



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105517733 B

(45)授权公告日 2019.02.01

(21)申请号 201480048403.1

(22)申请日 2014.08.19

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105517733 A

(43)申请公布日 2016.04.20

(30)优先权数据  
GM280/2013 2013.09.02 AT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.03.02

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/AT2014/000161 2014.08.19

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/027257 DE 2015.03.05

(73)专利权人 攀时奥地利公司  
地址 奥地利乐特市

(72)发明人 迈克尔·奥沙利文

洛伦茨·西格尔  
马尔科·布兰德纳  
安德列亚斯·韦斯库托尼斯  
沃尔夫冈·克劳斯勒

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 张天舒 张杰

(51)Int.Cl.

B22F 1/00(2006.01)

G22C 1/04(2006.01)

G22C 1/10(2006.01)

G22C 32/00(2006.01)

H01M 8/02(2016.01)

(56)对比文件

EP 2230707 A1,2010.09.22,  
TW 201119771 A,2011.06.16,

审查员 孙颖

权利要求书2页 说明书8页 附图7页

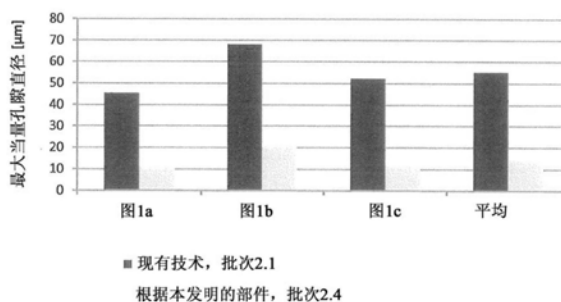
(54)发明名称

粉末冶金部件

(57)摘要

本发明涉及到一种具有至少80重量%铬含量的粉末冶金部件,其中孔隙和/或氧化物夹杂物存在于该部件中,其中在至少一个区域中贯穿该部件的切割表面处孔隙及氧化物夹杂物总和的每单位面积数目为至少10000/mm<sup>2</sup>。

最大当量孔隙直径  
(REM定量图像分析)



1. 一种粉末冶金部件,所述粉末冶金部件具有至少80重量%铬含量,其中孔隙和/或氧化物夹杂物存在于该部件中,其特征在于,在至少一个区域中贯穿该部件的切割表面处的孔隙与氧化物夹杂物的总和的每单位面积的数目为至少10000/mm<sup>2</sup>并且所述区域的密度在理论密度的70%到95%之间,所述孔隙及所述氧化物夹杂物其中的至少90%所具有的最大当量直径不超过12μm,在所述区域中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量<500μg/1g部件。

2. 根据权利要求1所述的粉末冶金部件,其特征在于,在所述切割表面处孔隙与氧化物夹杂物总和的每单位面积的数目为至少90000/mm<sup>2</sup>。

3. 根据权利要求1或2所述的粉末冶金部件,其特征在于,所述铬含量为至少90重量%。

4. 根据权利要求1或2所述的粉末冶金部件,其特征在于,在该部件的区域中,在整个部件厚度上的密度在理论密度的70%与95%之间。

5. 根据权利要求1或2所述的粉末冶金部件,其特征在于,所述孔隙及所述氧化物夹杂物其中的至少90%所具有的面积不超过100μm<sup>2</sup>。

6. 根据权利要求1或2所述的粉末冶金部件,其特征在于,在所述区域中总氧含量<20000μg/1g部件。

7. 根据权利要求1或2所述的粉末冶金部件,其特征在于,在所述区域中总氮含量<2000μg/1g部件。

8. 根据权利要求6所述的粉末冶金部件,其特征在于,所述氧含量在该部件厚度上从该部件的中间向边缘增加。

9. 一种用于生产根据权利要求1至8中任一项所述的粉末冶金部件的方法,所述方法包含步骤:

(i) 提供包含铬及其他金属的粉末批料,其中铬含量相对于总金属含量而言为80-100重量%,其他金属相对于总金属含量而言为0-20重量%,且所述粉末批料包含BET表面积≥0.05m<sup>2</sup>/g的粉末,

(ii) 压制所述粉末批料以形成压制品,

(iv) 在1100°C至1500°C条件下烧结所述压制品,

(v) 在氧源存在条件下氧化烧结的部件,

(vi) 从表面移除氧化层。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,在(ii)压制所述粉末批料以形成压制品与(iv)在1100°C至1500°C条件下烧结所述压制品之间,进行(iii)在600°C至1000°C条件下预烧结所述压制品。

11. 根据权利要求9或10所述的方法,其特征在于,所述氧源是选自H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>或其混合物的群组。

12. 根据权利要求9或10所述的方法,其特征在于,烧结步骤在氢气氛围下进行。

13. 根据权利要求9或10所述的方法,其特征在于,预烧结步骤在氢气氛围下进行。

14. 根据权利要求9或10所述的方法,其特征在于,将校准压制操作设置在预烧结步骤与烧结步骤之间。

15. 根据权利要求14所述的方法,其特征在于,所述校准压制操作在500MPa至1000MPa的单位压制压力下进行。

16. 根据权利要求9或10所述的方法,其特征在于,在压制之前将压制助剂以相对于所

述粉末批料的量而言0.1重量%至5重量%的量添加至所述粉末批料中。

17. 根据权利要求9或10项所述的方法,其特征在於所述粉末批料包含相对于总金属含量而言至少90重量%的铬。

18. 一种用于电化学电池的互连器,所述互连器由根据权利要求1至8中任一项所述的粉末冶金部件生产/获得。

19. 根据权利要求18所述的互连器,所述互连器具有铬含量为至少80重量%的至少一个区域,其中孔隙及/或氧化物夹杂物存在于所述区域中,其特征在於,

a) 所述区域的密度在理论密度的70%与95%之间,

b) 所述区域中的总氧含量 $<20000\mu\text{g}/1\text{g}$ ,及

c) 在2.75bar的试验压力及20°C的温度下,所述区域中的透气性 $<10\text{ml}/\text{min}$ 。

20. 根据权利要求19所述的互连器,其特征在於,贯穿所述区域的切割表面处孔隙与氧化物夹杂物的总和的每单位面积的数目为至少 $10000/\text{mm}^2$ 。

