

双极板用超薄钛箔材拉伸各向异性研究

杨 帅¹, 卢广轩¹, 张启飞², 石立超¹, 葛 鹏¹

(1. 西部金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710200)

(2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 以不同批次双极板用超薄钛箔材为研究对象, 通过常温拉伸试验获取了箔材的拉伸性能及各向异性, 采用EBSD、三维轮廓仪等检测手段分析了织构、表面质量及形变孪晶等因素对箔材拉伸各向异性的影响, 揭示了超薄钛箔材拉伸各向异性的主要影响因素。结果表明, 各批次箔材均存在明显的拉伸各向异性, 材料轧制方向的延伸率与强度高于垂直于轧制方向, 相较于拉伸强度, 材料的延伸率具有更高的各向异性敏感性; 箔材的表面质量是影响其拉伸各向异性的主导因素, 其制备过程中可通过提高表面质量以弱化箔材各向异性, 从而大幅提高其综合力学性能。

关键词: 双极板; 钛箔材; 拉伸各向异性; 表面质量

中图法分类号: TG335.5⁺5; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)08-2079-07

1 引言

质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)可将氢能转化为电能, 具有高效清洁、安全可靠、响应迅速等特点, 在交通运输、清洁发电、便携移动电源等领域具有广泛的应用前景^[1-3]。电堆是整个燃料电池系统的核心, 而双极板是电堆的关键组成部分, 其质量占电堆总重的60%~80%, 成本占20%~40%^[4-5]。目前, 商业化金属双极板所用材料主要是钛和不锈钢, 综合考量金属本体的质量、强度以及耐蚀性, 钛具有明显优势, 同时经表面改性后的钛极板稳定性也更高, 可大幅提高燃料电池的能效^[6-8]。当前日本丰田公司已上市的两代Mirai燃料电池汽车采用的都是钛双极板, 由此可见, 钛极板替代不锈钢极板已成为燃料电池产业发展的必然趋势。随着各领域对燃料电池使用要求的不断提高, 双极板逐渐趋于厚度超薄化(通常 ≤ 0.1 mm)、流道复杂化和尺寸微型化, 这也对双极板用钛箔材的成形性能提出了更高的要求^[9]。金属双极板的主要成形方法为精密冲压, 然而钛作为典型的密排六方结构金属, 其力学性能存在显著的各向异性特性, 这也严重制约了其塑形加工技术的发展, 因此钛箔材的拉伸性能各向异性研究是促进燃料电池钛双极板工业化生产与应用亟待突破的重要科学问题^[10-11]。

目前, 国内外学者对钛力学性能各向异性研究主要集中于纯钛及钛合金轧制板材, 其影响因素多聚焦于材料的织构组织等显微特征^[12]。Roth等^[13]分析了孪晶、位

错滑移以及位错时效等对纯钛力学性能各向异性的影响, 并提出了一种考虑位错滑移的各向异性机制。郑秋等^[14]研究了晶粒尺寸对纯钛箔材弯曲成型变形行为的影响, 发现回弹角和弯曲载荷均随着晶粒尺寸的增大而减小。李伟^[15]探究了织构纯钛板材在不同加载条件下塑性行为的各向异性及变形机理, 认为织构对应的特殊晶体取向会导致位错滑移等塑性变形机制的可激活性表现出方向性差异, 进而造成材料屈服硬化行为的各向异性。

对于应用范围更广的钛合金板材, 各向异性研究涉及的力学性能也更多样。樊智贤等^[16]研究了具有不同状态Ti65钛合金板材的各向异性, 发现原始态板材轧制方向(RD)强度最高主要与材料存在较强的{0001}基面择优取向以及轧制织构有关, 而时效后的板材在垂直于轧制方向(TD)强度最高则是因为纤维组织发生了弱化。Yang等^[17]对锻造后的双相钛合金的断裂韧性进行了分析, 发现材料强度差异是细晶强化和织构强化的结果, 而塑性差异是由断裂过程中作用在主裂纹上的正应力决定的。骆雨萌等^[18]对热轧TC4钛合金力学性能各向异性影响因素进行了研究, 指出轧制织构、纤维组织、片层集束以及晶内形成的大量平行于横向的位错是导致合金存在各向异性的主要原因。Zhang等^[19]发现Ti6321钛合金板材在不同方向上存在明显的室温蠕变各向异性, 并指出这种各向异性变形行为与T型织构引起的全局施密特因子变化有关, 即导致蠕变的基底滑移和棱柱滑移存在很

收稿日期: 2024-08-25

基金项目: 陕西省秦创原引用高层次创新创业人才项目(QCYRCXM-2022-82); 西安市科协青年人才托举计划(959202313041)

作者简介: 杨 帅, 男, 1990年生, 博士, 西部金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710200, 电话: 029-86968437, E-mail: yangshuai@c-wmm.com

