

SUS430 连接体表面 Mn-Co 涂层 制备过程热转化工艺优化

陶彦君, 梁四凯, 王文琼, 徐成杰, 王志远

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 针对固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)用 SUS430 连接体的高温氧化问题, 采用电泳沉积技术制备了 Mn-Co 尖晶石涂层, 系统优化了热处理温度、保温时间、升温速率和气氛等关键工艺参数。实验结果表明, 优化的两步热转化工艺(1050 °C、N₂ 气氛保温 2 h 后, 以 2 °C/min 的升温速率升温至 825 °C, 并在空气中保温 2 h)可制备出性能优异的涂层。该涂层表现出显著的抗氧化性能, 400 h 高温氧化实验后, 其氧化速率常数 k_p ($2.4414 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) 较空白试样降低 1 个数量级; 同时, Mn-Co 尖晶石涂层中 Cr 含量(质量分数为 7.06%)较空白试样(质量分数为 44.92%)明显降低, 有效抑制了 Cr 的挥发和扩散。

关键词: 电泳沉积法; 热转化工艺; Mn-Co 尖晶石涂层; 氧化速率; 阻 Cr 性能

中图分类号: TG 174.4 **文献标志码:** A

Optimization of the thermal conversion process for Mn-Co coatings prepared on the surface of SUS430 interconnects

Tao Yanjun, Liang Sikai, Wang Wenqiong, Xu Chengjie, Wang Zhiyuan

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: To address the high-temperature oxidation issue of SUS430 interconnects for solid oxide fuel cell (SOFC), the electrophoretic deposition to fabricate an Mn-Co spinel coating was employed, and key process parameters including annealing temperature, holding time, heating rate, and atmosphere were optimized. The experimental results demonstrate that the optimized two-step thermal conversion process (holding for 2 h at 1 050 °C in N₂ atmosphere, followed by heating at 2 °C/min to 825 °C and holding for 2 h in air) yields a high-performance coating. The coating exhibits remarkable oxidation resistance,

收稿日期: 2025-04-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21706159)

第一作者: 陶彦君(2000—), 女, 硕士研究生。研究方向: 固体燃料电池。E-mail: 233410277@st.usst.edu.cn

通信作者: 王志远(1983—), 男, 副教授。研究方向: 石化行业防腐涂层技术。E-mail: wzy_1983@163.com

引文格式: 陶彦君, 梁四凯, 王文琼, 等. SUS430 连接体表面 Mn-Co 涂层制备过程热转化工艺优化[J]. 上海理工大学学报, 2026, 48(4): 471-483.

Citation: Tao Yanjun, Liang Sikai, Wang Wenqiong, et al. Optimization of the thermal conversion process for Mn-Co coatings prepared on the surface of SUS430 interconnects[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2026, 48(4): 471-483.

with an oxidation rate constant ($2.4414 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) which is one order of magnitude lower than that of the blank specimen after 400 h high-temperature oxidation. Furthermore, the Mn-Co spinel coating has a Cr content (mass fraction of 7.06%) significantly lower than that in the blank specimen (mass fraction of 44.92%). This coating can effectively suppress the volatilization and diffusion of Cr.

Keywords: *electrophoretic deposition; thermal conversion process; Mn-Co spinel coating; oxidation rate; chromium-blocking capability*

当今世界正面临着严峻的能源问题,“低碳”、“零碳”、“负碳”等清洁能源技术的研发与利用已成为世界各国关注的焦点。全球范围内,我国能源消耗与碳排放总量位居前列,为此,提出了“30·60”双碳目标,即力争2030年前实现碳达峰,2060年前实现碳中和^[1]。在清洁能源技术领域,固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)因其高效率和环境友好性而受到广泛关注。SOFC能够在高温下直接将化学能转换为电能,转换方式高效清洁,且具有较高的电流密度和功率密度。同时,原料来源广泛,可避免贵金属催化剂的使用,并且能够提供高质余热,从而实现热电联产,能量利用率高达80%左右^[2-4]。

SOFC的关键组件包括电解质、阳/阴极和连接体^[5]。在电池运行过程中,燃料(通常是氢气或富含氢的气体)在电池的阳极(燃料极)通过氧化反应释放电子,这些电子通过外部电路流向阴极(空气极)。同时,在阴极处氧气接受电子并结合燃料电池内部的离子,完成电化学反应。在SOFC中,连接体的主要功能是作为电流收集器并连接单个电池。同时,分隔燃料和氧化气体,并分配反应气体至电极。然而,在高温运行条件下,金属连接体中Cr极易由基体向连接体表面扩散,通过形成挥发性 $\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 或Cr(VI)氧化物(Cr_2O_3)毒化阴极表面^[6],造成阴极催化剂失活,电池性能下降。同时,富Cr氧化层厚度随电池运行时间的延长而增加,导致连接体电阻增加,导电率下降。

鉴于当前SOFC连接体存在高温下Cr挥发、组件间热膨胀系数不匹配、高温氧化与腐蚀等问题,国内外研究人员主要从以下方面提出了解决方案。a. 连接体材料的优化:选用兼具高导热性、高导电性与高力学强度的新型合金材料,替代传统的铁素体不锈钢,或直接调整不锈钢连接体材料的组成,通过向合金中添加微量元素或进行热处理等方法,改善材料的微观结构和性能^[7-8]。b. 连接体涂层的制备:利用表面涂覆技术在连接

体表面制备Mn-Co尖晶石涂层,并通过向Mn-Co尖晶石涂层中添加异质元素(Y、La、Ce、Cu、Fe等),来提高连接体的高温导电性、抗氧化性和黏附性^[9-11]。c. 连接体结构设计的优化:通过优化连接体的形状和尺寸,可以降低连接体的热应力和内部残余应力,提高其机械稳定性和耐久性^[12-13]。

在连接体涂层制备中,常用方法有丝网印刷法、溶胶-凝胶浸渍法、等离子喷涂法和电沉积法等。在各类方法制备的涂层中,尖晶石氧化物涂层因其高导电性和与SOFC部件相匹配的高温热膨胀相容性而成为极具前景的候选材料^[14-15]。其中,Mn-Co尖晶石在高温苛刻工况下能保持结构完整性,并能有效地阻止高温条件下Cr的扩散,得到了电池厂商和研究者的青睐^[16-17]。利用电泳沉积法制备Mn-Co尖晶石涂层具有涂敷工艺简便、涂层厚度均匀、涂层组分易控制等优势,且涂敷工件尺寸可规模化放大,经济成本低,是未来尖晶石涂敷技术商业应用的理想选择^[18-19]。目前,尖晶石涂敷结构的高温热处理采用“还原-氧化”两段法工艺,以降低高温处理过程中Cr的向外扩散,并改善尖晶石涂层的致密性。

基于此,本研究通过电泳沉积技术制备Mn-Co尖晶石涂层,着重对涂层的热转化处理工艺进行系统研究,通过考察热处理温度、升温速率、保温时间及热转化气氛等工艺参数对尖晶石涂层的形貌特征、成分分布和涂层与基体的结合情况的影响,探究氧化物高温还原-氧化反应历程,并确定最优的热转化工艺参数。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验用金属基体材料为SUS430不锈钢,其化学成分见表1。采用激光切割设备将不锈钢板加工成尺寸为20 mm×20 mm×1.5 mm的试样,并预留

表 1 SUS430 不锈钢化学成分

Tab. 1 Chemical composition of SUS430 stainless steel

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Fe
0.12	0.75	1.00	0.03	0.04	16.20	0.60	余量

夹持部位, 满足涂层制备实验装夹要求。

实验用涂层原材料来源于商用 Mn-Co 尖晶石粉体, 平均粒径为 0.475 μm 。Mn-Co 尖晶石主要由 MnCo_2O_4 和 CoMn_2O_4 两种物相组成。Mn-Co 尖晶石中 Mn 和 Co 比例不同, 其晶体结构和性质会发生显著变化, 随着 Co 的质量分数的增加, 尖晶石会从四方相转变为立方相。当 $m(\text{Mn}) : m(\text{Co}) = 1 : 1$ 时(即 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$), 该材料室温同时存在四方相与立方相两种晶型, 高温环境下导电性能优良, 热膨胀特性适配工况要求。

1.2 涂层制备

1.2.1 实验装置

实验用电泳沉积装置为自制的电解槽, 其示意图如图 1 所示。电解槽为容量 200 mL 的玻璃烧杯, 电泳沉积溶液体积为 100 mL。为了使带电粒子均匀地沉积在试样表面, 实验采用三电极形式进行电泳沉积涂层的制备。涂敷过程中, 将打磨清洗后的工作电极置于 2 个对电极之间, 2 个对电极采用导线连接, 工作电极和对电极之间的距离设定为 20 mm, 对电极和试样夹持装置采用 AISI 316 不锈钢, 导线采用铜线。实验过程中, 工作电极与电源负极连接作为阴极, 对电极与电源正极相连接作为阳极, 工作电极和对电极完全浸没在悬浮液中。实验中的电源装置为稳压直流电源(电压 0~150 V, 最大输出电流 3 A)。

