



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104583450 B

(45)授权公告日 2017.09.01

(21)申请号 201380043387.2

(22)申请日 2013.07.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104583450 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据

61/669,537 2012.07.09 US

61/701,956 2012.09.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.02.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/001476 2013.07.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/009788 EN 2014.01.16

(73)专利权人 斯泰克波尔国际金属粉末有限公司

地址 加拿大安大略

(72)发明人 R·施弗内瑟 B·埃尔

R·劳科克

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 李英

(51)Int.Cl.

G23C 8/10(2006.01)

B22F 3/12(2006.01)

B22F 1/00(2006.01)

H01M 8/10(2016.01)

H01M 8/12(2016.01)

H01M 8/0232(2016.01)

(56)对比文件

CN 101834298 A, 2010.09.15,

CN 101834298 A, 2010.09.15,

JP H0878026 A, 1996.03.22,

CN 102458723 A, 2012.05.16,

US 5288345 A, 1994.02.22,

Marek Michalik* et al..Effect of water vapour on growth and adherence of chromia scales on pure chromium.《Energy Technology》.2007,第67卷

审查员 张改璐

权利要求书1页 说明书12页 附图7页

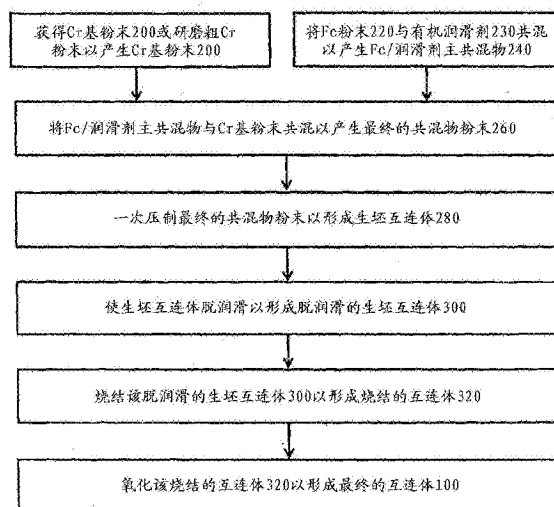
(54)发明名称

燃料电池互连体和制备燃料电池互连体的方法

(57)摘要

通过一次压制压实粉末共混合以形成具有最终互连体的所需形状的生坯互连体,由此制造用于固体氧化物燃料电池的互连体。该粉末共混合物包含铬和铁,并可以包含有机润滑剂。该粉末共混合物的铁部分的至少50重量%或更多包含小于45微米的铁颗粒。该生坯互连体随后烧结和氧化以形成最终的互连体。该氧化步骤在连续流式炉中进行,其中受控气氛(例如加湿的空气)在互连体的行进方向上进料到该炉中。该最终的互连体包含至少90重量%的铬、至少3重量%的铁和小于0.2重量%的氮。该最终互连体在流场中的

平均密度可以小于6.75g/cc。



1. 氧化包含至少90重量%的铬的多孔部件的方法,该方法包括:
在炉中氧化该部件以便将该部件暴露于氧化温度范围持续预定的时间段;和
在所述氧化过程中,将受控气氛供给到该炉中,
其中该受控气氛包含:
至少30体积%的氮,
至少10体积%的氧,和
至少10体积%的水蒸气,
其中所述氧化将该多孔部件的氮含量提高小于0.1重量%。
2. 权利要求1的方法,其中在所述氧化后,该部件包含少于0.2重量%的氮。
3. 权利要求1的方法,其中在所述氧化后,该部件包含少于0.15重量%的氮。
4. 权利要求1的方法,其中该受控气氛包含至少50体积%的环境空气。
5. 权利要求1的方法,其中该受控气氛包含至少20体积%的水蒸气。
6. 权利要求1的方法,其中该受控气氛包含10至30体积%的水蒸气。
7. 权利要求1的方法,进一步包括:
将水蒸气添加到环境空气以产生受控气氛。
8. 权利要求1的方法,其中该氧化温度范围为高于750℃,预定时间段为至少5小时。
9. 权利要求1的方法,进一步包括在所述氧化过程中在行进方向上供给该部件穿过该炉,其中在行进方向上将该受控气氛供给到该炉中。
10. 权利要求1的方法,进一步包括在所述氧化过程中在行进方向上供给该部件穿过该炉,其中在与行进方向相反的方向上将该受控气氛供给到该炉中。
11. 权利要求1的方法,其中该部件包含SOFC互连体。
12. 权利要求1的方法,其中在所述氧化后,铬和铁占该多孔部件的至少99.0重量%。
13. 制造用于固体氧化物燃料电池的互连体的方法,该方法包括:
一次压制压实粉末共混物以形成具有最终互连体的所需形状的生坯互连体,该粉末共混物包含铬和铁,该粉末共混物的铁部分的至少50重量%包含小于45微米的铁颗粒;和
烧结该一次压制的生坯互连体以形成烧结的互连体,其中该烧结的互连体包含至少90重量%的铬和至少3重量%的铁;
该方法进一步包括氧化该烧结的互连体以形成最终互连体,该最终互连体对空气和SOFC燃料是不可渗透的,其中所述氧化包括:
在炉中氧化该烧结的互连体,以便将该烧结的互连体暴露于氧化温度范围持续预定的时间段;和
在所述氧化过程中,将受控气氛供给到该炉中,
其中该受控气氛包含:
至少30体积%的氮,
至少10体积%的氧,和
至少10体积%的水蒸气,
其中在所述氧化后,该最终互连体包含小于0.2重量%的氮。

燃料电池互连体和制备燃料电池互连体的方法

[0001] 交叉引用

[0002] 本申请要求2012年9月17日提交的题为“FUEL CELL INTERCONNECTOR AND METHOD FOR MAKING A FUEL CELL INTERCONNECTOR”的美国临时申请号61/701,956和2012年7月9日提交的题为“FUEL CELL INTERCONNECTOR AND METHOD FOR MAKING A FUEL CELL INTERCONNECTOR”的美国临时申请号61/669,537的优先权,两者的全部内容经此引用并入本文。

技术领域

[0003] 1.发明领域

[0004] 本发明整体上涉及用于固体氧化物燃料电池(SOFC)的互连体,以及使用压制粉末冶金法制造SOFC互连体的方法。此外和/或作为替代,本发明涉及多孔铬合金例如用于SOFC的互连体的受控氧化。

[0005] 2.相关领域描述

[0006] SOFC通过使燃料氧化直接产生电能。在典型的平面几何形状SOFC中,电解质层(固体氧化物或陶瓷)夹在两个电极(阴极层和阳极层)之间。燃料流过阳极层外部(氧化侧)以便向阳极提供 H_2 。空气流过阴极层外部(还原侧)以便向阴极层提供 O_2 。该 H_2 和来自 O_2 的 O^- 反应产生 H_2O ,其在阳极的燃料侧排出。该反应使得电子从阳极流向阴极,这提供电。

[0007] 通常堆叠单个SOFC使得串联组合它们的电输出。互连体(也称为互连板或分隔板)分隔相邻的SOFC。结果,互连体的相对侧暴露于一个SOFC的燃料侧/氧化侧和相邻SOFC的空气侧/还原侧。通常将该互连体设计为对于气相空气与燃料基本不可渗透从而使不受控制的燃烧和SOFC堆叠体的灾难性失效最小化。提高温度的氧化工艺步骤通常在PM制造过程中使用,由此在内部孔隙壁上促进氧化物层的生长,使得内部孔隙通道变得被所形成的氧化物膜堵塞,并且因此该氧化工艺相对于未氧化条件提供所需的渗透率降低。

[0008] 端板设置在SOFC堆叠体的端部,并充当单侧互连体。为了便于引用,在本文中将端板定义为互连体。

[0009] SOFC通常的操作温度为600°C至1000°C。

[0010] 美国专利号7,390,456、8,173,063和6,316,136以及美国专利申请公开号2011/0135531描述了各种互连体以及制造互连体的方法。

[0011] 粉末冶金(PM)制造方法由于PM的可用净形状成型能力已经用于制造互连体。但是,制得的部件可含有残留的内部孔隙,这造成了与制造方法和最终部件功能相关的问题。

[0012] 本发明的实施方案的概述

[0013] 氮化铬(CrN)在互连体中的存在往往是不需要的,原因有二。首先,氮化物的形成可导致互连体的尺度变化。过量氮化物形成可导致互连体翘曲超出允许的产品尺度公差,并因此可降低制造产率。其次,即使较低含量的氮化物可能不会对制得的尺度产生显著影响,甚至更低含量的氮化物对SOFC功能也可不需要的。在正常的SOFC操作中,该互连体暴露于提高的温度和空气持续延长的时间段。在此类环境下,原本存在于互连体材料中的

氮化物可生长并在SOFC操作过程中向该互连体中原位引入尺度变化。这种尺度变化可削弱SOFC堆叠体中的接触均匀性,并因此导致随SOFC操作时间的推移电效率的加速劣化。