强的晶体取向依赖性。

热处理弱化各向异性工艺也是钛板力学性能各向异性研究的重要领域。Nakai 等^[20]为降低航空用双相 Ti9 钛合金板材的力学各向异性,提出了一种双相热处理工艺,该工艺通过减少板材轧制面内平行于 TD 方向的 T 型织构、有效弱化了板材的各向异性现象。余世伦等^[21]研究了退火工艺对冷轧工业纯钛带卷各向异性的影响,发现退火时间延长或/和退火温度升高会导致钛带材的棱锥织构增强以及基面织构减弱,进而导致材料表现出明显的力学性能各向异性。

综上,当前少有关于超薄钛箔材力学性能各向异性的研究及相关弱化工艺的探索,且箔材厚度方向与宽幅方向的巨大差异通常会导致材料存在显著的尺寸效应,即常规厚度板材的研究结果有可能不再适用。本工作以双极板用超薄钛箔材为研究对象,开展了不同批次箔材的常温拉伸试验,并根据试验结果分析了织构、表面质量及形变孪晶等因素对箔材拉伸各向异性的影响,为钛箔材力学性能各向异性研究及高性能超薄钛箔材制备工艺制定提供了试验基础与理论依据。

2 实验

实验材料为西部金属材料股份有限公司生产的两批次 TA1 钛箔材及日本某公司生产的某批次 TA1 钛箔材(JP-1),上述各批次箔材厚度均为 0.1 mm(厚度方向用 ND 表示),主要用途为采用精密冲压方式制备燃料电池用双极板。西部金属材料股份有限公司生产的第 1 批次箔材(WM-1)和第 2 批次箔材(WM-2)采用同批原材料制备,热轧制坯阶段结束后,WM-1 经两轧程冷轧至目标尺寸,WM-2 经三轧程冷轧至目标尺寸,中间轧程及终轧结束后均进行真空退火热处理。各批次箔材材料成分见表 1。

根据 ASTM E8-E8M-2022《金属材料拉伸试验方法》,对各批次箔材进行了室温准静态拉伸试验,获取了各批次箔材的常温拉伸性能,包括抗拉强度(R_m)、断后延伸率(A)等。拉伸试样尺寸见图 1,各批次箔材拉伸试样取样方向分别为平行于 RD 方向和 TD 方向,且同一批次箔材每个取样方向进行 5 组拉伸测试,拉伸性能取各取样方向测试数据的平均值。

为分析箔材的织构类型和强度,对各批次箔材的

表 1 不同批次箔材材料成分

Table 1 Composition of different batches of foil (wt%)

Batch	C	H	O	N	Fe	Ti
WM-1	0.07	0.01	0.04	0.03	0.02	Bal.
WM-2	0.07	0.01	0.04	0.03	0.02	Bal.
JP-1	0.08	0.01	0.15	0.03	0.20	Bal.

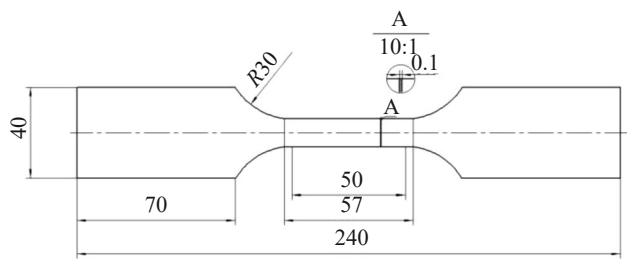


图 1 拉伸试样尺寸示意图

Fig.1 Schematic diagram of tensile specimen size

RD-TD 面取样进行了 EBSD 分析,制样方法采用氩离子抛光方式,EBSD 分析设备为 OXFORD NordlysMax3,并采用 Channel 5 数据处理软件对测试数据进行了后处理。箔材显微组织分析在 Sigma 500/VP 扫描电子显微镜及 LEICA DM 4000 光学显微镜上进行,分别获取了箔材 RD-TD 面的表面质量及 RD-ND 面的孪晶含量等信息,箔材 RD-ND 面显微组织扫描前进行砂纸打磨(120#~3000#)、机械抛光与化学腐蚀制样(腐蚀液体积配比为 HF:HNO₃:H₂O=3:6:91)。为量化表征箔材表面质量,进一步采用 Bruker 三维轮廓仪测量了各批次箔材 RD-TD 面的面粗糙度与线粗糙度。

3 结果与分析

3.1 常温拉伸性能

各批次箔材常温拉伸性能统计见图 2。由图中数据可知,当取样方向相同时,JP-1 具有最高的 A 与 R_m ,其在 RD 和 TD 方向的强塑积($\gamma, A \times R_m$,其数值越高,代表材料的强韧性匹配越好,综合拉伸性能也越优异)也最高,分别为 14.14 和 12.82 GPa·%;WM-2 的 A 与 R_m 相对较低,其 γ_{RD} 和 γ_{TD} 分别为 12.58 和 10.73 GPa·%;WM-1 具有最低的 A 和 R_m ,其 γ_{RD} 和 γ_{TD} 也最低,分别为 11.68 和 9.42 GPa·%。该结果表明各批次箔材综合拉伸性能排序为 JP-1>WM-2>WM-1。

