

# AISI430 铁素体不锈钢表面制备 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ 涂层特性及内应力研究

卫书超, 李明宇, 詹肇麟

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 为了探究  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石涂层作为固体氧化物燃料电池的金属连接体表面涂层的性能, 使用溶胶-凝胶法制备出纯净的前驱体粉末, 再使用电泳沉积方法制备出致密的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石涂层, 利用 SEM、EDS 和 XRD 等表征手段观察分析  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石涂层的相结构和微观组织形貌。采用“四探针法”测量  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石涂层 800 °C 氧化 200 h 前后的面比电阻, 使用拉拔法对不同界面粗糙度下的涂层的结合强度进行测试, 并用有限元仿真加以验证。结果表明,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石涂层结构均匀, 致密度较好。相较于 AISI430 不锈钢基体来说, 在 800 °C 空气中氧化 200 h 时, 抗氧化性提高近 3 倍。且中温面比电阻小于 SOFC 金属连接体规定的极限值。此外, 基体表面粗糙度可以有效地增加涂层与基体的机械咬合作用, 但同时也会导致应力集中, 出现缺陷, 从而降低了涂层的结合强度。

**关键词:**  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层; 面比电阻; 抗氧化性; 结合性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4697-08

随着固体氧化物燃料电池(SOFC)工作温度由高温(1000 °C)向中低温(600~800 °C)转变<sup>[1,2]</sup>, 使得金属合金作为 SOFC 连接体成为了可能<sup>[3,4]</sup>。与陶瓷连接体相比, 金属连接体在中低温环境下有更高的电导率<sup>[5]</sup>, 且不会受到电池内部氧分压的影响, 此外金属材料连接体的机械加工性更好, 成本较低、与 SOFC 其他组件热膨胀系数(CTE)更加匹配的优点。金属连接体材料主要以 Cr 基<sup>[6,7]</sup>、Ni 基<sup>[8,9]</sup>和 Fe 基<sup>[10,11]</sup>为主。其中 Fe 基材料资源丰富, 塑韧性更好, 加工性强等特质成为 SOFC 连接体材料研究重点。其中基于 Fe 基的  $\text{AB}_2\text{O}_4$  尖晶石结构<sup>[12]</sup>具有较高的电导率以及优秀的防 Cr 挥发作用, 适用于 SOFC 金属连接体表面涂层<sup>[13]</sup>。

$\text{Mn-Co}$  尖晶石涂层作为 SOFC 内部 Fe-Cr 金属<sup>[14-17]</sup>连接体表面尖晶石涂层中的一种, 具有优异电导率、与 Fe-Cr 合金相匹配的 CTE 和优异的高温抗氧化性能<sup>[18-21]</sup>。除了  $\text{Mn-Co}$  尖晶石材料本身的结构性能外, 制备方法也对涂层的形貌、致密度以及性能有很大的影响。其中浆液法<sup>[22-24]</sup>和电沉积法<sup>[25-27]</sup>一直是在不锈钢基材上制备尖晶石涂层的主要技术。Chen<sup>[22]</sup>将尖晶石粉末与 5%(质量分数)的 HPC(羟丙基纤维素)一起分散在 IPA(异丙醇)中来制备浆液, 沉积在 430 不

锈钢表面并机械压实, 发现采用机械压实的致密度、抗氧化性均优于直接沉积的涂层。Stevenson<sup>[28]</sup>等人使用丝网印刷法在 AISI441 铁素体不锈钢表面制备 Mn-Co 尖晶石保护层, 进行了 8000 h 以上的测试, 发现存在尖晶石涂层的 AISI441 表面区域特定电阻(ASR)要小得多, 并且尖晶石涂层减少了氧化皮生长并阻止 Cr 元素向外扩散。Hua<sup>[29]</sup>等人使用提拉法在 SUS430 合金表面制备了 3  $\mu\text{m}$  厚度的尖晶石涂层, 在 750 °C 空气中氧化 850 h 过程中, 氧化速率降低了 2 个数量级。

本研究将制备出的纯净的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  前驱体粉末沉积到 AISI430 铁素体不锈钢表面, 完成前驱体粉末以及涂层的形貌表征。通过在空气中高温氧化以及“四探针法”完成了  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层的抗氧化性测试和面比电阻性能测试。探讨涂层厚度、基体表面粗糙度对涂层结合性能的影响。并通过有限元进行分析不同粗糙度对涂层结合性能的影响机制。

## 1 实验

前驱体粉末的制备采用溶胶-凝胶法(sol-gel method, SGM), 将 Mn:Co 为 1:2 摩尔比的四水硝酸锰( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 纯度为 98%)和六水硝酸钴

收稿日期: 2021-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(52161014, 51665022)

作者简介: 卫书超, 男, 1996 年生, 硕士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-65136755, E-mail: shuchao\_wei@163.com

( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 纯度为 99%)试剂充分溶于去离子水中后, 加入适量的柠檬酸作为络合剂后形成混合液, 将混合液置于水浴锅(90 °C)中再使用磁力搅拌器(MB-1A)进行充分搅拌至水分蒸发形成紫红色胶体。将该胶体于 200 °C 中保温 20 min 后研磨即可得到前驱体粉末。

将 AISI430 铁素体不锈钢切割成 10 mm×10 mm×3 mm 的块体, 使用 1000#目的砂纸打磨块体表面后, 依次使用丙酮、无水乙醇进行超声清洗, 去除块体表面残留油污和其它杂质。

将得到的前驱体粉末充分研磨后加入无水乙醇中, 使用超声波震荡后形成悬浮液, 悬浮液浓度为 2 g/L。采用碳片作为阴极, 表面清洗完成后的铁素体不锈钢块体作为阳极进行电泳沉积(EPD), 沉积电压为 50 V, 沉积时间为 3~5 min, 最后将试样放入真空管式炉中, 空气气氛中 1000 °C 保温 3 h 后, 即可得到  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石结构涂层。

采用场发射扫描电子显微镜 (JSM-7800F)、能谱仪 (BRUKER)、X 射线衍射(UltimaIV)对前驱体粉末、 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石涂层进行微观组织形貌的观察和元素成分及物相分析。使用光学轮廓仪 (Bruker Countor GT K 3D) 完成基体表面粗糙度的测定。涂层拉伸结合强度测试后样品的表面形貌采用扫描电子显微镜

(JSM-7800F)和能谱仪(BRUKER)确定涂层剥落位置。

使用 Abaqus 仿真不同粗糙度下的应力分布和界面完全破坏所需时间, 确定不同粗糙度下界面结合性能的影响机制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体粉末与涂层微观形貌表征结果

图 1 是前驱体粉末的 SEM 微观形貌和 EDS 元素面扫描, 图 1a 为前驱体粉末微观形貌, 分布较为均匀, 呈蓬松颗粒/块片状, 尺寸在 0.5~5  $\mu\text{m}$  之间。图 1b~1d 为该区域的 EDS 元素面扫描分析结果, 元素为 Mn (13.4 at%)、Co (27.3 at%)和 O (59.2 at%), 元素分布均匀, 原子比也接近理论设计的 Mn:Co:O = 1:2:4 原子比。说明使用 SGM 方法制备胶体, 再通过 200 °C 进行保温一定时长可以制备出理论设计摩尔比且分布均匀的前驱体粉末。

图 2 为前驱体粉末和完成烧结后涂层的 XRD 图谱。由图 2a 可知, 前驱体粉末 XRD 晶相很不完整, 符合半晶态的衍射特征。说明经过 200 °C 保温 20 min 后的前驱体粉末存在部分结晶。经过 EPD 将前驱体粉末沉积到基体上后, 再经过 1000 °C 烧结 3 h 后的 XRD 图谱如图 2b, 结果显示为立方尖晶石结构相, 与  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  的 PDF 卡片(#84-0482)一致, 且没有其他衍