[0014] 本发明的一个或多个实施方案提供了减少部件中氮化物形成的多孔铬部件(例如PM部件,如互连体)的氧化方法。

[0015] 本发明的一个或多个实施方案提供氧化包含至少20重量%铬的多孔部件的方法。该方法包括:在炉中氧化该部件以便将该部件暴露 在氧化温度范围持续预定的时间段;并在所述氧化过程中,将受控气氛供给到该炉中。该受控气氛包含至少30体积%的氮、至少10体积%的氧和至少10体积%的水蒸气。该氧化将该多孔部件的氮含量提高小于0.1重量%。

[0016] 根据这些实施方案中的一个或多个,在所述氧化后,该部件包含少于0.3、0.2、0.15和/或0.10重量%的氮。

[0017] 根据这些实施方案中的一个或多个,该受控气氛包含至少50体积%的环境空气。

[0018] 根据这些实施方案中的一个或多个,该受控气氛包含至少20体积%的水蒸气。

[0019] 根据这些实施方案中的一个或多个,该受控气氛包含10至30体积%的水蒸气。

[0020] 根据这些实施方案中的一个或多个,该方法还包括将水蒸气添加到环境空气以产生该受控气氛。

[0021] 根据这些实施方案中的一个或多个,该氧化温度范围为高于750℃,该预定时间段为至少5小时。

[0022] 根据这些实施方案中的一个或多个,该方法还包括在所述氧化过程中在行进方向上供给该部件穿过该炉,其中在行进方向上将该受控气氛供给到该炉中。

[0023] 根据这些实施方案中的一个或多个,该方法还包括在所述氧化过程中在行进方向上供给该部件穿过该炉,其中在与行进方向相反的方向上将该受控气氛供给到该炉中。

[0024] 根据各种实施方案,可以在氧化步骤中在顺流或逆流方向上供给该部件与受控气氛穿过该炉。

[0025] 根据这些实施方案中的一个或多个,该部件包含SOFC互连体。

[0026] 互连体行业中的传统观点是应使PM互连体密度最大化以获得最大的空气/燃料不可渗透性。由于较粗的铁颗粒更加可压缩,行业常规依赖于此类较粗的铁颗粒以试图使互连体密度最大化,并由此使空气/燃料不可渗透性最大化。相反,本发明人发现,根据本发明的各种实施方案,可以通过使用较细的铁颗粒在较低的密度下实现良好的不可渗透性。据认为,使用较细的铁颗粒导致了互连体微结构,其比由较粗铁颗粒制成的较致密的互连体所导致的微结构更容易通过氧化来密封。根据各种实施方案,使用较细的铁颗粒尺寸在较低的互连体密度下实现良好的不可渗透性的能力使较廉价的制造技术(例如避免使用较昂贵的二次压制程序,采用降低的烧结温度和/或烧结时间,因为较小的铁颗粒尺寸提高了铬至铁扩散,这可以更容易地实现目标热膨胀系数(CTE))成为可能并且通过每互连体使用较少的铬而降低材料成本。根据一个或多个实施方案,减少的铬含量要求是有利的,因为铬是昂贵的,并且互连体占SOFC硬件成本的主要部分。降低互连体的总质量可以提供显著的成本优势。

[0027] 本发明的一个或多个实施方案提供用于制造具有良好的不可渗透性和尺度特性的SOFC互连体的较快速、较廉价的方法。

[0028] 本发明的一个或多个实施方案提供利用每互连体减少量的铬的SOFC互连体,由此

降低该互连体的材料成本。

[0029] 本发明的一个或多个实施方案提供一种粉末冶金 (PM) 方法, 该方法能够制作具有高铬含量 (例如超过90%)、精确的尺度公差、与相邻电解质的热膨胀性质相匹配的热膨胀性质和/或良好的不可渗透性的SOFC互连体。这种组合不容易通过其它方法例如冲压或轧制制造。根据一个或多个实施方案的该PM方法可以以非常精确的尺度公差非常精确地、成本有效地制造零件。

[0030] 本发明的一个或多个实施方案提供制造用于固体氧化物燃料电池的互连体的方法。该方法包括一次压制压实粉末共混物以形成具有最终互连体的所需形状的生坯互连体。该粉末共混物包括铬和铁。该粉末共混物的铁部分的至少50重量%包含小于45微米的铁颗粒。该方法还包括烧结该一次压制的生坯互连体以形成烧结的互连体。该烧结的互连体包含至少90重量%的铬和至少3重量%的铁。

[0031] 根据这些实施方案中的一个或多个, 该粉末共混物的铁部分的至少60、70、80和/或90重量%包含小于60微米的铁颗粒。

[0032] 根据这些实施方案中的一个或多个, 该粉末共混物的铁部分的至少60、70、80和/或90重量%包含小于45微米的铁颗粒。

[0033] 根据这些实施方案中的一个或多个, 该粉末共混物的铁部分的至少40、50、60、70、80和/或90重量%包含小于30微米的铁颗粒。

[0034] 根据这些实施方案中的一个或多个, 该粉末共混物的铁部分的至少30、40、50、60、70、80和/或90重量%包含小于20微米的铁颗粒。

[0035] 根据这些实施方案中的一个或多个, 该烧结的互连体包含94.5至95.5重量%的铬和4.5至5.5重量%的铁。

[0036] 根据这些实施方案中的一个或多个, 该方法还包括将铁粉末与有机润滑剂共混以形成铁/润滑剂主共混物。该润滑剂占该铁/润滑剂主共混物的至少5重量%。该方法还包括将该铁/润滑剂主共混物与铬粉末共混以形成该粉末共混物, 并在所述烧结前将该生坯互连体脱润滑 (delubricate)。

[0037] 根据这些实施方案中的一个或多个, 该润滑剂占该铁/润滑剂主共混物的至少1、5、10和/或20重量%。

[0038] 根据这些实施方案中的一个或多个, 该烧结在不超过1450°C、1425°C和/或1400°C的烧结温度范围下在烧结循环时间内发生。

[0039] 根据这些实施方案中的一个或多个, 该烧结温度范围不低于1150°C, 并且该烧结循环时间小于3、2和/或1.5小时。

[0040] 根据这些实施方案中的一个或多个, 该烧结导致至少70%和/或80%的铬扩散到铁中。

[0041] 根据这些实施方案中的一个或多个, 该方法还包括氧化该烧结的互连体以形成最终的互连体, 其中该最终的互连体对空气和SOFC燃料是不可渗透的。根据这些实施方案中的一个或多个, 该氧化包括使该烧结的互连体在互连体行进方向上穿过连续流式炉 (continuous flow furnace), 同时在该互连体行进方向上将含氧气体供给到该炉中。根据这些实施方案中的一个或多个, 该最终的互连体包含流场, 将空气或气体设计为在使用该互连体的过程中在该流场上流动, 该流场对 SOFC燃料和空气是不可渗透的, 并且最终的互

连体在该流场中具有小于6.8、6.75和/或6.73g/cc的平均密度。

[0042] 根据这些实施方案中的一个或多个,该生坯互连体包含流场,将空气或气体设计为在使用该互连体的过程中在该流场上流动,并且该生坯互连体在该流场中具有小于6.75、6.73和/或6.70g/cc的平均密度。

[0043] 本发明的一个或多个实施方案提供用于固体氧化物燃料电池的互连体。该互连体包括烧结体,该烧结体包含至少90重量%的铬和至少3重量%的铁。该烧结体限定了流场,将空气或气体设计为在使用该互连体的过程中在该流场上流动。在该流场中的平均密度小于6.75g/cc。该流场对SOFC燃料和空气是不可渗透的。

[0044] 根据这些实施方案中的一个或多个,该互连体由压制的粉末共混物形成,在该粉末共混物中,该粉末共混物的铁部分的至少50重量%包含小于45微米的铁颗粒。

[0045] 根据这些实施方案中的一个或多个,根据本文中公开的任一种方法制造该互连体。

[0046] 本发明的一个或多个实施方案提供用于固体氧化物燃料电池的互连体。该互连体包括烧结体,该烧结体包含至少90重量%的铬和至少3重量%的铁。该互连体由压制的粉末共混物形成,在该粉末共混物中,该粉末共混物的铁部分的至少50重量%包含小于45微米的铁颗粒。

[0047] 本发明的各实施方案的这些和其它方面,以及操作方法和结构的相关元件的功能和零件的组合和制造的经济性,将在参考附图考虑下列描述和所附权利要求时变得更为明显,所有附图均构成本说明书的一部分,其中类似的附图标记在不同图中表示相应的零件。在本发明的一个实施方案中,本文中说明的结构部件按比例绘制。然而,应明确理解的是,附图仅为说明和描述的目的,而非意在作为对本发明的限制的定义。此外应当理解,在本文的任一实施方案中显示或描述的结构特征也可以在其它实施方案中使用。如在说明书和在权利要求中所用,单数形式“一(a)”、“一种(an)”和“该(the)”包括复数指示物,除非上下文另有明确说明。