进一步对比各批次箔材拉伸性能发现,随着拉伸试样取样方向由 RD 转换至 TD,上述 3 批次箔材的延伸率和抗拉强度分别发生了不同程度的降低与升高,即各批次箔材均存在拉伸各向异性。为定量描述箔材拉伸各向异性强度,定义材料拉伸性能各向异性系数 ϕ 如下:

$$\phi(C) = \left| \frac{C_{RD} - C_{TD}}{(C_{RD} + C_{TD})/2} \right| \quad (1)$$

式中, C_{RD} 代表箔材 RD 方向延伸率(%)或拉伸强度(MPa), C_{TD} 代表延伸率箔材 TD 方向延伸率(%)或拉伸强度(MPa), $\phi \geq 0$,且 ϕ 值越大,材料拉伸各向异性越明显。

图 3 为各批次箔材的延伸率各向异性系数 $\phi(A)$ 与拉伸强度各向异性系数 $\phi(R_m)$ 统计,由图可知,各批次箔材

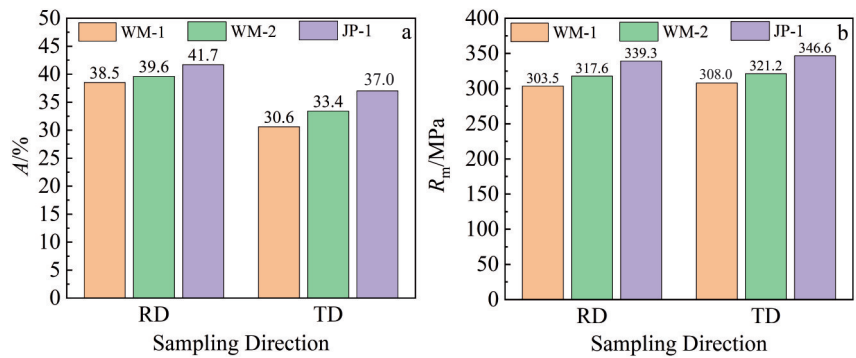


图2 不同批次箔材延伸率和抗拉强度
Fig.2 Elongation (a) and tensile strength (b) of different batches of foil

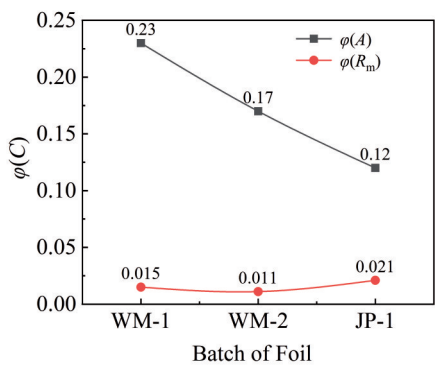


图3 不同批次箔材拉伸各向异性系数
Fig.3 Statistics on tensile anisotropy coefficient of different batches of foil

$\varphi(A)$ 变化范围为0.12~0.23,明显高于 $\varphi(R_m)$ 的变化范围(0.015~0.021)。上述统计结果表明,对于本研究中厚度为0.1 mm的超薄TA1钛箔材而言,材料的延伸率相对于拉伸强度具有更高的各向异性敏感性,且箔材延伸率各向异性强度排序为WM-1>WM-2>JP-1。

3.2 组织组织

图4所示为各批次箔材RD-TD面通过EBSD测试得到的IPF图。由图可知,各批次箔材晶粒形态均为等轴

状,且都具有较强的{0001}基面择优取向,该结果与典型的钛合金轧制板材相同^[16,18]。

晶粒尺寸统计结果表明,WM-1、WM-2、JP-1的等效晶粒尺寸分别为7.2、5.1和5.4 μm ,其中值得注意的是,相较于晶粒尺寸相对一致的WM-2与JP-1,晶粒尺寸更大的WM-1的显微组织存在更高程度的混晶现象。造成这种现象的原因主要是WM-1的冷轧道次与中间退火次数较WM-2少,其单道次更大的冷变形量易导致组织变形不均匀,且退火过程中箔材显微组织静态再结晶程度也随着退火次数与时间的降低而下降。根据Hall-Petch效应,晶粒尺寸粗大且混晶现象严重显然是导致WM-1在上述3批次箔材中具有相对较差的综合拉伸性能的原因之一。而晶粒尺寸相对一致的WM-2与JP-1在RD与TD方向存在的强度差则可能与JP-1存在更高含量的O元素有关。