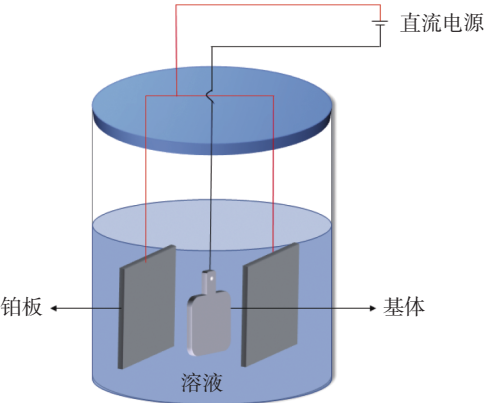


图 1 电泳沉积装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrophoretic deposition device

1.2.2 电泳沉积工艺和热处理工艺

结合前期预实验结果, 已确定较为合适的电泳沉积工艺参数范围。实验中, 电泳沉积制备 Mn-Co 尖晶石涂层的操作流程如下。

a. 金属基体预处理。实验前, 首先使用金相磨抛机对试样边角进行打磨, 避免沉积过程中的边缘效应; 随后, 依次使用 600 #、800 #、1000 # SiC 砂纸对试样表面进行打磨, 去除表面氧化膜; 最后, 依次采用去离子水、无水乙醇、去离子水对试样进行超声清洗, 以去除试样表面残留的金属碎屑及油污, 并晾干备用。

b. 电泳沉积悬浮液配制。溶剂由体积分数分别为 55% 的无水乙醇和 45% 的异丙醇组成, 金属氧化物颗粒浓度为 30 g/L, 分散剂选用单质碘, 浓度为 0.7 g/L。悬浮液配制完毕后, 对悬浮液分别进行 10 min 磁力搅拌和 10 min 超声处理, 并重复该过程 2 次, 以确保氧化物颗粒充分分散。之后, 将悬浮液静置 30~60 min。

c. 电泳沉积。工作电压为 40 V, 电泳时间设置为 60 s。沉积过程结束后, 将试样于室温下干燥约 12 h, 以备后续实验使用。

利用电泳沉积法在金属基体表面制备涂层, 主要包括电泳沉积过程和烧结热处理过程。在烧结热处理过程中, 通常采用“还原-氧化”两段法工艺实现沉积涂敷结构与金属基体的结合及涂层密实化, 即先将涂敷结构高温还原, 再将还原产物高温氧化重新形成尖晶石结构。高温还原过程可以使沉积物分解形成金属单质或其低价氧化物, 提高沉积成分在涂层中的分布均匀性; 其次, 还可以抑制单步法直接氧化过程中 Cr 的外扩散行为。两段法工艺中, 还原-氧化过程直接影响相关反应产物分布、涂层的致密性和与基体的结合强度。为了获得质量优异的尖晶石涂层结构, 需要考察还原温度(850、950、1 050 $^{\circ}\text{C}$)、氧化升温速率(2、5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、氧化时间(0.5、2、4 h)、转化气氛(空气、先 N_2 后空气)等参数对涂层综合性能的影响。

1.3 分析测试方法

1.3.1 材料表征方法

采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对电泳沉积后及热转化后的涂层表面及横截面进行观察, 采用能量色散谱仪(energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)对涂层

的元素分布进行表征。使用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)对涂层进行物相分析, 采用 Cu K α 射线, XRD 测试扫描范围 $2\theta = 10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 和 $2\theta = 10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。

1.3.2 涂层的高温氧化质量增量分析方法

基于瓦格纳高温氧化理论, Mn-Co 尖晶石体系的氧化动力学行为遵循抛物线型规律, 其氧化质量增量数学模型可表述为

$$(\Delta m/A)^2 = k_p t$$

(1)

式中: Δm 为质量增量; A 为有效反应表面积; k_p 为氧化速率常数; t 为恒温氧化时间。

在本实验中, 将所有试样置于马弗炉中进行 800 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛氧化实验, 设置 15、30、45、60、75、90、105、150、250、350、400 h 共 11 个氧化周期, 采用万分之一精度分析天平($d = 0.0001\text{ g}$)采集动态氧化质量增量数据, 计算各体系的 k_p 。基于 k_p 的定量对比, 结合氧化动力学曲线演变规律, 验证其抗氧化能力。

2 热转化工艺的结果与讨论

尖晶石涂层的物相组成、微观组织结构及致密度均与热转化工艺密切相关。为了对比不同热转化工艺下的涂层综合性能, 实验分别采用单步法与两段法对预制涂层进行高温氧化处理, 系统探究了不同工艺下涂层的结构演变与性能变化规律。通过表征涂层物相组成及表面微观形貌, 优选出适宜的热转化工艺制度与工艺参数, 可为 SOFC 金属连接体表面 Mn-Co 尖晶石涂层的制备提供理论依据与技术指导。

2.1 单步直接氧化热转化机制

图 2 为单步氧化热转化工艺下 Mn-Co 尖晶石涂层的 SEM 图、EDS 分析结果及 XRD 谱图。由图 2 可见, 单步法所得涂层表面平整致密、无明显裂纹, 元素分布均匀, 整体包覆效果良好。但该工艺下氧化物未经历氧化重构, 涂层颗粒间孔隙偏大。涂层颗粒粒径为 $0.4 \sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$, 与原始粉

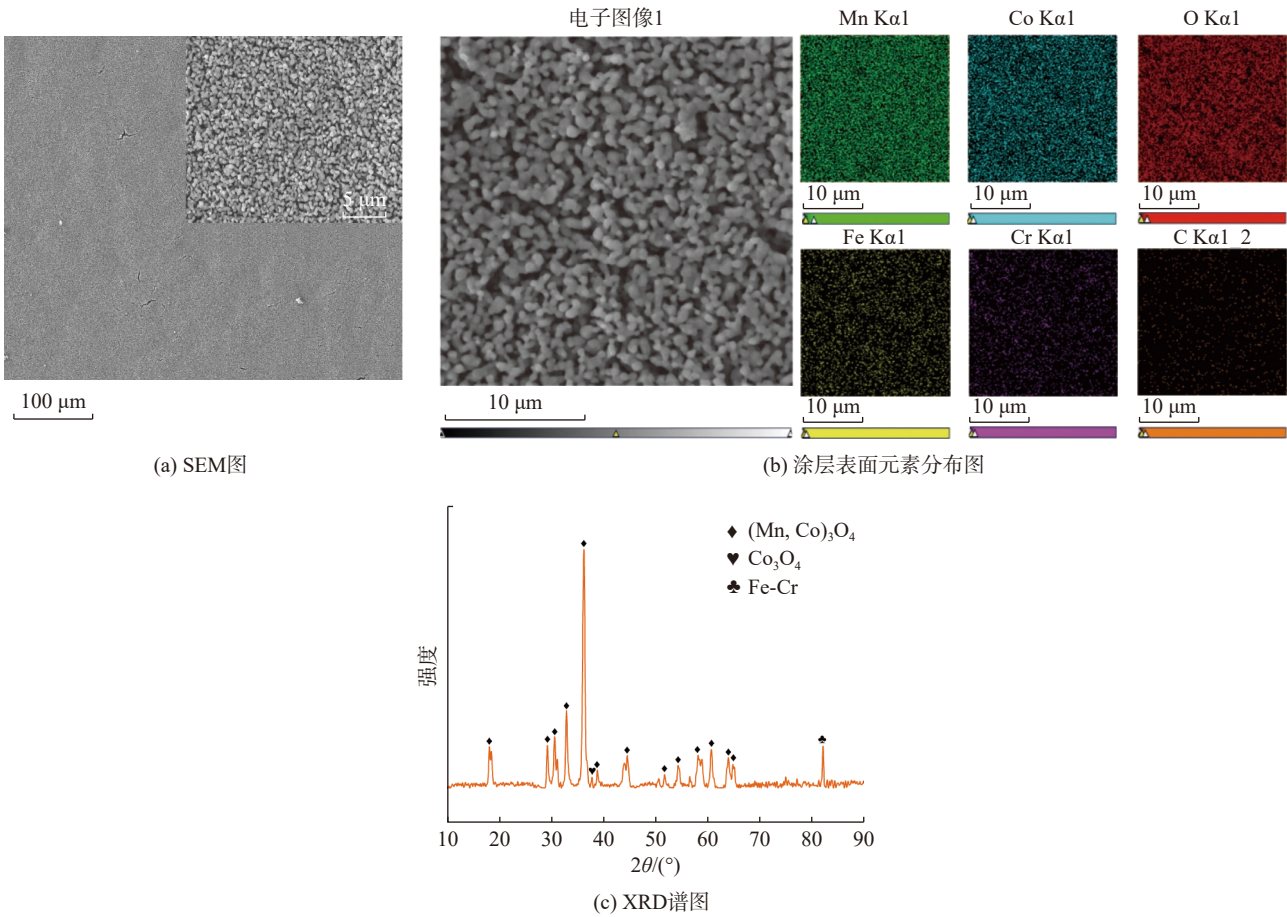


图 2 单步氧化热转化工艺下 Mn-Co 尖晶石涂层 SEM 图、EDS 分析结果及 XRD 谱图

Fig. 2 SEM images, EDS analysis results and XRD pattern of Mn-Co spinel coating prepared by single-step oxidative thermal conversion process

