道耐腐蚀性能的影响,以期对激光增材制造双极板的制备和工程应用提供参考。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验用基板材料为 316L 不锈钢,待熔覆面经砂纸打磨去除表面氧化膜后,用乙醇清洗、晾干。熔覆材料为 316L 不锈钢粉末,粉末粒径为 38 μm ,硬度为 65 HRC,熔覆前将粉末烘干待用。316L 不锈钢粉末及基板的化学成分见表 1。

表 1 316L 不锈钢粉末及基板的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of 316L stainless steel powder and substrate (mass)

材料	C	Si	Ni	P	S	Mn	Cr	Mo	O	Fe
粉末	0.02	0.9	11.5				16	2.3	0.3	余
基板	0.03	1	14	0.045	0.03	2	17	2.0		余

试验所用激光器为 YLS-5000 型光纤激光器,波长为 1.07 μm ,峰值功率为 5 000 W。激光束采用芯径为 600 μm 的光纤传输,采用焦距为 150 mm 的准直镜和焦距为 250 mm 的聚焦镜系统聚焦,聚焦光斑直径为 1 mm。试验主要研究双极板流道的激光熔覆成形工艺,因此仅对最简单的平行流道进行熔覆试验。在氩气保护气氛下进行试验,先在基板上铺一层不锈钢粉末,再用激光束沿一定方向扫描,将粉末熔覆在基板上。激光熔覆过程中,离焦量固定为 0,激光功率、扫描速度、粉末层厚度等参数为变量,采取三因素四水平 $L_{16}(3^4)$ 表格设计试验参数,如表 2 所示。流道宽度为 1 mm,流道之间距离为 1 mm,激光扫描熔覆流道长度为 10 mm,总共熔覆 6 道。试验方案见图 1。

1.2 试验方法

熔覆试验后,先目视观察试样表面宏观形貌,然后采用线切割机截取熔覆道横截面试样,经打磨、抛光后,采用王水进行腐蚀,通过 VHX-500FE 型超景深光学显微镜观察截面形貌。采用极差分析法分析激光功率、扫描速度、粉末层厚度对流道熔覆成形质

量的影响规律。

表 2 316L 不锈钢双极板流道激光熔覆正交试验参数

Table 2 Orthogonal test parameters of laser cladding of flow channel in 316L stainless steel bipolar plate

试样编号	激光功率/W	扫描速度/(mm·s ⁻¹)	铺粉厚度/mm
1	700	5	0.20
2	700	7	0.35
3	700	9	0.50
4	700	11	0.65
5	800	5	0.35
6	800	7	0.20
7	800	9	0.65
8	800	11	0.50
9	900	5	0.50
10	900	7	0.65
11	900	9	0.20
12	900	11	0.35
13	1 000	5	0.65
14	1 000	7	0.50
15	1 000	9	0.35
16	1 000	11	0.20

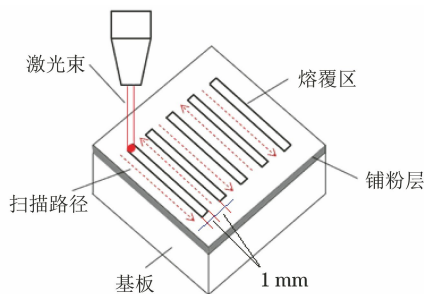


图1 激光熔覆试验方案示意

Fig. 1 Schematic of laser cladding test scheme

截取熔覆道试样及基板试样,采用电化学工作站进行电化学腐蚀试验。试样制备方式如图2所示,将试样连接导线后用树脂进行密封,只保留腐蚀表面(1 mm×5 mm)和接电导线,熔覆道试样腐蚀表面为熔覆层。试验之前将试样打磨并抛光成镜面,腐蚀过程中只将腐蚀表面浸入电解液中。采用三电极体系:待测试样为工作电极,石墨为参比电极,铂为辅助电极。电解液为质量分数3.5%的NaCl溶液,试验温度为室温(20℃)。将电极放入电解液中,待电位稳定后对工作电极进行动态极化(Tafel)曲线测试,得到自腐蚀电流密度 I_{corr} 和自腐蚀电位 E_{corr} ,电位扫描速率为 $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$,敏感度为 $1 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{V}^{-1}$ 。采用光学显微镜观察试样腐蚀后的表面形貌。