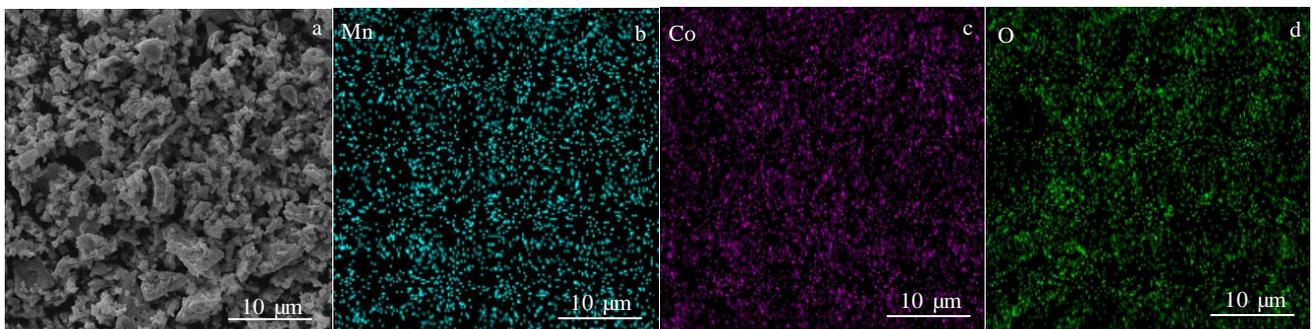


图 1 前驱体粉末微观形貌和 EDS 元素面扫描分析结果

Fig.1 SEM morphology (a) and EDS element mappings (b~d) of precursor powder

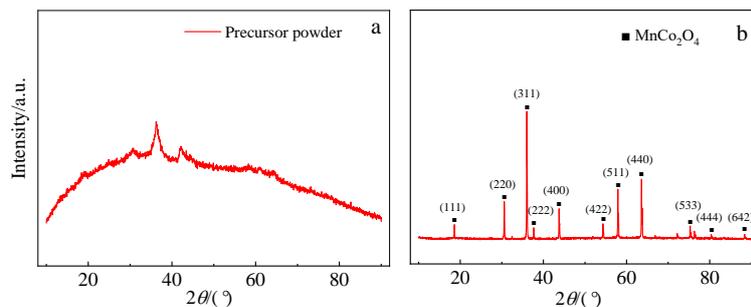


图 2 前驱体粉末和使用 EPD 完成沉积后经过 1000 °C 烧结 3 h 后涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of precursor powder (a) and the coating sintered at 1000 °C for 3 h after completion of deposition by EPD (b)

射峰,说明在温度  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  下  $3\text{ h}$  的烧结过程中,完成了  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  前驱体粉末的结晶化,且未生成其他相结构。

图 3 为沉积电压为  $50\text{ V}$ ,时间为  $10\text{ min}$  后  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  烧结  $3\text{ h}$  的表面和截面微观形貌。由图 3a 可知,涂层表面由不规则,无取向的晶粒组成,晶粒尺寸在  $5\sim 30\text{ }\mu\text{m}$  之间,大小晶粒分布均匀。涂层表面无空洞或其他杂质,说明涂层致密性较好,但在涂层表面,看到了 2 条裂纹,由裂纹与晶粒的位置关系判断出同时存在穿晶断裂和沿晶断裂,但以穿晶断裂为主,符合脆性断裂的特征范畴。图 3b 为涂层的截面形貌,涂层厚度约为  $60.4\text{ }\mu\text{m}$ ,氧化层约为  $79.3\text{ }\mu\text{m}$ 。氧化层的出现主要是未烧结的涂层致密性较差,所以在烧结过程中,外部的氧元素会通过不均匀的涂层扩散到基体上,同时,基体上的 Fe 元素也会由基体扩散到涂层上,此外,硬脆的涂层由于应力集中而出现裂缝也会导致外部的氧元素扩散到基体上,进而形成明显的双层结构。

从截面来看,涂层厚度比较均匀,没有出现由涂层向界面延伸的纵向裂纹,但出现了沿界面方向的横向裂纹。表面和截面出现的 2 种裂纹,主要是由于涂层与基体 2 种材料的 CTE 不同,当升降温速度过快,应力的积累会导致在结构不稳定处(晶界或者界面存在杂质)出现裂纹。

防止基体 Cr 元素向外扩散是 SOFC 金属连接体表面涂层所需要具备的一个重要特性。图 4 为  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层在温度  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结  $3\text{ h}$  后截面的 SEM 形貌和 EDS 元素面扫描分析结果。由图 4 可知,烧结过程中,基体中的 Fe 元素会扩散到涂层中,空气中的 O 和涂

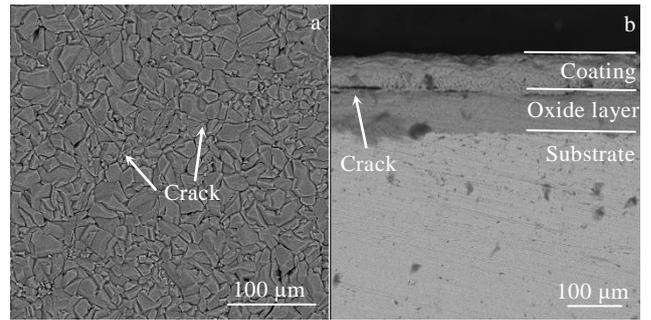


图 3  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  烧结  $3\text{ h}$  的表面和截面微观形貌  
Fig.3 Morphologies of surface (a) and cross section (b) of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  coating sintered at  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  for  $3\text{ h}$

层中的 O 会逐渐扩散到基体形成氧化层。Co 元素主要还是聚集在涂层中,但基体中也出现少量 Co 元素,主要原因是制备 SEM 试样时,将涂层中的 Co 元素带到基体上所致。Mn 元素在涂层与基体均有分布,除了基体中本就存在的 Mn 元素外,涂层中的 Mn 元素有明显的聚集。从 Cr 元素的分布,可以明显地看到涂层中几乎没有 Cr 元素,只存在于基体中,说明  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层防止 Cr 向外扩散的效果非常明显。

## 2.2 界面粗糙度对涂层结合性能的影响

使用涂层的附着力来评价涂层的结合性能,涂层附着力测试示意图如图 5 所示。

为了确定涂层的剥离是从涂层与基体界面上进行的,将涂层剥离后的试样进行各区域的 EDS 元素分析,剥离后试样的表面形貌和标定位置的 EDS 元素分析结果如图 6 所示。