体粒径相近, 说明颗粒在高温氧化过程中烧结程度较弱。涂层物相以 Mn-Co 尖晶石为主, 与原始粉体物相组成保持一致。此外, 直接氧化过程中金属基体的 Fe、Cr 可沿涂层颗粒间隙扩散至表层, 说明单步工艺有利于增强涂层与基体的结合, 但难以抑制高温下 Cr 的向外迁移。

2.2 两段法热转化工艺

在两段法工艺中, 一般依次采用还原气氛、氧化气氛进行烧结, 以提高涂层致密度。高温下 H₂ 类还原气氛存在安全隐患, 因此, 实验选用安全性与经济性更优的 N₂ 气氛替代 H₂ 气氛。高温 N₂ 气氛条件可有效抑制 Cr 扩散, 仍需探究沉积还原产物的分布特征与微观形貌, 进而优化还原工艺参数。

2.2.1 热转化还原温度对尖晶石结构演变的影响

图 3 为 Mn-Co 尖晶石涂层在 3 种热转化温度下的 SEM 图和 XRD 谱图。由图 3 可见, N₂ 气氛中随烧结温度的升高, 涂层表面粗糙度增大, 颗粒粒径逐渐增加, 表明颗粒高温烧结作用显著增强。当还原温度升至 1 050 ℃ 时, 颗粒熔合程度加剧, 涂层已完整覆盖金属基体。由 XRD 谱图可知: N₂ 气氛、还原温度 850 ℃ 条件下, 涂层表面尖晶石物相未发生分解; 温度升高至 950 ℃ 时, XRD 谱图中出现 FeO 特征衍射峰, 原因是裸露基体在低氧分压环境下发生反应, 生成了 FeO; 当温度达到 1 050 ℃ 时, 尖晶石被进一步还原为 MnO 与单质 Co。尖晶石的充分还原分解, 有利于后续氧化重构过程中致密氧化物结构的生成。

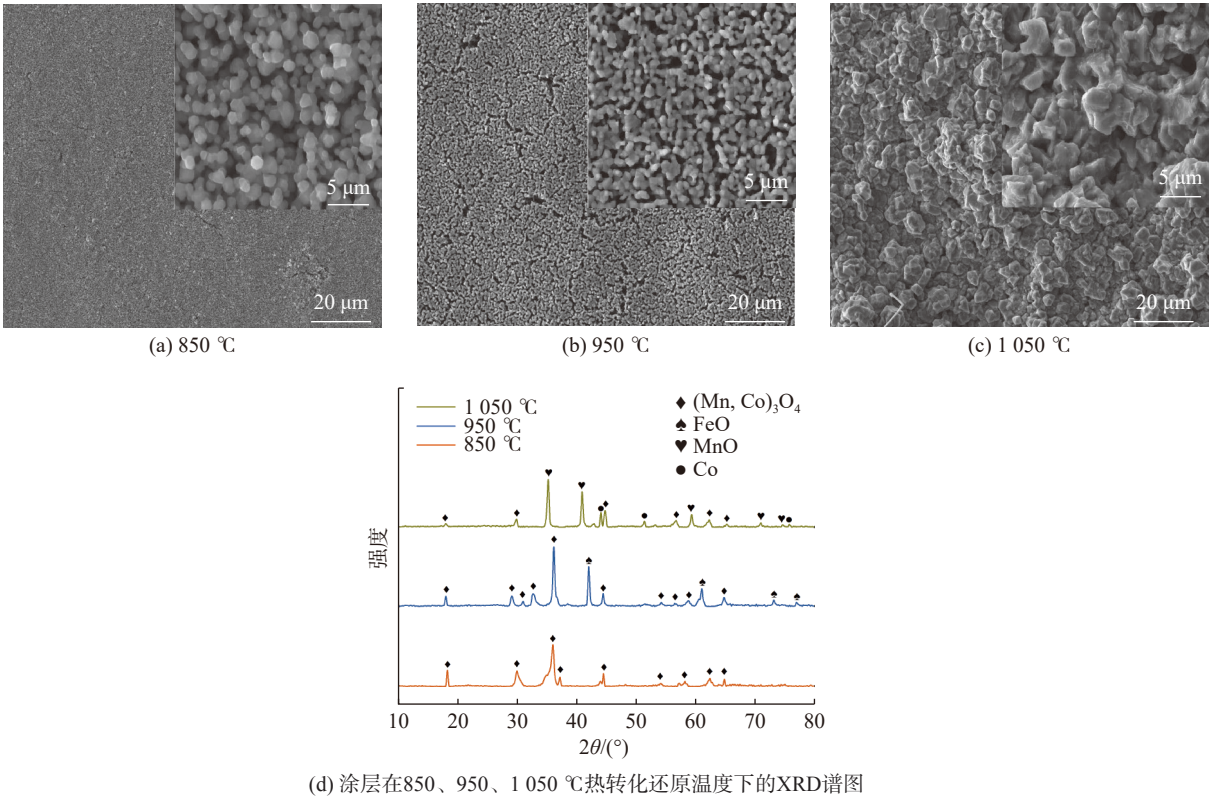


图 3 Mn-Co 尖晶石涂层在 3 种热转化温度下的 SEM 图和 XRD 谱图

Fig. 3 SEM images and XRD patterns of Mn-Co spinel coatings at three thermal conversion temperatures

图 4 为两段法制备的 Mn-Co 尖晶石涂层的 SEM 图和 XRD 谱图。由图 4 可见, 两段法制备的涂层表面均匀致密。与高温还原态形貌相比, 涂层颗粒形貌得以恢复且排布紧密, 说明还原产物发生了充分的氧化重构。相较于单步法, 两段法所得涂层颗粒粒径更大、孔隙更少。由 XRD 谱图可知, 经两段法高温热处理后, 涂层表面可重新生成纯相 Mn-Co 尖晶石, 无杂相析出。再氧化过

程可促进原子迁移与扩散, 有效弥合还原阶段产生的孔隙, 进而形成致密度更优的涂层结构。该结构的优化主要源于再氧化过程中显著的原子扩散作用与二次烧结效应。此外, 相变过程的体积效应同样不可忽略: 还原阶段部分物相发生体积收缩, 而再氧化阶段伴随晶粒长大与物相重构, 产生体积膨胀; 两种效应耦合作用, 最终利于形成致密且结构稳定的涂层体系^[20-23]。

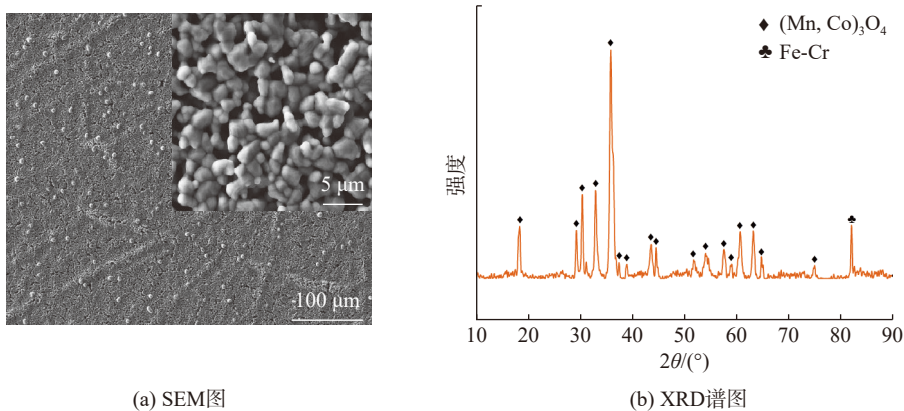


图 4 两段法制备的 Mn-Co 尖晶石涂层的 SEM 图和 XRD 谱图

Fig. 4 SEM image and XRD pattern of Mn-Co spinel coating prepared by the two-stage method