图5所示为各批次箔材RD-TD面通过EBSD测试得到的极图。图中数据表明各批次箔材主要织构类型均为基面双峰B织构,即大多数晶粒c轴沿ND方向向RD方向偏转。通常而言,钛合金板材轧制过程中形成的具有晶体择优取向的组织组织是导致材料产生拉伸各向异性的主要因素,而本研究中各批次箔材存在的基面双峰B织构会导致箔材沿RD方向具有较高的抗拉强度,进而

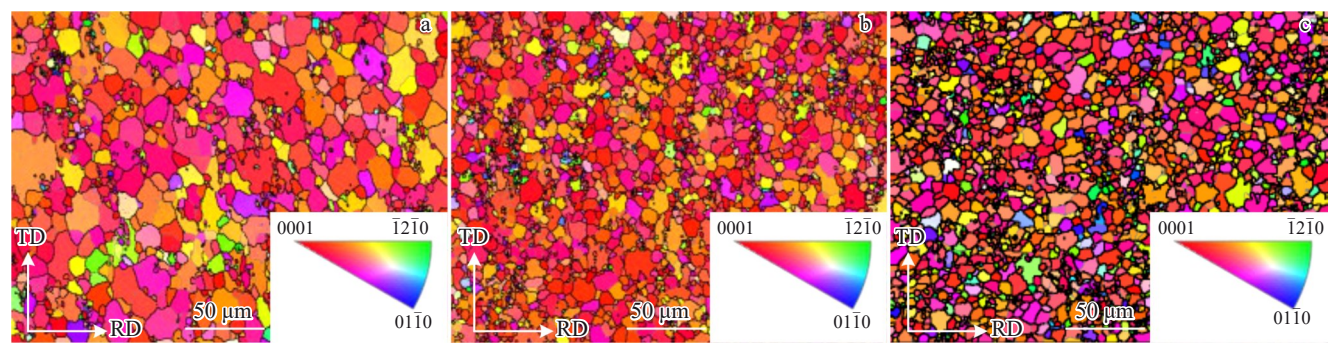


图4 不同批次箔材IPF图
Fig.4 IPF diagrams of WM-1 (a), WM-2 (b) and JP-1 (c)

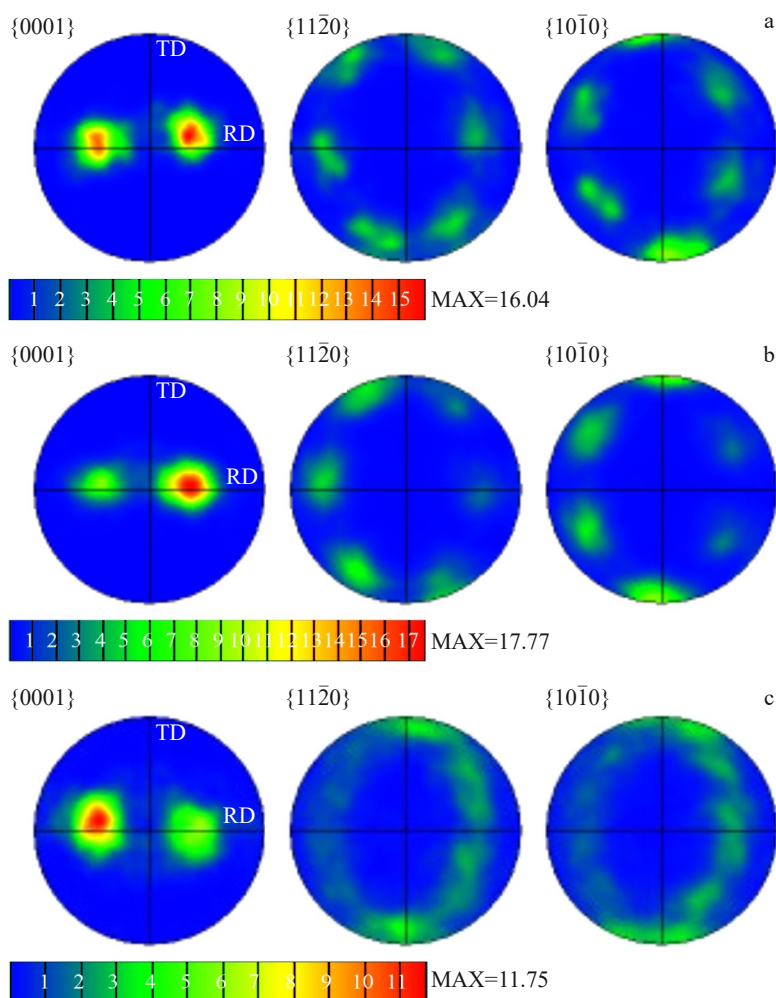


图5 不同批次箔材极图

Fig.5 Pole figures of WM-1 (a), WM-2 (b) and JP-1 (c)