21. 根据权利要求19或20所述的互连器,其特征在於,所述铬含量为至少90重量%。

22. 根据权利要求18或19所述的互连器,其特征在於,贯穿所述区域的切割表面处的所述孔隙与所述氧化物夹杂物其中的至少90%所具有的最大当量直径不超过 $12\mu\text{m}$ 。

23. 根据权利要求18或19所述的互连器,其特征在於,贯穿所述区域的切割表面处的所述孔隙与氧化物夹杂物其中的至少90%所具有的面积不超过 $100\mu\text{m}^2$ 。

24. 一种根据权利要求18至23中任一项所述的互连器的用途,所述互连器用于生产电化学电池。

## 粉末冶金部件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有至少80重量%铬含量的粉末冶金部件(其中孔隙和/或氧化物夹杂物存在于该部件中)及其生产方法。本发明进一步涉及一种可获自该粉末冶金部件的用于电化学电池的互连器(Interkonnektor),及具有铬含量为至少80重量%的区域的、用于电化学电池的互连器,其中孔隙及/或氧化物夹杂物存在于该区域中。最后,本发明涉及将互连器用于生产电化学电池的用途。

### 背景技术

[0002] 为了连接固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell;SOFC)或类似电化学电池以形成堆(Stack),就介于700°C与950°C之间的工作温度下的使用而言,特别适合的是具有高Cr含量的部件,即所谓的互连器。如EP 0 578 855中所描述,这些部件例如能够由成分为Cr<sub>5</sub>FeY的Cr基合金生产。这些部件实质上用于单个电化学电池的电接触、反应气体的传导及相邻电池的反应气体的分离。为确保相邻电池的气体空间的分离,这些部件必须具有高气密性或低透气性。

[0003] 在现有技术中,通过粉末冶金网状或近网状的生产工艺以便宜方式进行互连器的制造,该生产工艺包含以下步骤:制备粉末批料、压制粉末、预烧结、可选的校准烧结以及在还原气体中烧结。当使用当前市面有售的Cr粉末时,此类互连器在烧结工艺之后仍不具有足够的气密性。存在介于4体积%至12体积%之间的残余孔隙率且孔隙结构极其粗糙,其在部分为开口的。这种开口的残余孔隙率在目的性的氧化工艺中减至最小以达到对于应用而言充分的气密性。这是可能的,因为所得Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cr与Al的混合氧化物(参见US 2010/0233576 A)具有比金属基体更大的体积,使得孔隙在氧化工艺过程中封闭。就此,无需将直到部件核心的所有孔隙经氧化物填充,但至少封闭约0.2mm厚的边缘层。在后续过程中,至少在电接触面区域中,例如通过喷砂处理工艺而再次将部件表面上所产生的氧化层移除,以便确保在燃料电池堆工作开始时电化学电池与互连器之间的最佳金属接触。

[0004] 尽管可通过额外氧化步骤与后续喷砂处理获得足够的气密性,但此方法可能造成一些困难。就此涉及以下几点:

[0005] -具有高残余孔隙率或甚至仅具有高残余孔隙率区域的部件,需要或者在高温下氧化或者在极长时间内保持于温度以上,以便形成具有氧化铬作为主要成分的充足量的氧化物夹杂物,尤其当较大开口孔隙存在于该部件中时。较高氧化温度及较长保持时间关联到制造中的相应成本。

[0006] -较高程度的氧化物夹杂物会引起所期望的部件物理特性(例如热膨胀系数、热传导率、断裂行为)的变化,因为这些特性不仅由金属基体而且由孔隙填充物逐渐确定。该变化可影响到部件整体或仅影响选定的部件区域,导致部件变得异质。

[0007] -如果氧化物夹杂物程度过高,尤其若孔隙率局部上大小不同(这由于板的两面上的结构不同而在实际部件中为常见情况),则这导致部件由于过度变形而成为废品且必须废弃。

[0008] 在氧化过程中,除了形成氧化物夹杂物也可形成Cr氮化物,这些Cr氮化物同样可改变部件的所期望的物理特性。

### 发明内容

[0009] 因此,本发明的目的为提供一种补救办法且提供一种会减少所述缺点的粉末冶金部件。特别是,该粉末冶金部件具有低透气性,能够低成本地生产且同时尽可能不含有不期望的杂质,如铬氮化物。

[0010] 该目的由具有至少80重量%铬含量的粉末冶金部件达成,其中至少一个来自孔隙及氧化物夹杂物的群组的结构组成部分存在于该部件中,该部件的特征在于,在至少一个区域中沿着贯穿该部件的切割表面的孔隙及氧化物夹杂物总和的每单位面积数目为至少10000/mm<sup>2</sup>。因此,孔隙及/或氧化物夹杂物存在于该部件之中。另外,也存在部分经氧化物夹杂物填充的孔隙。下文中所述的孔隙也包含经部分填充的孔隙。因此,将经部分填充的孔隙算作孔隙。

[0011] 通过将铬氧化、将可能存在的其他金属氧化以及添加金属氧化物,可在部件中形成氧化物夹杂物。在氧化操作中,例如氮化物的其他化合物也可形成,其同样可形成氧化物夹杂物的一部分。因此,在本发明的范畴内,对氧化物夹杂物这一表述应理解为一种夹杂物,其主要成分(>50mol.%)为金属氧化物且也可额外包含氮化物。氧化物夹杂物的主要成分优选为氧化铬,氧化铬含量优选为至少90mol.%。

[0012] 与现有技术相比,此类部件具有显著较高的孔隙及氧化物夹杂物总数目,同时具有大致相同的孔隙率,使得孔隙体积分散为更多且因此更精细的孔隙。本发明尤其基于孔隙尺寸对部件具有显著影响的这一认识。较大孔隙的数目尤其应尽可能小,因为此类填充有Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的孔隙对部件具有负面影响,例如在变形或热膨胀系数方面。

[0013] 在一个实施变体中设置为,沿着切割表面的孔隙及氧化物夹杂物总和数目为至少20000/mm<sup>2</sup>,优选至少40000/mm<sup>2</sup>,尤其优选至少60000/mm<sup>2</sup>。在一种优选的实施变体中,沿着切割表面的孔隙及氧化物夹杂物总和数目为至少90000/mm<sup>2</sup>。在氧化操作之前每单位面积孔隙总数越大,孔隙可越有效且越经济地通过氧化封闭。