[0048] 附图概述

[0049] 为了更好地理解本发明的实施方案以及其它目的及其进一步的特征,参考下列描述(与附图结合使用),其中:

[0050] 图1是根据本发明的一个实施方案的SOFC堆叠体的示意性横截面图;

[0051] 图2是图1的SOFC堆叠体的局部横截面图;

[0052] 图3是图1的SOFC堆叠体的互连体的局部横截面图;

[0053] 图4是描述根据本发明的各个实施方案制造图3的互连体的流程图;

[0054] 图5是图1的SOFC堆叠体的互连体的俯视图;

[0055] 图6说明了多孔铬合金中氮化铬形成的属性;

[0056] 图7显示了根据本发明的一个实施方案在氧化方法中使用的温度、时间和气氛;

[0057] 图8显示了根据本发明的一个实施方案氧化气氛对最终氮含量的影响;和

[0058] 图9是显示根据本发明的一个或多个实施方案在氧化炉中氧化互连体的图。

[0059] 本发明的示例性实施方案的详细描述

[0060] 图1和2说明了根据本发明的一个实施方案的SOFC堆叠体10。该SOFC堆叠体10包括多个SOFC 15。每个SOFC 15包括夹在两个电极(阳极板30和阴极板40)之间的电解质板20。

邻近每个阳极板30设置用于燃料60通过的燃料侧通路50(即一系列通道)。邻近每个阴极板40设置用于空气80通过的空气侧通路70(一系列通道)。互连体100将一个SOFC 15的(一个或多个)燃料侧通路50与邻近SOFC15的(一个或多个)空气侧通路70分隔开。

[0061] 该互连体100可以具有适用于SOFC堆叠体的任何形状与尺寸。在图2和5中说明的实施方案中,该互连体100的每一侧包括一系列交替的凸脊110和凹谷120。如图2中所示,在该互连体100相对侧上的凸脊110分别毗邻邻近SOFC 15的电极30、40,使得该凸脊110、凹谷120和各自的电极30、40之间形成的空间分别产生了该燃料和空气侧通路50、70。

[0062] 图5是该互连体100的燃料侧的俯视图。该燃料侧通路50由互连体100中的凹陷130限定。该凹陷130限定了凹谷120,凸脊110由该凹陷130上升。将燃料供应和排气集气区域140、150分别限定在该凸脊110/凹谷120的上游和下游侧。燃料供应孔160导入燃料供应集气室140。燃料排气开口170引导该排气集气区域150。燃料60由该供应开口160流入该燃料侧通路50和供应集气室140,经由凹谷120流入排气集气室150(与制得的水一起),并流出该排气开口170。

[0063] 相应的空气侧凹陷130'、凹谷120、凸脊110和空气供应与排气集气室140'、150'和孔160'、170'设置在互连体100的相对侧上,并在图5中以假想虚线显示。

[0064] 该互连体100包括流场,其涵盖将燃料或空气设计为在其上流动的互连体100的区域。在图5中说明的互连体100中,该互连体100的流场由凹陷130、130'的周边约束,并通常为+形状。在凹陷130、130'外部的互连体100的周边并非该流场的一部分。在其中该空气/燃料通路50、70延伸超出该互连体边缘(即如图5中所示,延伸至该互连体的顶部、底部、左侧和/或右侧)的实施方案中,该互连体的流场延伸至该边缘。如下文中更详细地解释的那样,通常重要的是该互连体100的流场部分对燃料60和空气80是不可渗透的。

[0065] 在图2和5中说明的实施方案中,在该互连体100一侧上的凸脊110和凹谷110相对于在该互连体100的另一侧上的凸脊100和凹谷110垂直延伸。结果,如图2中所示,该燃料侧通路50朝向纸页中延伸,空气侧通路70由左向右延伸。因此,设计该SOFC堆叠体10使得燃料60在一个方向上流动,而空气80在垂直方向上流动。然而,根据替代性实施方案,该燃料与空气侧通路50、70可以是平行的(例如如在图3中说明的替代性互连体100'中所示那样),或者在不脱离本发明的范围的情况下相对于彼此在任何其它合适的方向上运行。

[0066] 在下文中,参考图4描述根据各种实施方案的制备互连体100的方法。

[0067] 由大约20毫米至6毫米的粗铬原料通过用锤磨机、销棒粉碎机和/或其它合适的研磨机械研磨变细(x down)来制备铬(Cr)基粉末200并随后将其分级。根据各种实施方案的粗铬原料包含至少90%、95%、97%、98%、99%和/或99.3%的铬(例如,铝热法铬、采用另一合适方法制得的铬粉末)。

[0068] 除非另行说明,本文中公开的所有百分比均为重量百分比。除非另行说明,颗粒尺寸指的是使用正方形开口的筛分。例如,小于45微米的颗粒指的是下落穿过45微米×45微米正方形开口的颗粒。相比之下,任何dXX值(例如D50)指的是按颗粒数目计(并非按重量计)的XX%分布颗粒。因此,D50为100微米的粉末指的是该颗粒的50%(按颗粒数目计,而非质量)大于100微米,而50%更小。

[0069] 根据各种实施方案,经由合适的筛将该铬粉末分级至低于160微米(即基本上所有颗粒下落穿过160微米×160微米开口),其D50有时为80-150微米和/或110-150微米,并且

最多5%、10%、20%和/或30%的铬颗粒小于45微米,由此产生该铬基粉末200。根据各种实施方案,该铬基粉末200包含不超过5%的大于200微米的铬颗粒,不超过10%的大于160微米的铬颗粒,高达100%的大于63微米的铬颗粒,和不超过1%的小于45微米的铬颗粒。根据各种其它实施方案,该铬基粉末200包含不超过1%的大于160微米的铬颗粒,至少75%的大于63微米的铬颗粒,和不超过15%的小于45微米的铬颗粒。根据各种实施方案,该铬基粉末200包含不超过0.1%的大于200微米的铬颗粒,不超过2%的大于160微米的铬颗粒,80-100%和/或84-96%的大于63微米的铬颗粒,和不超过5%的小于45微米的铬颗粒。

[0070] 将铁(Fe)粉末220与润滑剂(例如有机润滑剂、有机金属润滑剂、或可用于压制PM的任何其它类型的合适润滑剂)230共混以产生铁/润滑剂主共混物240。根据各种实施方案,该铁粉末220包含至少95%、97%、98%、99%、99.5%和/或99.9%的纯铁。根据各种实施方案,该铁粉末220包含至少30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.7%、99.8%和/或99.9%的小于75、70、60、50、45、40、35、30、25、20、15和/或10微米的铁颗粒。根据各种实施方案,该铁粉末220可以包含这些百分比和尺寸限制的任何组合(例如,由30%小于75微米至99.9%小于10微米)。

[0071] 该铁粉末220可以是不均匀的,使得例如至少90%的铁颗粒小于50微米且至少50%小于20微米。再一次地,可以使用上述百分比和尺寸限制的任何组合。较粗和较细的铁颗粒的组合可用于提供较大铁颗粒较好的流动和压缩特性,同时仍提供较小铁颗粒的改善的不可渗透性特性。

[0072] 根据一个或多个实施方案,该铁粉末220包含高纯度细铁粉末,例如具有d105微米、d5015微米和d9030微米的典型筛分分析以及98+%的铁、0.150%的碳、0.800%的氧、0.015%的硫和0.010%的磷的化学分析(重量%)的粉末,或具有99.7%的铁、99.5%的铁—met、0.09%的O—tot、0.003%的C、0.009%的S、0.005%的P、0.002%的Si、0.09%的Mn的典型化学分析以及0.0%大于150微米、0.3%为75-150微米、1%为63-75微米、12%为45-63微米和87%小于45微米的典型筛分析的粉末,或此类粉末的混合物(例如75/25、50/50、25/75)。

[0073] 根据各种实施方案,该铁/润滑剂主共混物240具有1至30%、5至25%、10至20%和/或12.5至17.5%的有机润滑剂230重量百分比。可首先单独将使用具有较小颗粒尺寸的铁粉末220的实施方案与比使用较粗铁粉末的实施方案中更大量的润滑剂组合,因为流动的容易程度倾向于与颗粒尺寸成反比。然而,根据各种实施方案,完全省略润滑剂230。例如,一个或多个使用较粗铁粉末的实施方案可能不使用任何润滑剂230。

[0074] 随后将该铬基粉末200与铁/润滑剂主共混物240共混以产生最终的共混物粉末260。根据各种实施方案,该最终的共混物粉末260包含至少90、91、92、93、94和/或95%基底铬粉末。最终的共混物粉末260的余量优选包含该铁/润滑剂主共混物240。根据各种实施方案,该最终的共混物粉末260包含至少0.4%的有机润滑剂230。根据各种实施方案,该最终的共混物粉末260包含1至9%的铁。根据一个或多个实施方案,该最终的共混物粉末260包含大约94-96%的铬、至少4%和/或5%的铁和至少0.10%、0.2%、0.3%和/或0.4%的润滑剂230。根据一个或多个实施方案,该最终的共混物粉末260包含0.65%的有机润滑剂。

