

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

合金設計耐熱連接板合金材料
Alloy design metallic interconnect material

計畫編號：1032001INER026

受委託機關(構)：國立清華大學

計畫主持人：葉安洲

聯絡電話：(03) 5715131 #33897

E-mail address： yehac@mx.nthu.edu.tw

核研所聯絡人員：熊惟甲

報告日期： 2014 年 12 月 4 日

目 錄

目 錄.....	I
ABSTRACT.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	5
一、合金設計及性質模擬.....	5
二、真空電弧熔煉製備樣品.....	6
三、氧化增重試驗.....	7
四、顯微組織及氧化物分析.....	7
五、面積比電阻量測.....	7
六、熱膨脹係數量測.....	8
七、高溫硬度潛變量測.....	8
八、高溫鉻揮發量測.....	9
參、主要發現與結論.....	10
一、時效試驗（高溫相穩定）分析結果.....	10
二、氧化增重試驗與氧化層分析結果.....	16
三、高溫面積比電阻分析結果.....	20
四、熱膨脹係數分析結果.....	22
五、高溫硬度潛變分析結果.....	23
六、高溫鉻揮發分析結果.....	26
七、研究總結.....	28
肆、參考文獻.....	29

圖目錄

圖 1、SOFC 堆疊結構[6]	3
圖 2、平板式連結板[7]	3
圖 3、本研究之實驗流程圖	5
圖 4、設計之鎳基及鎳鐵基合金相組成模擬結果.....	6
圖 5、設計之鎳基及鎳鐵基合金熱膨脹趨勢模擬.....	6
圖 6、本研究使用之真空電弧熔煉爐結構	7
圖 7、本研究之面積比電阻四線式量測樣品示意圖.....	8
圖 8、本研究之鉻揮發量測簡易流程圖	9
圖 9、本研究設計之三組材料熱差分析結果	10
圖 10、CMH-1 之基材顯微組織（鑄造態、固溶處理、時效處理）... 12	
圖 11、CMH-1 之基材 XRD pattern（時效處理前後）	12
圖 12、CALPHAD-base Jmatpro 模擬之 CMH-1 相圖	12
圖 13、CMH-2 之基材顯微組織（鑄造態、固溶處理、時效處理）... 14	
圖 14、CMH-2 之基材 XRD pattern（時效處理前後）	14
圖 15、CALPHAD-base Jmatpro 模擬之 CMH-2 相圖	14
圖 16、CMH-3 之基材顯微組織（鑄造態、時效處理）	15
圖 17、CMH-3 之基材 XRD pattern（時效處理前後）	15
圖 18、800°C - 1000hr 五組樣品之氧化增重趨勢（大氣氛圍）	17
圖 19、800°C - 500hr 五組樣品 cross section 之 SEM-BEI 影像.....	17
圖 20、800°C - 500hr 氧化試驗後 CMH-1 之 EDS Mapping 結果.....	18
圖 21、800°C - 500hr 氧化試驗後 CMH-2 之 EDS Mapping 結果.....	18
圖 22、800°C - 500hr 氧化試驗後 CMH-3 之 EDS Mapping 結果.....	19
圖 23、800°C - 500hr 氧化試驗後 Crofer 22H 之 EDS Mapping 結果 19	
圖 24、800°C - 500hr 氧化試驗 ZMG G10 之 EDS Mapping 結果	20
圖 25、800°C - 500hr 設計之三組樣品 ASR 曲線	21
圖 26、800°C - 500hr 五組樣品之表面氧化物 SEM SEI 影像.....	21
圖 27、800°C - 500hr 五組樣品之表面氧化物 XRD pattern.....	22
圖 28、室溫至 800 °C 下五組樣品之 CTE 趨勢	23

圖 29、高溫硬度潛變試驗之原理示意圖[20].....	24
圖 30、CMH-1 之高溫硬度潛變試驗量測結果.....	25
圖 31、CMH-2 之高溫硬度潛變試驗量測結果.....	25
圖 32、CMH-3 之高溫硬度潛變試驗量測結果.....	25
圖 33、五組樣品經 15、30 與 100 小時後鉻揮發趨勢（陶瓷墊片）	27
圖 34、五組樣品經 30 及 100 小時後鉻揮發沉積量（EDS）.....	27

表目錄

表 1、設計之鎳基、鎳鐵基、鐵鉻鈷基合金成份表(wt%).....	5
表 2、CMH-1 之基材析出物 EDS 成分分析結果(wt%).....	11
表 3、CMH-2 之基材析出物 EDS 成分分析結果(wt%).....	13

中文摘要

近年環保意識抬頭，大量研究計畫及資金湧入替代能源之開發，當中固態氧化物燃料電池(SOFC)為重要的課題，與渦輪發電機組結合可高達 80% 以上之能源轉換效率及低環境衝擊等重要特性，已被視為未來最具潛力的能源技術產品。

固態氧化物燃料電池大多在高溫環境下運作，此作業環境使固態氧化物燃料電池擁有極高的能源轉換效率，但同時此高溫條件使固態氧化物燃料電池中各項零組件皆面臨嚴峻的考驗，當中連接板所需克服之困難甚鉅。連接板在燃料電池中佔了大部分的主體，主要功能為蒐集電流、隔離陰陽反應腔體並同時保護燃料，為極重要之零件[1, 2]。