[0014] 根据本发明,孔隙理解为所有开口孔隙、闭合孔隙以及至少部分经氧化物填充的孔隙的总和。由于根据本发明的部件经历氧化操作,因此先前开口的孔隙通过氧化而至少部分经氧化物填充。因此留下闭合孔隙及先前开口、现完全或部分经氧化物填充的孔隙。

[0015] 在一种优选的实施变体中设置为,在该区域中的铬含量为至少90重量%。高铬含量增加热导率且因此有助于系统中的均匀温度分布。另外,高铬含量降低热膨胀系数,使得其更好地适于当前可获得的电解质材料,例如完全稳定化的氧化锆。

[0016] 在一种优选的实施变体中能够设置为,在部件的区域中,在整个部件厚度上的密度小于理论密度的95%。在另一种实施变体中能够设置为,在部件的区域中,整个部件厚度上的密度在理论密度的70%与95%之间。此数值范围确保部件的良好机械稳定性。

[0017] 在一种有利的实施变体中,在至少一个区域中切割表面处的至少90%孔隙及氧化物夹杂物可具有不超过12μm的当量直径。这对部件的机械特性具有积极作用,且实现开口孔隙在氧化工艺过程中的快速封闭。就具有非圆形截面的孔隙或氧化物夹杂物而言,当量直径意谓,使用截面积A,且通过用公式 $A = \pi d^2 / 4$ 等化所得截面积A来获得当量直径d。当量

直径 $d$ 随后从关系式 $d = (4A/\pi)^{0.5}$ 中得出。

[0018] 本发明另外基于氧化操作可在变形及热膨胀方面对部件的均匀性具有负面影响的认识。通过使用其中BET表面积 $\geq 0.05\text{m}^2/\text{g}$ 的、金属粉末生产部件,用于封闭孔隙的氧化操作可持续更短,从而使得氧化物含量减少。因此,在一个实施例变体中,在此区域中的总氧含量为 $<20000\mu\text{gO}/1\text{g}$ 部件。

[0019] 研究已显示氮及/或其他氧化组份的存在可在变形及热膨胀方面对部件具有负面影响。因此,在一种实施例变体中设置为,在此区域中的总氮含量为 $<2000\mu\text{g}/1\text{g}$ 部件和/或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量 $<500\mu\text{g}/1\text{g}$ 部件。在电化学电池的使用中,低氮含量对部件的特性具有积极作用,即,发生较小变形且热膨胀系数在部件厚度上为均一的。

[0020] 优选地设置为,氧含量沿着部件厚度自中间至边缘增加。

[0021] 在烧结金属粉末过程中,形成多孔部件,其孔隙尺寸分布实质上取决于金属粉末的物理特性(例如单位表面积)以及压制和烧结条件。

[0022] 此外,部件优选具有上述特性中的至少一个,特别是孔隙/氧化物夹杂物总和数目,孔隙/氧化物夹杂物的尺寸/面积,或在相对于部件的总体积而言大于25体积%、特别优选大于75体积%的区域内的氧含量/氮含量。

[0023] 根据本发明,通过本文中以下描述的方法可生产此类部件,使得本方法也达成开始所述的目的。

[0024] 本方法包含以下步骤:

[0025] (i) 提供包含铬及可能的其他金属的粉末批料,其中铬含量以总金属含量计为至少80重量%,其中该粉末批料的粉末具有的BET表面积 $\geq 0.05\text{m}^2/\text{g}$ ,

[0026] (ii) 压制该粉末批料以形成压制品,

[0027] (iv) 在 $1100^\circ\text{C}$ 至 $1500^\circ\text{C}$ 下烧结该压制品,

[0028] (v) 在氧源存在的条件下氧化烧结的部件,

[0029] (vi) 自表面移除氧化层。

[0030] BET表面积可例如通过研磨铬粉末或铬合金来调节。将BET表面积为至多 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 的粉末批料用于生产部件。

[0031] 在步骤(ii)压制该粉末批料以形成压制品与步骤(iv)在 $1100^\circ\text{C}$ 至 $1500^\circ\text{C}$ 下烧结该压制品之间,可设置步骤(iii)在 $600^\circ\text{C}$ 至 $1000^\circ\text{C}$ 下预烧结该压制品。

[0032] 优选地,烧结步骤以及(如果存在时)额外地或替代该步骤地在氢气氛围下进行预烧结步骤。

[0033] 为了部件的特性均匀化,能够在预烧结步骤与烧结步骤之间可设置校准压制操作。此校准压制操作可在 $500\text{MPa}$ 至 $1000\text{MPa}$ 的单位压制压力下进行。

[0034] 此外,可优选地设置为,将压制助剂在压制之前以相对于粉末批料量而言0.1重量%至5重量%的量添加至粉末批料中。例如,适合的压制助剂为蜡。

[0035] 在烧结之后,进行部件的氧化。氧源可为任何氧源。研究已显示其可选自例如 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 或其混合物的群组。

[0036] 通过使用与现有技术相比具有更大单位表面积的铬粉末或包含铬的金属粉末,可显著减小孔隙直径、特别是最大孔隙直径。因此,在部件的孔隙中形成明显较少的氧化铬以便达成所需气密性。理想地,若在烧结之后仅还存在闭合孔隙,则可完全省去该氧化制程。

[0037] 由此一方面产生了技术优点,且另一方面使得降低生产成本成为可能。通过减少孔隙填充物的比例,将部件变形或重要物理特性(热膨胀系数、热导率、……)的不受控变化的风险降低。在低温下或较短时间的氧化还原额外降低了制造成本。

[0038] 存在由粉末冶金生产的根据本发明的部件的各种使用可能性。优选的可能用途为电化学电池。用作用于电化学电池的互连器的用途尤其优选。互连器具有至少80重量%铬含量及孔隙和/或氧化物夹杂物,其中在至少一个区域中在贯穿互连器的切割表面处孔隙及氧化物夹杂物总和的每单位面积数目为至少10000/mm<sup>2</sup>。

[0039] 此外,互连器优选地具有以下特性中的一个或多个:

[0040] -切割表面处孔隙及氧化物夹杂物总和的每单位面积数目 $\geq 90000/\text{mm}^2$ 。

[0041] -铬含量 $\geq 90$ 重量%。

[0042] -整个部件厚度上的密度在理论密度的70%与95%之间。

[0043] -至少90%的孔隙及氧化物夹杂物的最大当量直径不超过12 $\mu\text{m}$ 。

[0044] -至少90%的孔隙及氧化物夹杂物的面积不超过100 $\mu\text{m}^2$ 。

[0045] -在一个区域中的总氧含量 $< 20000\mu\text{g}/1\text{g}$ 部件。

[0046] -在一个区域中的总氮含量 $< 2000\mu\text{g}/1\text{g}$ 部件。

[0047] -在一个区域中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量 $< 500\mu\text{g}/1\text{g}$ 部件。

[0048] -氧含量在部件厚度上自互连器中间至边缘而增加。

[0049] 因此,所描述的本发明也包括由粉末冶金由Cr或含Cr合金生产的互连器,与现有技术相比,该互连器具有明显更精细的微观结构,尤其具有更精细的孔隙结构。因此能制造出孔隙填充物(通过目的性氧化产生的氧化铬)含量显著降低的气密零件,其一方面促成能够更好控制的物理特性且另一方面降低了制造成本。

[0050] 根据当前存在的研究,根据本发明的部件尤其适合于用于电化学电池的互连器。因此,在一个角度方面,本发明涉及一种用于电化学电池的互连器,其具有铬含量为至少80重量%的区域,其中孔隙和/或氧化物夹杂物存在于该区域中,该互连器的特性在于

[0051] a) 该区域的密度在理论密度的70%与95%之间,

[0052] b) 该区域中的总氧含量 $< 20000\mu\text{g}/1\text{g}$ ,及

[0053] c) 在2.75bar的试验压强及20°C的温度下,该区域中的透气性 $< 10\text{ml}/\text{min}$ 。

[0054] 借助于压差方法测定透气性。在此情况下,将2.75bar的超压施加于该部件的一面上。试验气体为空气且温度为20°C。试验环路为封闭的,且在几秒的稳定期之后,测量出试验期间内的压力下降。可借助于否则为密闭的测试环路中的校准测试泄漏(kalibriertes Testleck)而得到用于将每单位时间压力损耗转化成体积流量(单位ml/min)的因子。借此转化,量测值变得与测试环路的体积无关。

[0055] 在一种优选的实施变体中,贯穿该区域的切割表面处的孔隙及氧化物夹杂物总和数目为至少10000/mm<sup>2</sup>。在一种优选的实施变体中设置为,沿着切割表面的孔隙及氧化物夹杂物总和数目为至少20000/mm<sup>2</sup>,优选为至少40000个/平方毫米,特别优选为至少60000/mm<sup>2</sup>。在一种优选的实施变体中设置为,沿着切割表面的孔隙及氧化物夹杂物总和数目为至少90000/mm<sup>2</sup>。每单位面积孔隙数目越多,孔隙可越经济地通过氧化封闭。

[0056] 铬含量就此优选为至少90重量%。

[0057] 在本发明的一种有利的设计方案中,沿着切割表面存在的孔隙及氧化物夹杂物当

中的至少90%具有的最大当量孔隙直径不超过12 $\mu\text{m}$ 。

[0058] 此外能够设置为,沿着切割表面存在的孔隙及氧化物夹杂物当中的至少90%具有的面积不超过100 $\mu\text{m}^2$ 。

[0059] 优选设置,区域中的总氮含量<2000 $\mu\text{g}/\text{1g}$ 。

[0060] 进一步能够设置为,区域中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量<500 $\mu\text{g}/\text{1g}$ 。

### 附图说明

[0061] 参照实施例及附图,在下文中解释本发明的其他细节及优点。

[0062] 图1a至图1c示出与根据现有技术的具有相同几何结构的部件(上排)相比,根据本发明的部件(下排)的三个不同区域。

[0063] 图2示出图1a至图1c中的三个区域的孔隙及氧化物夹杂物的最大当量直径(equivalent pore diameter)及由其计算的平均值。

[0064] 图3示出在部件区域中视密度(Archimedes density)而定的部件的氧含量(O-concentration)。

[0065] 图4示出在部件区域中视密度(Archimedes density)而定的部件的氮含量(N-concentration)。

[0066] 图5a至图8b示出根据本发明的部件(图5a、图6a、图7a、图8a)与现有技术的部件(图5b、图6b、图7b、图8b)之间的比较;

[0067] 图5a至图6b示出REM摄影图;图7a、图7b示出孔隙及氧化铬夹杂物的当量直径;图8a、图8b示出孔隙面积分布。

### 具体实施方式

[0068] 实施例1(单次压制操作):

[0069] 如下可获得用于粉末批料的铬粉末。将颜料级 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (NipponDenko ND812)与结晶合成石墨粉末(Timcal Timrex KS6)充分混合。如此制备的混合物的碳含量为2.85Mol每Mol $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。将200g的该混合物在流动反应器中在氧化铝坩埚中以10K/min的加热速率加热至800 $^{\circ}\text{C}$ ,且随后以2K/min的加热速率加热至1050 $^{\circ}\text{C}$ 。在 $\text{H}_2$ 作用下进行加热,其中调节 $\text{H}_2$ 压强,使得在800 $^{\circ}\text{C}$ 至1050 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内通过质谱分析量测的 $\text{CH}_4$ 分压>15mbar。总压力就此为约1bar。随后以10K/min的加热速率将反应混合物加热至1350 $^{\circ}\text{C}$ 。在1350 $^{\circ}\text{C}$ 的保持时间为180min。从1050 $^{\circ}\text{C}$ 加热至1350 $^{\circ}\text{C}$ 以及在1350 $^{\circ}\text{C}$ 的保持是在供应具有<-40 $^{\circ}\text{C}$ 的露点的干燥氢气条件下进行的,其中压强为约1bar。同样在具有<-40 $^{\circ}\text{C}$ 的露点的 $\text{H}_2$ 的条件下进行熔炉冷却。在反应之后,获得金属“海绵”(Schwamm),其可极易于解聚成粉末。在试验中的氧含量为503 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

[0070] 随后制备由95重量%精细Cr粉末(BET表面积 $\geq 0.05\text{m}^2/\text{g}$ ,粒化以形成粒度级为45 $\mu\text{m}$ -250 $\mu\text{m}$ 的更易于浇注的粉末)及5重量%FeY母合金(具有0.8重量%Y的合金、粒度<100 $\mu\text{m}$ )组成的粉末批料。