降低其延伸率,该结果与图2中各批次箔材的拉伸性能统计恰好相反,即各批次箔材在RD方向分别具有最高的延伸率和最低的抗拉强度,这也说明对于本研究中厚度为0.1 mm的超薄TA1钛箔而言,织构已不再是影响其拉伸各向异性的主导因素。

3.3 表面质量

图6所示为各批次箔材RD-TD面表面质量显微图及局部放大图。由图6a~6c可以发现,各批次箔材表面均存在不同程度的平行于RD方向的轧制流线(rolling streamlines),且不同批次箔材RD-TD面的显微特征各不相同。图6a₁中,WM-1表面均匀分布有明显的轧制流线,部分深度与宽度较大的轧制流线进一步演化成了微裂纹,上述微裂纹随机分布在箔材表面且主要平行于轧制方向,同时部分微裂纹发生了扩展与聚合现象。相较于WM-1,图6b₁中WM-2表面同样存在均匀分布的轧制流线,即上述2批次箔材表面的轧制流线密度基本相当,但WM-2轧制流线在深度与宽度方向的尺寸相对较低,且微裂纹密度也有所下降。图6c₁中,JP-1表面的轧制流

线密度与尺寸明显低于WM-1与WM-2,但其表面同样随机分布有密度较低微裂纹,且部分微裂纹也发生了扩展与聚合。综合图6各批次箔材RD-TD面显微特征,箔材表面质量排序为WM-1<WM-2<JP-1。

由箔材制备工艺可知,WM-1冷轧道次较WM-2少,因此板坯冷轧过程中单道次更大的变形量与减薄率是导致其成品箔材表面质量相对较差的主要原因。相较于WM-1与WM-2,JP-1具有最优表面质量的原因可能是其冷轧道次多、道次间及成品热处理结束后存在打磨、抛光等表面处理工艺有关。

箔材沿TD方向变形时,上述轧制流线极易导致材料产生裂纹形核点,且流线密度与尺寸越大,产生的裂纹形核点也越多。随着变形的进行,箔材初始存在的微裂纹与轧制流线导致的裂纹进一步发生聚集与扩展,最终导致箔材较沿RD方向变形时优先发生断裂失效现象。由此可知,箔材表面质量的提升可提高其TD方向的延伸率,进而弱化其拉伸各向异性。

图7所示为采用三维轮廓仪获取的各批次箔材

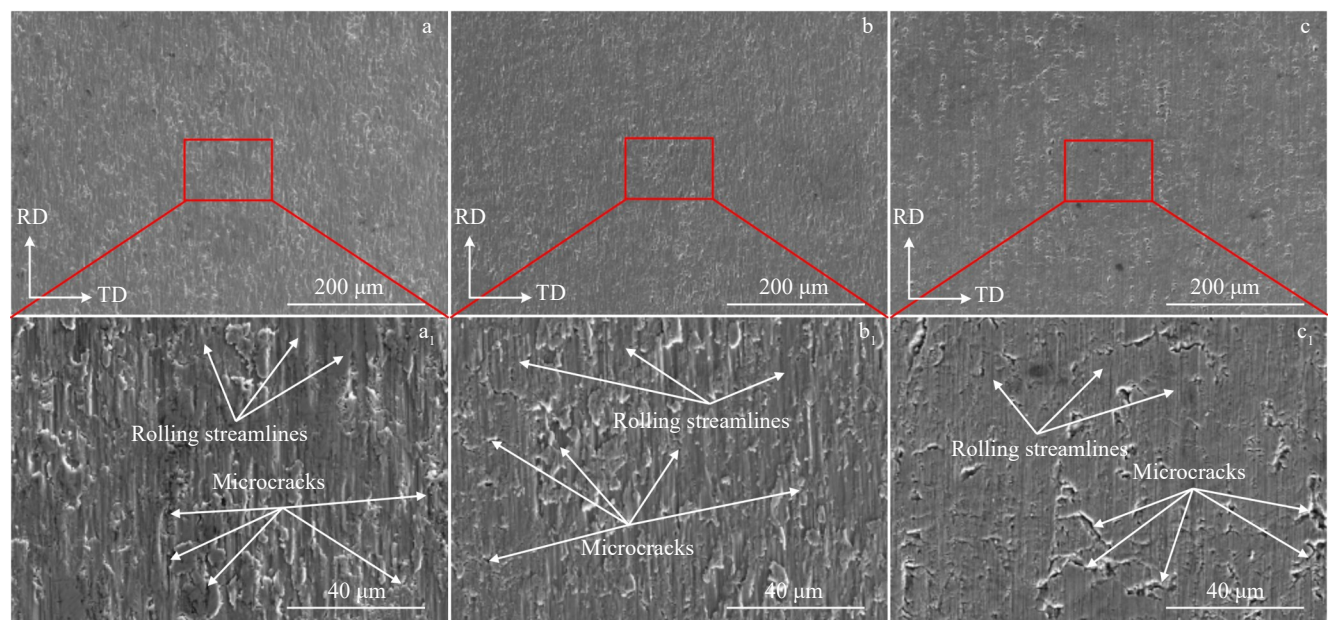


图6 不同批次箔材表面质量SEM照片及局部放大图
Fig.6 SEM images (a–c) and locally magnified images (a₁–c₁) of surface of WM-1 (a, a₁), WM-2 (b, b₁) and JP-1 (c, c₁)