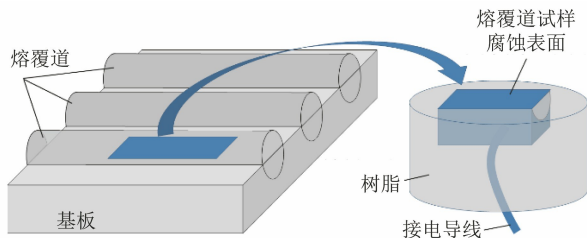


图2 电化学腐蚀试样制备方式示意

Fig. 2 Schematic of electrochemical corrosion sample preparation

1.3 量化评分标准

为了量化评价熔覆道的成形质量,对熔覆道的表面形貌和截面形貌分别进行量化评分,再综合两者的成形质量进行综合评分。在使用过程中,燃料电池双极板流道用来输送流体,流道间的间隔用来导电,成形时要求表面不能有凹坑、裂纹等缺陷,结构尺寸要与理想双极板流道结构尺寸一致。基于此,熔覆道表面形貌评价的主要依据为表面是否连续美观、有无塌陷气孔以及球化颗粒的大小、数量。试验将熔覆道表面形貌分为5个等级:A为优秀,B为良好,C为一般,D为较差,E为很差。按照百分制对各级进行量化评分,量化评分设置如下:A级为100分,B级为85分,C级为70分,D级为55分,E

级为40分。

熔覆道截面形貌评价指标为熔覆道的宽度相对误差、高度相对误差和截面积相对误差。熔覆道的理想截面和实际截面形貌如图3所示。理想截面的宽度 b 为光斑直径,高度 a 为铺粉厚度,截面积 A 为 ab 。宽度相对误差等于实际截面宽度 b_1 与 b 之差的绝对值除以 b ,以此类推。宽度相对误差主要体现理想流道宽度与实际流道宽度的差值;高度相对误差反映了粉末在熔覆过程中的收缩及流失状况;截面积相对误差主要反映了熔覆材料的堆积成形效率。按照宽度相对误差、高度相对误差、截面积相对误差各占比1/3重加权得到熔覆道截面形貌量化评价价值,并采用百分制对截面评价价值进行标准化处理。最后将表面形貌评分与截面成形评分取平均值得到熔覆道成形的综合评分。

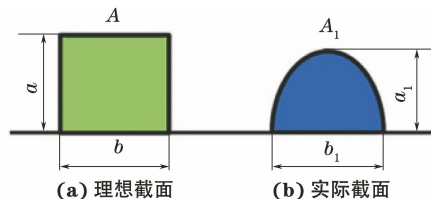


图3 熔覆道理想截面和实际截面形状示意

Fig. 3 Schematic of ideal (a) and actual (b) section of cladding channel

2 试验结果与讨论

2.1 工艺参数对表面形貌的影响

由图4所示的316L不锈钢双极板熔覆道表面形貌得到其评级及量化评分结果,列于表3。对表面形貌评分结果进行分析,得到各因素水平与表面形貌评分的关系,见图5。可以看出,工艺参数对熔覆道表面成形影响的显著性由大到小为铺粉厚度、激光功率、扫描速度。在扫描速度为 $7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时表面形貌评分最高,较低和较高的扫描速度对应的评分值大小相等。随激光功率增加,表面形貌评分值略微下降,其原因可能为功率增加后,熔覆单位面积能量增加,粉末在更大激光能量作用下更易产生爆炸迸飞现象^[15],进而产生飞溅,降低表面成形效果。铺粉厚度对表面形貌影响的显著性远大于激光功率和扫描速度,随铺粉厚度增加,表面形貌评分下降,成形效果变差。其原因在于铺粉厚度越高,粉末的聚集程度越不均匀,粉末层中存在的孔隙和气体导致熔覆时易产生飞溅、断层、塌陷等缺陷。综上所述,获得良好表面成形形貌的关键在于选取较小的铺粉厚度。