2.2.2 热转化氧化温度对尖晶石结构演变过程的影响

热转化氧化温度在尖晶石涂层制备过程中，对其微观结构、物相组成及最终物理化学性能具有关键影响。其主要作用机制为：促进还原产物的氧化重构，进而调控涂层的致密化进程。合理的氧化温度不仅有助于提高涂层致密度及与基体的结合强度，还能进一步增强涂层整体防护性能。实验在 2 ℃/min 升温速率条件下，分别将还原试样加热至 750、825、950 ℃，并在各目标温度下保温 2 h，完成热转化氧化过程。图 5 为不同热转化氧化温度下 Mn-Co 尖晶石涂层的 SEM 图。从整体形貌来看，3 种温度下制备的涂层表面均保持良好平整性，未观察到明显裂纹、孔洞及边缘剥落现象，但涂层外观颜色随温度变化显著：在 750、825 ℃ 下，涂层外观呈黑色；而在 950 ℃ 下，涂层外观呈银白色。这一外观颜色差异源于高温下 Mn-Co 尖晶石涂层组分发生的物相转变。从 SEM 图可知，在 750、825 ℃ 下，涂层表面氧化物均呈颗粒状结构，其中，在 825 ℃ 下，氧化物颗粒相较于 750 ℃ 下的略有长大，呈现出一定

的晶粒生长趋势。相比之下，在 950 ℃ 下，涂层表面颗粒尺寸进一步增大，晶体颗粒排列紧密，几乎无明显孔隙，氧化层呈现平整片状形貌，表明该氧化温度下氧化物颗粒发生烧结并相互融合。为进一步考查不同热转化氧化温度对涂层晶体结构和物相组成的影响，对 3 种试样进行了 XRD 分析。图 6 为 Mn-Co 尖晶石涂层在不同热转化氧化温度后的 XRD 谱图。XRD 测试结果表明，在 750、825 ℃ 下，涂层均形成了 Mn-Co 尖晶石相，未检测到其他相，表明此温度区间有利于目标相的稳定生成。进一步升温至 950 ℃ 后，涂层的物相发生显著变化，Mn-Co 尖晶石结构完全消失，大量 Co-Fe 化合物及少量 Fe-Mn 化合物生成。物相变化与涂层表面颜色变化现象一致，进一步验证了过高氧化温度导致了物相重构。

综合物相组成与表面形貌的分析结果可知，随着热转化氧化温度的升高，氧化物颗粒逐渐长大，涂层致密性明显提高，高温促进了晶粒的生长与结构致密化。然而，当温度升高至 950 ℃ 时，尖晶石相发生转变，可能对连接体的导电性与稳定性产生不利影响。因此，确定 825 ℃ 为获

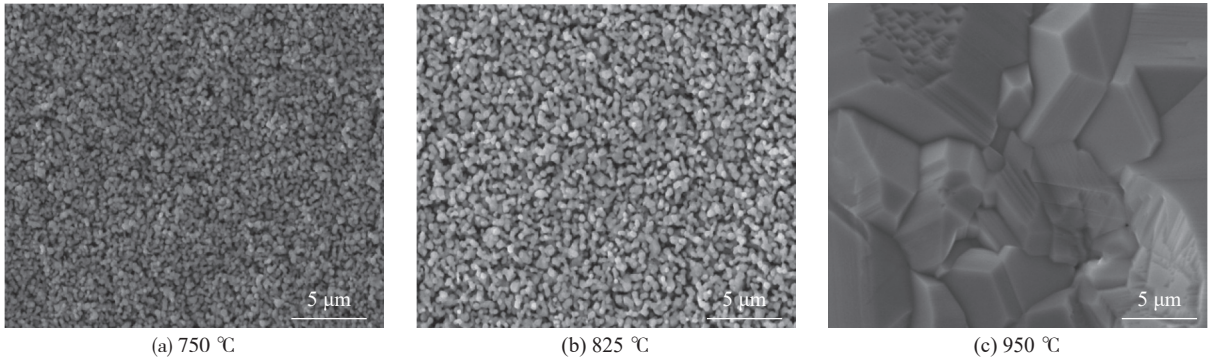


图 5 不同热转化氧化温度下 Mn-Co 尖晶石涂层的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of Mn-Co spinel coatings at different oxidation temperatures in thermal conversion process

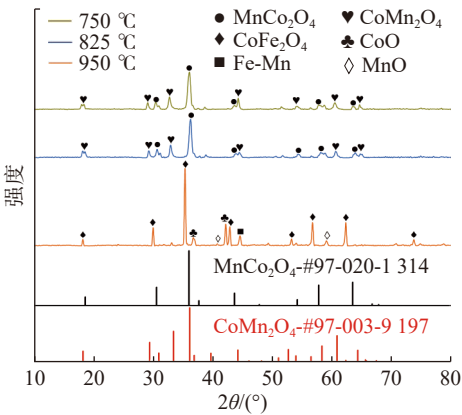


图 6 Mn-Co 尖晶石涂层在不同热转化氧化温度后的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of Mn-Co spinel coatings under different thermal conversion oxidation temperatures

得稳定尖晶石相且兼具良好微观结构和形貌特征的热转化氧化温度。

2.2.3 热转化氧化时间对尖晶石涂层的影响

热转化氧化时间对尖晶石涂层的晶化程度具有直接影响, 适当的氧化时间可确保目标尖晶石相的充分形成, 从而提升涂层在高温环境下的结构稳定性与耐久性。若氧化时间太短, 会导致晶

化不完全, 使涂层结构松散, 稳定性降低。此外, 在合理的热处理条件下, 延长氧化时间有助于降低涂层的孔隙率, 增强涂层的致密性。为探究热转化氧化时间对涂层微观结构与物相组成的影响, 实验在升温速率为 2 °C/min、热转化温度为 825 °C 的条件下, 考察了 0.5、2、4 h 3 种保温时间。图 7 为不同热转化氧化时间下 Mn-Co 尖晶石涂层的 SEM 图。由图 7 可知, 3 种保温时间下, 涂层表面均匀致密, 未见明显裂纹或缺陷。晶粒尺寸和孔隙率也未发生显著变化, 说明较短的氧化时间对晶体生长行为影响有限。为进一步探究氧化时间对涂层物相组成的影响, 对不同试样进行了 XRD 测试。图 8 为不同保温时间下 Mn-Co 尖晶石涂层的 XRD 谱图。由图 8 可知, 3 种保温时间下制得的涂层均为 Mn-Co 尖晶石相。为了使涂层尽量充分地完成氧化重构过程, 保温时间应尽可能地延长。根据相关研究报道, 通常 Mn-Co 尖晶石的再氧化重构时间控制在 2~4 h^[24]。基于以上表征结果, 选择 2 h 为热转化工艺中的保温时间。

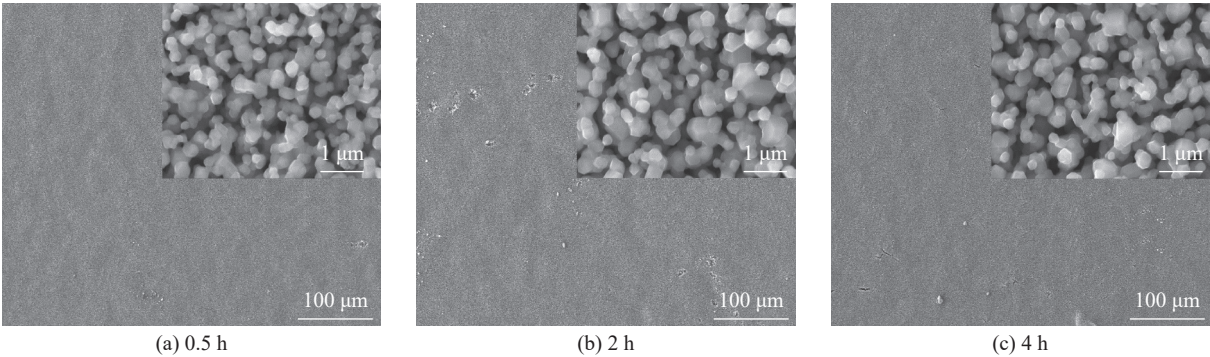


图 7 不同热转化氧化时间下 Mn-Co 尖晶石涂层的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of Mn-Co spinel coatings at different oxidation times in thermal conversion process

