

喷涂电流对 SOFC 连接体 MnCoCuFeNi 高熵合金 涂层性能的影响

文魁¹, 李忠焱¹, 刘香^{1,2}, 刘太楷¹, 刘敏¹, 宋琛¹, 毛杰¹, 张梦婷¹, 叶云^{1*}

(1. 广东省科学院新材料研究所/现代材料表面工程技术国家工程实验室/广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东广州 510650; 2. 广东工业大学材料与能源学院, 广东广州 510006)

摘要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效、环保的能源转换设备。连接体作为 SOFC 电堆的关键核心部件,负责实现电连接、分隔阳极燃料气和阴极空气及支撑电池堆的重要作用,其性能优劣直接影响电堆系统的衰减和稳定性。铁素体不锈钢因具有良好的抗氧化性、合适的热膨胀系数等性质,而成为最具希望的连接体材料。但是,其在服役过程中存在抗氧化性能不足,以及铬挥发造成的阴极铬中毒等问题。因此,需在其表面制备一层防护涂层。尖晶石氧化物具有较高的电导率和良好的阻 Cr 扩散能力,被认为是最有潜力的金属连接体防护涂层材料。采用大气等离子喷涂技术,在不同的喷涂工作电流下于 430 不锈钢基体的表面制备 MnCoCuFeNi 高熵合金涂层,随后经 800 °C 热转化处理,最终得到尖晶石高熵氧化物涂层。同时,系统分析了涂层在热转化过程中的相组成、表面和截面形貌、元素扩散和电性能的演变行为。结果表明:增大喷涂电流可以提高合金涂层的致密度,但也会在涂层内部生成更多的金属氧化物;经热转化处理后,Mn、Co 和 Cu 元素优先扩散至涂层表层形成浅灰色 CuO 和深灰色(Mn,Co,Cu)₃O₄尖晶石氧化物,这种元素偏聚随着热转化时间的延长而逐渐均匀化。热转化初期在靠近基体/涂层界面的涂层内部形成了富 Cr 扩散带,但表面形成的热转化层可有效遏制 Cr 扩散带向外的进一步扩展。高熵合金热转化层的电导率并未受喷涂电流的影响,其最终电导率约为 10.1 S·cm⁻¹。相反,面比电阻却随喷涂电流的增加而增大,其中涂层最佳面比电阻值(14.95 mΩ·cm²)比无涂层不锈钢的要小。通过高熵合金原位转化策略构建了兼具高导电性和 Cr 阻隔性能的防护涂层,为开发长寿命 SOFC 连接体提供了新思路。

关键词: 固体氧化物燃料电池;金属连接体;等离子喷涂;热转化涂层;尖晶石高熵氧化物涂层;元素扩散;电学性能;面比电阻

中图分类号:TG178

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2025)01-0180-10

引文格式: 文魁,李忠焱,刘香,等. 喷涂电流对 SOFC 连接体 MnCoCuFeNi 高熵合金涂层性能的影响[J]. 材料研究与应用, 2025,19(1):180-189.

WEN Kui, LI Zhongyi, LIU Xiang, et al. The Effect of Atmospheric Plasma Spraying Current on the Properties of MnCo-CuFeNi High Entropy Alloy Coatings for SOFC Interconnects[J]. Materials Research and Application, 2025,19(1):180-189.

0 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效、环保、电力输出稳定的发电装置^[1-2]。连接体在 SOFC 电堆中起到串联电池单元、隔绝阴极和阳极侧气体的作用,因此需要具备良好的抗氧化性与化学稳定性、高导电性和合适的热膨胀系数^[3-6]。随着 SOFC 运行温度的降低,铁素体不锈钢有望成为新一代中温 SOFC 连接体材料。然而,目前铁素体不锈钢想要成为连接体材料仍需解决长期服役下的导电性下降及 Cr 毒化阴极问题。铁素体不锈钢在常温下具有良好抗氧化性,这得益于其表面能形成稳定且致

密的 Cr₂O₃ 层,但在温度 600—800 °C 范围内,氧化层的厚度会随使用时间延长而增加。大量研究表明^[7-8],在 SOFC 的工作温度下 Cr₂O₃ 的电导率仅有 0.01 S·cm⁻¹。因此,铁素体不锈钢在长期服役下,其内阻会随 Cr₂O₃ 层的增厚而不断增加,从而导致 SOFC 电堆整体内阻增加,使发电系统的输出功率降低。在 SOFC 的工作环境下,不锈钢表面的 Cr₂O₃ 层并不像常温下具有良好的化学稳定性,而是会与 O₂ 或 H₂O 发生反应生成气态 Cr⁶⁺ 化合物,这些气态化合物随气流运输到阴极-电解质界面,在此发生还原反应生成 Cr₂O₃ 沉积在三相界面,造成电极活性

收稿日期:2024-04-24

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFB4003601);广东省基础与应用基础研究基金项目(2021B1515120087)

作者简介:文魁,博士,高级工程师,研究方向为 SOFC 金属连接体防护。E-mail:wenkui@gdinm.com。

通信作者:叶云,硕士,高级工程师,研究方向为材料评价与失效研究。E-mail:yeyun@gdinm.com。

衰减、电堆的输出功率降低和使用寿命缩短^[9-10]。因此,需要在铁素体不锈钢连接体表面制备一层防护涂层,以减缓 Cr₂O₃层的增厚并尽可能延缓或阻止 Cr 毒化阴极现象的发生。

尖晶石因具有较高的电导率和良好的阻 Cr 扩散能力,被认为是最有潜力的金属连接体防护涂层材料^[11-13]。Mn-Co 尖晶石因良好的综合性能而获得较多的关注^[14-15],其中通过元素掺杂改性提高 Mn-Co 尖晶石电导率是一个重点研究方向。Cu 具有良好的导电性,大量研究证实了在 Mn-Co 尖晶石中掺杂一定量的 Cu 元素,在不降低涂层抗氧化性和阻 Cr 扩散能力的同时,可以提高电导率以降低涂层的面比电阻^[16-18]。但是, Mn-Co 尖晶石的热膨胀系数与铁素体不锈钢仍存在一定距离^[19]。Ni-Fe 尖晶石因具有合适的热膨胀系数,而用作于不锈钢连接体防护涂层。研究发现^[20],该涂层可有效阻止连接体中 Cr 向外扩散,但是 NiFe₂O₄ 较低的电导率带来了较大的面比电阻,这使其很难应用于金属连接体防护涂层。高熵氧化物是含有多个金属阳离子的单相结构材料^[21-22],是由多种阳离子高度掺杂的氧化物,具备高熵材料所具有的 4 大效应^[23]。其中,迟滞扩散效应和鸡尾酒效应与尖晶石结构相结合,有望获得综合性能较高的金属连接体防护涂层材料^[24]。Zhao 等^[25]采用磁控溅射的方法在 SUS 430 基体上制备 FeCoNiMnCu 高熵合金涂层,并将其热转化为 (FeCoNiMnCu)₃O₄ 尖晶石相高熵氧化物,经 1 680 h 氧化后面比电阻仅为 6.59 mΩ·cm²,展现出优异的

