

大气等离子喷涂球磨 Fe-Al 合金制备 FeAl 涂层及其结构表征

田立辉, 李长久, 李成新, 杨冠军

(西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: FeAl 金属间化合物具有良好的抗高温氧化和硫化、抗高温冲蚀性能与较高的高温强度, 且密度小、成本低。将 FeAl 用作 SOFC 支撑体材料, 不仅可提高 SOFC 的高温强度, 而且可显著降低其制作成本。本研究采用机械合金化工艺制备了 Fe-35Al 粉末, 通过大气等离子喷涂 (APS) 制备了 FeAl 涂层。利用 XRD、SEM 表征了球磨粉末及热处理前后涂层的微观结构。研究结果表明, 通过大气等离子喷涂球磨粉末, 可以制备出 FeAl 金属间化合物涂层, 涂层经 800 °C 热处理 30 h 后, 可提高 FeAl 相的有序度。

关键词: 大气等离子喷涂; 机械合金化; FeAl 金属间化合物; 固体氧化物燃料电池; 支撑体

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)02-0020-06

Characterization of the Microstructure of Atmospheric Plasma-sprayed FeAl Intermetallics Using Mechanically Alloyed Fe-Al Powder

TIAN Li-hui, LI Chang-jiu, LI Cheng-xin, YANG Guan-jun

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract: FeAl intermetallic compound is a promising high temperature structural material owing to its excellent mechanical, physical and chemical properties such as oxidation and sulfuration resistances, low density, and low cost. The low cost feature and high temperature performance makes FeAl be a promising candidate material as support in SOFC. In this study, atmospheric plasma spraying (APS) was employed to fabricate FeAl intermetallics deposit. Fe-35Al alloy powder prepared by mechanical alloying was used as the feedstock powders. The effect of annealing treatment on the microstructure of FeAl coating was investigated. The microstructure of the powder and coating was characterized by XRD and SEM. The results showed that the FeAl intermetallic coating could be prepared by atmospheric plasma spraying of the ball-milled Fe(Al) powder. The order parameter of FeAl could be enhanced after the annealing treatment at 800°C for 30 h.

Key words: atmospheric plasma spraying (APS); mechanical alloying; FeAl intermetallic compound; solid oxide fuel cells (SOFCs); support

0 引言

包括电解质、阴极、阳极等固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的主要功能层均由厚度较薄的薄层材料构成, 但在 SOFC 制作与运行过程中, 为了保证结构完整性与运行可靠性, 均需要一定支撑层赋予 SOFC 一定的强度。为此, 根据 SOFC 电池结构设计, 通过增加其中的一种功能层的厚度使其具有支撑作用, 可获得足够结构稳定性与强度。因此, SOFC 支撑体材料主要包括以下几种类型, 而不同支撑结

构设计具有不同的特点。

当电解质层作支撑材料时, 由于电解质的电导率在 SOFC 各结构层中最低, 至少比目前广泛应用的电极材料低两个数量级, 制约电池的输出功率密度。此外, 在管状 SOFC 的电解质支撑管内部与外部分别制备具有一定厚度的阴极层、阳极层, 致使电池的制备工艺复杂化。贺天民等^[1-3]采用真空注浆法制备了电解质支撑的管状 SOFC, 其有效长度约为 180 mm, 采用银作电极材料。当工作温度为 850~1000 °C 时, 最大输出功率为 0.46 W。根据文献^[4,5]计算, 当管径为 15 mm 时, 功率密度约为 5 mW/cm²。

收稿日期: 2009-12-15; 修回日期: 2010-03-12

作者简介: 田立辉(1981—), 男(汉), 河北石家庄人, 博士生。

华南理工大学与上海交通大学报道了采用注浆成型工艺制备长40 cm, 内径18 mm的YSZ圆管, 采用Pt做电极, 当单电池的有效面积为 6.4 cm^2 时, 电池最大功率密度在 950°C 工作温度下为 30 mW/cm^2 。^[6]