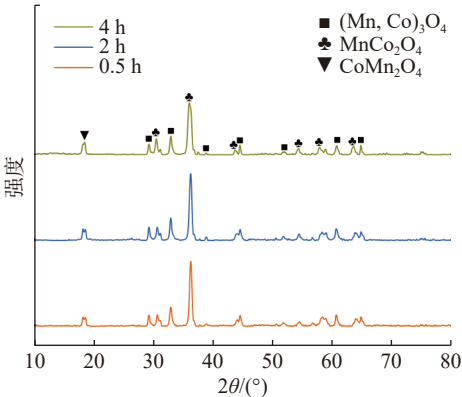


图 8 不同保温时间下 Mn-Co 尖晶石涂层的 XRD 谱图

Fig. 8 XRD patterns of Mn-Co spinel coatings under different holding times

2.2.4 氧化升温速率对尖晶石涂层的影响

热转化过程中, 升温速率对涂层材料的化学反应速率和相变行为具有显著影响, 尤其是在晶粒生长与孔隙形成方面。较缓慢的升温可为材料内部的元素扩散与反应提供充足时间, 有利于形成稳定、均匀的尖晶石相, 从而提高涂层的相纯度与化学稳定性。快速升温可能导致晶粒迅速粗化、孔隙率升高, 进而降低涂层的力学强度和导电性能。为研究升温速率对热转化效果的影响, 实验考察了升温速率为 2、5 °C/min 条件下所制备涂层的形貌和组成。

图 9 为不同升温速率下 Mn-Co 尖晶石涂层的

SEM 图和 EDS 分析结果。由图 9 可知，在 2 ℃/min 升温速率条件下制备的涂层的表面结构致密、平整，未见明显裂纹或孔洞，且各元素分布均匀。其中，Cr 含量极低，表明该工艺能有效抑制基体中 Cr 向外迁移。相比之下，在 5 ℃/min 升温速率条件下所制备的涂层表面出现明显裂纹，且 Cr 沿裂纹路径由金属基体向涂层表面扩散，导致表层 Cr 含量显著升高。这种 Cr 迁移行为不仅表明涂层存在结构缺陷，还会增加 Cr 的毒化风险，对 SOFC 连接体的长期服役性能产生不利影响。综上，结合微观形貌与元素分布分析结果可知，2 ℃/min 的升温速率在保障涂层结构完整、提升致密性以及抑制 Cr 迁移方面效果最优，故确定其为本实验的最优热转化升温参数。

3 长期氧化实验研究

3.1 涂层经高温氧化后的形貌及物相分析

图 10 为氧化温度 800℃、不同氧化时间下空白试样的 SEM 图和 XRD 谱图。如图 10(a) 所示，随着氧化时间的延长，基体表面持续生成氧化膜。结合图 10(b)、(c) 分析可知，空白试样中有大量 Mn 氧化物杂相生成，表明在氧化初期，Cr 尚未充分富集以构建完整的 Cr₂O₃ 层，Fe 与 Mn 被优先氧化。随着氧化时间延长，Cr 逐渐向表面扩散，氧化层物相随之演化，开始形成 Cr₂O₃ 层，同时 Mn 与 Cr 进一步结合生成尖晶石结构。当氧化时间延长至 400 h 时，基体表面氧化膜成分趋于稳定，主要由 MnCr₂O₄ 尖晶石相、Cr₂O₃ 相及少量 Fe-Cr 复合氧化物的组成，这与之前的研究报道一致^[25]。通常情况下，SUS430 不锈钢基体的抗氧化性能依赖于致密的 Cr₂O₃ 保护层，该层可有

效阻碍基体的进一步氧化。然而，如果基体中的 Cr 含量较低，高温环境下难以生成连续致密的 Cr₂O₃ 保护膜，或是生成的 Cr₂O₃ 氧化膜厚度过大，易发生反复剥落，且基体难以快速修复氧化膜，最终会加剧合金基体氧化，在表面生成其他类型氧化物。

图 11 为氧化温度 800 ℃、不同氧化时间下 Mn-Co 尖晶石涂层的 SEM 图和 XRD 谱图。由图 11(a) 可知，涂层孔隙率随氧化时间的延长逐渐降低，晶粒形貌趋于规则，晶粒排列愈发紧凑。氧化时间为 105 h 时，涂层表面结构仍较不均匀，孔隙率较高，晶粒形状不规则。随着氧化时间延长至 200~300 h，高温下的烧结效应逐渐显现，晶粒生长过程中孔隙被不断填充，涂层显著致密化，晶粒尺寸增大且排列紧密。氧化时间延长至 400 h 时，涂层基本形成致密连续的结构，表面孔隙几乎完全消失，晶粒截面清晰、排列有序，结构完整性显著提高。在长时间热暴露过程中，涂层未出现明显的剥落、裂纹或起泡等失效现象，展现出较好的结构完整性。

图 11(b) 中，当氧化 105 h 时，XRD 检测到 Mn-Co 尖晶石相 (Mn, Co)₃O₄、CoMnO₃ 以及 Mn-Cr 尖晶石相 MnCr₂O₄。其中，MnCr₂O₄ 的生成可能源于氧化初期涂层中 Mn 与基体中 Cr 的相互作用，而 CoMnO₃ 则是一种尚未完全转化的中间相。随着氧化时间的延长，MnCr₂O₄ 的含量逐渐减少，最终仅保留 Mn-Co 尖晶石相。该检测结果与文献 [26-28] 的研究结果一致。

3.2 涂层阻 Cr 性能分析

3.2.1 高温氧化条件下空白试样元素扩散行为分析

SUS430 不锈钢主要成分是 Cr、Fe，还有少量

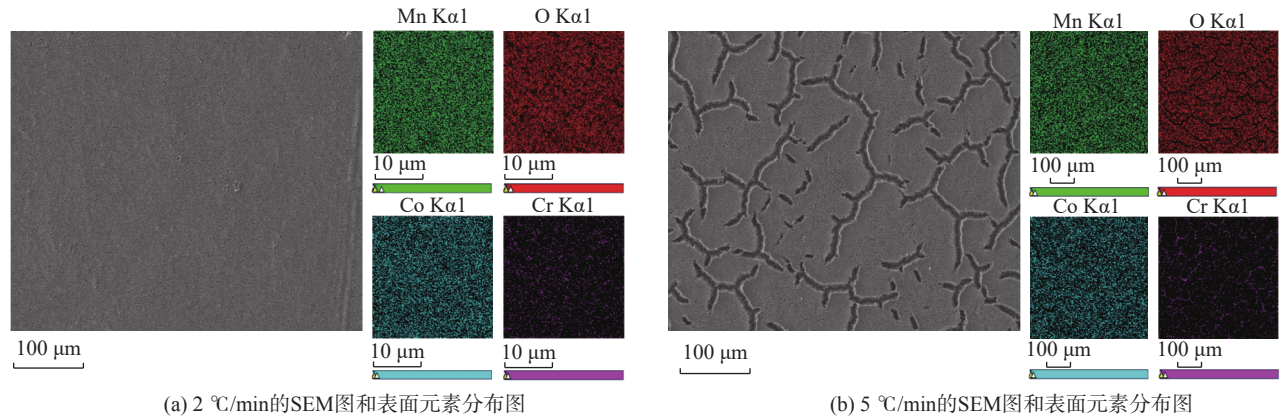


图 9 不同升温速率下 Mn-Co 尖晶石涂层的 SEM 图和 EDS 分析结果

Fig. 9 SEM images and EDS analysis results of Mn-Co spinel coatings at different heating rates