电学性能和阻 Cr 扩散能力。

大气等离子喷涂因具有良好的原材料适用性、较高的工作效率和低成本,而被广泛应用于材料表面防护领域。本文选用 MnCoCuFeNi 五元素等比高熵合金作为喷涂粉末原材料,采用大气等离子喷涂技术,制备了 MnCoCuFeNi 高熵合金涂层。同时,研究了喷涂电流对高熵合金涂层热转化后的相组成、显微组织形貌、元素分布及电学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

选择 MnCoCuFeNi 五元素等比高熵合金粉末作为大气等离子喷涂粉末原材料,粉末粒径 14—42 μm。以 20 mm×20 mm×2 mm 的铁素体不锈钢 FSS 430 和直径 17.5 mm×1 mm 的 Al₂O₃ 陶瓷圆片作为基体试样,喷涂前使用酒精进行超声清洗,并对 FSS 430 不锈钢基体试样进行喷砂处理。

1.2 涂层制备

实验使用 GTV 公司生产的大气等离子喷涂设备 (MFP-1000) 制备高熵合金涂层,工艺参数列于表 1。喷涂时,对 Al₂O₃ 陶瓷片基体试样进行单面喷涂,而对 FSS430 不锈钢基体试样进行双面喷涂。喷涂完成后,将试样置于箱式电阻炉中进行氧化,以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率将温度升至 800 °C,并分别保温 10、100、300 和 500 h,接着随炉冷却至室温,最终获得不同氧化时长的涂层试样。

表 1 等离子喷涂工艺参数
Table 1 Parameters of plasma spraying

试样编号	喷涂电流/A	气体流量/(L·min ⁻¹)			走枪速度/(mm·s ⁻¹)	送粉速率/(g·min ⁻¹)	喷涂距离/mm
		Ar	H ₂	载气			
No. 1	600	72	8	3	600	18	110
No. 2	650	72	8	3	600	18	110
No. 3	700	72	8	3	600	18	110

1.3 分析与性能测试

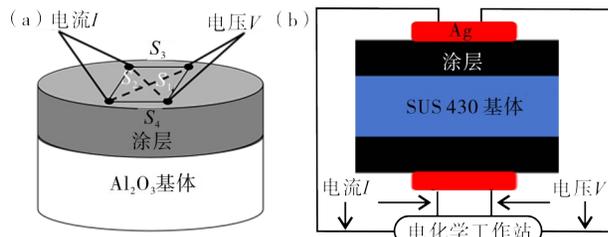
采用 XRD 法分析不同氧化时长涂层相结构的变化,测试范围为 10—90°,扫描速度 10(°)·min⁻¹。采用 SEM 法对不同氧化时长涂层试样的表面、截面形貌进行观察,使用 Image J 法计算涂层的孔隙率。采用 EDS 法分析涂层在不同氧化时长下元素的扩散与分布情况,从而评估涂层的阻 Cr 扩散效果。

采用直流四探针法和四电极法,分别对涂层试样在 800 °C 时的电导率和面比电阻进行测试。首先,将电化学工作站的电流导线连接在涂层试样的一侧,另一侧连接电压导线。然后,将其放入管式电阻炉中,以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率将温度加热至 800 °C

并保温 20 min,保温期间通过电化学工作站对涂层试样施加 0.2 A 的恒流电流,并记录下电压平均值。图 1 为直流四探针法和四电极法测试示意图。

涂层电导率测试在 Al₂O₃ 基体上进行,并由公式(1)计算得出。式(1)中,σ 为涂层电导率、 $c = \ln(S_1S_2/S_3S_4)$ 、S 为点间距、R 为电化学工作站所记录的电压 U 值、I 为恒定电流的比值、t 为涂层平均厚度。涂层面比电阻测试在 FSS430 不锈钢试样上进行,并由公式(2)计算得出。式(2)中,电化学工作站所施加的恒定电流 I=0.2 A。由于试样两侧均有涂层,因此计算得到的结果需乘以 1/2。

$$\sigma = 1/c \times R \times t \quad (1)$$



(a)—电导率测试示意图;(b)—面比电阻测试示意图。
(a)—illustration of coating conductivity testing; (b)—illustration of coating ASR testing.