[0071] 将1重量%压制助剂(蜡)添加至粉末批料中。随后在滚筒混合器中将此混合物混合15min。将此混合物填充入模具中,且在500MPa至1000MPa的单位压制压力下压制以使压制品得以制成。随后,出于将压制品脱蜡的目的,在氢气氛围下在输送式熔炉中,在900 $^{\circ}\text{C}$ 下

预烧结压块20min(在最高温度下的时间)。在预烧结之后,出于进一步压缩及形成合金的目的,在氢气氛围下,在1450℃条件下进行7h(在最高温度下的时间)的部件的高温烧结。随后获得的烧结部件为多孔的且不气密的。因此,在950℃条件下进行部件的氧化持续10h至30h的时间,以便尽可能封闭可能存在的残余孔隙直至渗透性为足够低。通过在所有面上的喷砂处理工艺而使经氧化部件的表面不含氧化层。

[0072] 实施例2(两次压制操作):

[0073] 如实施例1一样地生产压制品:首先制备由95重量%精细Cr粉末(BET表面积 $\geq 0.05\text{m}^2/\text{g}$ ,粒化以形成粒度级为 $45\mu\text{m}$ - $250\mu\text{m}$ 的更易于浇注的粉末)及5重量%FeY母合金(具有0.8重量%Y的合金、粒度 $<100\mu\text{m}$ )组成的粉末批料。

[0074] 将1重量%压制助剂(蜡)添加至粉末批料中,且随后在滚筒混合器中将此混合物混合15min。将此混合物填充入模具中,且在500MPa至1000MPa的单位压制压力下压制以使压制品得以形成。

[0075] 随后,出于使压制品脱蜡的目的,在氢气氛围下在输送式熔炉中,在900℃下预烧结压块20min(在最高温度下的时间)。在预烧结之后,在500MPa至1000MPa的比压制压力下提供预烧结部件的校准压制。

[0076] 在校准压制之后,出于进一步压缩及形成合金的目的,在氢气氛围下,在1450℃条件下进行7h(在最高温度下的时间)的部件的高温烧结。随后所获得的烧结部件为多孔的且尚不气密的。因此,在950℃下进行部件的氧化持续10h至30h的时间,以便尽可能封闭可能存在的残余孔隙直至透气性达到足够低。通过在所有面上的喷砂处理而使经氧化部件的表面不含氧化层。

[0077] 更精确地分析以互连器形式的根据本发明的部件,且将其与现有技术相比。

[0078] 在直接比较中,压制、预烧结且烧结通过铝热方式由市面有售的铬粉末生产的部件及具有相同参数的由试验粉末装料制成的根据本发明的部件。从图1a至图1c可见,根据本发明的部件的微观结构以及特别是其孔隙结构(下排)比根据现有技术的参照部件(上排)的结构明显更精细。这一视觉印象也能够数值上加以测定并确认。在根据本发明的实施方式中,尤其使最大孔隙直径显著减小(图2)。虽然根据本发明的部件需要较短氧化时间或较低氧化温度就能达成相同气密性,但是这些部件还是经历了相同的氧化程序。此操作的背景为,测定在根据本发明的部件中的最大预期氧含量以便实现相对于现有技术的可靠定界。从图3显而易见,在可比较的局部密度(借助于阿基米得方法测定)条件下,根据本发明的部件具有比根据现有技术的参照部件显著更低的氧浓度。在根据本发明的部件中,在可比较的局部密度条件下,氮浓度(图4)也低于现有技术。

[0079] 对于用于测定孔隙和/或氧化物夹杂物数目的定量图像分析的描述:

[0080] 为了定量图像分析,借助于钻石线锯,将部件垂直于其平面延伸而切割成边缘长度为约20mm的区段。选择具有平均局部密度且对于整体部件有代表性的区域。在用于燃料电池的互连器情况下,该区域在大多数情况下为部件的结构化中央区域,即所谓的流场(Flow Field)。用水清洗切料,且随后干燥。将经干燥的切料嵌入环氧树脂中。在至少8小时的固化时间之后,对样品的切割边缘进行金相制备,即可稍后进行部件厚度上的检查。制备包含以下步骤:

[0081] • 用粒度尺寸为240、320、400、800、1000、1200及2400grit的牢固黏结的SiC纸以

150N至240N研磨；

- [0082] • 用9 $\mu\text{m}$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 研磨纸精细研磨；
- [0083] • 首先用3 $\mu\text{m}$ 粒度钻石悬浮液抛光,且随后用1 $\mu\text{m}$ 粒度钻石悬浮液抛光；
- [0084] • 最终用0.04 $\mu\text{m}$ 粒度钻石悬浮液抛光；
- [0085] • 在超音波浴槽中清洁样本；
- [0086] • 干燥样本。

[0087] 随后针对每个样本制作研磨表面的不同的代表性区域的五个图像。这借助于扫描电子显微镜(来自Zeiss品牌的“Ultra Plus 55”)通过使用用于侦测背散射电子(BSE: back-scattered electron; 德语:rueckgestreute Elektronen)的4象限环形侦测器来进行。激发电压为20kV,倾斜角为0°。图像为聚焦的,为了准确的图像分析,分辨率应设置为至少1024×768像素。选择对比度使得存在的孔隙及在空隙内可能存在的氧化物夹杂物均从金属基体突出。选择图像放大率使得各图像含有至少100个孔隙/氧化物夹杂物。在目前情况下,由此得到0.04 $\text{mm}^2$ 至0.25 $\text{mm}^2$ 的图像面积。

[0088] 使用来自Leica的“QWin”软件进行定量图像分析。使用“QXCount”模块。各图像分析遵循以下步骤:

- [0089] • 设定灰度级阈值,使得开口的孔隙体积以及填充在孔隙中的氧化铬一同侦测为“孔隙”,即,在此情况下,孔隙为氧化铬加上可能存在的空腔；
- [0090] • 固定量测框,在此情况下为整个图像面积；
- [0091] • 量测选项:根据当量直径分类；
- [0092] • 侦测调节:暗物体、填洞、移除边缘粒子、开口重建(open reconstruct)。

[0093] 在摄像及图像分析中均不应使用过滤功能。因为孔隙在背散射电子图像中比在金属基体中显得更暗,在侦测调节中必须将“暗物体(dunklen Objekte)”定义为孔隙。可能发生例如由于孔隙经氧化物部分填充,使得整个孔隙不作为对象而识别出。使用选项“填洞(Loecher fuellen)”以便侦测出孔隙且因此将其面积作为整体相关的对象而探测出。借助于选项“移除边缘粒子(Randteilchen entfernen)”,使在图像面积的边缘区域中的不完整孔隙不包括于评估中。