图 4 16 组 316L 不锈钢双极板熔覆试样的表面宏观形貌

Fig. 4 Surface macromorphology of sixteen cladding specimens of 316L stainless steel plate

表 3 熔覆道表面形貌评级与评分结果

Table 3 Grading and scoring results of cladding channel surface morphology

试样编号	等级	评分
1	B	85
2	C	70
3	D	70
4	D	55
5	B	85
6	A	100
7	E	40
8	C	55
9	D	55
10	D	55
11	B	85
12	C	70
13	E	40
14	D	55
15	C	70
16	B	85

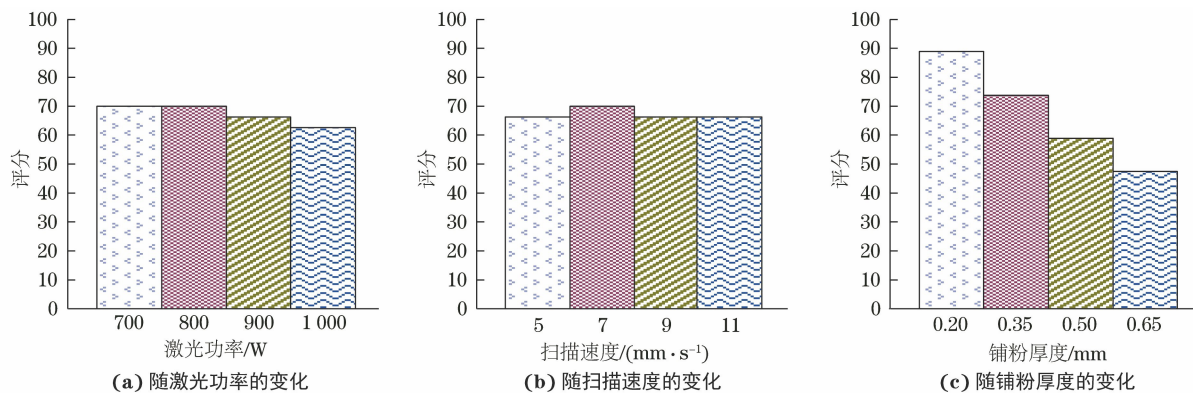


图 5 熔覆道表面成形形貌评分随激光熔覆工艺参数水平的变化

Fig. 5 Variation of surface morphology score of cladding channels vs the level of laser cladding process parameter:

(a) laser power; (b) scanning speed and (c) powder thickness

2.2 工艺参数对截面形貌的影响

由图 6 所示的 316L 不锈钢双极板熔覆道截面形貌得到其各参量数据及量化评分结果,见表 4。由于

熔覆道截面宽度均大于光斑直径(1 mm),宽度误差均为正误差;而熔覆道高度均低于铺粉厚度,高度误差均为负误差。究其原因,粉末熔化后向两侧浸

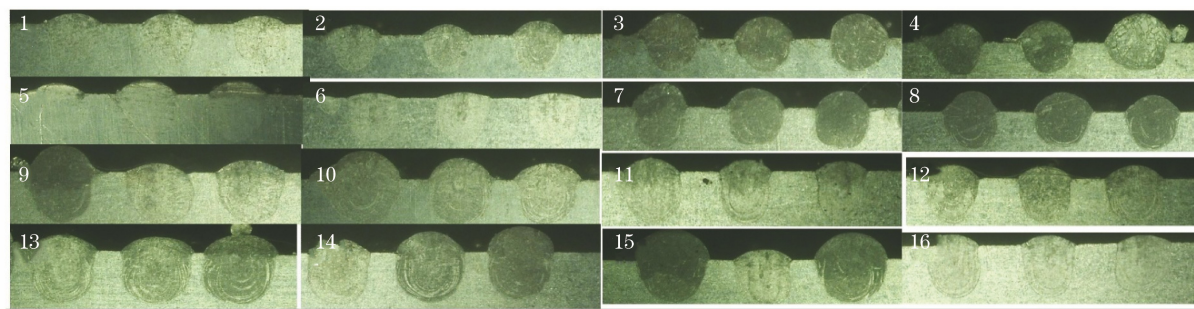


图 6 16 组 316L 不锈钢双极板熔覆试样的截面形貌

Fig. 6 Cross section morphology of sixteen cladding specimens of 316L stainless steel plate