图1 涂层电导率及面比电阻测试示意图

Figure 1 Illustration of coating conductivity testing and ASR testing

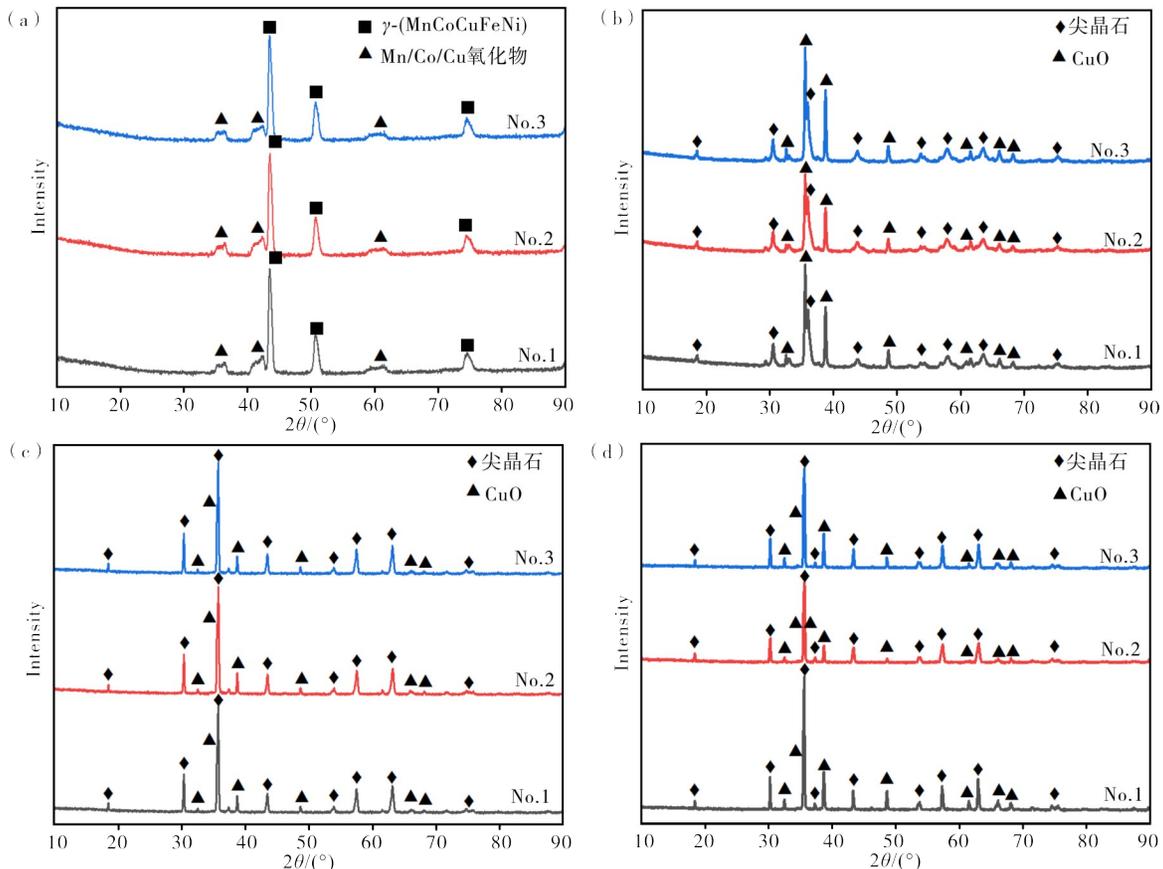
$$ASR = U/2I \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 涂层相结构分析

图2为不同喷涂电流制备的高熵合金涂层的表面物相随热转化时间演变的XRD图谱。从图2(a)可以看出,喷涂态涂层主要由 γ -(MnCoCuFeNi)相组成。该结果与高熵合金倾向形成稳定的单相固溶体,而非复杂金属间化合物的特性相一致^[25]。此

外,衍射图谱中还存在强度较弱的MnO、CoO和CuO物相的衍射峰。这是因为高熵合金粉末在加热加速时会与卷吸进入等离子射流中的氧气发生反应而生成氧化物^[26]。经过10 h热转化处理后,合金涂层的表面转化为氧化物,其物相为CuO和含Mn、Co和Cu元素的尖晶石氧化物。从图2(b)可见,CuO的衍射峰强度占主导地位。表明,涂层表面的氧化物大部分为CuO。当热转化时间延长至100 h后,涂层表面的物相仍为CuO和尖晶石,但是前者的衍射峰强度明显要弱于后者。表明,随着热转化过程的不断进行,涂层表面大量的CuO逐渐转化为尖晶石相。随着热转化进行到500 h,涂层表面的物相成分与热转化处理100 h的相似,但是各物相的衍射峰要更为尖锐。这是因为高温下的原子迁移提高了尖晶石氧化物的结晶度。说明,由Mn、Co、Cu、Fe和Ni组成的高熵合金经长期热转化后,能够形成稳定的单一尖晶石相结构^[25]。而在不同喷涂电流条件下制备的涂层,在相同热转化时间下,表面XRD图谱并没有太大差异。



(a)—喷涂态;(b)—热转化10 h;(c)—热转化100 h;(d)—热转化500 h。
(a)—as-sprayed; (b)—oxidation for 10 h; (c)—oxidation for 100 h; (d)—oxidation for 500 h.

图2 不同喷涂电流下的涂层试样在不同状态下的XRD图谱

Figure 2 XRD patterns of coating samples under different currents in different conditions

图 3 为 No. 1 试样经不同热转化时间处理后涂层表面 XRD 图谱的局部放大图。从图 3 可以明显看出,尖晶石相的主衍射峰随热转化时间的延长而

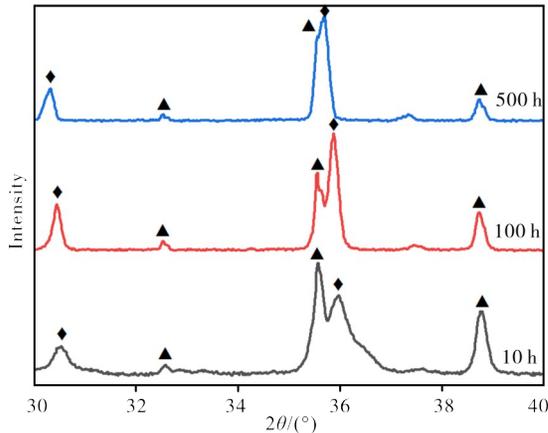
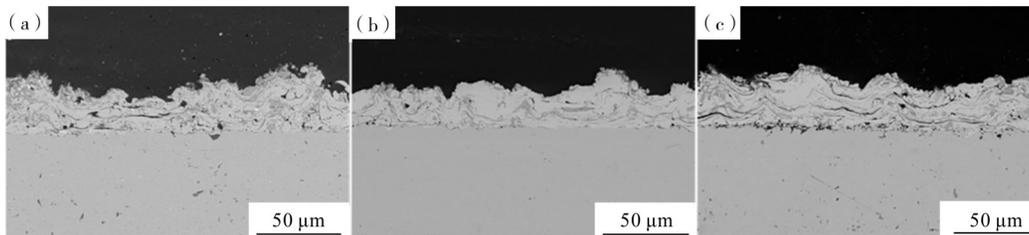


图 3 No. 1 试样经不同热转化时间处理后的 XRD 图谱局部放大图

Figure 3 Local enlarged XRD patterns of sample No. 1 at different thermal conversion time



(a)—No. 1 试样; (b)—No. 2 试样; (c)—No. 3 试样。

(a)—sample No. 1; (b)—sample No. 2; (c)—sample No. 3.