[0094] 在分别地单独分析5个图像之后,对所有5个图像数据进行统计评估。以下为用于此评估的参数:

- [0095] • 孔隙表面积的比例(%)
- [0096] • 孔隙密度(1/ $\text{mm}^2$ )
- [0097] • 当量直径( $\mu\text{m}$ )
- [0098] • 孔隙面积( $\mu\text{m}^2$ )。

[0099] 对于氧和氮的化学分析的描述:

[0100] 为了分析部件中的氧及氮,始终使用到已氧化的部件,其表面借助于用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 喷砂处理而不含外氧化层。因此留有的是金属基体及填充有氧化物的空隙和具有氮的可能杂质。为分析在部件中氧及氮的横向分布,用Yb-YAG激光由部件切割出测试片。应选择不会使得切割边缘出现氧化或硝化的参数。为测定部件厚度上的氧及氮分布,使用铣床逐层去除250 $\mu\text{m}$ 的材料。为此目的,在不含冷却剂及润滑剂的情况下操作铣床。在这类取样中,也必须注意确保不出现材料刨屑的氧化或硝化。

[0101] 与取样方式无关,始终借助于载气热提取进行分析。为测定氧浓度,分别在铂坩埚中称重0.2g至0.5g的样品,且在惰性气流中提取氧。提取温度为约2000℃。提取时间视样品的氧含量而定但至少40秒。在提取期间,所释放的氧与碳反应且形成CO/CO<sub>2</sub>,其借助于IR光谱法分析。

[0102] 与氧量测一起,进行氮浓度的测定。在此情况下,经由所释放气流的热导率进行浓度测定。

[0103] 图5a及图5b部件以截面的形式在如SEM图像中示出。图6a及图6b示出详细视图。在根据本发明的部件中,可看到同时具有较小孔隙/氧化物夹杂物尺寸的较多数目的孔隙/氧化物夹杂物。图7a及图7b示出当量直径的分布。与现有技术情况下的7.0μm相比,根据本发明的部件中的算术平均值为2.0μm。带宽 (Bandweite) 分别在0.3μm与13.0μm之间或在0.6μm与63.7μm之间。图8a及图8b显示孔隙面积分布,与现有技术情况下的107μm<sup>2</sup>相比,在根据本发明的部件情况下孔隙面积分布的算术平均值为7.3μm<sup>2</sup>。与现有技术情况下的0.31μm<sup>2</sup>至3182μm<sup>2</sup>相比,在根据本发明的部件情况下,散布在0.05μm<sup>2</sup>与133.1μm<sup>2</sup>之间。与先前技术情况下的810mm<sup>-2</sup>相比,根据本发明的孔隙密度的算术平均值为132957mm<sup>-2</sup>。分散宽度 (Streubreite) 分别在79327mm<sup>-2</sup>与211800mm<sup>-2</sup>之间或在715mm<sup>-2</sup>与895mm<sup>-2</sup>之间。如从量测描述显而易见的,图2、图7及图8中给出的数值各包含孔隙及氧化物夹杂物。

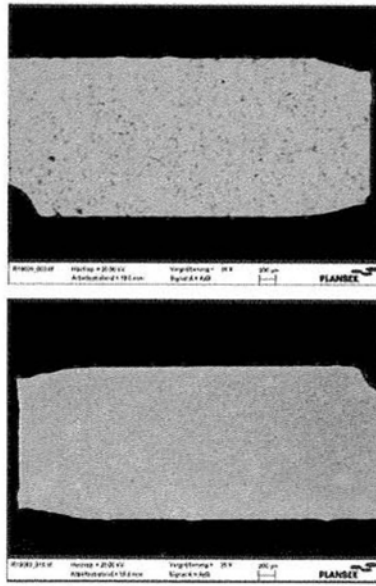


图1a

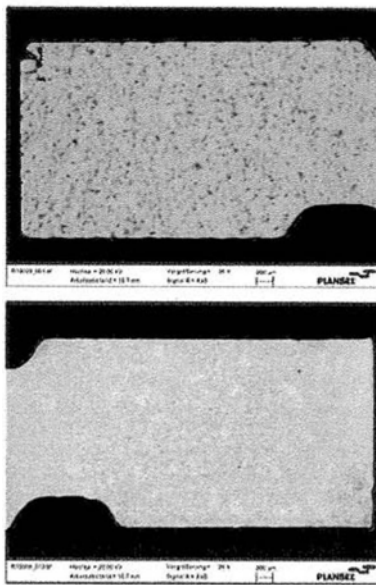


图1b

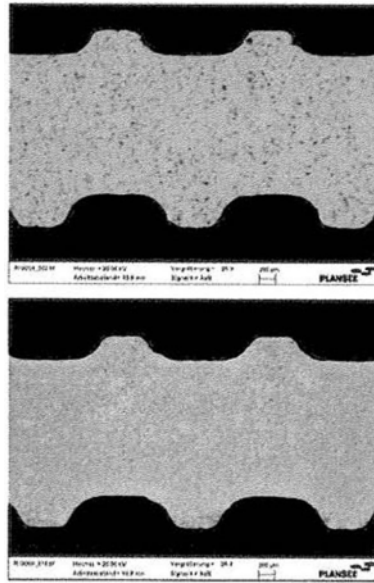
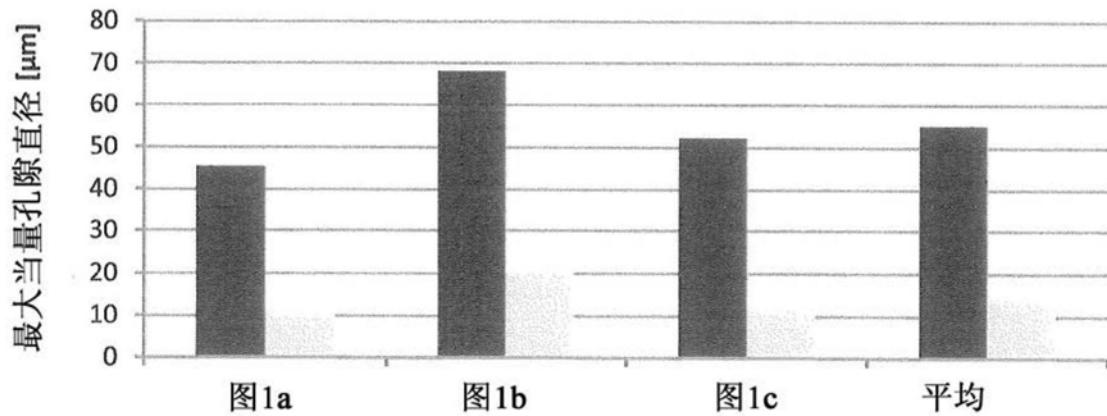