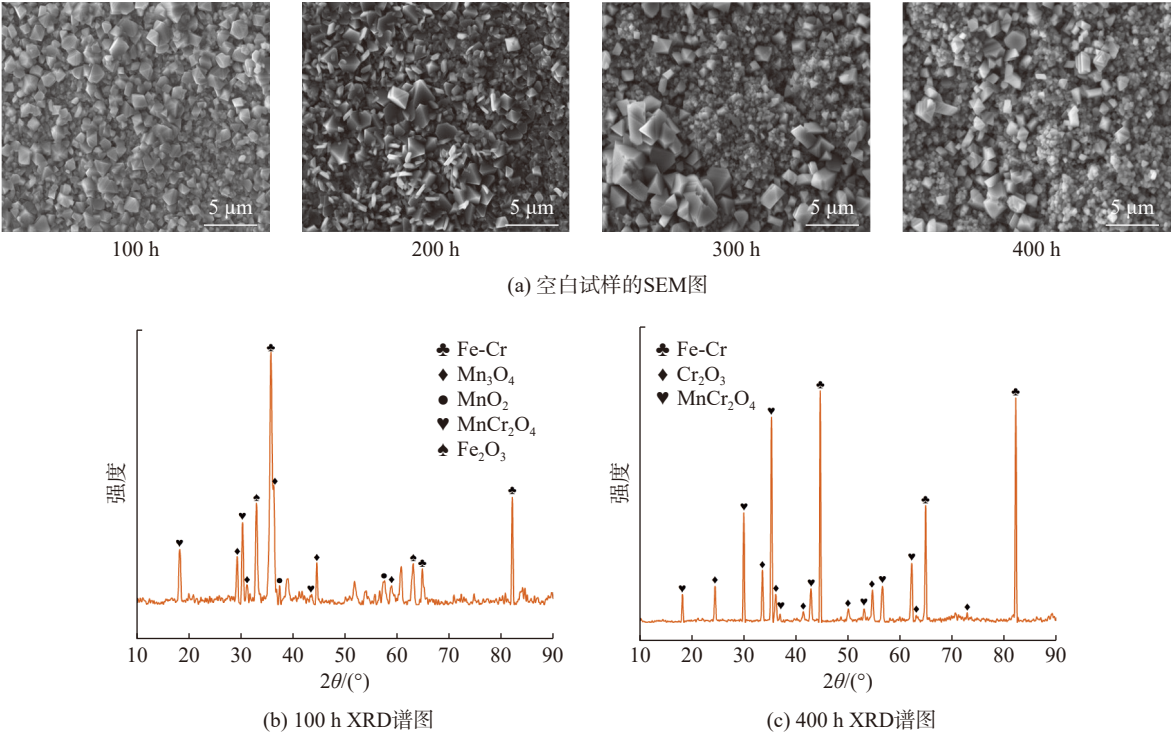


图 10 氧化温度 800 °C、不同氧化时间下空白试样的 SEM 图和 XRD 谱图

Fig. 10 SEM images and XRD patterns of blank samples with different oxidation times at oxidation temperature of 800 °C

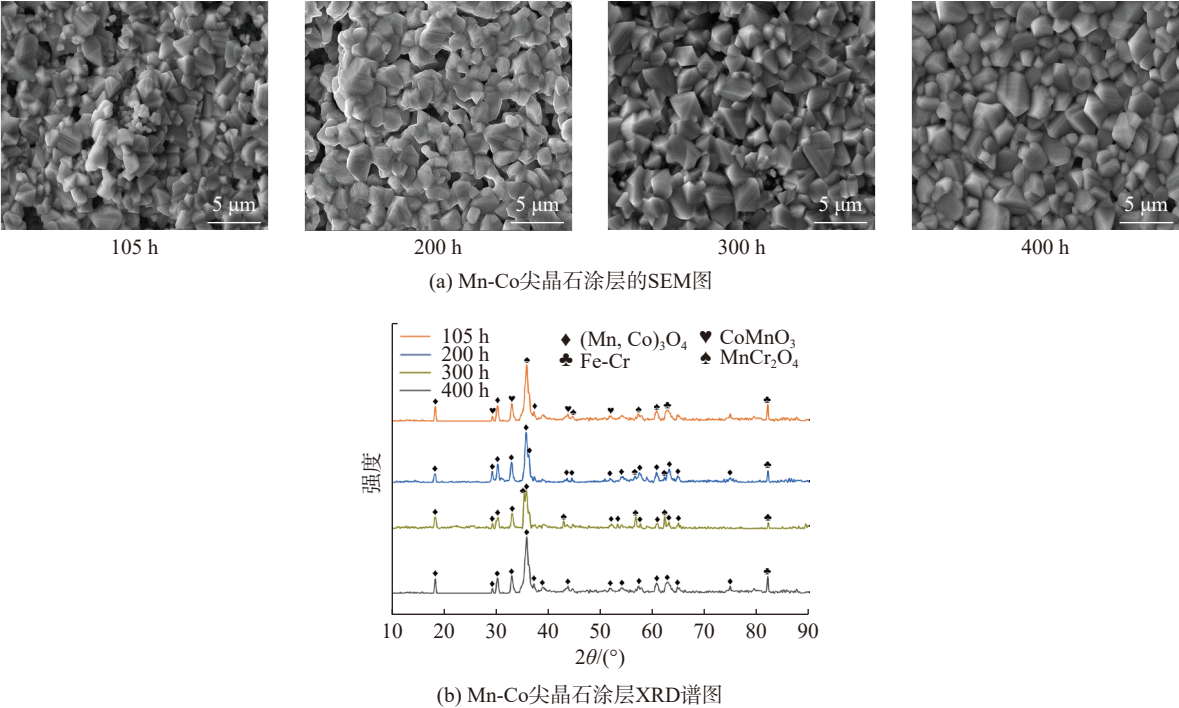


图 11 氧化温度 800 °C、不同氧化时间下 Mn-Co 尖晶石涂层的 SEM 图和 XRD 谱图

Fig. 11 SEM images and XRD patterns of Mn-Co spinel coatings with different oxidation times at oxidation temperature of 800 °C

的 Mn、Si 及其他微量元素, 在高温氧化环境下, 材料表面发生氧化, 形成以 Cr 为主的氧化层。在高温氧化过程中, 氧化层的生长通常由扩散控制, 形成机制涉及金属阳离子向外扩散和氧离子向内扩散。

图 12 为空白试样在氧化温度 800 °C、不同氧化阶段的横截面 SEM 图和 EDS 分析结果。结果表明, 随氧化时间的延长, Cr 富集层厚度逐渐增大, 说明高温环境下 Cr 持续向基体扩散。氧化初期, 氧化层内 Mn 氧化物占比更高, Cr 富集层厚

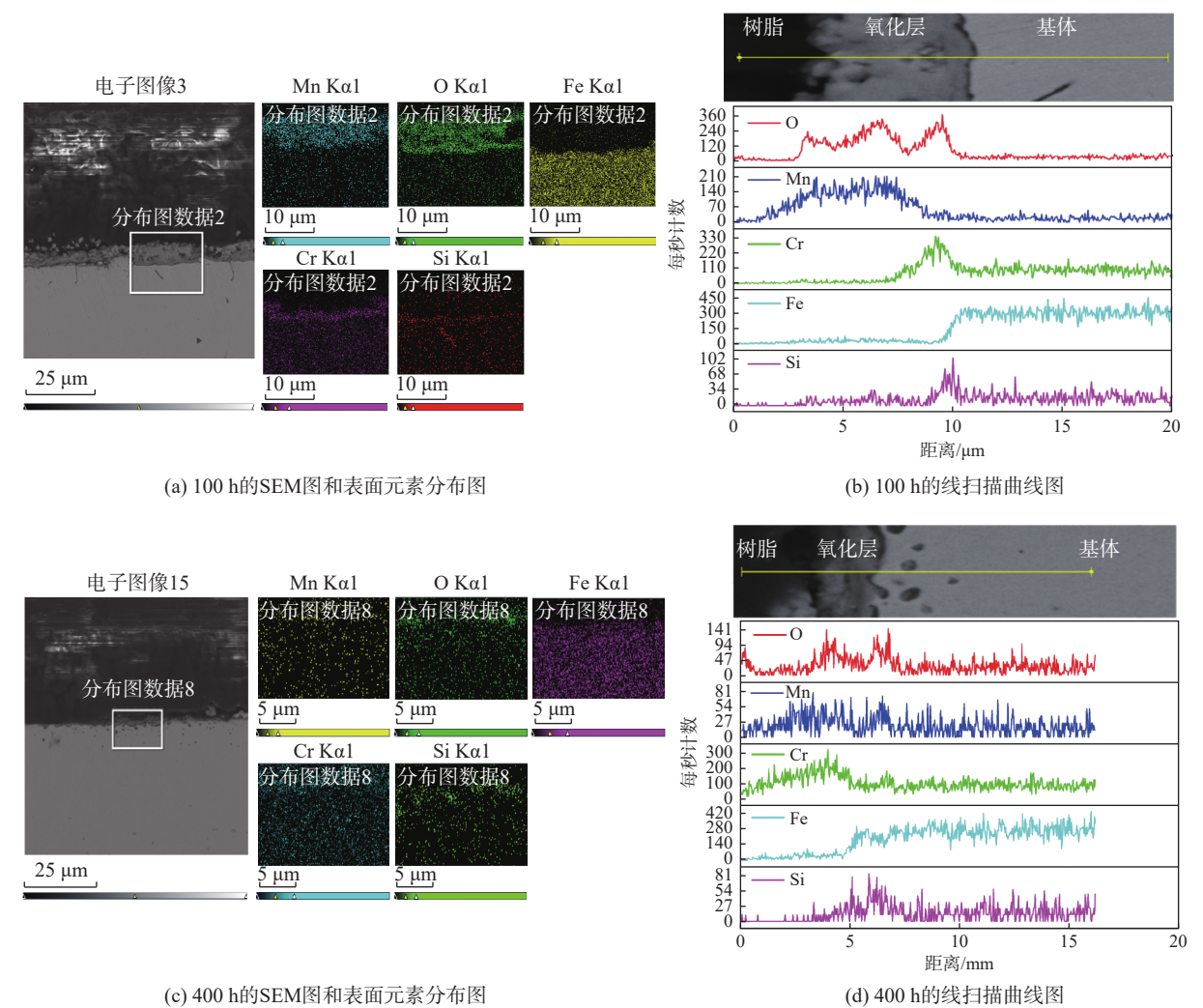


图 12 空白试样在氧化温度 800 °C、不同氧化阶段的横截面 SEM 图和 EDS 分析结果

Fig. 12 SEM cross-sectional images and EDS analysis results of blank specimens oxidized at 800 °C for different oxidation stages