图 4 No. 1—No. 3 试样喷涂态截面形貌

Figure 4 Cross-section morphology of sprayed samples No. 1—No. 3

图 5 为 No. 1—No. 3 试样不同状态下表面形貌图。从图 5 可见,喷涂态的高熵合金涂层试样表面比较粗糙。这主要是由熔融液滴形成的扁平粒子、溅射物及部分未熔化的粉末颗粒造成的。3 种试样的表面显微形貌类似, No. 3 试样涂层含未熔颗粒较少, 而 No. 1 试样的未熔颗粒最多。这是因为随着喷涂电流增大, 等离子体射流的温度和速度均有所增加, 粉末熔化效果更好。从涂层经 10 h 热转化的表面形貌可以看出, 涂层表面由深灰色区域和浅灰色区域组成, 其中深灰色区域的显微组织表现为明显的八面体结构特征, 而浅灰色区域的显微组织为网络状的多孔结构。No. 1 试样和 No. 2 试样涂层显微组织的 EDS 点分析结果列于表 2。由表 2 可知: 深灰色 Spot 1 区域中金属元素主要为 Mn、Co 和 Cu, 而 Fe 元素含量较少, 且未检测出 Ni 元素; 浅灰色 Spot 2 区域中, 金属元素主要为 Cu, 其他金属元素含量相对较少, 同样未发现 Ni 元素的存在。结合 XRD 图谱和八面体形貌特征可以判断, 深灰色区域为 $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu})_3\text{O}_4$ 尖晶石氧化物, 浅灰色区域主要

逐渐向左移动。这是因为具有较大半径 (0.73 \AA) 的 Cu^{2+} 通过固相反应不断进入尖晶石相晶格中, 并逐渐替换半径较小 (0.67 \AA) 的 Mn^{2+} 和 Co^{2+} (0.65 \AA), 从而造成尖晶石晶格的晶面间距增大。根据晶面间距 (d)、衍射角 (θ) 和 X 射线波长 (λ) 之间的关系 ($\lambda = 2d \cdot \sin\theta$) 可知, 在晶面间距增大的情况下, 衍射角会变小, 在图谱上表现为衍射峰向左侧移动。

2.2 涂层形貌分析

图 4 为不同喷涂电流制备的涂层试样截面形貌。从图 4 可以看出, 涂层具有典型的层状堆叠结构, 且因金属元素氧化而在内部形成了一定数量的氧化条带。涂层整体较为致密, 孔隙率随喷涂电流的增加而逐渐减小, No. 1—No. 3 试样对应的涂层孔隙率分别为 3.86%、3.04% 和 2.97%。综上所述, 喷涂电流的增加提高了等离子射流的温度和速度, 改善了喷涂粉末颗粒的加热熔化和加速效果, 最终降低了涂层的孔隙率。

为 CuO 物相。经热转化 100 h 后, 涂层表面相对更为平坦, 深灰色的尖晶石八面体棱角变得圆润, 浅灰色网络状多孔的 CuO 逐渐演变为晶粒紧密分布的致密组织, 在深灰色与浅灰色区域的交界附近出现一定数量弥散分布的浅灰色颗粒。随着热转化进行到 500 h, 涂层表面形貌特征变化不是特别明显。由表 2 的 EDS 结果可以发现, 经热转化 500 h 的涂层, 其金属元素含量与热转化 10 h 的相比有较大区别。深灰色区域 Spot 1 位置的 Fe 元素含量较高, 且检测到含有 Ni 元素, 这说明合金涂层经过较长时间的热转化处理后, $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu})_3\text{O}_4$ 尖晶石氧化物逐渐转变成含 Fe 和 Ni 元素的 $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ 尖晶石高熵氧化物; 浅灰色区域 Spot 2 的主要物相仍然为含 Cu 量较高的 CuO , 但是涂层表面的浅灰色颗粒明显增多, 产生这种现象的原因可能是 CuO 不断与尖晶石氧化物发生固相反应而转化为尖晶石高熵氧化物。

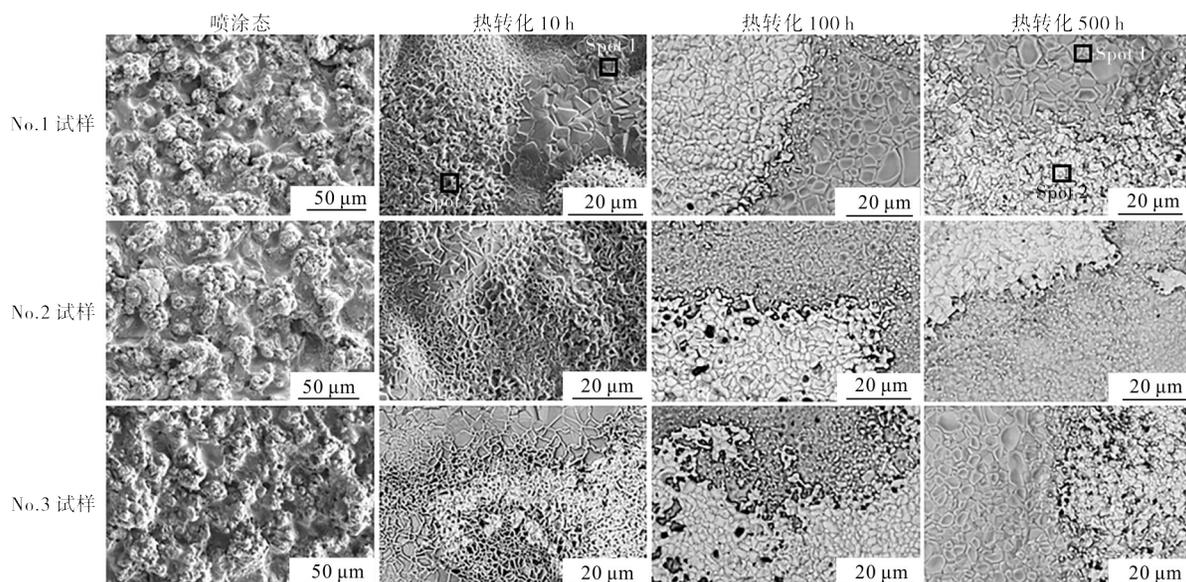


图5 No. 1—No. 3 试样不同状态下表面形貌

Figure 5 Surface morphology of coating samples No. 1—No. 3 in different conditions