图1c

最大当量孔隙直径  
(REM定量图像分析)



■ 现有技术, 批次2.1

■ 根据本发明的部件, 批次2.4

图2

阿基米德密度与O浓度

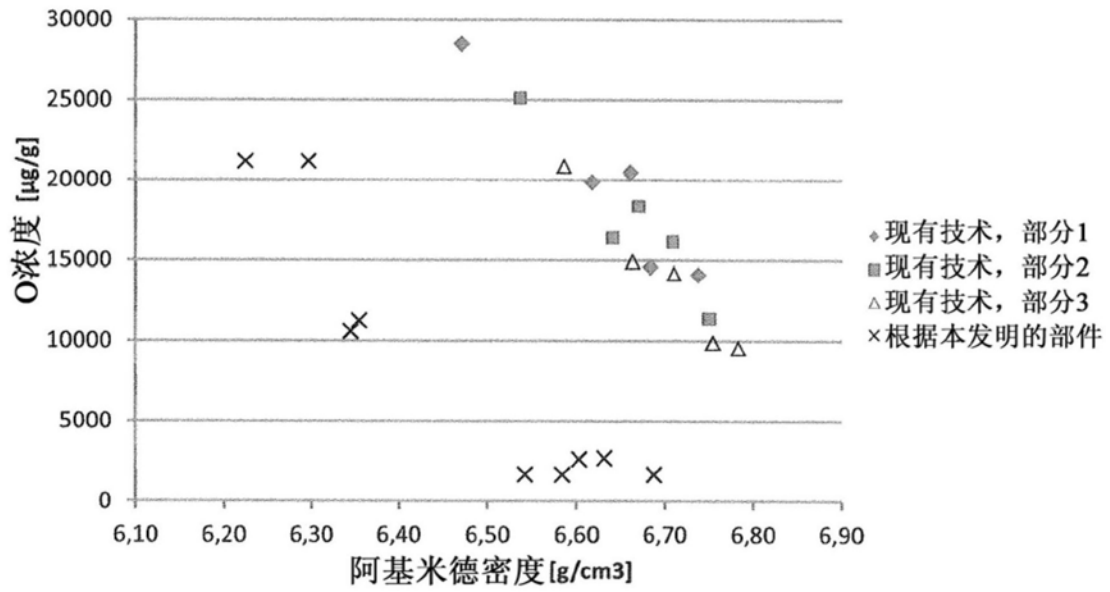


图3

阿基米德密度与N浓度

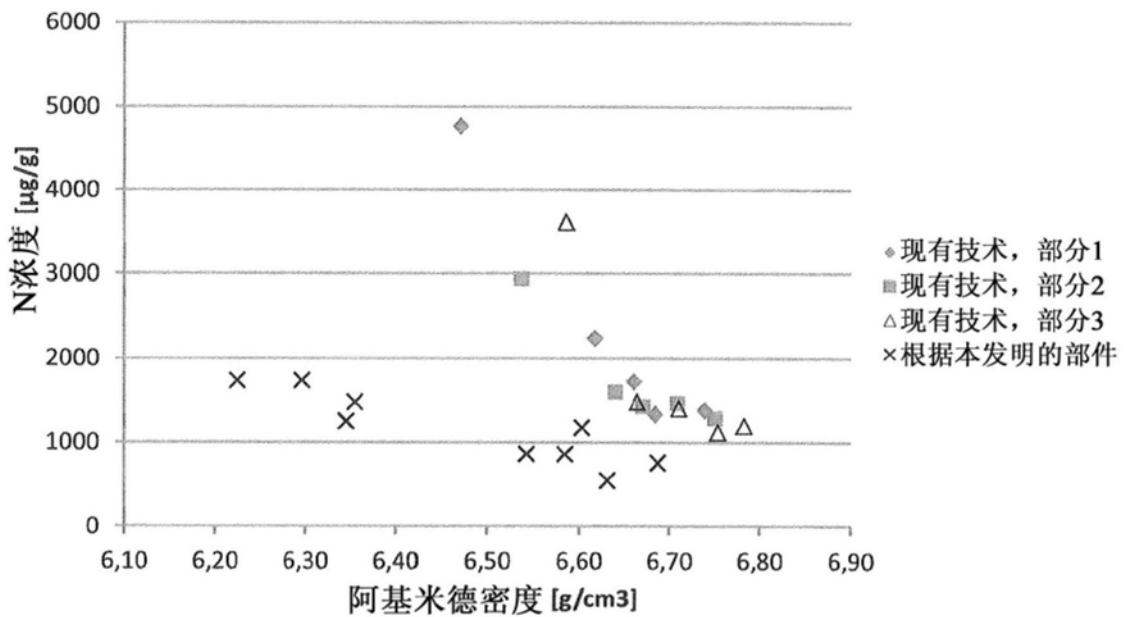


图4

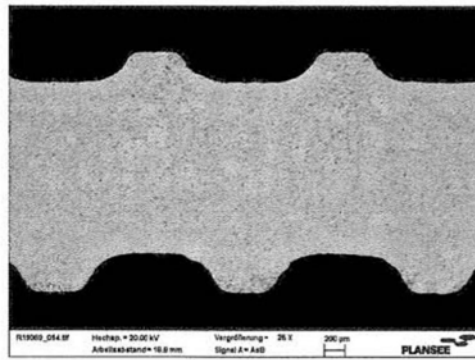


图5a

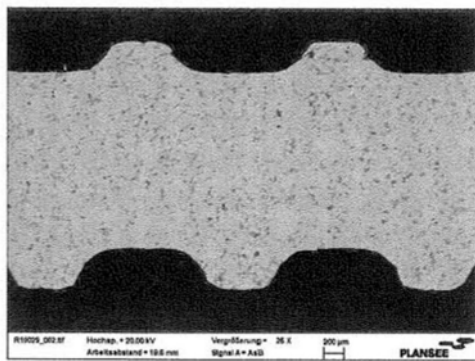


图5b