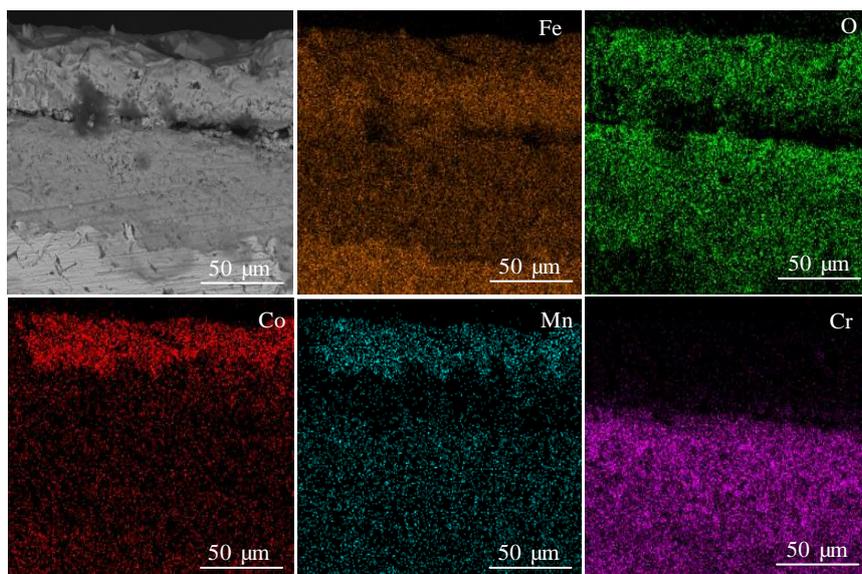


图 4  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层截面微观形貌和 EDS 元素面扫描分析

Fig.4 Cross-section morphology and EDS element mappings of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  coating

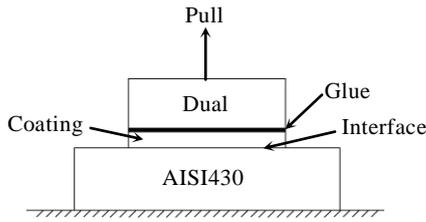


图 5 涂层结合力测试示意图

Fig.5 Schematic diagram of coating adhesion test

由图 6 可知，位置 1 所在区域有着明显的晶粒特征，与图 3a 形貌近乎一致，且未检测到 Cr 元素，Mn 与 Co 原子比也接近 1:2，由此可以确定此处为涂层表面。位置 2 所在区域没有出现 Mn、Co 元素，Fe 和 O 元素含量均高于位置 1 所在区域，说明该处为涂层剥落后的氧化层表面，且涂层中的 Co 元素在烧结过程中没有扩散到基体上。综上可知，使用拉拔法可以将涂层完全从基体上剥离，完成涂层结合强度的测量。

采用不同粒度的砂纸对 AISI430 铁素体不锈钢基体表面进行打磨，可以得到不同的表面粗糙度。图 7a 为 1000#砂纸处理后的基体表面沿图中白线上的粗糙度结果， $\Delta Z$  为  $0.0338 \mu\text{m}$ 。在不同粒度砂纸处理表面的基础上，分别使用 50、30 V 的 EPD 电压沉积 5 min，并在  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  下烧结 3 h，之后测定涂层结合强度，其结果如图 7b 所示。由图 7b 可知，在具有相同表面粗糙度时，除了在最小粗糙度  $R_a=0.0124 \mu\text{m}$  之外，EPD

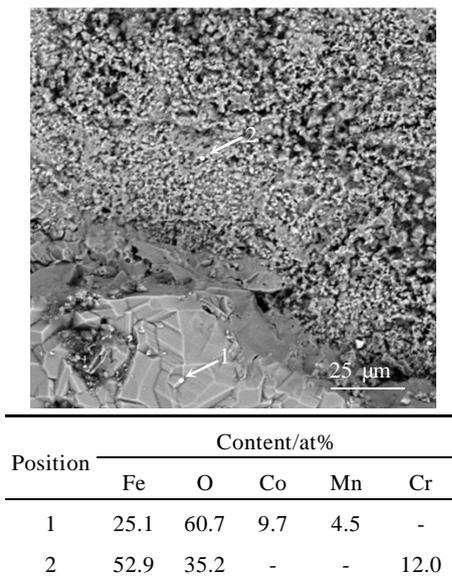


图 6 涂层剥离后的试样表面形貌和标定位置的 EDS 分析结果  
Fig.6 Surface morphology and EDS analysis results of marked positions of the specimen after coating peeling

电压为 50 V 时，对应的涂层结合强度均小于 30 V 时，主要原因在于相同沉积时间下，电压与沉积速率、涂层厚度呈正比，但前驱体粉末在基体表面上沉积的均匀性较差，进而在烧结过程中，涂层内应力增大，且界面的凹凸不平会加剧应力集中，更易出现裂纹缺陷，导致结合性能较差。