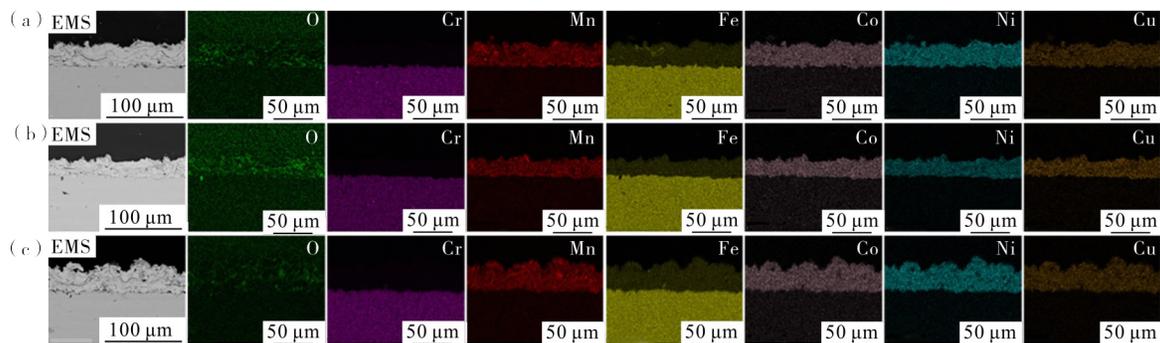
表2 No.1 试样的点扫描结果

Table 2 EDS point scan results of sample No.1

点扫描区域	元素原子百分含量/%					
	O	Mn	Co	Cu	Fe	Ni
热转化 10 h, Spot1	40.00	31.09	21.03	6.30	1.58	0.00
热转化 10 h, Spot2	32.79	3.82	4.47	57.82	1.10	0.00
热转化 500 h, Spot1	50.49	12.84	11.60	7.84	17.00	0.23
热转化 500 h, Spot2	51.56	3.28	3.10	38.52	2.42	1.12

2.3 元素扩散行为分析

喷涂态涂层试样的元素分布如图6所示。从图6可见,由不同喷涂电流制备的涂层元素分布无明显差异,高熵合金组成元素在涂层内分布均匀,且都存在一定数量的氧元素。说明,涂层除了由高熵合金组成之外,还存在一定数量的氧化物,这归因于高熵合金粉末在喷涂过程中发生了氧化反应,这也印证了涂层XRD图谱中存在金属氧化物的衍射峰。



(a)—No. 1 试样; (b)—No. 2 试样; (c)—No. 3 试样。

(a)—sample No. 1; (b)—sample No. 2; (c)—sample No. 3.

图6 No. 1—No. 3 试样喷涂态截面形貌及元素分布

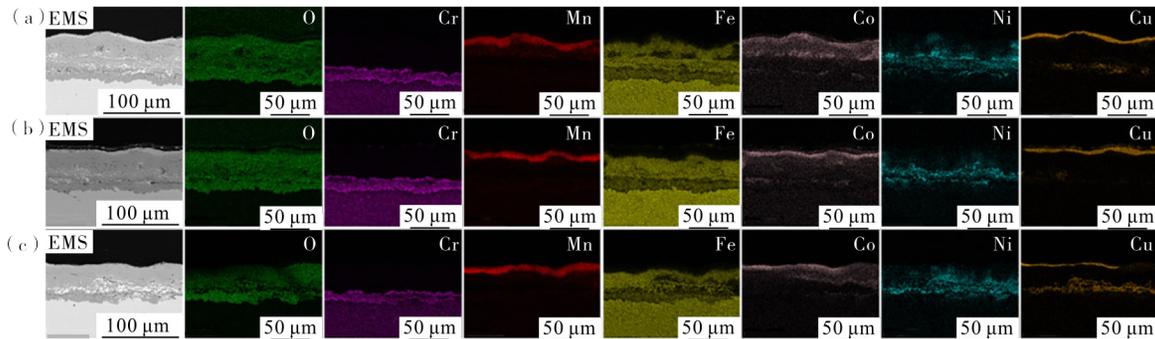
Figure 6 Cross-section morphology and elements distribution of sprayed samples No. 1—No. 3

涂层试样热转化 10 h 后的截面形貌及元素分布如图7所示。从图7可见, 等比 MnCoCuFeNi 高熵合金涂层在热转化过程中表现出独特的元素扩散行为。在三元 Mn-Co-Cu 合金涂层热转化为尖晶石涂层的过程中元素并没有出现偏聚现象^[17], 而在本实验高熵合金涂层中的 Mn、Co 和 Cu 元素在热转化早期聚集于涂层上部, 而 Fe 和 Ni 元素位于涂层中部, 且 Ni 元素偏聚较为明显。高熵合金涂层元素偏聚,

是在热转化过程中各金属元素具有不同化学活性和扩散速率综合作用的结果, 在高温下这些金属元素均能与氧气发生反应, 都存在向氧分压高的涂层表面扩散的趋势。在高温环境下, 高熵合金中 Cu 元素具有最高的扩散速率, Mn、Fe 和 Co 元素次之, 而 Ni 元素最低^[27-29]。因此, 热转化 10 h 后, Cu 元素以最快的扩散速率扩散至涂层上部并与氧结合形成 CuO, 扩散速率仅次于 Cu 的 Mn 元素扩散迁移至涂

层上部并与 CuO 发生反应形成尖晶石,而 Co 元素扩散速率稍低于 Mn,但经过较长时间的热转化后进入尖晶石晶格并逐渐形成 $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu})_3\text{O}_4$ 尖晶石氧化物。此外,在高熵合金涂层热转化的同时,涂层与不锈钢基体界面发生了元素互扩散。从图 7 Cr 元素分布还可以看出,在涂层与基体界面附近的涂

层内部形成了具有一定厚度的富 Cr 带。这是因为在热转化初期,高熵合金涂层不具备阻止 Cr 元素扩散的能力,不锈钢基体中的 Cr 元素以较快速率扩散至合金涂层底部区域,随后与向内扩散的氧元素相遇而发生反应生成 Cr_2O_3 ,从而阻止了 Cr 元素继续向涂层表层扩散。



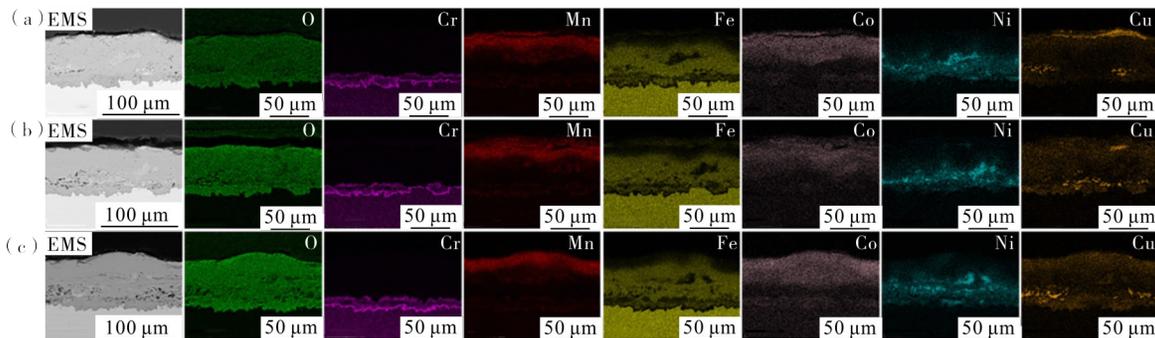
(a)—No. 1 试样; (b)—No. 2 试样; (c)—No. 3 试样。
(a)—sample No. 1; (b)—sample No. 2; (c)—sample No. 3.