由LSM阴极支撑的管状结构SOFC具有优越的结构稳定性与自密封性, 但由于阴极材料电导率较低, 导致电池的输出功率密度较小, 同时由于需要大量阴极材料, 而常用的La、Sr、Mn等价格较昂贵, 并且电解质采用电化学气相沉积制备, 使得SOFC制造成本相对较高。美国Westinghouse公司采用空气阴极做支撑层, 电解质YSZ层采用电化学气相沉积方法制备, 单电池在工作温度 1000°C 时得到 220 mW/cm^2 的输出功率密度^[7, 8]。90年代末, Westinghouse公司研究开发了数百千瓦级示范发电系统, 如安装在荷兰的管状SOFC电池堆系统, 发电能力达到了150 kW, 运行测试结果表明, 该结构的固体氧化物燃料电池成为高温SOFC中具有规模应用潜力的系统之一^[9, 10]。

采用阳极材料作为支撑体, 不仅可以降低电解质层厚度以减小其欧姆极化, 同时由于阳极材料的电导率远高于阴极材料, 因此同电解质支撑型和阴极支撑型SOFC相比, 可以获得较高的输出功率密度, 但由于阳极的热膨胀系数高于电解质, 不利于燃料电池的长期工作稳定性。Kendall等^[11]将电解质支撑型的微管型SOFC改进成阳极管支撑型SOFC后, 将电解质层的厚度降低到 $6 \mu\text{m}$, 经过对电极进行优化后, 当工作温度为 700°C 时, 输出功率密度预期可超过 800 mW/cm^2 。

除采用SOFC功能层支撑外, 单独设计支撑材料也可实现SOFC的支撑, 如在陶瓷、金属或者金属陶瓷基体上制备SOFC的各结构层。Westinghouse公司起初采用的是多孔的CaO稳定的 ZrO_2 作支撑管, 在支撑管上面依次制备阴极、电解质和阳极。日本三菱重工采用热喷涂直接制造多孔金属支撑体, 然后在其上制备的管状SOFC单电池的功率密度在 900°C 下达到 350 mW/cm^2 。^[12]对于多孔金属管支撑型SOFC, 即使工作在还原气氛下, 经过 1000°C 左右的高温长期运行, 也将导致支撑层烧结, 引起气孔率降低。

作为SOFC的支撑体材料, 应具有如下性能: 透气性充分, 能使燃料气体或氧化性气体穿过支撑

层达到电极参与电化学反应; 高温下热稳定性能可靠; 与相邻电池功能层的热膨胀匹配良好; 导电性能良好, 并易于采用低成本制作。

FeAl 金属间化合物具有较高的熔点和高温强度, 起到更可靠的支撑作用, 有利于提高电池的长期工作稳定性, 有效防止烧结导致的电池性能下降。FeAl 同时具有较高的电导率, 可兼作阳极汇流管, 降低电极的欧姆损失。此外, 与阳极支撑型相比, 由于只包含 Fe、Al 两种普通金属元素, 可以显著降低 SOFC 的制作成本。

文中采用机械合金化制备了Fe-Al合金喷涂粉末, 用大气等离子喷涂制备了FeAl涂层, 并研究了热处理对涂层组织结构的影响, 以为热喷涂制备可用于高温SOFC的FeAl金属间化合物涂层提供依据。

1 试验材料及方法

1.1 机械合金化制备等离子喷涂粉末

将电解 Fe 粉 (99.8 %, $50 \mu\text{m}$) 和气体雾化 Al 粉 (99.5 %, $74 \mu\text{m}$) 按 Fe/Al 原子比 65/35 进行混合后, 采用制冷球磨机在液氮保护气氛下进行机械合金化。球磨过程中温度控制在 $-200\sim-190^\circ\text{C}$ 之间。球磨罐和磨球材质均为不锈钢, 球料比为 30:1, 球磨机转速为 180 r/min。

1.2 APS 制备 FeAl 涂层及其热处理

FeAl 涂层采用高能等离子喷涂系统(九江等离子喷涂设备厂, GP-80 型)制备。基体采用 1Cr13 不锈钢, 喷涂前进行喷砂处理。喷涂过程中通过保护气罩采用 N_2 作保护气体, 气体压力为 0.6 MPa。送粉气体为 N_2 , 压力为 0.4 MPa。喷枪移动速度为 200 mm/s, 喷涂距离为 150 mm, 等离子弧功率为 20 kW。涂层热处理在高纯 Ar 保护下进行, 温度为 800°C , 热处理时间为 30 h。

1.3 粉末与涂层的表征

采用扫描电子显微镜(VEGA II XMUINGA型)分析球磨粉末与涂层的表面形貌和断面组织。采用X射线衍射仪(Rigaku, D/max2400型)表征粉末的相结构与热处理前后涂层的相结构。