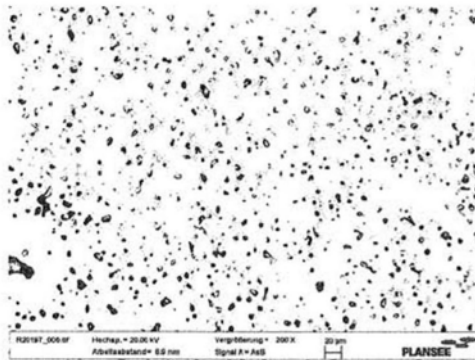


图6a

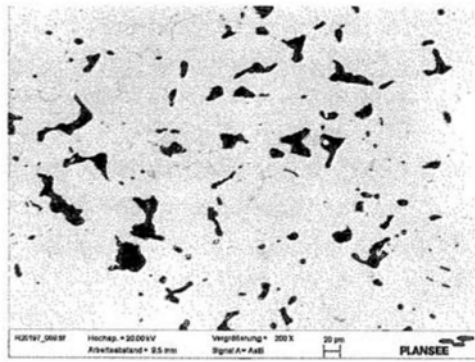


图6b

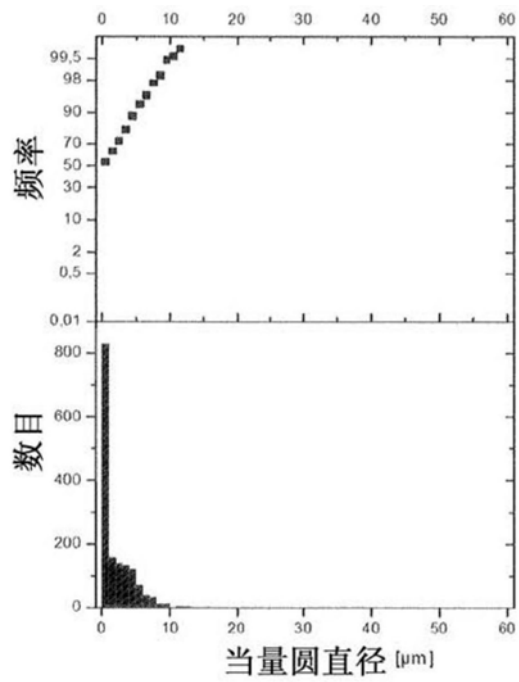


图7a

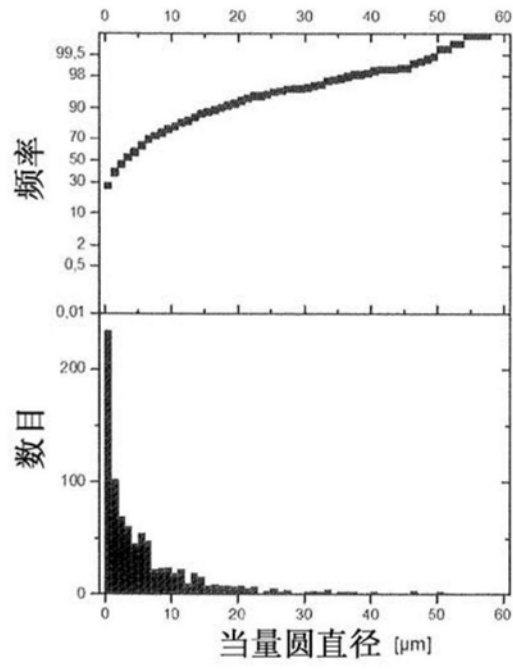


图7b

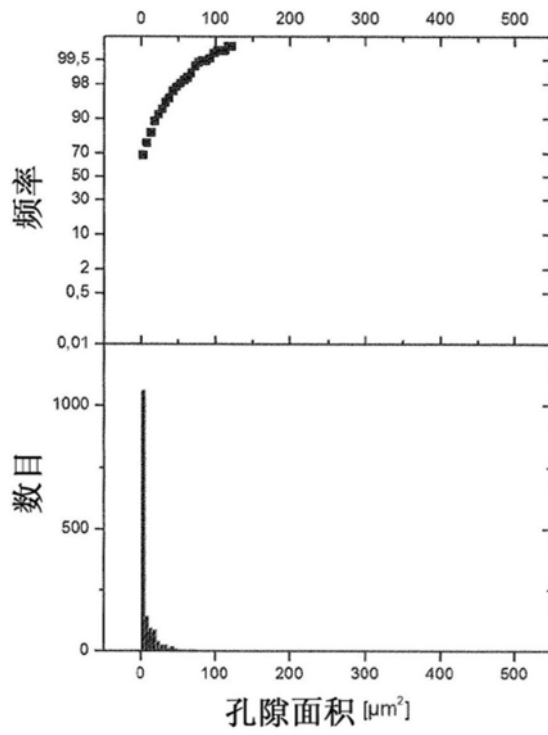


图8a

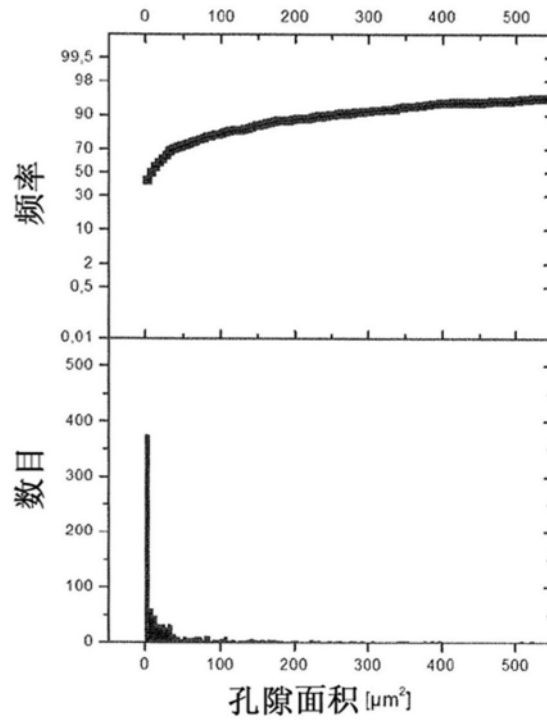


图8b