[0075] 根据各种实施方案,将该铬基粉末200与铁/润滑剂主共混物240在大约室温(例如15℃至27℃和/或大约21℃)下共混以形成该最终的共混物粉末260。根据一个实施方案,使

用双锥混合机和40分钟共混周期。

[0076] 根据其它实施方案,将该铬基粉末200与铁/润滑剂主共混物240在高于室温的温度(例如高于27、40、50、70和/或100并低于140℃、130℃、120℃和/或110℃)下共混以形成该最终的共混物粉末260。根据一个实施方案,使用带有夹套的DC搅拌机和2小时周期(包括加热时间和共混时间)。根据一个或多个实施方案,在提高温度下共混显示了良好的流动特性。根据各种实施方案,将该共混温度保持低于该润滑剂230的熔融温度。

[0077] 随后用该最终的共混物粉末260适当地填充具有所需最终互连体100的腔室形状的模腔。在用该最终的共混物粉末260填充模腔后,在封闭模具中单阶段压实/压制该最终的共混物粉末260以形成生坯互连体280。根据各种实施方案,该生坯互连体280基本具有最终互连体100的最终形状与尺寸(除了由压制后弹性回弹、烧结、进一步的热处理和/或氧化导致的微小的尺寸与形状变化)。根据各种实施方案,该单阶段压实产生了凸脊110、凹谷120、凹陷130、130'、集气室140、140'、150、150'和孔160、160'、170、170'。根据各种实施方案,在40-100Tsi和/或60-75Tsi下使用压机(例如液压机、混合式压机或任何其它合适的压机)进行该压实。

[0078] 根据各种实施方案,与常规的两阶段压制程序(例如美国专利号8,173,063中公开的两阶段压制程序)不同,经由一次压制程序进行该压实/压制。

[0079] 根据各种实施方案,该生坯互连体280具有至少400、500、600和/或700psi的生坯强度。根据各种实施方案,该生坯互连体280在流场中具有至少6.50、6.55、6.60、6.63、6.65和/或6.67g/cc,和/或小于6.80、6.78、6.75、6.72、6.70、6.68、6.66和/或6.65的平均生坯强度。根据一个或多个实施方案,该生坯密度在流场中平均为大约6.65g/cc。

[0080] 根据一个或多个实施方案,如果使用润滑剂230,那么将该生坯互连体280在300℃至500℃(例如大约400℃)下在空气中脱润滑1至3小时以基本去除该润滑剂230并形成脱润滑的生坯互连体300。然而,取决于润滑剂230性质和含量与生坯互连体280的尺寸与尺度,可以使用替代性的温度和/或脱润滑时间。

[0081] 随后将该脱润滑的生坯互连体300(或生坯互连体280,如果不使用润滑剂的话)烧结以形成烧结的互连体320。根据各种实施方案,在保持在烧结温度范围(例如在至少1150℃和/或1250℃并小于1450℃、1425℃和/或1400℃的温度下)内的炉中在30分钟至3小时、45分钟至2小时和/或1至1^{1/2}小时的烧结循环时间内烧结该脱润滑的生坯互连体300,以便将铬与铁颗粒冶金结合在一起并使铬扩散到铁中。根据各种实施方案,该烧结循环时间在该烧结温度范围下小于3、2和/或1.5小时。根据各种实施方案,烧结环境包含至少80%、至少90%和/或最多100%的H₂。根据一个或多个实施方案,在烧结温度为1150℃至1380℃的炉中在70分钟循环过程内在包含大约95%的H₂和大约5%的Ar的烧结环境中烧结该脱润滑的生坯互连体。根据一个或多个实施方案,在具有两个密封的出口门和至少5个热控制区域的推舟式炉中进行烧结。

[0082] 对于给定化学组成的互连体(例如95%铬/5%铁),较粗的铁颗粒导致较少的铬/铁接触点(可以经此发生扩散)。较粗的铁颗粒还导致进入每个铁颗粒中心的较长路径。较少的接触点和较长的路径通常需要高烧结温度(例如超过1450℃)和/或较长的烧结时间以实现所需的扩散水平和相关的目标热膨胀系数(CTE)水平。较高的烧结温度和较长的加工时间倾向于导致较高的制造成本。相反,根据不同实施方案采用较小的铁颗粒尺寸有助于

较低的烧结温度和烧结时间,同时仍然实现所需的扩散/CTE水平。

[0083] 根据各种实施方案,烧结炉中的气氛流还原阻碍扩散的表面铁和铬氧化物,从而允许进行颗粒结合和扩散。

[0084] 根据各种实施方案,烧结步骤的热曲线导致在整个烧结的互连体320中至少60%、70%、75%、78%和/或80%的铬进入铁中的扩散水平。根据各种实施方案,该烧结导致80-85%的铬扩散到铁中。

[0085] 根据各种实施方案,该烧结的互连体320在流场中具有至少6.50、6.55、6.60、6.63、6.65、6.67、6.68、6.69和/或6.70g/cc和/或小于6.8、6.78、6.75、6.73、6.70和/或6.68g/cc的平均密度。根据一个或多个实施方案,该烧结密度在该流场中平均为大约6.65g/cc。根据各种实施方案,经由烧结实现了一些致密化(例如与生坯互连体密度相比0.5-2%的密度增加)。

[0086] 根据各种实施方案,该烧结方法导致了具有小于0.10%、0.09%、0.08%、0.07%和/或0.065%的氮含量的烧结互连体320。根据各种实施方案,低氮含量可以防止或限制最终互连体100的扭曲。根据各种实施方案,通过降低互连体暴露于其中的气氛的氮含量(例如在烧结前、在烧结过程中或在烧结后)来降低该互连体的氮含量。

[0087] 由于SOFC在使用过程中经历宽的温度范围(例如由启动开始,经运行,随后至关机),通常优选最终的互连体100具有的热膨胀系数(CTE)大约等于电解质板20的CTE,使得它们在SOFC堆叠体10的启动、运行和关机过程中同步膨胀和收缩。根据各种实施方案,铬/铁比与烧结方案(这控制着所得铬进入铁中的扩散程度)的组合影响最终的互连体100的所得CTE。因此,可以调整铬/铁比和烧结方案以便使最终的互连体100的CTE与通常用于SOFC的电解质的CTE匹配。根据一个或多个实施方案,具有95%铬/5%铁含量和超过80%的扩散的互连体100具有的CTE充分适合于一种或多种通常使用类型的电解质板20。

[0088] 根据各种实施方案,通过在500℃至1100℃(例如至少500℃、600℃、700℃、800℃和/或900℃,和/或900℃至1000℃,和/或小于1200℃、1100℃和/或1000℃)的氧化温度下氧化至少5、10、15和/或20小时和小于40、35、30和/或25小时来热稳定和密封该烧结的互连体320。根据一个或多个实施方案,氧化在500℃和以上的温度下以相当快的速率开始发生。根据一个或多个实施方案,通过将该烧结的互连体320保持在950℃氧化环境下20-24小时来进行氧化。图7说明了根据一个或多个实施方案的氧化过程,其中互连体暴露于其中的炉气氛在5小时内由环境温度(例如25℃)渐变为950℃。在大约950℃下保持该环境24小时。该环境随后在大约7小时内降低回到环境温度。

[0089] 如图9中所示,根据各种实施方案,以连续法氧化烧结的互连体320,其中在可以有助于保持所得最终互连体100的平坦度的陶瓷调节器(setter)上的炉网带500上堆叠该烧结的互连体320。将受控气氛510(下面更详细地描述)在网带500和烧结互连体320流动的方向上供给到氧化炉520中以便向炉520中的互连体320周围的环境中提供反应气体(氧)。根据各种实施方案,这种顺流方向可以在互连体320加热(例如500℃至700℃)时和在更高温度(例如在700℃下或高于700℃)下可另外发生的氮化之前有助于促进氧化。这种顺流可以另外或作为替代地通过调节互连体暴露于其中的温度(例如,可能通过使互连体在氧化循环开始时所经受的温度更缓慢和/或均匀地升高)来改进该氧化循环。根据替代性的实施方案,可以在间歇式炉中而不是连续流式炉中氧化该互连体320。可以在氧化批次工艺过程

中将该受控气氛510供给穿过该间歇式炉以保持对该氧化工艺的可用氧供应。

[0090] 根据各种替代性的实施方案,可以在逆流方向而非并流方向上向该炉520提供该受控气氛510。在各种逆流实施方案中,该受控气氛在氧化互连体100离开的炉520的部分处或该部分附近进入炉520,并在烧结互连体320进入炉520的炉的部分处或该部分附近排出炉520。这种替代性的逆流方法类似于图9中显示的方法,但是受控气氛510流和箭头580在翻转的方向和位置处显示,并且因此重新定位增湿器560。