2 试验结果与分析

2.1 机械合金化粉末

Fe、Al 混合粉末在球磨过程中, 表面形貌和

尺寸发生了连续的变化,如图 1 所示。从图中可以看出,粉末经历了从片状到块状、尺寸逐渐变小的过程。球磨 6 h 后的粉末(图 1(c))呈团聚状,具有不规则形貌,粒径分布在 15~60 μm 之间,该粉末用作喷涂粉末通过大气等离子喷涂沉积了涂层。

Fe、Al 混合粉末的机械合金化是一个渐进的过程。在球磨过程中,粉末内部的组织结构不断细化,两种元素的混合逐渐均匀化(图 2)。球磨 2 h 后,Fe、Al 粉末粒子由于磨球撞击发生塑性变形而被压扁拉长,在冷焊作用下形成层状结构,此时单个层的厚度依然较大(图 2(a));继续球磨粉末内部组织进一步细化,球磨 6 h 后的粉末,其断面的层状结构已变得比较细小均匀,单个层厚度小于 2 μm (图 2(c));球磨 8 h 后,粉末内部的层状结构已经变得非常细小(图 2(d))。

对球磨 6 h 粉末内部不同区域的元素成分进行能谱分析,结果表明较厚的层片为富 Fe 的 Fe(Al) 固溶体,而较细的层片为 Al 含量较高的 Fe(Al) 固溶体。

图 3 为球磨不同时间后粉末的 X 射线衍射图谱。初始粉末的衍射峰由 bcc 结构 α -Fe 和 fcc 结构

Al 衍射峰的叠加而成。如图 3(a)所示,随着球磨时间的延长,Fe、Al 元素的衍射峰强度不断降低。球磨 4 h 后,Al 元素的(311)衍射峰已基本消失;球磨 8 h 后,Al 元素的(111)衍射峰也基本消失。在 Fe-Al 二元系统相图中^[13],Fe-35Al 组成可能存在的物相有 α 无序固溶体 Fe(Al)、B2 结构的有序 FeAl 金属间化合物。由于 XRD 图谱中没有出现 FeAl 相的衍射峰,表明球磨过程中没有生成 FeAl 金属间化合物,球磨所得粉末为 Fe(Al) 固溶体合金粉末。

对 XRD 图谱中 Fe 的主衍射峰进行放大(图 3(b)),可以看出随着球磨时间延长衍射峰发生了宽化和向低角度偏移。衍射峰的宽化是由晶粒细化和晶格畸变引起的,而衍射峰向低角度偏移表明了球磨过程中发生了 Al 原子向 Fe 晶格的扩散,形成了 Fe(Al) 固溶体。

2.2 APS 涂层的组织结构

图 4 所示为喷涂粉末与 APS 制备的涂层的 XRD 图谱。如图所示,大气等离子喷涂涂层与初始粉末的相结构完全不同。初始粉末为 Fe(Al) 固溶体相,而涂层为 FeAl 金属间化合物相,这说明在