RD-TD面三维形貌、面粗糙度及垂直于RD方向的线粗糙度统计(线粗糙度划线测量位置见图7a~7c中白色虚线标注位置)。结合图7d,对比图7a~7c,发现WM-1表面起伏程度最高,JP-1则具有更高的表面平整度。统计结果表明WM-1、WM-2与JP-1的面粗糙度分别为0.182、0.153和0.083 μm,JP-1与WM-1、WM-2两批次箔材存在

较大的面粗糙度差值(粗糙度相对增幅分别为119.3%和84.3%),进一步表明影响上述几批次箔材拉伸各向异性的主导因素为箔材表面质量。

3.4 形变孪晶

图8所示为各批次箔材RD-ND面的显微组织金相图及局部放大图,由图可知,各批次箔材RD-ND面均随

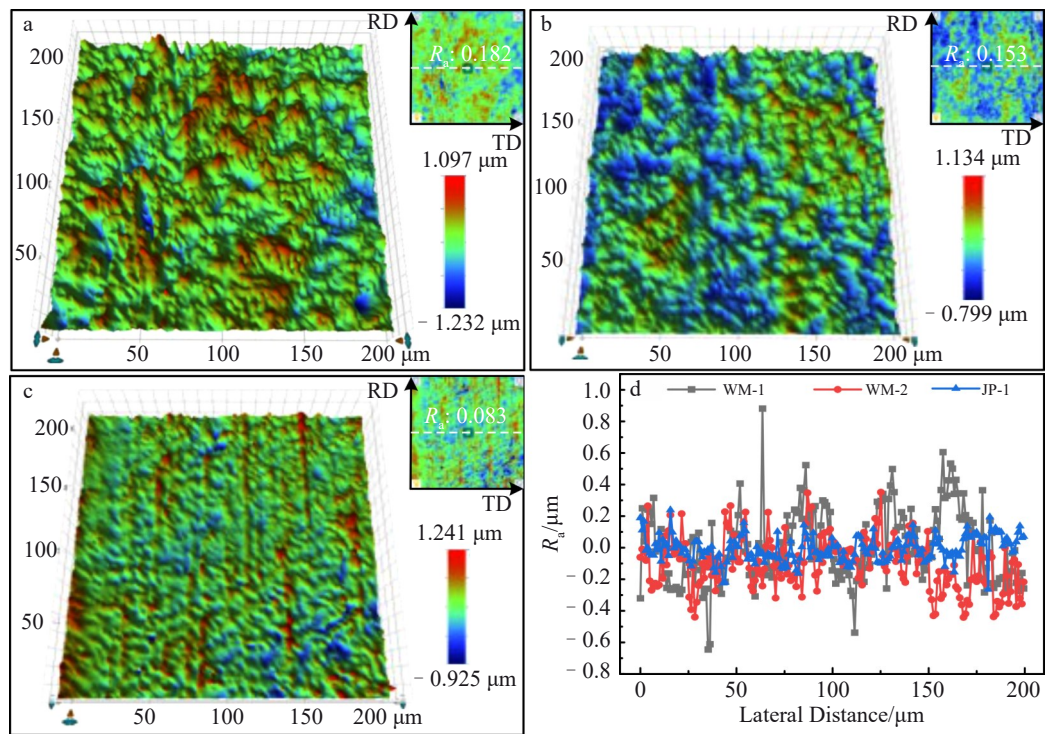


图7 不同批次箔材表面三维形貌、面粗糙度及线粗糙度统计
Fig.7 Surface three-dimensional morphologies and surface roughnesses of WM-1 (a), WM-2 (b), JP-1 (c) and line roughness statistics (d)