[0091] 根据各种实施方案,在将该互连体320初始供给到炉520中后立即开始的整个氧化循环中,将该受控气氛510持续供给到炉520中。根据替代性的实施方案,仅当互连体320暴露于氧化温度环境时(例如当该互连体暴露于温度高于300℃、400℃和/或500℃的环境时)才将该受控气氛510供给到炉520中。

[0092] 如图6中所示,当在环境空气(例如具有大约1-4%的水蒸气含量的空气)中氧化烧结互连体320时,观察到可以在内部微结构中形成铬的氮化物。在环境空气中氧化多孔Cr合金互连体后,在暴露于环境空气中的氧化过程后,如图6中所示,该微结构倾向于在围绕孔隙的区域中以及在内部材料晶界中显示富含氮的区域。

[0093] 氮化物的形成是Cr基金属提高的温度与环境空气中所含氮的组合的结果。根据各种实施方案,互连体中此类氮化物的量优选降低。因此,本发明的一个或多个实施方案提供多孔铬部件(例如PM部件如互连体)的氧化方法,该方法减少和/或最小化该部件中氮化物的形成。降低互连体中氮化物形成的程度可以在制造过程中提高总体互连体产率(例如由于更多互连体100在尺度公差内),并可以在用于SOFC堆叠体的过程中导致具有改进的长期尺度精确度的互连体。对于充分致密的Cr材料已经在文献中建议了减少氮吸收的方法,例如Michalik使用(1)具有4%的H₂O的氮与4%的H₂的混合物,或(2)具有10%的H₂O的氮的混合物来抑制氮化物形成。然而,如图8中所示,当应用于其中氧化后的氮含量实际上提高至超过1重量%的多孔Cr合金(例如PM互连体)时发现这些方法是无效的。参见Michalik 2007Effect of water vapour on growth and adherence of chromia scales,Julich Research Thesis。

[0094] 如图8中所示,根据一个或多个实施方案,在不含氮的氩/氧混合物中的氧化可以将氮含量保持在大约0.05%的预氧化水平。因此,本发明的各种实施方案在该氧化方法过程中采用基本不含氮的Ar/O气氛。然而,根据各种实施方案,使用Ar/O气氛并不实际,因为工艺气氛的高成本或需要使用复杂和昂贵的具备气氛再循环能力的制造设备。

[0095] 根据一个或多个替代性的实施方案,在包含环境空气540和提高水平的水蒸气550的受控气氛510中氧化该互连体320。根据各种实施方案,如图9中所示,该受控气氛510通过以下方法产生:在增湿器560中使环境空气540湿润以产生该受控气氛510。根据各种实施方案,在氧化步骤过程中泵送到炉520中的受控气氛510的水蒸气含量包含具有至少5%、10%、15%、20%和/或25%,小于50%、40%和/或35%,和/或10%至40%、10%至30%和/或15%至25%的水蒸气含量(按体积计)的环境空气540。根据一个或多个实施方案,在该受控气氛中的水蒸气含量为20%。根据这些实施方案中的一个或多个,发现该受控气氛510提供了控制/限制氧化的Cr合金中最终氮含量的有效手段。根据各种实施方案,向其中添加水蒸气550的环境空气540已经包含(按体积%计):

[0096] • 60-95%、70-90%、70-85%、75-85%和/或大约78%的氮(N);

[0097] • 5-35%、10-30%、15-25%和/或大约21%的氧 (O_2) ;和

[0098] • 0-4%的水蒸气 (H_2O) 。

[0099] 添加到环境空气540的水蒸气550的量将取决于环境空气540的起始湿度。根据各种实施方案,将较少的水蒸气550添加到较湿润的空气540中以产生该受控气氛。

[0100] 根据各种实施方案,该受控气氛510包含:

[0101] • 30-95%、40-90%、45-80%、45-70%、50-60%和/或大约55% 的氮 (N) ;

[0102] • 5-40%、5-35%、10-30%、10-25%、10-20%和/或大约15%的氧 (O_2) ;和

[0103] • 5-50%、10-40%、10-35%、20-35%和/或大约30%的水蒸气 (H_2O) 。

[0104] 除非另行具体说明,所有的气氛百分比均是基于标准环境温度和压力 (SATP) (即 25°C 和 101.3kPa) 下的气氛的体积百分比。所有气氛百分比也可视为在 SATP 下的摩尔百分比。因此,根据各种实施方案,该受控气氛包含按体积和/或按摩尔浓度计 5-50%、10-40%、10-35%、20-35% 和/或大约 30% 的水蒸气 (H_2O)。根据各种实施方案,注入炉 520 中的受控气氛 510 实际上在大致 SATP 下注入,使得在将其注入炉 520 中时可以测量体积百分比。根据替代性的实施方案,可以在其它温度和压力下将该受控气氛 510 注入该炉 520 中 (尽管仍在 SATP 下测量气氛百分比)。

[0105] 可以替代地以露点形式来测量该受控气氛 510 的水蒸气含量。根据各种实施方案,该受控气氛 510 (在 101.3kPa 的标准环境压力下) 的露点为至少 40°C、45°C、50°C 和/或 55°C, 和/或 40°C 至 100°C、45°C 至 90°C、45°C 至 80°C、50°C 至 80°C、55°C 至 80°C, 和/或大约 60°C。

[0106] 根据各种实施方案,除了添加水蒸气 550 以形成该受控气氛 510 之外,还可以以其它方式改变该环境空气 540。例如,还可以将氧添加到该环境空气 540 以形成该受控气氛 510。添加的氧可以提高氧化速率,并允许减少氧化循环时间。

[0107] 根据各种实施方案,在该氧化方法过程中该受控气氛 510 进入炉 520 中的名义流量为每英寸炉带 500 宽度每小时 125 立方英尺,最小为每英寸炉带 500 宽度每小时 42 立方英尺且最大为每英寸炉带 500 宽度每小时 208 立方英尺。根据各种实施方案,在氧化方法过程中以每英寸炉带 500 宽度每小时至少 25、35、40、50、60、70、80、90 和/或 100 立方英尺,和/或每英寸炉带 500 宽度每小时 25 至 500、25 至 400、40 至 250 立方英尺将该受控气氛 510 供给到炉 520 中。根据 一个或多个实施方案,该炉带 500 为 18 英寸宽。根据一个或多个实施方案,27 个烧结互连体 320 的阵列以 3×3×3 堆叠在研磨氧化铝调节器板上并随后氧化以形成最终的互连体 100。根据一个或多个替代性的实施方案,以 5 块高和横跨该网带为 3 块的方式堆叠该烧结的互连体 320。

[0108] 根据各种实施方案,使用具有 8 磅/小时的容量的增湿器 560 实施所需的增湿以支持该受控气氛 510 以每小时 1000 立方英尺流入该炉中。根据一个或多个实施方案,以至少 100、250、500、750 立方英尺/小时 (cfh), 和/或 100 至 5000cfh、500 至 4000cfh、和/或 750 至 4000cfh 的速率将该受控气氛 510 供给到该炉 520 中。

[0109] 如图 9 中所示,在流入该炉 520 中并向氧化步骤提供反应气体后,所用的受控气氛 510 (较少的用过的反应气体和其它损耗的组分) 以废气 580 形式从炉 520 中排出,其中该带 500 离开该炉 520。根据各种实施方案,可以将废气 580 再循环和再注入 (例如通过重新润湿该废气 580 以形成受控气氛 510)。

[0110] 根据一个或多个实施方案,该制造方法在氧化步骤后导致具有不超过 1.0%、

0.75%、0.5%、0.4%、0.3%、0.20%、0.17%、0.15%、0.12%、0.10%和/或0.09%的氮含量的最终互连体100。如图8中所示,在含有水蒸气的受控气氛中氧化后,所得氮含量相对于在环境空气(尽管根据不同的实施方案可以替代性地使用环境空气)中氧化后观察到的值显著降低。测得的氮含量类似于在不含氮的氩/氧气氛中氧化时所观察到的氮含量。根据各种实施方案,该氧化过程将该互连体的氮含量提高小于最终互连体100的0.1、0.09、0.08、0.07、0.06、0.05和/或0.00重量%。

[0111] 根据各种实施方案,该氧化步骤导致在互连体表面上形成氧化物层,其中该氧化物(例如氧化铬 Cr_2O_3)为至少1、2和/或3微米厚,和/或3至4微米厚。