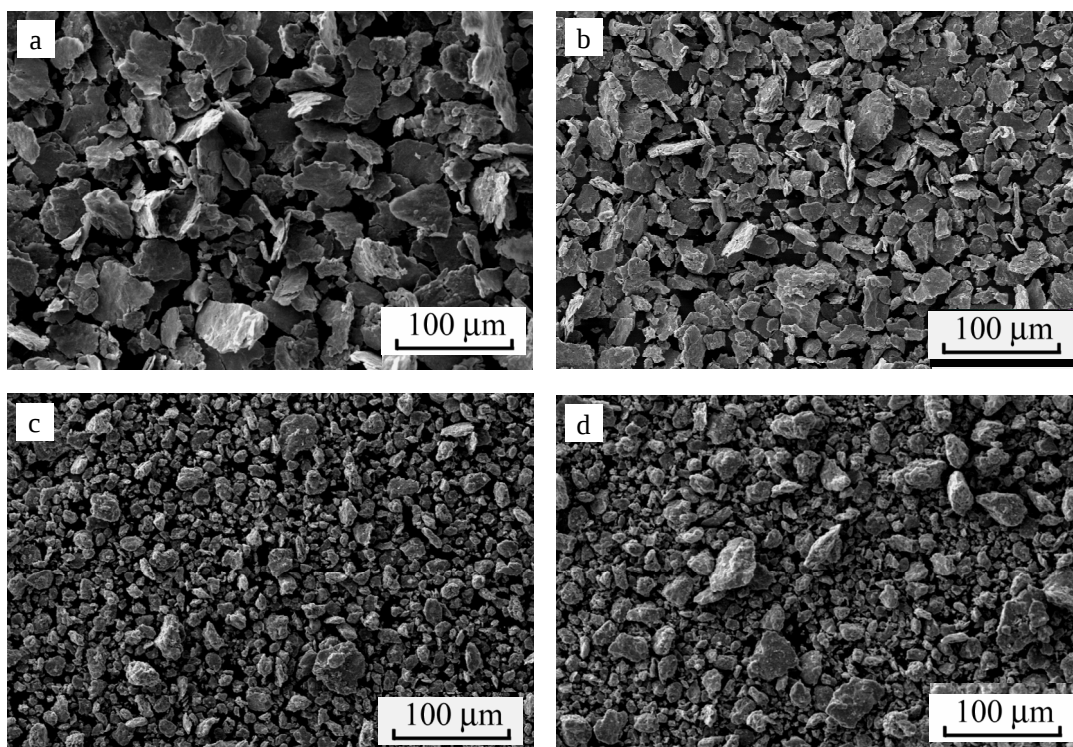


图 1 球磨不同时间 Fe-35Al 粉末的表面形貌

Fig. 1 Morphology of Fe-35Al powder ball-milled for different time (a) 2 h (b) 4 h (c) 6 h (d) 8 h

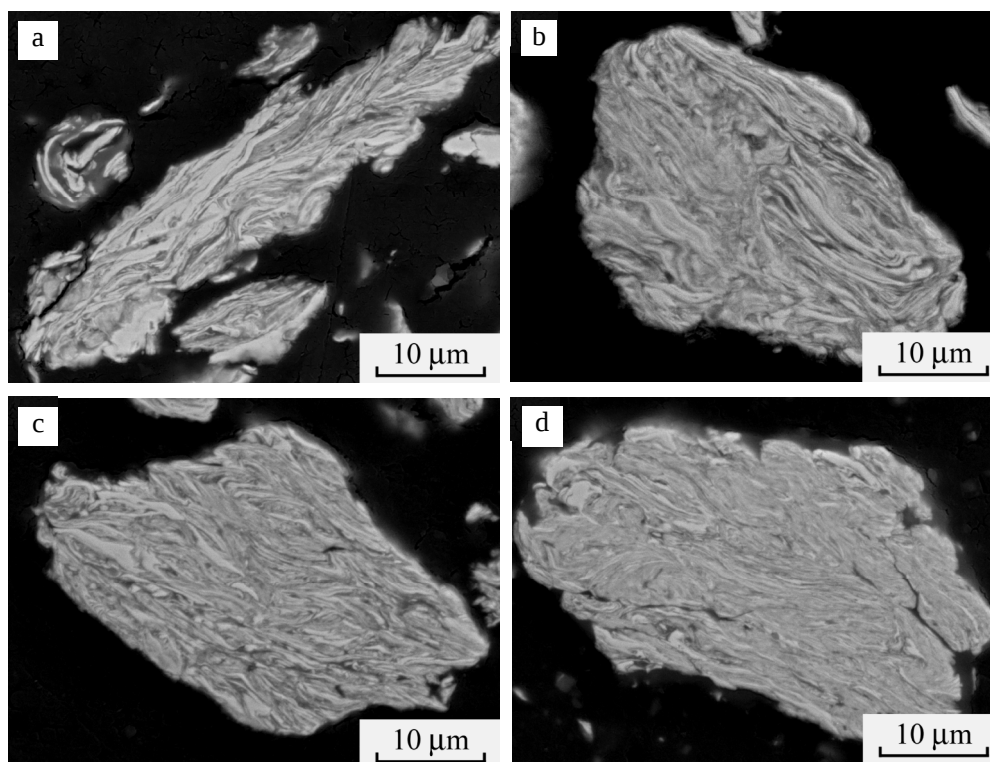


图2 球磨不同时间 Fe-35Al 粉末的断面组织结构

Fig. 2 Cross-section microstructure of Fe-35Al powder ball-milled for different time (a) 2 h (b) 4 h (c) 6 h (d) 8 h