图 7 No. 1—No. 3 试样热转化 10 h 后的截面形貌及元素分布

Figure 7 Cross-section morphology and elements distribution of samples No. 1—No. 3 after 10 h of oxidation

涂层试样经热转化 100 h 后的截面形貌及元素分布如图 8 所示。从图 8 可见,热转化 100 h 后的 Mn 和 Co 元素仍以尖晶石的形式存在于涂层上部, Cu 和 Fe 元素通过扩散逐渐均匀化分布,而 Ni 元素仍然位于涂层中底部区域。与热转化 10 h 的涂层相比,经热转化 100 h 后,处于涂层底部的 Cr 扩散带在

厚度上未出现明显变化,但是在界面处的 Cr 元素浓度明显增多,这说明热转化初期扩散至涂层内部的 Cr 元素因含量较低并未继续向涂层表层扩散,向内扩散的氧与向外扩散至基体界面的 Cr 元素反应生成 Cr_2O_3 ,从而导致界面处的 Cr_2O_3 层不断增厚。



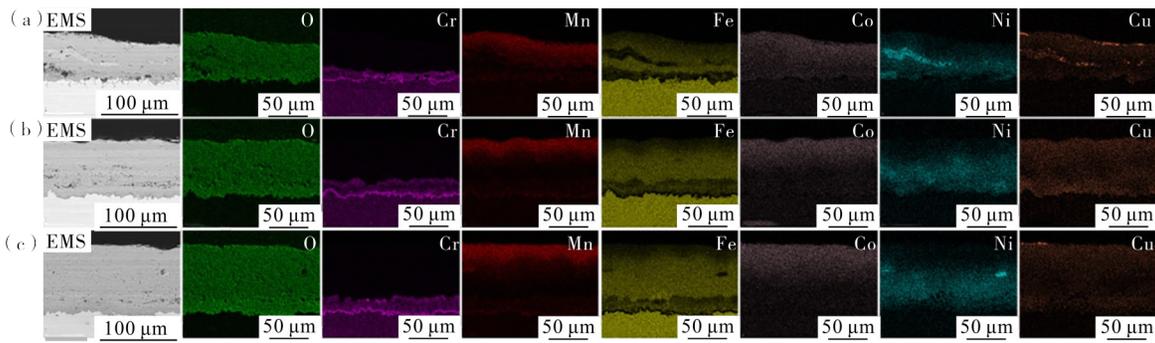
(a)—No. 1 试样; (b)—No. 2 试样; (c)—No. 3 试样。
(a)—sample No. 1; (b)—sample No. 2; (c)—sample No. 3.

图 8 No. 1—No. 3 试样热转化 100 h 后的截面形貌及元素分布

Figure 8 Cross-section morphology and elements distribution of samples No. 1—No. 3 after 100 h of oxidation

图 9 为涂层经热转化 500 h 后的截面形貌及元素分布。从图 9 可见: Mn 元素和 Co 元素逐渐向涂层内部扩散,但分布在涂层上半部分仍较涂层底部多; Cu 元素和 Fe 元素基本上均匀地分布于整个涂层内部,而 Ni 在涂层底部的浓度明显要高于上半部;此外,还可以看出涂层的内部存在少量 Cu 和 Ni 元素富集区,可以推测这些富集区为对应元素的氧化物。这是由于具有单相的等原子比高熵合金经热

转化后并不能完全形成单相尖晶石高熵氧化物,而还有部分氧化物过剩。形成的单相尖晶石高熵氧化物在不同位置的成分也存在差异,经 500 h 热转化处理后, Cr 扩散带仍然位于界面附近,在涂层其他区域并没有 Cr 元素分布,这反应了高熵合金涂层经热转化后形成的高熵尖晶石氧化物与金属氧化物的混合物涂层具有良好的阻 Cr 扩散能力。



(a)—No. 1 试样; (b)—No. 2 试样; (c)—No. 3 试样。

(a)—sample No. 1; (b)—sample No. 2; (c)—sample No. 3.

图9 No. 1—No. 3 试样热转化 500 h 后的截面形貌及元素分布

Figure 9 Cross-section morphology and elements distribution of samples No. 1—No. 3 after 500 h of oxidation

2.4 涂层电学性能测试

为了避免 FSS430 基体对涂层电导率测试的干扰,选择具有高温绝缘性能良好的 Al_2O_3 陶瓷圆片作为基体,以表征高熵合金涂层电导率在热转化过程中的演变行为。图 10 为涂层的电导率与热转化时间之间的关系图。从图 10 可见,在整个热转化过程中涂层的电导率均随转化时间延长而不断增加。在小于 100 h 热转化时间段内,电导率增幅较小;而在 100—300 h 时间段内,电导率进入了大幅增长期;在热转化时间大于 300 h 后,涂层的电导率增幅开始逐渐放缓并趋于稳定。产生这种现象的主要原因是 100 h 时间之前,涂层内部主要发生合金元素与氧元素结合形成电导率较低的氧化物,并伴有少量氧化物发生固相合成反应转变为尖晶石。在热转化时间超过 100 h 之后,涂层内部主要发生高熵尖晶石氧化物的转化过程,涂层电导率不断增大,这种增速因涂层内形成尖晶石的氧化物消耗而不断减小。

从图 10 还可以看出,在热转化过程完成之前,涂层电导率随着喷涂电流的增加而减小,且这种差异在热转化初期表现最为明显,但是随着热转化过程的进行,电导率差异逐渐缩小。这是因为高熵合金粉末在喷涂过程中发生了不同程度的氧化,XRD 图谱信息已证明喷涂态涂层内部存在 MnO 、 CoO 等低电导率的氧化物,大电流产生的等离子射流温度和速度均较高^[30],对环境空气卷吸作用更强烈,这意味着大电流制备金属涂层的氧化程度更为严重,因此 No. 3 试样表现出最低电导率相吻合。此外, No. 3 试样的电导率在 10—100 h 时间段的增幅明显要大于另外两种试样,这进一步表明 No. 3 试样在热转化初期有更多氧化物参与热转化而形成高熵尖晶石氧化物。涂层的电导率还与涂层孔隙率密切相关,孔隙率越大涂层电导率越小。虽然 No. 3 试样