此外，可以看到表面粗糙度先增大后减小，涂层结合强度先降低再增大。主要原因是涂层与基体的机械咬合作用和缺陷导致的应力集中的共同作用，界面的凹凸不平可以增加涂层与基体的接触面积，增加机械咬合作用，但同时界面的凹凸不平在硬脆涂层烧结结晶时，更易出现应力集中，出现裂纹等缺陷，反而又降低了涂层的结合强度。

### 2.3 高温抗氧化性能和面比电阻的结果

良好的高温抗氧化性是成为 SOFC 金属连接体表面涂层的一个必要条件。将  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层和 AISI430 不锈钢同时放入马弗炉中进行  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温氧化，图 8 是 2 种试样在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  空气中氧化 200 h 单位面积增重平方曲线，曲线呈抛物线特征。以 25 h 作为快速氧化和稳定氧化 2 个阶段的分界时间，对曲线进行线性拟合。

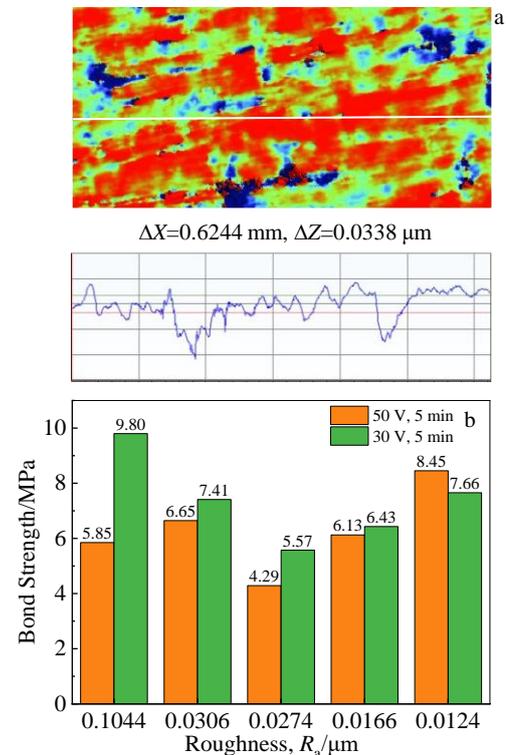


图 7 1000#砂纸处理基体表面形状及基体表面不同粗糙度时涂层的结合强度变化

Fig.7 Surface shape of the substrate treated with 1000# sandpaper (a) and variations of the bonding strength of the coating with different roughnesses (b)

拟合曲线的斜率代表试样在氧化过程中的氧化速率, 分别表示为  $k_1$  和  $k_2$ , 单位为  $\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ , 结果如表 1 所示。结合图 8 和表 1 可以看出, 不锈钢基体在 0~25 h 内氧化速度较快, 氧化速率  $k_1$  值为  $4.87 \times 10^{-5} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ , 氧化 25 h 后, 氧化速率  $k_2$  降低至  $2.67 \times 10^{-7} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ , 下降了 2 个数量级, 主要原因是在快速氧化阶段, 基体中的 Cr 元素会与空气中 O 元素发生反应形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层, 从而导致氧化速率较快, 当基体表面致密氧化膜形成后, 就有效地阻碍了 O 元素向内扩散以及基体内元素向外扩散, 从而大大降低了氧化速率。相比较之下, 有  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层存在的试样在 0~25 h 阶段, 氧化速率  $k_1$  值仅为  $1.38 \times 10^{-6} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ , 相较于不锈钢基体下降了 1 个数量级, 主要是由于  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层致密均匀, 更加有效地阻碍内外离子扩散。此外, 在氧化过程进入稳定阶段 (25~200 h) 时, 有  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层存在的试样的氧化速率 ( $1.18 \times 10^{-7} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ ) 依旧小于 AISI430 不锈钢基体 ( $2.67 \times 10^{-7} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ )。

此外,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石涂层在 800 °C 下氧化 200 h 后单位面积增重平方为  $0.198 \text{mg}^2 \text{cm}^{-4}$ , Fe-Ni-Co 尖晶石涂层在 800 °C 下氧化 200 h 的单位面积增重平方约为  $0.27 \text{mg}^2 \text{cm}^{-4}$ <sup>[30]</sup>, CuFe 涂层在 800 °C 空气中氧

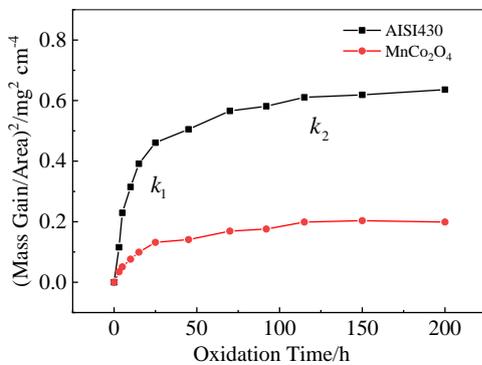


图 8  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层在 800 °C 空气中氧化 200 h 的合金单位面积增重平方与氧化时间曲线