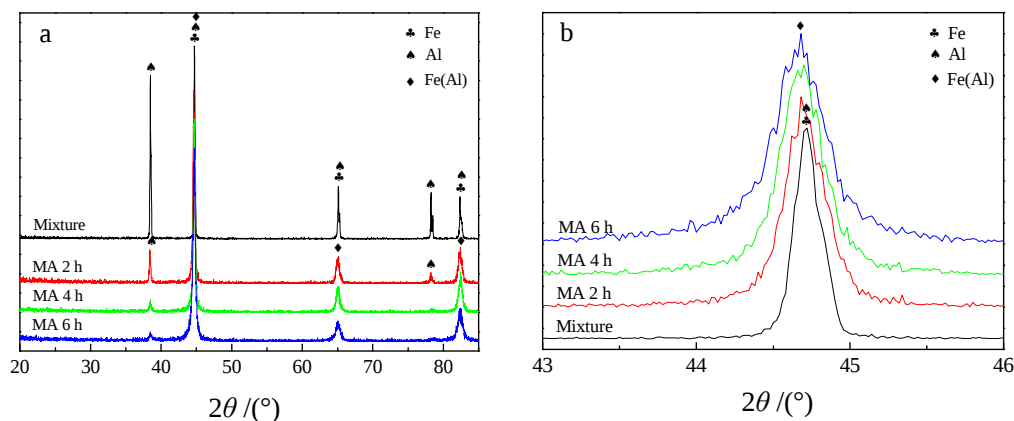


图3 初始粉末与球磨不同时间粉末的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD spectra of the initial mixed powder and the powders after ball milling for different time

喷涂过程中, Fe 元素和 Al 元素发生了反应, 生成了 FeAl 金属间化合物。另外, 在 APS 涂层的 XRD 图谱中没有发现 Fe 和 Al 氧化物的衍射峰, 这是由于涂层中氧化物的含量非常少, X 射线检测不到。

APS 涂层的断面组织如图 5 所示。采用球磨粉末进行大气等离子喷涂所得涂层的组织结构与传统的热喷涂层完全相同, 显示出典型的层状结构特征, 层与层之间结合较好, 涂层比较致密。由上述 XRD 分析结果可知, 球磨粉末在喷涂过程中发生

反应, 生成了 FeAl 金属间化合物相, 因此单个粉末粒子内部的层状结构消失, 该涂层中的层状结构为粒子熔融后碰撞变形形成。

对涂层中各区域进行能谱分析, 如图 5 (a) 所示。其中区域 A 的 Fe、Al 原子比接近 65:35, 结合 XRD 分析结果, 可以确定该区域为 FeAl 金属间化合物。而占比例非常少的浅色区域 (如 B), Al 的原子百分比低于 35 %, 这种成分不均匀性可以通过调整球磨参数改善粉末组织结构, 以及对涂层进

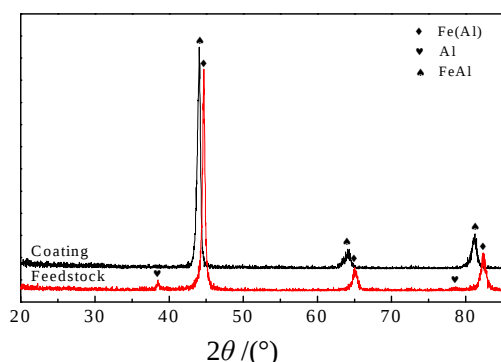


图4 球磨粉末与 APS 涂层的 X 射线衍射图
Fig.4 XRD spectra of the as-sprayed coating and the feedstock powder

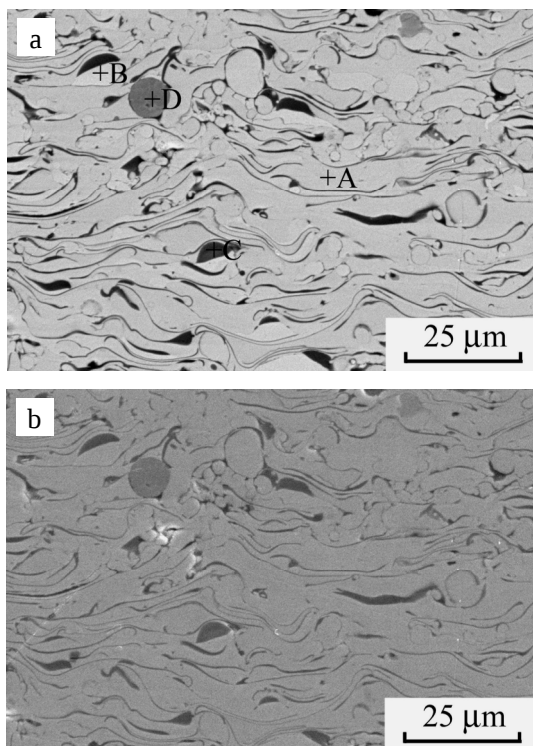


图5 APS FeAl 涂层 (a)背散射电子像 (b)二次电子像
Fig.5 SEM images of the as-sprayed coating in (a) back scattered electron mode (b) secondary electron mode