的涂层孔隙率最小,但其对电导率的影响不及低电导率氧化物的贡献大,最终表现为涂层电导率最低。对于相同成分的高熵合金涂层,不同喷涂电流制备的合金涂层只是改变了后续涂层热转化为高熵尖晶石氧化物的进程,经完全热转化后 3 种涂层的电导率应当一致。所以,试样的电导率在 300—500 h 时间段趋于稳定并接近。

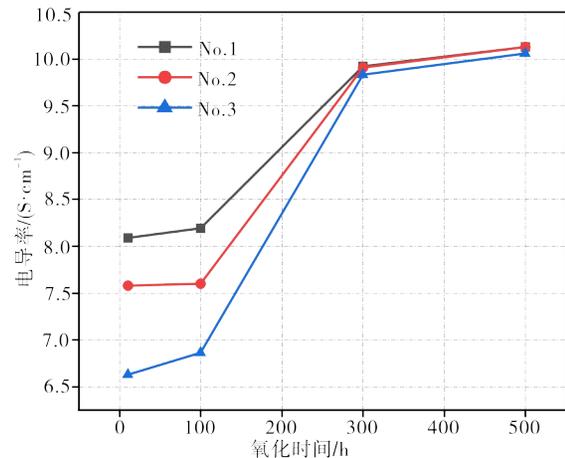


图 10 涂层电导率与热转化时间之间的关系

Figure 10 Relationship between conductivity of coatings and thermal transition time

图 11 为无涂层 FSS430 不锈钢基体及其沉积有高熵合金涂层的面比电阻随热转化时间的演变曲线。从图 11 可以明显看出,所有试样的面比电阻均随热转化时间的延长而逐渐增大。当热转化时间小于 100 h 时, No. 2 和 No. 3 试样的面比电阻数值要大于不锈钢基体的数值,这是因为合金粉末在沉积涂层前因氧化生成了一定量的低电导率氧化物。随着热转化时间的延长,这些氧化物在涂层热转化过程中不断转化为电导率较高的高熵尖晶石氧化物,最终使 No. 1 和 No. 2 试样的面比电阻明显小于不锈

钢基体对应的数值。其中, No. 1 试样在经过 500 h 热转化后的面比电阻值为 $14.95 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 显著小于不锈钢基体试样的 $27.75 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。另外, 涂层的面比电阻随喷涂电流增加而不断增加。这与影响涂层电导率的规律类似, 但与之不同的是涂层试样面比电阻并未在热转化 300 h 后趋于某一稳定值, 而是在经过 500 h 热转化后 No. 3 试样的面比电阻几乎是 No. 1 试样的 2 倍, 且明显大于不锈钢基体试样的面比电阻值。从整体变化趋势来看, 不锈钢基体的面比电阻值预计将在热转化 600 h 之后反超 No. 3 试样, 产生这种差异的主要原因在于涂层的面比电阻值不仅取决于涂层材料本身的性质, 而且还受界面 Cr_2O_3 氧化层生长、涂层与基体元素互扩散等因素的共同影响。

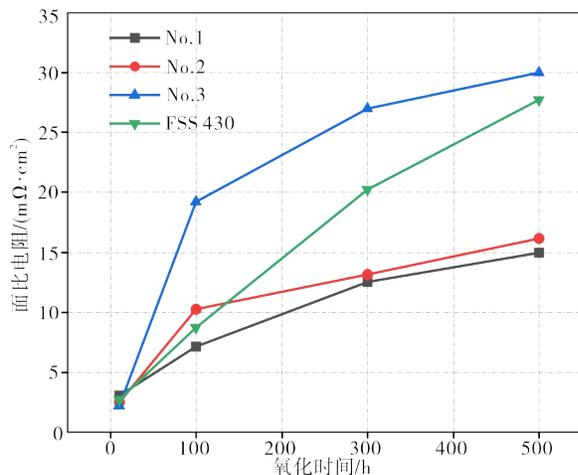


图 11 涂层面比电阻与热转化时间之间的关系

Figure 11 Relationship between the area specific resistance of coatings and thermal conversion time

3 结论

(1) 高熵合金涂层致密度, 随喷涂电流的增加而增大。热转化初期涂层表面主要为 CuO 和 $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu})_3\text{O}_4$ 尖晶石氧化物, 富集在涂层表面的 Mn 、 Cu 等元素随着热转化时间延长而逐渐均匀化, 对应的氧化物与尖晶石发生固相反应而生成 $(\text{MnCoCuFeNi})_3\text{O}_4$ 高熵尖晶石氧化物, 并在基体/涂层界面附近形成了富 Cr 扩散带, 随热转化时间延长该扩散带未继续向涂层内部迁移, 表明热转化涂层具有良好的阻 Cr 扩散能力。

(2) 喷涂电流大小并未对热转化涂层的电导率产生明显影响, 经 500 h 热转化处理后涂层的电导率约为 $10.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$; 而涂层试样的面比电阻随喷涂电流的增加而增大, No. 1 涂层试样的面比电阻值为 $14.95 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 显著小于无涂层 FSS430 不锈钢试样的 $27.75 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

参考文献:

- [1] 程强, 韩东, 时婧, 等. 固体氧化物燃料电池新型连接体材料的研究进展[J]. 功能材料, 2023, 54(2): 2018-2025.
- [2] 陈建林, 陈荐, 何建军, 等. 固体氧化物燃料电池铁素体不锈钢连接体的导电/保护涂层[J]. 材料导报, 2012, 26(1): 133-136.
- [3] MAH J C W, MUCHTAR A, SOMALU M R, et al. Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(14): 9219-9229.
- [4] SHAIKAN N, QU W, IVEY D G, et al. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(6): 1529-1542.
- [5] FERGUS J W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 397(1-2): 271-283.
- [6] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review [J]. Progress in Materials Science, 2015, 72: 141-337.
- [7] PARK M, SHIN J S, LEE S, et al. Thermal degradation mechanism of ferritic alloy (Crofer 22 APU) [J]. Corrosion Science, 2018, 134: 17-22.
- [8] YOON J S, LEE J, HWANG H J, et al. Lanthanum oxide-coated stainless steel for bipolar plates in solid oxide fuel cells (SOFCs) [J]. Journal of Power Sources, 2008, 181(2): 281-286.
- [9] GOLKHATMI S Z, ASGHAR M I, LUND P D. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 161: 112339.
- [10] FERGUS J W. Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(16): 3664-3671.
- [11] HU Y Z, SU Y T, LI C X, et al. Dense $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ coatings with excellent long-term stability and electrical performance under the SOFC cathode environment [J]. Applied Surface Science, 2020, 499: 143726.
- [12] WANG X, SI X, GAO J, et al. Low-cost, high-density Mn-Co spinel coatings for stainless steel interconnect via efficient microwave heating [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 389: 136107.
- [13] PETRIC A, LING H. Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(5): 1515-1520.