表 4 熔覆道截面成形形貌评分结果

Table 4 Scoring of cladding results of cross section morphology of cladding channel

试样 编号	相对误差			截面 评分
	高度	宽度	截面积	
1	0.120	0.120	0.273	84
2	0.257	0.048	0.410	63
3	0.080	0.210	0.077	100
4	0.254	0.109	0.225	76
5	0.363	0.164	0.340	49
6	0.330	0.009	0.392	60
7	0.300	0.160	0.302	60
8	0.132	0.233	0.165	84
9	0.288	0.427	0.301	40
10	0.275	0.392	0.340	40
11	0.075	0.124	0.245	91
12	0.211	0.187	0.450	53
13	0.215	0.455	0.110	63
14	0.192	0.317	0.281	61
15	0.189	0.403	0.279	54
16	0.020	0.103	0.273	96

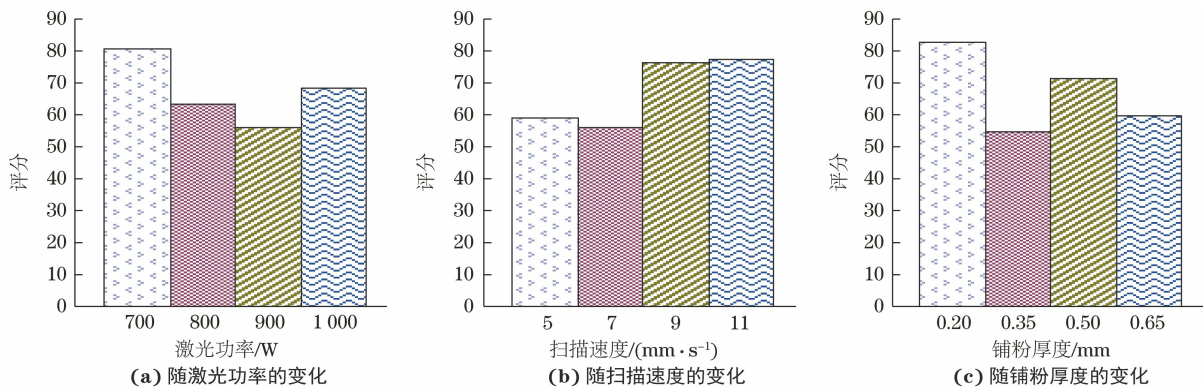


图 7 熔覆道截面成形形貌评分随激光熔覆工艺参数水平的变化

Fig.7 Variation of cross section morphology score vs the level of laser cladding process parameter of cladding channels:

(a) laser power; (b) scanning speed and (c) powder thickness

表 5 熔覆道成形形貌综合评分结果

Table 5 Synthetic scoring results of cladding channel morphology

试样编号	综合评分	试样编号	综合评分
1	84.5	9	47.5
2	66.5	10	47.5
3	85.0	11	88.0
4	65.5	12	61.5
5	67.0	13	51.5
6	80.0	14	58.0
7	50.0	15	62.0
8	69.5	16	90.5

润铺展,形成了宽度大于光斑直径、高度小于铺粉厚度的熔覆道;熔覆过程中,粉末收缩以及因飞溅、球化导致的材料损失也会使得熔覆道高度小于铺粉厚度。

对表 4 中的数据进行分析,得到各因素水平与截面形貌评分的关系,如图 7 所示。可见工艺参数对熔覆道截面成形影响的显著性由大到小为铺粉厚度、激光功率、扫描速度。当激光功率为 900 W 时,截面评分较低,随着激光功率的减小或增大,截面评分呈增加趋势;当扫描速度为 $7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,截面评分较低,随着扫描速度的减小或增大,截面评分有增加的趋势;铺粉厚度与截面评分结果之间没有明显的变化规律。