行后热处理进行控制。此外,涂层中颗粒界面处有少量片状或块状的黑色(如C)或者深灰色(如D)区域,能谱分析表明这些区域分别为 Al、Fe 的氧化物,这表明在等离子喷涂过程中,铝、铁元素都存在一定的氧化,可以通过控制粉末的尺寸加以改善。从断面的二次电子像(图5(b))可以看出,涂层中存在少量孔隙,图像法测得涂层的平均孔隙率为 1.73 %。

2.3 热处理对 APS FeAl 涂层组织结构的影响

图6所示为 APS 涂层经 800 °C 热处理 30 h 后的断面组织。与图5(a)进行比较,可以发现热处理后涂层中类似于 B 的区域消失,这是由于通过热处理,涂层成分的均匀性得到了改善。然而,要得到成分非常均匀的金属间化合物,必须经过高温下长时间(1000 °C 以上,十几到几十个小时)的扩散处理^[14]。此外还可以看出涂层中出现了蜂窝状的孔洞,这可能是热处理过程中铝熔化扩散后留下的孔隙。

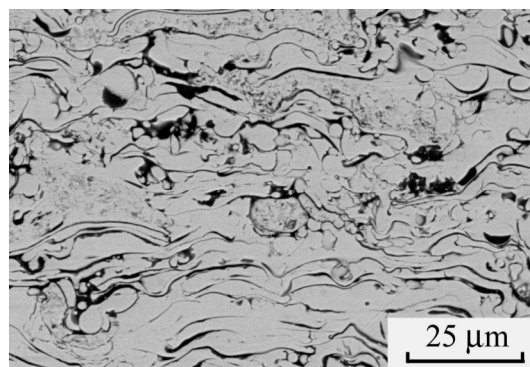


图6 800 °C 热处理 30 h FeAl 涂层的断面组织结构
Fig.6 Cross-section microstructure of FeAl coatings annealed at 800 °C for 30 h

图7所示为喷涂态涂层和 800 °C 热处理 30 h 涂层的 XRD 图谱。热处理后,涂层依然保持其初始的相结构,XRD 图谱中出现了 30.82° 的衍射峰,说明经过热处理,FeAl 相的有序度有了一定的提高,但是不太明显。

用式(1)^[15]对热处理前后涂层中 FeAl 相的有序度进行计算,发现经 800 °C 热处理 30 h, FeAl 的有序度从 0.35 提高到 0.54。

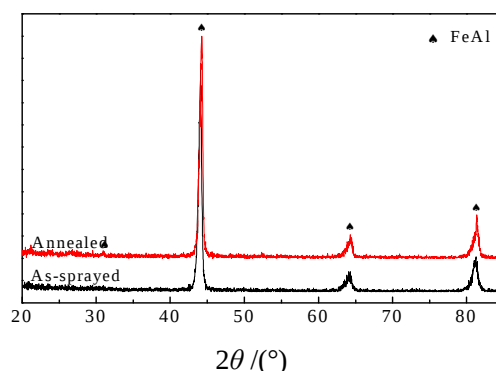


图7 初始 APS 涂层与热处理后涂层的 X 射线衍射图
Fig.7 XRD spectra of the as-sprayed and annealed coatings

$$S = \left[\left(\frac{I_{100}}{I_{110}} \right)_{\text{obs}} / \left(\frac{I_{100}}{I_{110}} \right)_{\text{std}} \right]^{0.5} \quad (1)$$

式中 S 为长程有序化参数, 下标 obs 表示样品的衍射峰强度, std 表示标准卡片中衍射峰的强度。

3 结 论

采用制冷球磨制备了 Fe(Al) 固溶体合金粉末, 对球磨过程中粉末表面形貌和微观组织结构进行了研究。通过大气等离子喷涂制备了 FeAl 金属间化合物涂层, 探讨了热处理对 FeAl 涂层组织结构的影响, 得到如下结论:

(1) 以 Fe、Al 为初始粉末, 制冷球磨 6 h 制备了粒径范围在 15~60 μm 的 Fe(Al)固溶体合金粉末, 该粉末具有细小均匀的层状组织结构。

(2) 大气等离子喷涂球磨 6 h 的 Fe(Al)合金粉末, 喷涂过程中 Fe、Al 发生反应, 生成了比较致密的 FeAl 金属间化合物涂层。由于粉末的尺寸偏小, Fe、Al 存在一定程度的氧化。

(3) 通过对 APS 涂层进行热处理, 涂层成分的均匀性得到了改善。FeAl 相的有序度得到了提高。

参考文献:

- [1] 贺天民, 苏文辉, 裴力. 注浆法制备电解质薄管的工艺及制作石膏模的母模具 [P]. 中国专利: 1242280, 2000-01-26.
- [2] 贺天民, 苏文辉, 吕喆. 真空注浆法制备电解质薄膜的工艺及成型装置 [P]. 中国专利: 1277096, 2000-12-20.
- [3] 贺天民, 吕喆. 改进注浆法制备(ZrO_2)_{0.92}-(Y_2O_3)_{0.08}电解质薄管的电化学性能及应用 [J]. 中国稀土学报, 2002, 1: 20-25.
- [4] 贺天民, 裴力, 吕喆, 等. 以氢气和煤气为燃料的管式固体氧化物燃料电池的特性 [J]. 吉林大学自然科学学报, 1997, 3: 75-76.
- [5] 贺天民, 裴力, 吕喆, 等. 管状 YSZ 电解质的制备及其在固体氧化物燃料电池中的应用 [J]. 功能材料, 2001, 32(1): 55-61.
- [6] 马紫峰, 石玉美, 黄碧纯, 等. 固体氧化物燃料电池初步研究 [J]. 无机材料学报, 1999, 14(3): 499-503.
- [7] Bessette N F, George R A. Performance and reliability of westinghouse's air electrode support solid oxide fuel cell at atmospheric and elevated pressures [J]. Denki

Kagaku, 1996, 64: 602-608.

- [8] Singhal S C. Advances in solid oxide fuel cell technology [J]. Solid State Ionics, 2000, 135: 305-313.
- [9] Stephen E V. Tubular SOFC project. Proc. of 2nd internal fuel cell conference [C]. Kobe, Japan: Denki Kagaku, 1996, 271-274.
- [10] Casanova A. A consortium approach to commercialized westinghouse solid oxide fuel cell technology [J]. Journal of Power Sources, 1998, 71: 65-70.
- [11] Kevin Kendall. Solid oxide fuel cell structures [P]. US 5827620, 1998-10-27.
- [12] Okuo T, Kaga Y, Momma A. New tubular type SOFC using metallic system components [J]. Denki Kagaku, 1996, 64(6): 555-559.
- [13] Rabin B H, Wright R N. Synthesis of iron aluminides from elemental powders: reaction mechanisms and densification behavior [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1991, 22A: 277-286.
- [14] Rabin B H, Wright R N. Microstructure and tensile properties of Fe_3Al produced by combustion synthesis/hot isostatic pressing [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1992, 23A: 35-40.
- [15] Udhayabanu V, Ravi K R, Vinod V, et al. Synthesis of in-situ $\text{NiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite by reactive milling and subsequent heat treatment [J]. Intermetallics, 2010, 18(3): 353-358.

作者地址: 西安市 西安交通大学 材料学院 710049

Tel: (029) 82665299

E-mail: lihui.tian@stu.xjtu.edu.cn

❖ ❖

(上接第 19 页)

- [11] 范瑞麟. NiCrAlY涂层的Cr含量及结果对热腐蚀寿命的影响 [J]. 航空材料学报, 1996, 18: 45-50.
- [12] 王福会, 朱圣龙, 楼翰一. Al_2O_3 涂层对高温合金K38G热腐蚀的影响 [J]. 腐蚀科学与防护, 1993, 5: 32-36.
- [13] 马信清. 弥散稀土氧化物改经的复合铝化物涂层抗高温氧化行为的研究 [D]. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 1990.

作者地址：沈阳市文萃路 62 号

110016

中国科学院金属研究所 (南区)

Tel: (024) 23904856

E-mail: jtl@imr.ac.cn