度较小，Cr 优先与 Mn 结合生成 MnCr_2O_4 尖晶石结构。随着氧化时间进一步延长，Mn 氧化物含量降低，氧化层中 Cr 富集层不断增厚，Si 在 Cr 层下方发生富集，有效抑制 Fe 向氧化层内部继续扩散。上述元素分布规律与各元素高温扩散速率、氧离子向基体内部的扩散速率密切相关，所得表征结果与现研究结论相符。

当氧化时间为 400 h 时，氧化层主要由 Mn、Cr 氧化物组成，结合 EDS 线扫描分析可知，氧化物主要为 Cr_2O_3 与 MnCr_2O_4 尖晶石结构， SiO_2 层分布于氧化层次表面，Fe 无法向氧化层内扩散。依据氧化动力学抛物线规律，此时，氧化层生长速率放缓，主要原因是 MnCr_2O_4 具备一定的抗氧化能力，可有效抑制氧离子向基体扩散。EDS 线扫描分析结果显示，氧化过程中富 Cr 层厚度持续增加，由初始约 1 μm 增加至后期约 4 μm。

由于基体 Cr 含量较高，随着氧化时间的延长，氧化层中 Cr 含量显著升高。富 Cr 氧化层虽可在一定程度上阻碍合金基体的进一步氧化，但其长期置于阴极气氛中易生成挥发性正 4 价 Cr 化合物，最终造成阴极电学性能衰减。

3.2.2 高温氧化条件下 Mn-Co 尖晶石涂层元素扩散行为分析

图 13 为 Mn-Co 尖晶石涂层在氧化温度 800 °C、保温时间 400 h 后的横截面 SEM 图和 EDS 分析结果。SEM 分析表明，涂层厚度约为 8 μm，其中，尖晶石涂层与基体间呈现良好的界面结合特性，各界面清晰可见，且未观察到开裂现象。在高温条件下，涂层成分显示出了良好的阻 Cr 性能，涂层以 Mn、Co、O 为主，未有向基体扩散的趋势。值得注意的是，尖晶石涂层内部存在孔洞缺陷，成因主要为高温氧化阶段氧化物颗粒未能充分烧

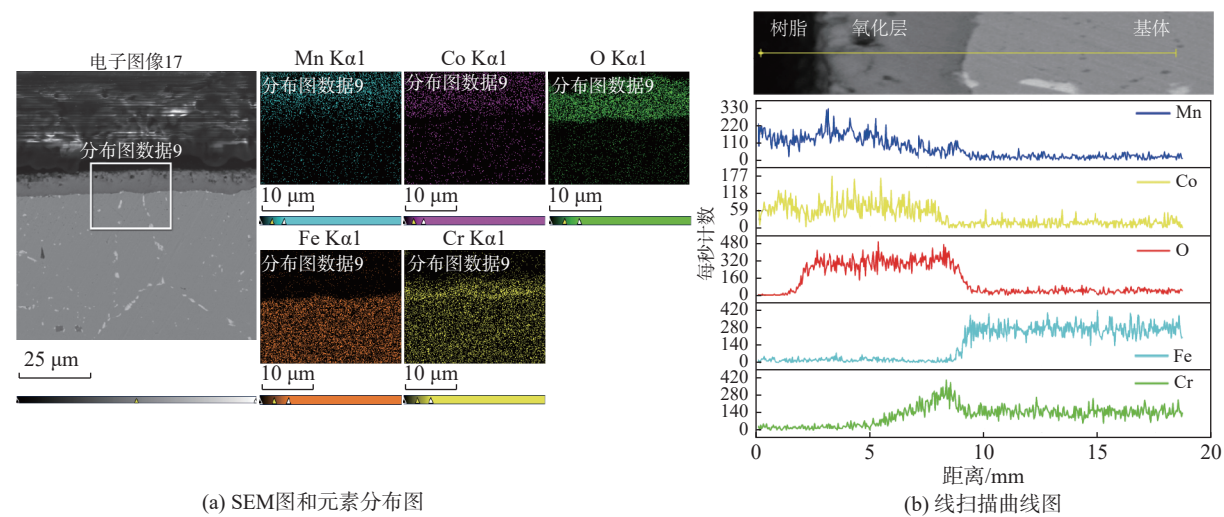


图 13 Mn-Co 尖晶石涂层在氧化温度 800 °C、400 h 后的横截面 SEM 图和 EDS 分析结果

Fig. 13 SEM cross-sectional images and EDS analysis results of Mn-Co spinel coatings after oxidation at 800 °C for 400 h

结融合。

由横截面 EDS 分析结果可知, 试样经高温氧化后, 基体表面的元素分布呈现分层现象, 紧邻基体表面主要富集 Cr 和 O, 证实该区域为 Cr_2O_3 氧化层。涂层区域主要由 Mn、Co、O 构成, 与 Mn-Co 尖晶石的元素组成一致。结合 EDS 横截面线扫描结果可见, Cr 主要聚集于基体侧, 证明尖晶石涂层可有效抑制 Cr 向外扩散。对高温氧化后的涂层与空白试样开展元素含量测试, 测得 Mn-Co 尖晶石涂层中 Cr 的质量分数为 7.06%, 空白试样中 Cr 的质量分数为 44.92%, 进一步证实该涂层具备优异的阻 Cr 扩散效果。

测定 1 次试样质量, 明晰高温氧化线性动力学过程; 后续 300 h 每隔 100 h 测定试样质量。

图 14 为空白试样和 Mn-Co 尖晶石涂层的氧化行为分析。由图 14(a) 可知, 涂层的质量增益曲线呈现典型的两阶段特征: 氧化初期 ($< 105 \text{ h}$), 涂层表面尖晶石结构未完全致密, O^{2-} 易透过表层氧化结构向内扩散, 氧化反应速率较快, 试样质量增量增幅明显。氧化时间延长到 105 h 后, 保护性氧化层结构趋于稳定, 体系进入动力学稳态, 质量增量增长速率逐渐放缓。氧化初期, 空白试样的质量增量显著高于 Mn-Co 尖晶石涂层的, 说明空白试样氧化腐蚀程度更严重, 而 Mn-Co 尖晶石涂层在氧化初期即可发挥良好防护作用, 有效减缓氧化反应进行。氧化时间超过 105 h 后, 空白试样基体可通过合金选择性氧化生成致密的防护层, 具备一定的抗氧化能力, 但整体防护效果仍

3.3 涂层的高温氧化质量增量分析

对 Mn-Co 尖晶石涂层与 SUS430 不锈钢空白试样开展 400 h 高温氧化实验, 探究涂层高温氧化质量增量变化规律。实验期间, 前 105 h 每隔 15 h

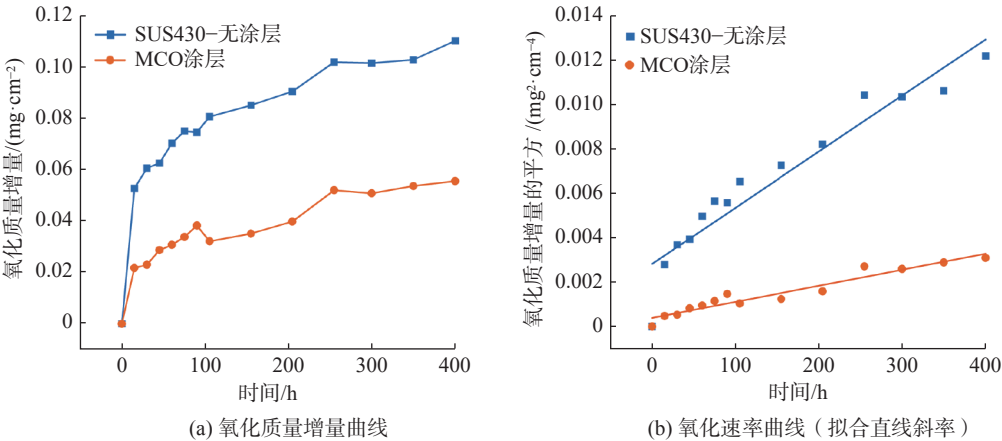


图 14 空白涂层试样与 Mn-Co 尖晶石涂层的氧化行为分析

Fig. 14 Oxidation behavior of blank and Mn-Co spinel coatings in the oxidation process