2.3 流道熔覆成形综合分析

对表 5 所示的熔覆道综合评分进行分析,结果如图 8 所示。可以看出,工艺参数对流道熔覆成形影响的显著性由大到小依次为铺粉厚度、激光功率、扫描速度。试验条件下,较低的激光功率、较高的扫描速度、较低的铺粉厚度,能够获得更好的熔覆道成形效果。综合分析可知,在试验参数范围内,较为理想的工艺参数为激光功率 700 W、扫描速度 $11 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、铺粉厚度 0.2 mm。

热输入 E 为激光功率与扫描速度的比值。由图 9 可以看出,随着热输入的增加,熔覆道成形综合评分存在下降趋势。当输入的激光能量过大时,粉末层吸收大量能量而熔化得更快,同时粉末层孔隙中的气体受热膨胀得更加激烈,熔覆过程不稳定,易形成飞溅,熔覆道则易产生成形不连续、不规则等问题,导致熔覆道综合评分下降。因此,选取参数时较小的热输入更能获得成形效果较好的熔覆道。

2.4 耐腐蚀性能

从 16 组正交试验试样中选择编号为 4,13,16 的试样,以便对相同扫描速度下,激光功率最大(16

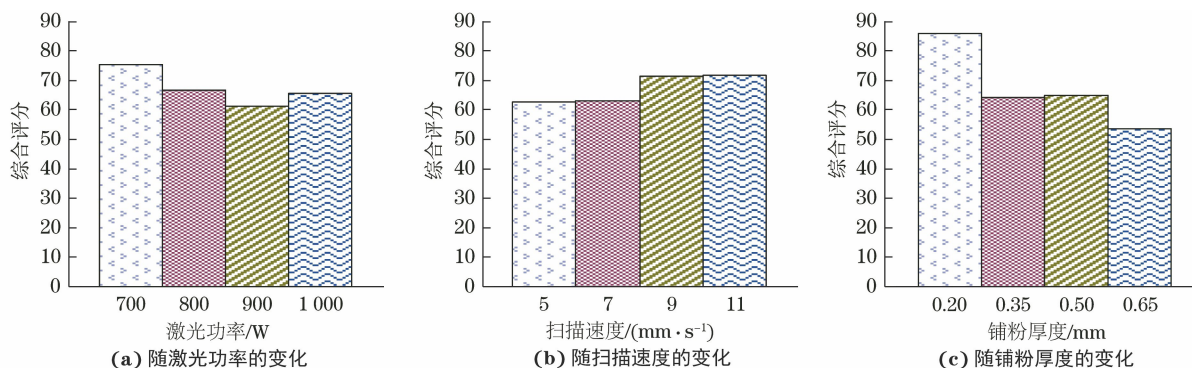


图 8 熔覆道成形综合评分随激光熔覆工艺参数水平的变化

Fig.8 Variation of cladding channel morphology synthetic score vs the level of laser cladding process parameter:

(a) laser power; (b) scanning speed and (c) powder thickness

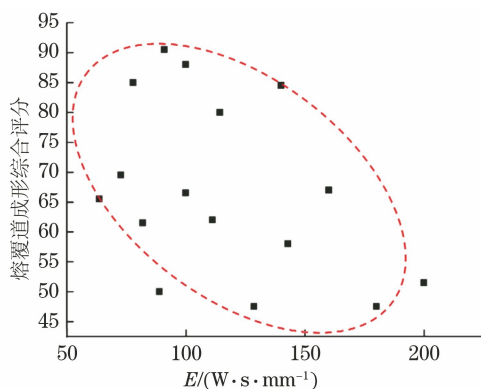


图 9 熔覆道成形综合评分随热输入的变化

Fig. 9 Variation of cladding channel synthetic score vs heat input

号试样)和最小(4号试样)时熔覆试样的耐腐蚀性能进行对比;对相同激光功率下,扫描速度最大(16号试样)和最小(13号试样)时熔覆试样的耐腐蚀性能进行对比;在相同铺粉厚度下,对热输入最大(13号试样)与最小(4号试样)时熔覆试样的耐腐蚀性能进行对比。