Fig.8 Variations of mass gain per unit area squared versus oxidation time for  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  coating oxidized in air at 800 °C for 200 h

表 1 氧化速率曲线拟合结果的斜率

Table 1 Slope of the oxidation rate curve fit results

Oxidation rate/ $\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$	AISI430	$\text{MnCo}_2\text{O}_4$
$k_1$	$4.87 \times 10^{-5}$	$1.38 \times 10^{-6}$
$k_2$	$2.67 \times 10^{-7}$	$1.18 \times 10^{-7}$

化 200 h 后的单位面积增重平方约为  $1.1 \text{mg}^2 \text{cm}^{-4}$ <sup>[31]</sup>, 由此可见,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层高温抗氧化性较为优异, 可以有效地降低铁素体不锈钢的氧化过程。

金属连接体作为 SOFC 内部连接阴阳两极的部件, 除了具备优质的抗氧化性能外, 还需要具有优良的电导率。本研究使用“四探针法”, 在 SOFC 工作环境下完成涂层氧化前后的面比电阻 (ASR) 测量, 其结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 在工作温度区间内, 随着温度的升高, 氧化前后  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  尖晶石涂层的 ASR 会有不同程度的降低。氧化前的涂层 ASR 在工作温度条件 (600~800 °C) 下由  $61.5 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  降低到  $10.9 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 氧化后涂层的 (ASR) 则由  $75.8 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  降低到  $25.2 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。氧化前后曲线都符合半导体特征, 遵循阿伦尼乌斯公式定律, 如公式 (1):

$$\rho = Ae^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1)$$

其中,  $E_a$  为活化能,  $k$  是玻尔兹曼常数,  $A$  为指数因子,  $T$  为绝对温度,  $\rho$  为导电率, 该半导体行为特征已经在许多金属过渡锰尖晶石中遇到, 使用热电功率已经证实这些半导体是 P 型的。

此外, 在 800 °C 空气环境下氧化 200 h 后的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层在工作温度范围内 ASR 小于氧化前的 ASR 值。主要原因是在氧化过程中, 内氧化层逐渐变厚导致的 ASR 值增大。

由图中拟合曲线斜率计算可以得到  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层氧化前后的激活能  $E_a$  均为 0.25 eV, 氧化前后激活能大体一致, 说明载流子在迁移过程中所受的阻力大体一致, 200 h 的高温氧化过程并没有改变涂层的导电机制以及载流子的传导方式, 只是随着氧化过程, 内氧化层逐渐增厚, 进而影响了涂层的导电性能。

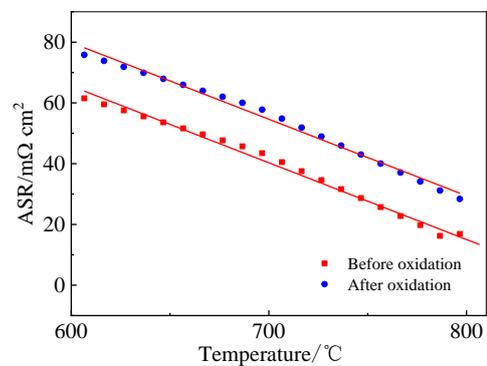


图 9 氧化前后的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层在 SOFC 工作环境下的面比电阻 ASR

Fig.9 Surface specific resistance ASR of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  coating before and after oxidation in SOFC operating environment

### 2.4 粗糙度对结合性能影响的仿真结果

为了探究不同基体表面粗糙度下涂层在高温环境中的应力状态,利用 Abaqus 进行分析。使用公式 (2) 代替不同位置的界面形状:

$$Y_i = A \cos X_i \quad (2)$$

其中,  $i$  为当前界面位置,  $Y_i$  与  $X_i$  分别为当前界面位置处的坐标值,  $A$  为粗糙度控制参数。 $A$  值越大,代表粗糙度越大。图 10 是  $A$  分别为 3、2、1、0.5 所建

立模型在热加载 1000 °C 时的应力状态图。

$A$  值等于 3、2、1、0.5 时,对应的最大拉应力为 90.15、72.73、69.59、65.64 MPa,压应力分别为 -75.24, -71.33, -66.96, -63.06 MPa。由此可见,基体材料表面粗糙度越大,涂层更易出现应力集中。此外,在图 10 计算的结果之上,在界面处插入内聚力单元,进行拉伸仿真,图 11a 为拉伸过程中,在不同  $A$  值下失效单元与内聚力单元的占比变化图。图 11b 为不同  $A$  值下完全拉伸破坏时力的变化值。