- [14] YU H L, YANG H H, MA Z B, et al. Composite spinel protective coatings for ferritic stainless steels: A review[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(17):149-156.
- [15] 邹建波,文魁,宋琛,等.大气等离子喷涂制备 SOFC 连接体铜掺杂锰钴尖晶石涂层[J]. *材料研究与应用*, 2021(2):125-133.
- [16] 江舟,文魁,宋琛,等.大气等离子喷涂制备 SOFC 连接体 Cu/Mn/Co 金属防护涂层[J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(4):358-367.
- [17] 杨壮壮,刘太楷,文魁,等.大气等离子喷涂及固相反应法制备 MnCoCu 金属连接体防护涂层[J]. *表面技术*, 2024, 53(2):175-183.
- [18] MASI A, BELLUSCI M, MCPHAIL S J, et al. Cu-Mn-Co oxides as protective materials in SOFC technology: The effect of chemical composition on mechanochemical synthesis, sintering behaviour, thermal expansion and electrical conductivity [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(2): 661-669.
- [19] TALIC B, HENDRIKSEN P V, WIJK K, et al. Thermal expansion and electrical conductivity of Fe and Cu doped MnCo₂O₄ spinel[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 326: 90-99.
- [20] LIU D, GENG S, CHEN G, et al. NiO/NiFe₂O₄ dual-layer coating on pre-oxidized SUS430 steel interconnect [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(50): 21462-21471.
- [21] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy—Stabilized oxides [J]. *Nat Commun*, 2015(6):8485.
- [22] 许桐,陈庆军,郑作栋,等.高熵合金成分设计与性能研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2023, 17(6): 1039-1050.
- [23] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [24] 闫巨擘,赖振国,谭心,等.物理气相沉积高熵合金涂层/薄膜性能研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2022(4): 626-636.
- [25] ZHAO Q, GENG S, ZHANG Y, et al. High-entropy FeCoNiMnCu alloy coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 908:164608.
- [26] WEN K, LIU X Z, ZHOU K S, et al. 3D time-dependent numerical simulation for atmospheric plasma spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 371:344-354.
- [27] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(13): 4887-4897.
- [28] OTTO F, YANG Y, BEI H, et al. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(7): 2628-2638.
- [29] GAERTNER D, KOTTKE J, WILDE G, et al. Tracer diffusion in single crystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys [J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(19): 3184-3191.
- [30] WEN K, LIU X Z, LIU M, et al. Numerical simulation and experimental study of Ar-H₂ DC atmospheric plasma spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 371:312-321.

The Effect of Atmospheric Plasma Spraying Current on the Properties of MnCoCuFeNi High Entropy Alloy Coatings for SOFC Interconnects

WEN Kui¹, LI Zhongyi¹, LIU Xiang^{1,2}, LIU Taikai¹, LIU Min¹, SONG Chen¹,
MAO Jie¹, ZHANG Mengting¹, YE Yun^{1*}

(1. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences/National Engineering Laboratory of Modern Materials Surface Engineering Technology/Guangdong Provincial Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China; 2. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Solid oxide fuel cell (SOFC) is an efficient and environmentally friendly energy conversion device, characterized by high energy density, low emissions, and silent operation. As a key core component of SOFC stack, the connector is responsible for connecting the electrode and electrolyte, establishing a good electron and ion transport pathway, and playing an important role in current collection and power release. Its performance directly affects the attenuation and stability of the fuel cell stack system, and is also one of the key technologies restricting the development of high-power, high reliability, and long-life SOFC systems in China. Ferritic stainless steel has become the most promising connector material due to its excellent

oxidation resistance, suitable thermal expansion coefficient, and other properties. However, a protective coating still needs to be prepared on its surface to solve the problems of insufficient oxidation resistance and cathode chromium poisoning caused by chromium volatilization during service. This article uses different spraying working currents to prepare MnCoCuFeNi high entropy alloy coatings on the surface of 430 stainless steel substrate. Subsequently, spinel high entropy oxide coatings are obtained by thermal conversion treatment at 800 °C. The evolution behavior of phase composition, surface and cross-sectional morphology, element diffusion, and electrical properties of the coatings during the thermal conversion process is systematically analyzed. The results indicate that increasing the spraying current can improve the density of the alloy coating, but it can also generate more metal oxides inside the coating; After thermal conversion treatment, Mn, Co, and Cu elements preferentially diffuse to the surface of the coating to form light gray CuO and dark gray (Mn, Co, Cu) 3O4 spinel oxides. The segregation of these elements gradually becomes uniform with the prolongation of thermal conversion time. In the early stage of thermal conversion, a Cr rich diffusion band was formed inside the coating near the substrate/coating interface, but the surface thermal conversion layer successfully suppressed further outward diffusion of the Cr diffusion band. The conductivity of the high entropy alloy thermal conversion layer is not affected by the spraying current, and its final conductivity is about $10.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. On the contrary, the surface specific resistance increases with the increase of spraying current, and the optimal surface specific resistance value of coated stainless steel ($14.95 \text{ m}\ \Omega\cdot\text{cm}^2$) is smaller than that of uncoated stainless steel. In this paper, a protective coating with both high electrical conductivity and Cr blocking performance was constructed through the in-situ transformation strategy of high-entropy alloys, which provides a new idea for the development of long-life solid oxide fuel cell (SOFC) interconnects.

Keywords: solid oxide fuel cells; metal interconnector; plasma spraying; thermal conversion coatings; spinel high-entropy oxide coatings; elemental diffusion; electrical properties; area specific resistance

(学术编辑:罗永皓)