由图 10 可知,基板、4 号、13 号、16 号试样的自腐蚀电流密度分别为 1.235×10^{-5} , 2.888×10^{-5} ,

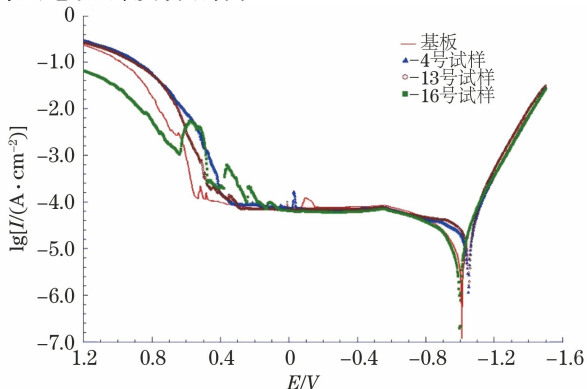


图 10 基板和 3 组熔覆试样的动态极化曲线

Fig. 10 Dynamic polarization curves of substrate and three cladding samples

3.633×10^{-5} , $0.876 \times 10^{-5} A \cdot cm^{-2}$, 自腐蚀电位分别为 -1.010 , -1.048 , -1.054 , $-0.999 V$ 。自腐蚀电位越负,表示材料活性越大,越容易产生腐蚀;自腐蚀电流密度越大,表示材料腐蚀开始阶段的腐蚀速率越大。可见发生腐蚀由易到难,腐蚀速率由大到小依次为 13 号试样、4 号试样、基板、16 号试样。

由图 11 可知,基板和 3 组熔覆试样表面均出现了点蚀坑,其中基板表面点蚀坑数量最多,说明基板的耐点蚀性能最差。16 号试样表面点蚀坑数量最少,4 号试样次之,13 号试样点蚀坑数量较多,耐点蚀性能依次下降。

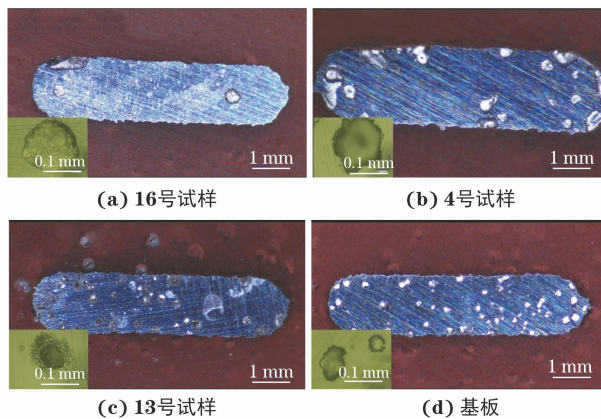


图 11 3 组熔覆试样和基板的腐蚀表面形貌

Fig. 11 Morphology of corrosion surface of three cladding samples (a-c) and substrate (d): (a) sample 16; (b) sample 4 and (c) sample 13

对比 16 号与 4 号试样可知,相同扫描速度下,激光功率较大时试样的耐点蚀性能更好。当激光功率较大时,基体与粉末熔合得更充分,熔融区域中基体材料占比更大,而 316L 不锈钢基体中含有锰元素(锰有利于提高材料耐腐蚀性),熔覆粉末中不含锰元素,因此形成了耐腐蚀性更好的熔覆道。对比 16 号与 13 号试样可知,相同激光功率下,扫描速度

较大时试样的耐点蚀性更好,这是由于扫描速度的增加使得熔覆过程中熔融冷却时间缩短,熔覆道在快速冷却条件下倾向于形成更细小的显微组织,有利于提高其耐腐蚀性能。此外,还可以看出扫描速度对耐点蚀性能的影响要大于激光功率的影响。对比 4 号与 13 号试样可知,相同铺粉厚度下,热输入较小的试样具有更好的耐点蚀性能。热输入是由激光功率和扫描速度共同决定的,4 号试样的激光功率更低,这使得其耐点蚀性能有下降的趋势;同时其扫描速度更高,这使得其耐点蚀性能有增加的趋势。由于扫描速度增加对耐点蚀性能的提高作用大于因激光功率降低产生的不利影响,最终 4 号试样表现出更好的耐点蚀性能。13 号、4 号、16 号熔覆试样的成形综合评分依次增加,耐点蚀性能依次提高,说明熔覆道成形效果越好,相应的耐腐蚀性能也越好。