[0112] 根据各种实施方案,该氧化步骤导致最终互连体100。根据各种实施方案,该最终互连体100具有至少6.63、6.65、6.67、6.68、6.69、6.70、6.71、6.72、6.73和/或6.71g/cc,和/或小于6.8、6.78、6.75、6.74、6.73、6.72和/或6.71g/cc的平均流场密度。根据一个或多个实施方案,该最终互连体100在流场中具有大约6.7g/cc的平均密度。根据一个或多个实施方案,该最终互连体100平坦至400、350和/或300微米以内。根据各种实施方案,该互连体板100的总厚度为1.5毫米至3.5毫米(取决于实施方案),厚度变化为最大0.25、0.20、0.19和/或0.180微米(不包括在凹陷130、130'处)。

[0113] 根据各种实施方案,在用于SOFC堆叠体10之前,使该最终互连体100经受进一步的制造步骤(例如涂覆等等)。

[0114] 虽然参考特定互连体描述了上述氧化方法,但是该氧化方法可以另外或作为替代地在多种其它部件上采用,而不脱离本发明的范围。例如,上述氧化方法可以与使用其它制造技术制得的互连体(例如使用双重压制制造技术制得的互连体)一起使用。根据本发明的一个或多个实施方案的氧化方法可用于氧化/钝化多孔PM部件(例如高铬含量PM部件)。

[0115] 相反,虽然将该互连体制造方法描述为使用各种特定氧化步骤时,但是该制造方法和所得互连体100可以作为替代地采用任何其它合适的步骤(例如替代性的氧化步骤,仅利用环境空气作为气氛的氧化步骤,完全省略形式氧化步骤的方法,等等)制得。

[0116] 根据各种实施方案,铁颗粒尺寸、铬颗粒尺寸、密度、表面氧化和/或该制造方法的其它方面使得该互连体100对来自阴极侧70的空气和来自阳极侧50的燃料不可渗透。根据各种实施方案,最终互连体100由此提供适于良好地充当SOFC互连体100的尺度精确度、不可渗透性和CTE。

[0117] 根据各种实施方案,该最终互连体100基本上由铬和铁组成。根据各种实施方案,铬和铁占该互连体100的至少99.0、99.5、99.7、99.8、99.8、99.9和/或99.99%。

[0118] 如本文中所用,术语“对SOFC燃料和空气不可渗透”和类似术语指的是如在SOFC互连体领域所理解的术语不可渗透性。SOFC互连体不可渗透性不需要对燃料和空气的绝对不可渗透性。相反,“不可渗透”仅要求该互连体充分不可渗透以便对该SOFC提供良好的功能,而不会在延长的时间段内失效。

[0119] 虽然上面已经关于SOFC互连体100描述了本发明的实施方案,但是本发明的实施方案还可以应用于其它类型的部件。各种实施方案特别适用于其中需要高密度和/或不可渗透性的部件,和/或具有复杂的成品形状的部件。

[0120] 提供前述实施方案以说明本发明的实施方案的结构与功能原理而非意在限制。相反,本发明的原理意在涵盖在下列权利要求的精神与范围内的任何和所有变化、改变和/或