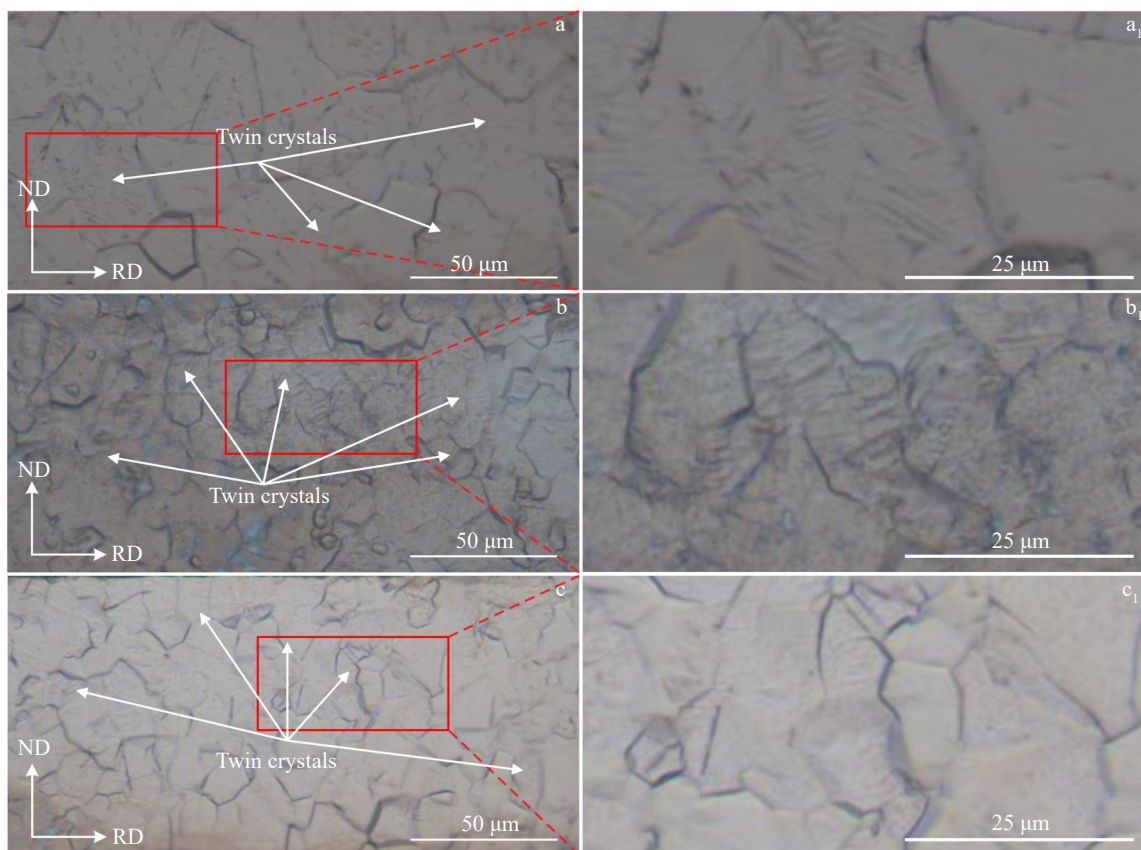


图8 不同批次箔材RD-ND面显微组织及局部放大图

Fig.8 RD-ND microstructures (a–b) and locally magnified images (a_1 – c_1) of WM-1 (a, a_1), WM-2 (b, b_1) and JP-1 (c, c_1)

机分布有不同程度的孪晶组织,且WM-2与JP-1的含量基本相当,较WM-1稍高,上述孪晶组织主要形成于箔材的冷轧变形过程。室温下纯钛为典型的密排六方结构,具有较低的晶体学对称性与较差的塑形变形能力,因此塑形变形过程中除位错滑移外,孪生辅助变形机制也是密排六方金属中协调 c 轴变形的重要机制之一^[22]。孪生属于应力激活型机制,钛箔冷轧过程中较大的应变与应力极易诱导孪晶产生,从而一定程度上改善其塑形变形能力,缓解了材料的局部应力集中现象。

上述形变孪晶的形成可以促使箔材晶粒取向发生调整,在一定程度上弱化材料的织构组织,改善材料的各向异性行为。而本研究中WM-2与JP-1的形变孪晶含量基本相当,但表面质量相对较差的WM-2的拉伸各向异性更加明显,该对比进一步表明对于厚度为0.1 mm的超薄TA1钛箔而言,表面质量是影响其拉伸各向异性的主要因素。

4 结论

1)各批次箔材综合拉伸性能排序为JP-1>WM-2>WM-1,且各批次箔材均存在拉伸各向异性;相较于拉伸强度,材料的延伸率具有更高的各向异性敏感性,各批次箔材延伸率各向异性强度排序为WM-1>WM-2>JP-1。

2)较高等度的混晶组织是WM-1综合拉伸性能较差的原因之一。各批次箔材织构类型均为基面双峰B织构,该类型织构会导致箔材沿RD方向的强度提高与延伸率降低,该影响与各批次箔材的实际拉伸各向异性相反,表明对于本研究中的超薄钛箔,织构已不再是影响其拉伸各向异性的主导因素。

3)超薄箔材拉伸各向异性的主导因素为箔材表面质量。各批次箔材表面均存在不同程度的平行于RD方向的轧制流线与微裂纹,且箔材表面质量排序为WM-1<WM-2<JP-1。箔材沿TD方向变形时,轧制流线与微裂纹会导致箔材提前发生断裂失效,因此箔材表面质量的提升可提高其TD方向的延伸率,进而弱化其拉伸各向异性。