3 结 论

(1) 铺粉厚度、激光功率、扫描速度对熔覆道成形影响的显著性依次减小;较低的激光功率、较高的扫描速度、较小的铺粉厚度和热输入,有利于获得成形性能更好的熔覆道;试验条件下,较为理想的熔覆工艺参数为激光功率 700 W、扫描速度 $11 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、铺粉厚度 0.2 mm。

(2) 熔覆道的耐腐蚀性能与其成形效果呈正相关;激光功率和扫描速度的增加均有利于提高熔覆道的耐点蚀性能,其中扫描速度的影响更大。

参考文献:

- [1] 张嘉波,唐普洪,许来涛,等.质子交换膜燃料电池金属双极板制备工艺研究进展[J].轻工机械,2016,34(6):102-106.
- [2] 吴俊峰,王匀,朱凯,等.微型燃料电池 304 不锈钢双极板累积成形研究[J].锻压技术,2014,39(4):47-50.
- [3] 张丽丽,王开坤. PEMFC 金属双极板冲压成形数值模拟与实验[J].精密成形工程,2017,9(6):163-169.
- [4] 王蕾. PEMFC 双极板磁脉冲成形研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
- [5] JIN C K, KANG C G. Fabrication process analysis and experimental verification for aluminum bipolar plates in fuel cells by vacuum die-casting[J]. Journal of Power Sources, 2011,196(20):8241-8249.
- [6] DAWSON R J, PATEL A J, RENNIE A E W, et al. An investigation into the use of additive manufacture for the production of metallic bipolar plates for polymer electrolyte fuel cell stacks[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2015, 45(7):637-645.
- [7] YANG G Q, MO J K, KANG Z Y, et al. Additive manufactured bipolar plate for high-efficiency hydrogen production in proton exchange membrane electrolyzer cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(21): 14734-14740.
- [8] YANG G Q, YU S L, MO J K, et al. Bipolar plate development with additive manufacturing and protective coating for durable and high-efficiency hydrogen production[J]. Journal of Power Sources, 2018, 396:590-598.
- [9] LYONS K S, GOULD B D. Lightweight titanium metal bipolar plates for PEM fuel cells[J]. Materials Science Forum, 2016, 879:613-618.
- [10] CANO-LÓPEZ J A, ORTEGA-DÍAZ D, DUARTE-MOLLER A, et al. 3D-printed current collector plates: Simulation and performance evaluation in a mini fuel cell[J]. Fuel Cells, 2018, 18(6):782-788.
- [11] LYONS B, BATALOV M, MOHANTY P, et al. Rapid prototyping of PEM fuel cell bi-polar plates using 3D printing and thermal spray deposition [C] // 16th Solid Freeform Fabrication Symposium. Austin, US; University of Texas at Austin, 2005, 446-457.
- [12] LEON C P D, HUSSEY W, FRAZAO F, et al. The 3D printing of a polymeric electrochemical cell body and its characterisation [J]. Chemical Engineering Transactions, 2014, 41:1-6.
- [13] DUDEK P, RAŻNIAK A, LIS B. Rapid prototyping methods for the manufacture of fuel cells [J]. E3S Web of Conferences, 2016, 10:00127.
- [14] JANG J H, JOO B D, MUN S M, et al. Micropatterning of a bipolar plate using direct laser melting process [J]. AIP Conference Proceedings, 2010, 1252:1233-1238.
- [15] 潘琰峰,沈以赴,顾冬冬,等. 316 不锈钢粉末直接激光烧结的球化效应[J]. 中国机械工程, 2005, 16(17):1573-1576.

欢 迎 来 稿

欢 迎 订 阅

欢 迎 刊 登 广 告