替换。

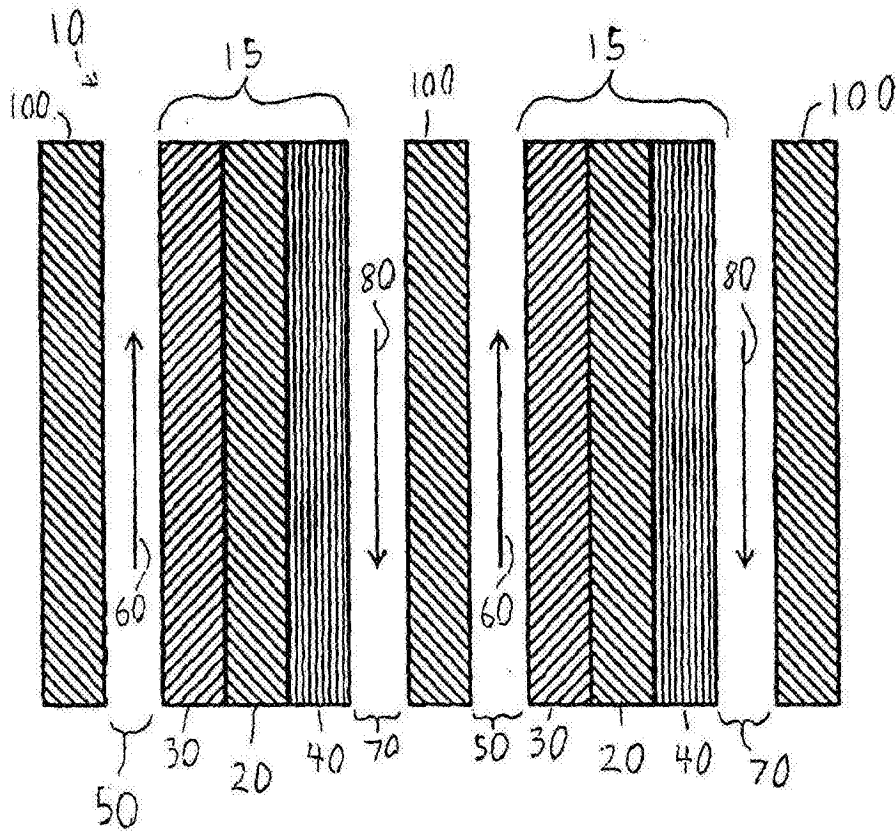


图1

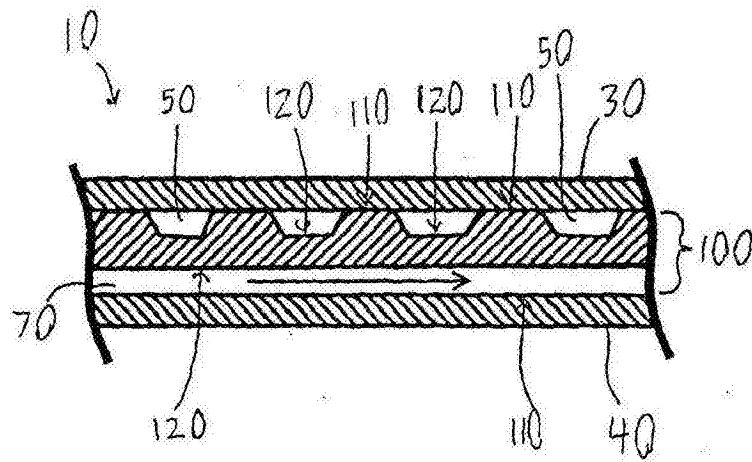


图2

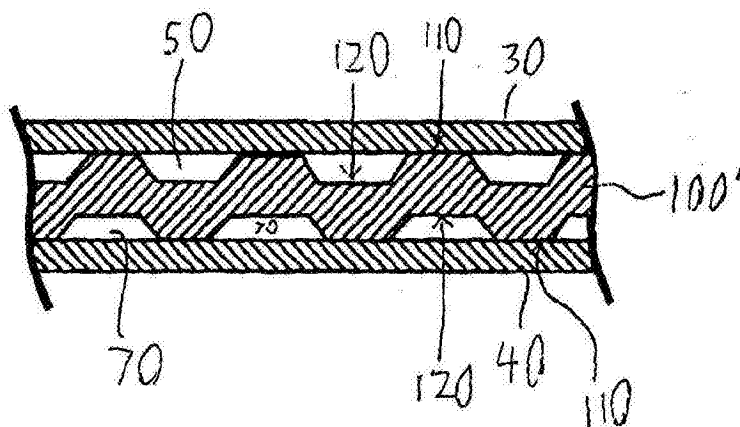


图3

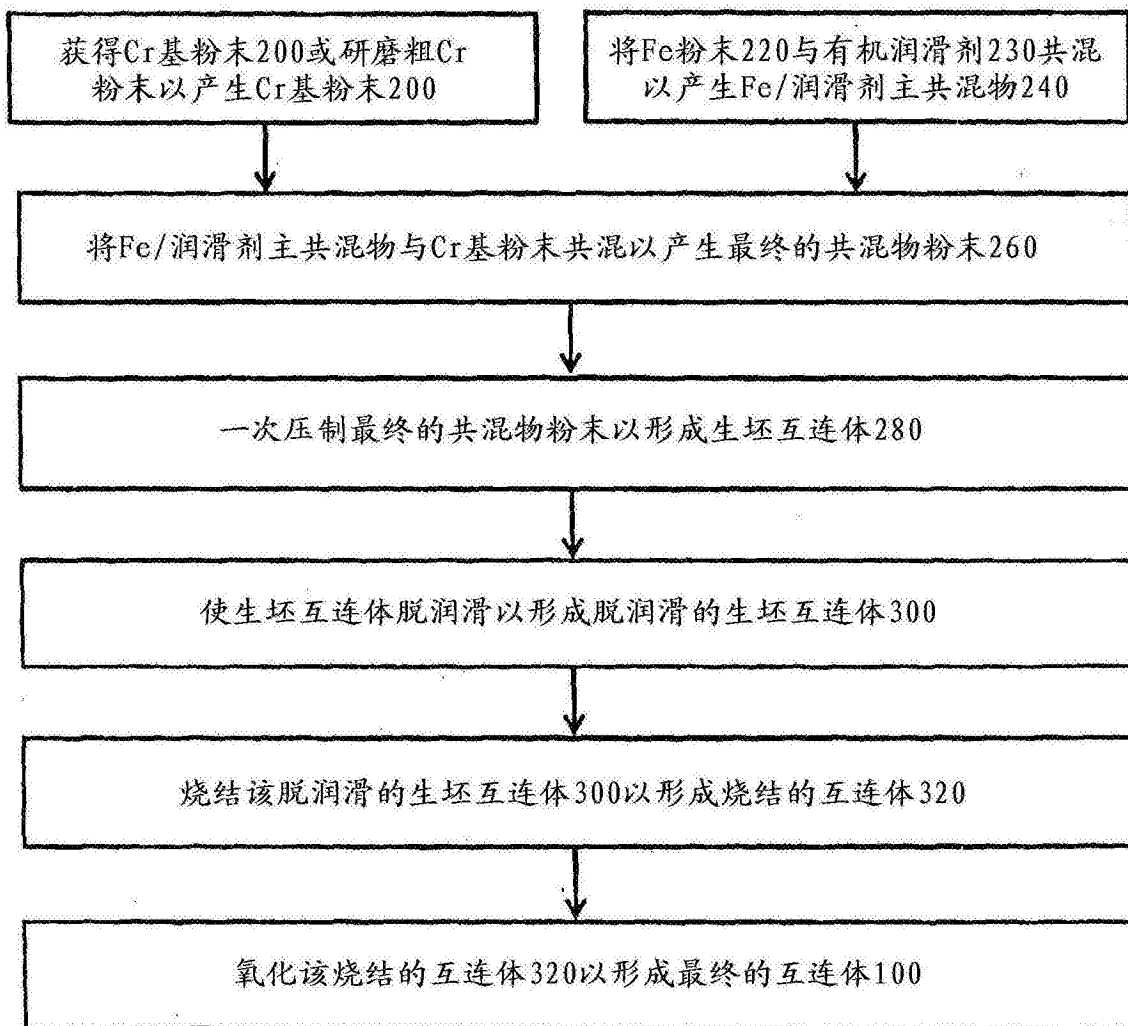


图4