4)各批次箔材RD-ND面均随机分布有不同程度的孪晶。形变孪晶的形成可改善材料的各向异性,本研究中WM-2与JP-1的孪晶含量基本相当,但表面质量较差的WM-2的拉伸各向异性更加明显,该结果进一步表明表面质量是影响超薄钛箔材拉伸各向异性的主导因素。

参考文献

References

- [1] George S, Sehgal N, Rana K P S *et al.* *Cleaner Energy Systems*[J], 2022, 3: 100031

- [2] Meng Qian, Yu Lei, Shang Lunlin *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2023, 135: 109796
- [3] Qian Yang(钱 阳), Xu Jiang(徐 江). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 1033
- [4] Gao Xin, Chen Jiayi, Xu Runjing *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 50: 711
- [5] Wang Yu(王 瑜), Shao Wenting(邵文婷), Wu Shangkun(武上焜) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(3): 902
- [6] Xu Zhutian, Qiu Diankai, Yi Peiyun *et al.* *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2020, 30(6): 815
- [7] Li Wei, Liu Lintao, Li Zhengxian *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(7): 2370
- [8] Ye H T, Tu Z K, Li S. *Journal of Power Sources*[J], 2024, 595: 234052
- [9] Rahimi-Esbo M, Rahgoshay S M, Hassani M M *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J/OL], 2020, [2020-07-29]. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.066>
- [10] Li Jinzhe(李金哲), Wang Qi(王 琪), Lin Peng(林 鹏) *et al.* *Modern Manufacturing Engineering*(现代制造工程)[J], 2022(9): 9
- [11] Modanloo V, Talebi-Ghadikolaee H, Alimirzaloo V *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(7): 5729
- [12] Wang Qiming(汪启明), Yang Jing(杨 晶), Chen Haisheng(陈海生) *et al.* *Titanium Industry*(钛工业进展)[J], 2023, 40(5): 9
- [13] Roth A, Lebyodkin M A, Lebedkina T A *et al.* *Materials Science Engineering A*[J], 2014, 596: 236
- [14] Zheng Qiu(郑 秋), Tetsuhide S, Tsuyoush F *et al.* *Journal of Plasticity Engineering*(塑性工程学报)[J], 2022, 29(2): 90
- [15] Li Wei(李 伟). *Research on Anisotropy Plastic Behavior and Cold Rolling Deformation Theory of Textured Pure Titanium Plate Strip*(织构纯钛板带各向异性塑性行为及冷轧变形理论研究)[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2023
- [16] Fan Zhixian(樊智贤), Xie Hongzhi(谢洪志), Zhang Xiaowei(张晓巍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(12): 4783
- [17] Yang Jie, Huang Sensen, Wang Qian *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 27: 5840
- [18] Luo Yumeng(骆雨萌), Liu Jinxu(刘金旭), Li Shukui(李树奎) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2692
- [19] Zhang Wenyuan, Fan Jiangkun, Huang Hao *et al.* *Materials Science Engineering A*[J], 2022, 854: 143728
- [20] Nakai M, Niinomi M, Hieda J *et al.* *Materials Science Engineering A*[J], 2014, 594: 103
- [21] Yu Shilun(余世伦), Zhang Xiaojun(张孝军), Kong Fen(孔 玢) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2022, 47(3): 82
- [22] Munroe N, Tan X L, Gu H C. *Scripta Materialia*[J], 1997, 36(12): 1383

Tensile Anisotropy of Ultra-Thin Titanium Foil for Bipolar Plates

Yang Shuai¹, Lu Guangxuan¹, Zhang Qifei², Shi Lichao¹, Ge Peng¹

(1. Western Metal Materials Co., Ltd, Xi'an 710200, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The tensile properties and anisotropy of different batches of ultra-thin titanium foils for bipolar plates were studied through room temperature tensile tests. The effects of texture, surface quality, and deformation twin on the tensile anisotropy of ultra-thin titanium foil was analyzed using detection methods such as EBSD and 3D profilometer, revealing the main influencing factors of tensile anisotropy. The results show that there is significant tensile anisotropy in all batches of foil, and the elongation and strength in the rolling direction are higher than those in the transverse direction. Compared with the tensile strength, the elongation of the material has a higher sensitivity to anisotropy. The surface quality of foil is the dominant factor affecting its tensile anisotropy. During the preparation process, improving the surface quality can weaken the anisotropy of the foil, thereby significantly improving its comprehensive mechanical properties.

Key words: bipolar plate; titanium foil; tensile anisotropy; surface quality

Corresponding author: Ge Peng, Ph. D., Professor, Western Metal Materials Co., Ltd, Xi'an 710200, P. R. China, Tel: 0086-29-86968415, E-mail: gepeng-1@163.com