弱于 Mn-Co 尖晶石涂层。综合分析, 在 100~400 h 氧化区间, Mn-Co 尖晶石涂层始终保持较低氧化速率, 氧化行为趋于平稳, 进一步证实该涂层能够有效抑制试样质量增量增加, 显著提升基体高温抗氧化性能。

氧化动力学分析结果如图 14(b) 所示。两种试样的 $(\Delta m/A)^2$ 与 t 之间均呈良好的线性关系, 证实二者高温氧化行为符合瓦格纳抛物线氧化规律。拟合直线斜率对应 k_p , 在 800 °C 高温氧化条件下, 空白试样与 Mn-Co 尖晶石涂层的 k_p 分别为 3.7771×10^{-11} 、 $2.4414 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 后者较前者降低了约 1 个数量级, 表明该尖晶石涂层具备优异的高温抗氧化作用。

4 结 论

本文采用电泳沉积技术在 SUS430 不锈钢表面制备了 Mn-Co 尖晶石涂层, 通过考察热转化工艺、热转化还原温度、氧化升温速率及氧化时间等参数对涂层形成过程的影响, 确定了合理的两段法热转化工艺参数范围, 实现了涂层的均匀沉积与致密化。由工艺优化实验结果可知, 沉积涂层先在 1050 °C 的 N_2 气氛中保温 2 h, 再在 825 °C 空气气氛中氧化 2 h, 可形成致密性和结构稳定性良好的尖晶石涂层。

高温氧化实验结果表明, 尖晶石涂层在氧化过程中逐渐致密化, 孔隙率降低, 晶粒尺寸均匀且排列紧密, 因此具有优异的抗氧化性能, 有效抑制了 Cr 的扩散。EDS 分析结果发现, 涂覆尖晶石涂层的 Cr 的质量分数为 7.06%, 远低于空白试样的 44.92%, 显示出良好的阻 Cr 效果。SUS430 不锈钢空白试样在氧化初期表现出较高的氧化质量增量, 但随着氧化时间的延长, 其氧化升温速率逐渐趋于平稳。Mn-Co 尖晶石涂层在 400 h 氧化实验后, 表面形貌和物相结构保持稳定, 涂层厚度约为 8 μm , k_p 为 $2.4414 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 较空白试样降低了约 1 个数量级, 表现出优异的抗氧化性能。

参考文献:

- [1] Jiang L L, Xue D, Wei Z X, et al. Coal decarbonization: a state-of-the-art review of enhanced hydrogen production in underground coal gasification[J]. *Energy Reviews*, 2022, 1(1): 100004.
- [2] 张卫伟. 电泳沉积 $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ 涂层制备及其特性的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [3] 华斌. 固体氧化物燃料电池金属连接体材料的氧化和导电性以及表面改性[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.
- [4] 张辉. 固体氧化物燃料电池连接板保护膜扩散研究与优化设计[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [5] Qiu Y Q, Zeng T, Zhang C Z, et al. Progress and challenges in multi-stack fuel cell system for high power applications: architecture and energy management[J]. *Green Energy and Intelligent Transportation*, 2023, 2(2): 100068.
- [6] 衣宝廉. 燃料电池——原理、技术、应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] Hu Y Z, Li D S, Guo H, et al. Recent progress of high-performance interconnectors for SOFC: from materials, protective coatings, optimizing strategies, towards the real stack applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159321.
- [8] Knip D, Schewe S, Rudolphi M, et al. Hydrogen permeation and embrittlement behavior of ferritic SOEC/SOFC interconnect candidates[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 136: 843–851.
- [9] Zhu J H, Chesson D A, Yu Y T. Review— $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ -based spinels for SOFC interconnect coating application[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(11): 114519.
- [10] Wang B H, Wang T W, Yang T R, et al. Yttrium-doped $\text{Mn}_{1.25}\text{Co}_{1.25}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$ coating on SUS430 for enhanced SOFC interconnect performance and chromium poisoning mitigation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 102: 505–512.
- [11] Sabato A G, Molin S, Javed H, et al. In-situ Cu-doped MnCo-spinel coatings for solid oxide cell interconnects processed by electrophoretic deposition[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(15): 19148–19157.
- [12] Lee W, Lang M, Costa R, et al. Enhancing uniformity and performance in solid oxide fuel cells with double symmetry interconnect design[J]. *Applied Energy*, 2025, 381: 125178.
- [13] Zhu Y L, Wang J Q, Sun Y Y, et al. Prediction of transient thermal stress distribution in SOFC based on coupled computational fluid dynamics and thermodynamics modeling[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2025, 160: 108391.
- [14] Zhao M S, Geng S J, Li H, et al. Effect of bias voltage on the Cr migration in the thermally converted spinel from sputtering $\text{Fe}_{1.5}\text{CoNi}_{0.5}$ coating[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 128: 197–207.
- [15] Dogdibegovic E, Ibanez S, Wallace A, et al. Performance of stainless steel interconnects with $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ -Based

- coating for solid oxide electrolysis[J]. [International Journal of Hydrogen Energy](#), 2022, 47(58): 24279–24286.
- [16] Jin Y Q, Sheng J Q, Hao G Z, et al. Highly dense (Mn, Co)₃O₄ spinel protective coating derived from Mn-Co metal precursors for SOFC interconnect applications[J]. [International Journal of Hydrogen Energy](#), 2022, 47(29): 13960–13968.
- [17] Mao J W, Wang E H, Dang H C, et al. Reactive magnetron sputtered (Mn, Co)₃O₄ spinel coatings for superior element diffusion suppression and conductivity in ferritic stainless-steel interconnects of solid oxide fuel cells[J]. [Surface and Coatings Technology](#), 2025, 498: 131829.
- [18] 李晔珑. 复合电沉积制备 (Co, Mn)₃O₄ 尖晶石涂层及其氧化与导电性能研究 [D]. 太原: 太原科技大学, 2019.
- [19] Brylewski T, Molin S, Marczynski M, et al. Influence of Gd deposition on the oxidation behavior and electrical properties of a layered system consisting of Crofer 22 APU and MnCo₂O₄ spinel[J]. [International Journal of Hydrogen Energy](#), 2021, 46(9): 6775–6791.
- [20] Jing S P, Chen X B. Chromium deposition and poisoning of cathodes of solid oxide fuel cells-a review[J]. [International Journal of Hydrogen Energy](#), 2014, 39(1): 505–531.
- [21] Zhang H, Zhan Z L, Liu X B. Electrophoretic deposition of (Mn, Co)₃O₄ spinel coating for solid oxide fuel cell interconnects[J]. [Journal of Power Sources](#), 2011, 196(19): 8041–8047.
- [22] Wang B H, Li K Y, Liu J, et al. Achieving high-temperature corrosion resistance and conductivity of SUS430 by xCr-MnCo dual-structured coating[J]. [Corrosion Science](#), 2023, 220: 111267.
- [23] Sabato A G, Zanchi E, Molin S, et al. Mn-Co spinel coatings on Crofer 22 APU by electrophoretic deposition: up scaling, performance in SOFC stack at 850 °C and compositional modifications[J]. [Journal of the European Ceramic Society](#), 2021, 41(8): 4496–4504.
- [24] Liu T, Tao Y K, Song H H, et al. Degradation mechanisms and protective coatings for ferritic stainless-steel interconnects of solid oxide fuel cells: a review[J]. [Materials Today Communications](#), 2024, 41: 110802.
- [25] 吴建迪, 王强, 卢林, 等. 固体氧化物电解池连接板 La 掺杂 Mn-Co 尖晶石涂层的制备及性能评价 [J]. [材料保护](#), 2023, 56(11): 69–76.
- [26] Acharya N, Sagar R. CoMn₂O₄ and Cu_{0.5}Co_{0.5}Mn₂O₄ spinels as efficient protective coating layers on SUS430 for SOFC interconnect[J]. [Ceramics International](#), 2023, 49(17): 29164–29173.
- [27] Molin S, Jasinski P, Mikkelsen L, et al. Low temperature processed MnCo₂O₄ and MnCo_{1.8}Fe_{0.2}O₄ as effective protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects at 750 °C[J]. [Journal of Power Sources](#), 2016, 336: 408–418.
- [28] Bednarz M, Molin S, Bobruk M, et al. High-temperature oxidation of the Crofer 22 H ferritic steel with Mn_{1.45}Co_{1.45}Fe_{0.1}O₄ and Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ spinel coatings under thermal cycling conditions and its properties[J]. [Materials Chemistry and Physics](#), 2019, 225: 227–238.

(编辑: 毕莉明)