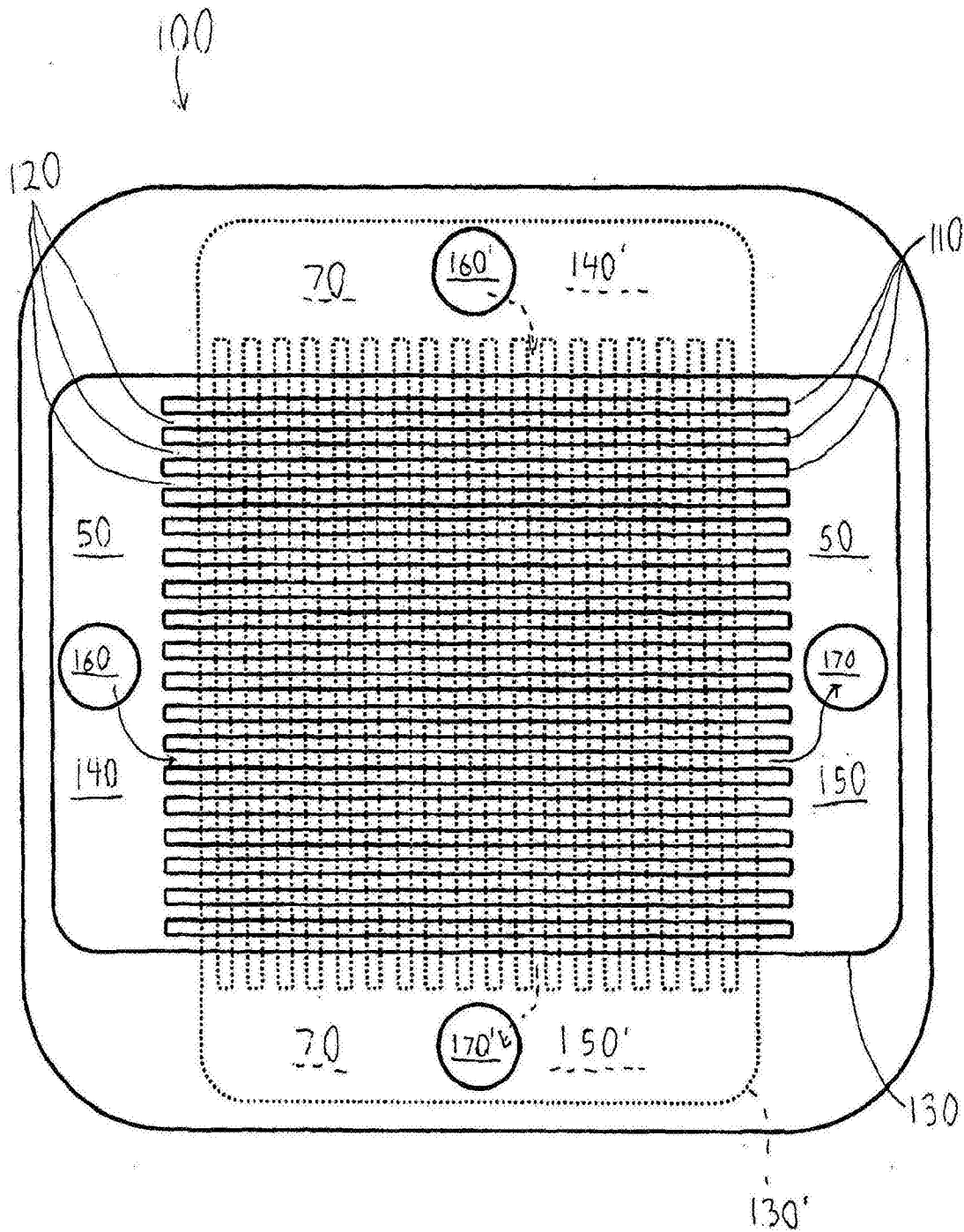


图5

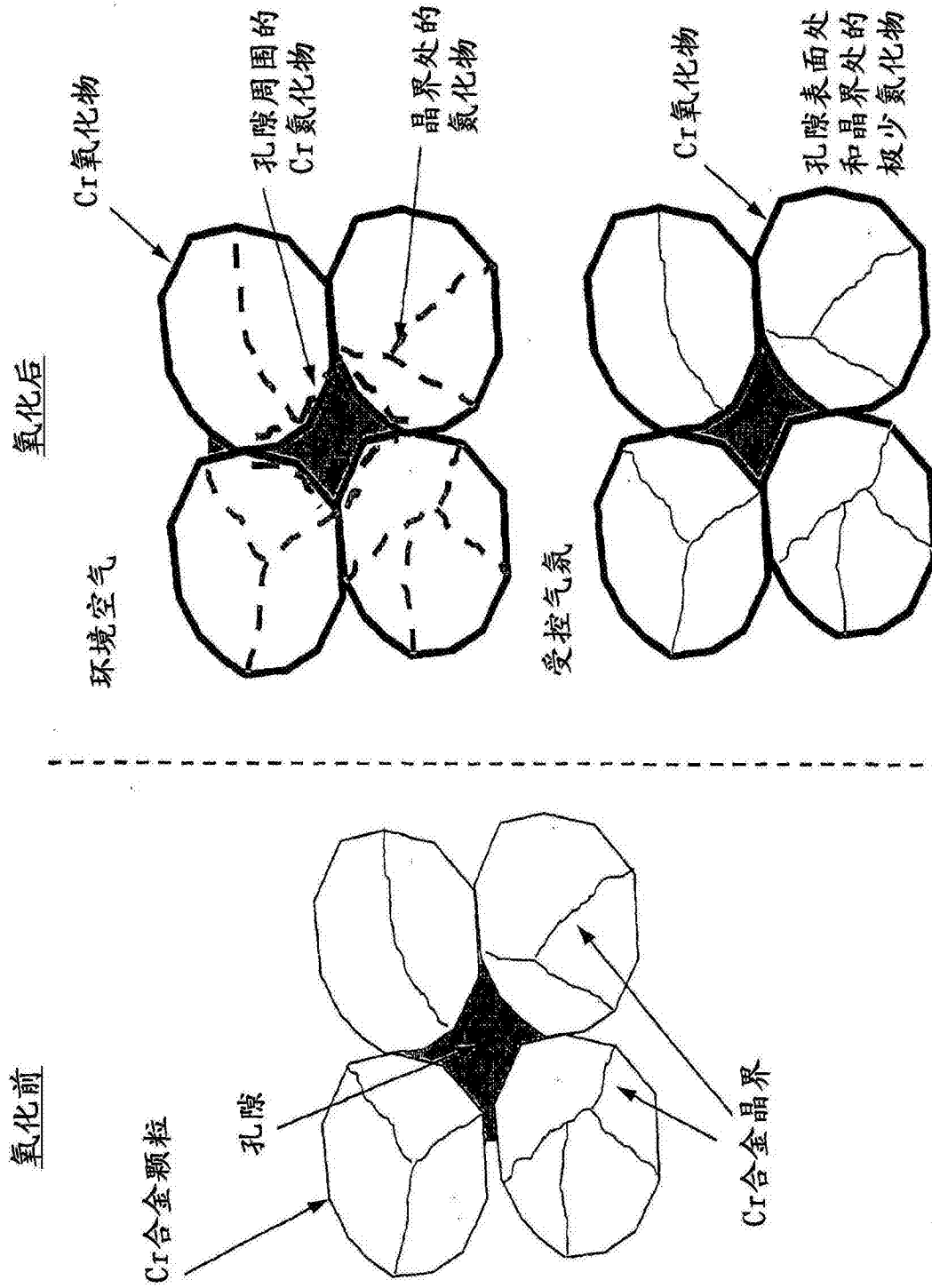


图6

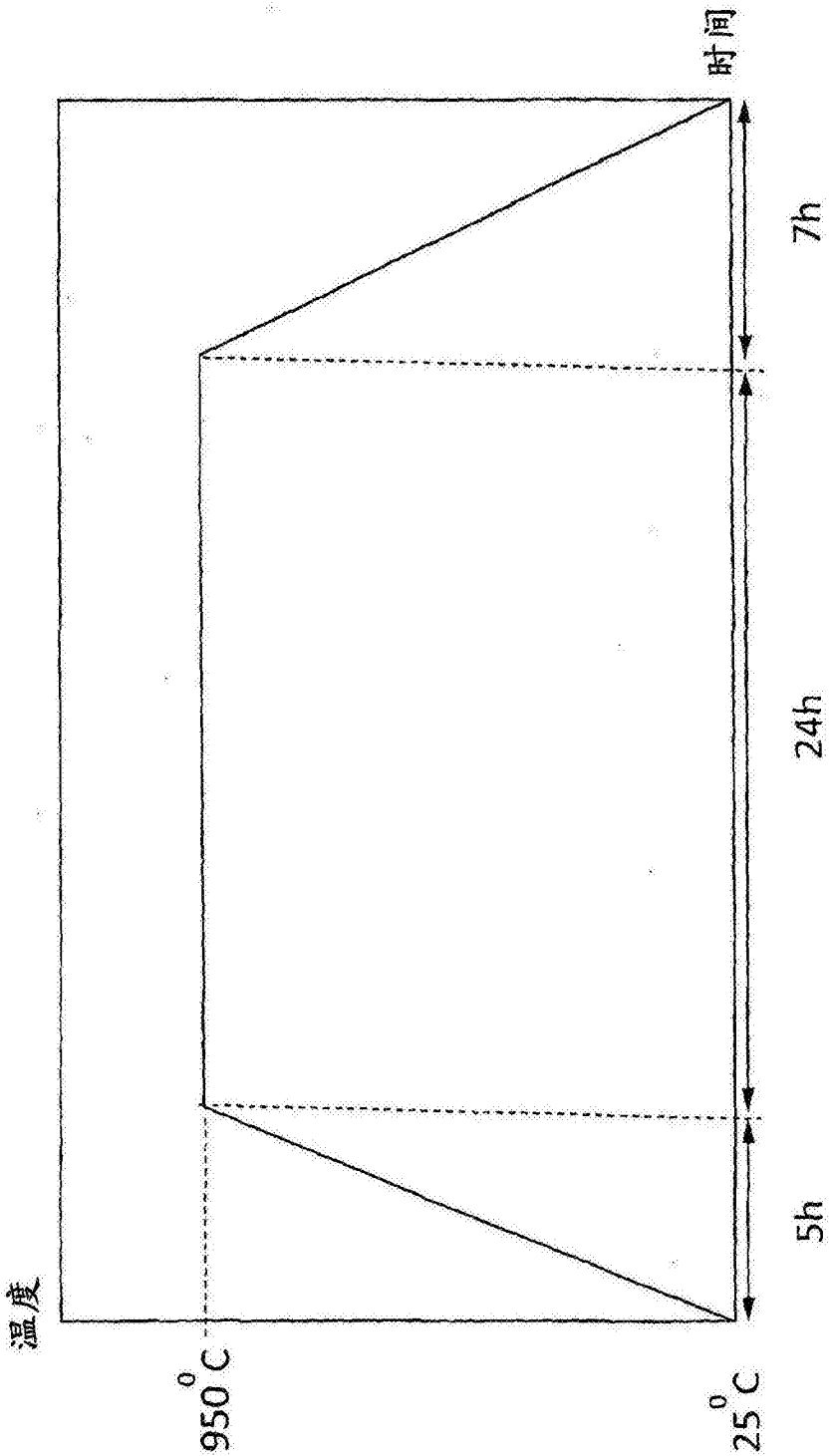
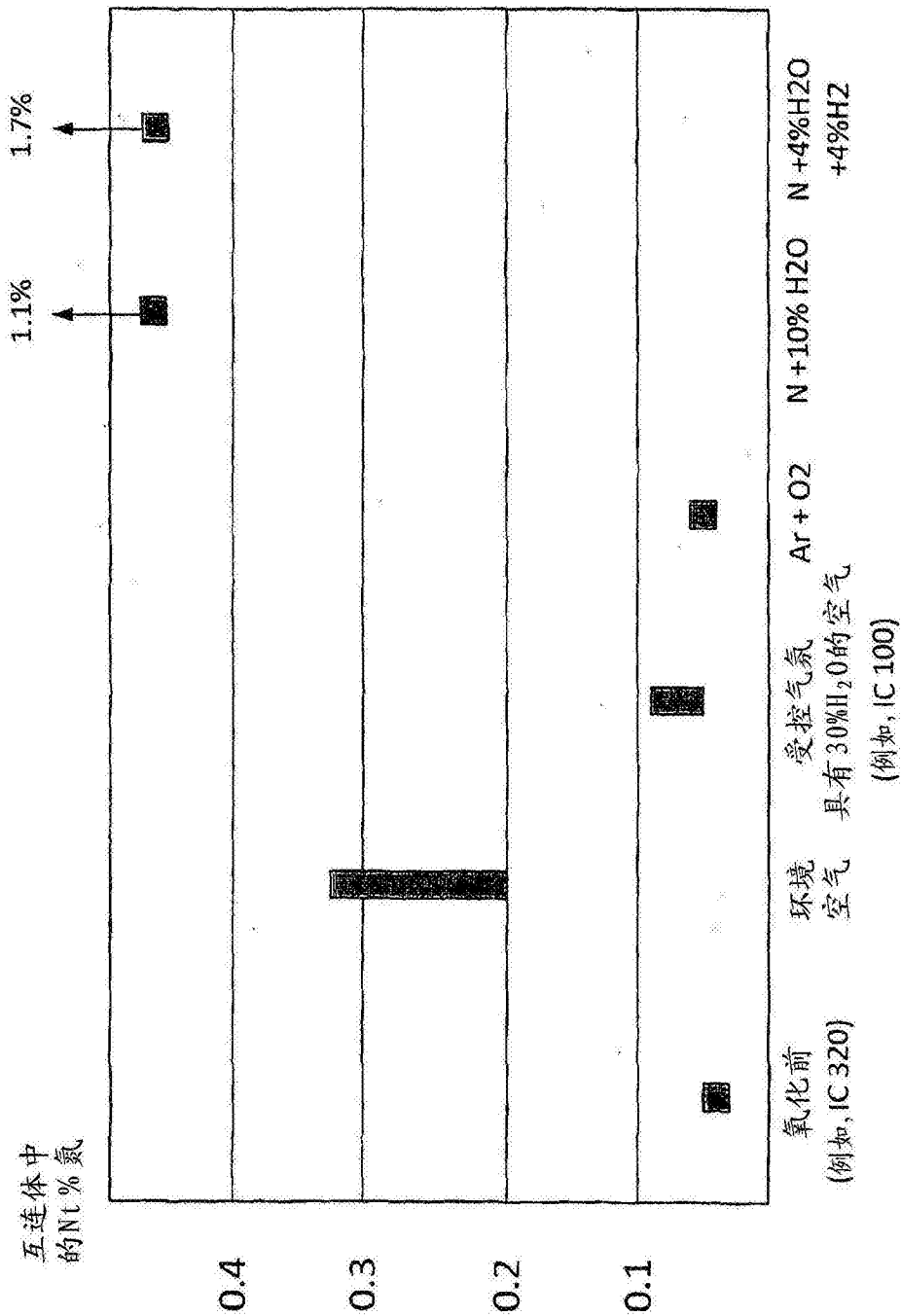


图7



氧化气氛对氮含量的影响

图8