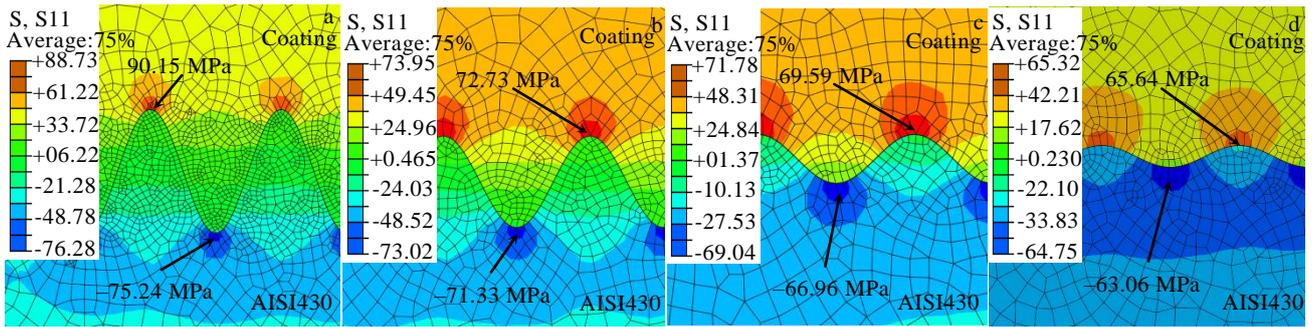


图 10 不同  $A$  值所建立模型在热加载 1000 °C 时的应力状态图

Fig.10 Stress state diagrams for models built with different values  $A$  at 1000 °C under thermal loading: (a)  $A=3$ , (b)  $A=2$ , (c)  $A=1$ , and (d)  $A=0.5$

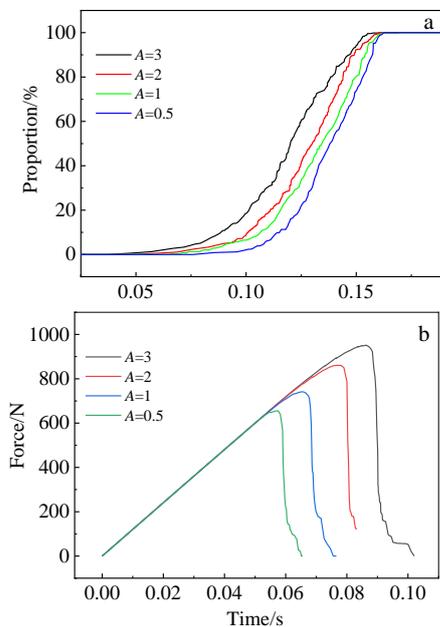


图 11 不同  $A$  值下失效单元的内聚力单元的占比随时间的变化和完全拉伸破坏时力随时间的变化值

Fig.11 Variations of percentage of failed units versus cohesive units and time under different  $A$  values (a); variations of force at full tensile failure and time under different  $A$  values (b)

由图 11a 可知,  $A$  值(粗糙度)不同,界面处的内聚力单元的失效出现时间也不同,  $A$  值分别为 3、2、1、0.5 时,失效单元出现时间分别为 0.047、0.068、0.072、0.085 s,由此可见粗糙度越大,应力集中更明显,也更易出现裂纹。此外,由图 11b 可知,粗糙度控制参数  $A$  越大,完全剥离所需的力越大,当  $A$  值分别为 3、2、1、0.5 时,完全剥离需要的力分别为 951.14、860.57、741.05 和 655.19 N,主要原因是粗糙度越大,界面结合面积更大,机械咬合作用更明显。此外,最大拉力出现的时间分别为 0.086、0.077、0.066 和 0.058 s。说明粗糙度小的界面,涂层在界面处出现裂纹后,更容易出现整块的剥落,而粗糙度大的界面,涂层与基体接触面积变大,不同区域应力大小变化明显,在出现裂纹时,裂纹沿界面的扩展很容易被限制,从而完全剥离的时间就会变长。

总的来说,涂层界面处粗糙度对涂层的结合强度影响主要为 2 个方面共同作用,一是粗糙度的增大增加涂层与基体结合面积,增加机械咬合作用,进而增大了结合强度;另一方面是凹凸不平的界面也更易导致应力的集中,进而导致涂层裂纹产生,出现局部失效,导致其结合强度降低。

### 3 结 论

1) 使用溶胶-凝胶法可以制备出理论设计摩尔比且分布均匀的前驱体粉末, 在通过  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  空气中 3 h 的烧结, 可以制备出致密度良好且无其他杂质的  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层。

2) 基体表面的粗糙不平可以增强涂层与基体的机械咬合作用, 增加涂层结合性能, 但同时也会增加烧结过程中的应力集中, 导致涂层出现缺陷, 降低了结合强度, 二者互相影响共同影响涂层结合强度。

3)  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  空气中氧化时, 在快速氧化期和稳定氧化期间的氧化速率均小于 AISI430 铁素体不锈钢基体, 说明  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  涂层对 AISI430 不锈钢有着良好的抗氧化保护作用。

#### 参考文献 References

- [1] Abdalla A M, Hossain S, Azad A T *et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2018, 82: 353
- [2] Lu Junbiao(卢俊彪), Zhang Zhongtai(张中太), Tang Zilong(唐子龙). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1177
- [3] Zhu W Z, Deevi S C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 348: 227
- [4] Goncalves S L A, Garcia R de C B, Matencio T *et al. Solid Oxide-Based Electrochemical Devices*[M]. Salt Lake City UT: Academic Press, 2020: 27
- [5] Zhu W Z, Deevi S C. *Materials Research Bulletin*[J], 2003, 38: 957
- [6] Yokokawa H, Horita T, Sakai N *et al. Solid State Ionics*[J], 2006, 177: 3193
- [7] Sachitanand R, Sattari M, Svensson J E *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38: 15 328
- [8] Vivet N, Chupin S, Estrade E *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 196: 9989
- [9] Yu J H, Park G W, Lee S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2007, 163: 926
- [10] Brylewski T, Nanko M, Maruyama T *et al. Solid State Ionics*[J], 2001, 143: 131
- [11] Kurokawa H, Kawamura K, Maruyama T *et al. Solid State Ionics*[J], 2004, 168: 13
- [12] Kwon J, Kim J H, Kang S H *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 413: 83
- [13] Liao Zhongyi(缪钟毅), Chen Lin(陈霖), Zhang Wenyong(张文颖) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(6): 2069
- [14] Han M F, Peng S P, Wang Z L *et al. Journal of Power Sources*[J], 2007, 164: 278
- [15] Cabouro G, Caboche G, Chevalier S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2006, 156: 39
- [16] Horita T, Xiong Y, Yamaji K *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2003, 150: A243
- [17] Jo K H, Kim J H, Kim K M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40: 9523
- [18] Zhang H H, Zeng C L. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 252: 122
- [19] Petric A, Ling H. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90: 1515
- [20] Xu Y J, Wen Z Y, Wang S R *et al. Solid State Ionics*[J], 2011, 192: 561
- [21] Wang K L, Liu Y J, Fergus J W *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2011, 94: 4490
- [22] Chen X, Hou P Y, Jacobson C P *et al. Solid State Ionics*[J], 2005, 176: 425
- [23] Yang Z G, Xia G G, Li X H *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 3648
- [24] Hu Y Z, Li C X, Yang G J *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39: 13 844
- [25] Bateni M R, Wei P, Deng X H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201: 4677
- [26] Ajitdoss L C, Smeacetto F, Bindi M *et al. Materials Letters*[J], 2013, 95: 82
- [27] Wu J W, Johnson C D, Gemmen R S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2009, 189: 1106
- [28] Stevenson J W, Yang Z G, Xia G G *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 231: 256
- [29] Hua B, Pu J, Gong W *et al. Journal of Power Sources*[J], 2008, 185: 419
- [30] Saeidpour F, Ebrahimifard H. *Corrosion Science*[J], 2021, 182: 109 280
- [31] Geng S J, Pan Y, Chen G *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44: 9400

## Study on the Characteristics and Internal Stress of $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ Coatings Prepared on the Surface of AISI430 Ferritic Stainless Steel

Wei Shuchao, Li Mingyu, Zhan Zhaolin

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** In order to investigate the performance of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  spinel coating as a metal linker surface coating for solid oxide fuel cells, pure precursor powder was prepared by sol-gel method, and then dense  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  spinel coating was prepared by electrophoretic deposition method. The phase structure and micro-morphology were analyzed by SEM、EDS and XRD. The surface specific resistance of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  spinel coatings before and after oxidation at 800 °C for 200 h was measured by the four-probe method. The bond strength of the coatings under different interface roughnesses was tested by the pull-out method and verified by finite element simulations. The results show that the  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  spinel coating has a homogeneous structure and good densities. Compared to the AISI430 stainless steel substrate, the oxidation resistance is nearly three times higher when oxidized at 800 °C for 200 h in air. And the surface specific resistance at the medium temperature is less than the limit value specified for SOFC metal connectors. In addition, the surface roughness of the substrate can effectively increase the mechanical bite between the coating and the substrate, but at the same time it can also lead to stress concentration and defects, which reduces the bond strength.

**Key words:**  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  coating; surface specific resistance; anti-oxidation; combined performance

---

Corresponding author: Zhan Zhaolin, Ph. D., Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65136755, E-mail: zhan\_zhaolin@kust.edu.cn