現今連接板主要以合金材料與陶瓷材料為主，或是兩者組成的複合材料[2, 3]；本研究設計出鎳基、鎳鐵基與鐵鉻鈷三種相異超合金材料，以合金設計為知識基礎並配合 CALPHAD-base Jmatpro 模擬軟體進行輔助。有別於市面上之一般鐵鉻基材料(Crofer22 系列、ZMG232 系列...)，本計畫將提出三種不同成分之超合金(添加 Co、Ti、Ta、W、Al、Mn、Mo、Cu...)，探討此三種相異的新材料在高溫工作環境下的氧化行為、電性數據、熱膨脹係數...等，希望藉此研究提高連接板耐用性，並提升國內能源相關產業之研究水平。

關鍵字：金屬連接板、鎳基合金、鎳鐵基合金、鐵基合金。

Abstract

Sustainable environment and green energy have been the one of the most important research fields. In particular, the solid oxide fuel cell (SOFC) coupled with land based gas turbine system, which has more than 80% of the energy conversion efficiency and low environmental impact has attracted a lot of interest, it has been considered as one of the most promising power generation technologies for a better future.

SOFC operates at high temperature, and it allows high energy conversion efficiency. The interconnect is a critical component, since it occupies almost half of the main body of SOFC, the function of interconnect is to carry electrical current, isolate the anode and cathode channels and protect the reactive fuel.

The materials choice for interconnects includes metals, ceramic materials, or composite materials. Since metallic materials can be fabricated easily, the scope of this research focuses on developing metal alloys interconnect. Alloy design in this work has been carried out by using CALPHAD-base thermodynamic simulation. In order to design an alloy with sufficient mechanical strength surpassing those of commercial materials (Crofer22, ZMG232...series), this project have designed low thermal expansion Ni base, Ni-Fe based and Fe-Cr-Co based superalloy (with Co, Ti, Ta, W, Al, Mn, Mo, Cu additions). This report presents experimental results on performances on oxidation behavior , electrical resistances, thermal expansion of newly designed alloys at high temperature.

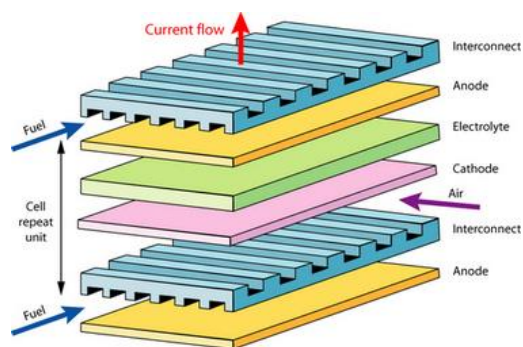
The aim of this research is to design an alloy that not only meet the basic requirement as interconnect, but also it can have potential to provide sufficient service life for SOFC. The outcome of this research can be expected to benefit the energy industry in Taiwan.

Keywords: metallic interconnect, Ni-based alloy, Ni-Fe based alloy, Fe-based alloy.

壹、計畫緣起與目的

固態氧化物燃料電池是由陽極、陰極，及兩極中間的固態離子氧化物電解質所組成之電池單元，平均而言每個單元所能提供之電壓值(25°C)約為 1.23 伏特，為了支持輸出裝置所需之電壓，單元間多用連接板 (interconnect) 作連接以提高系統總輸出電壓[1, 4]，下圖一為連接板堆疊示意圖。

固態氧化物燃料電池使用固態型電解質，幾乎所有零件皆為固態結構，因此組裝方式十分多樣。根據結構不同可細分為：平板式 (Planar Design)、管狀式 (Seal-less Tubular Design)、套管式 (Bell-Spigot Design)、瓦楞式 (Mono-Block Layer Built Design) … 等[5]，當中又以以下圖二之平板式組裝最為便利實用，現為最常見之款式。



圖一、SOFC 堆疊結構[6]



圖二、平板式連結板[7]

早期固態氧化物燃料電池操作溫度在 900°C - 1000°C，憑藉零組件技術提升及系統整合，現已可將操作溫度降為 600°C - 800°C，在不失高能量轉換效率之優勢下使各零組件之材料選擇更多元[5]。平板式連結板 (interconnect) 除了連接雙極進行導電功能外，同時兼具導通燃料氣體及分隔兩極反應之功能。連結板所需之基本條件為 [4, 8]：i. 在工作氣氛下能維持優異之抗氧化能力。ii. 與其他零組件之熱膨脹係數匹配。iii. 面積比電阻值低，符合規範數值。iv. 高溫相穩定。v. 易加工製造與生產。

歷年來連結板材料多採用摻鈣鋁之鉻酸鋁陶瓷、不鏽鋼合金、鎳基超合金...等，當中陶瓷連結板難以加工且造價昂貴，商業價值不如合金材料高，因此合金材料較受業界青睞。同時近幾年金屬連結板材之研究也已漸漸導向低熱膨脹的耐溫鎳基超合金系統 (NiBSA) [9, 10]；其具有較低熱膨脹、抗氧化性佳、高導電性、高溫相穩定、抑制鉻揮發及其他合金系統所欠缺的抗高溫潛變能力...

等多項優勢。有鑑於此，本研究將提出一種耐溫低熱膨脹之鎳基超合金。另外考量成本效益，再提出鎳鐵基及鐵鉻鈷基超合金各一組，期望研發出性能獨特並可實際應用之金屬連接板合金材料。

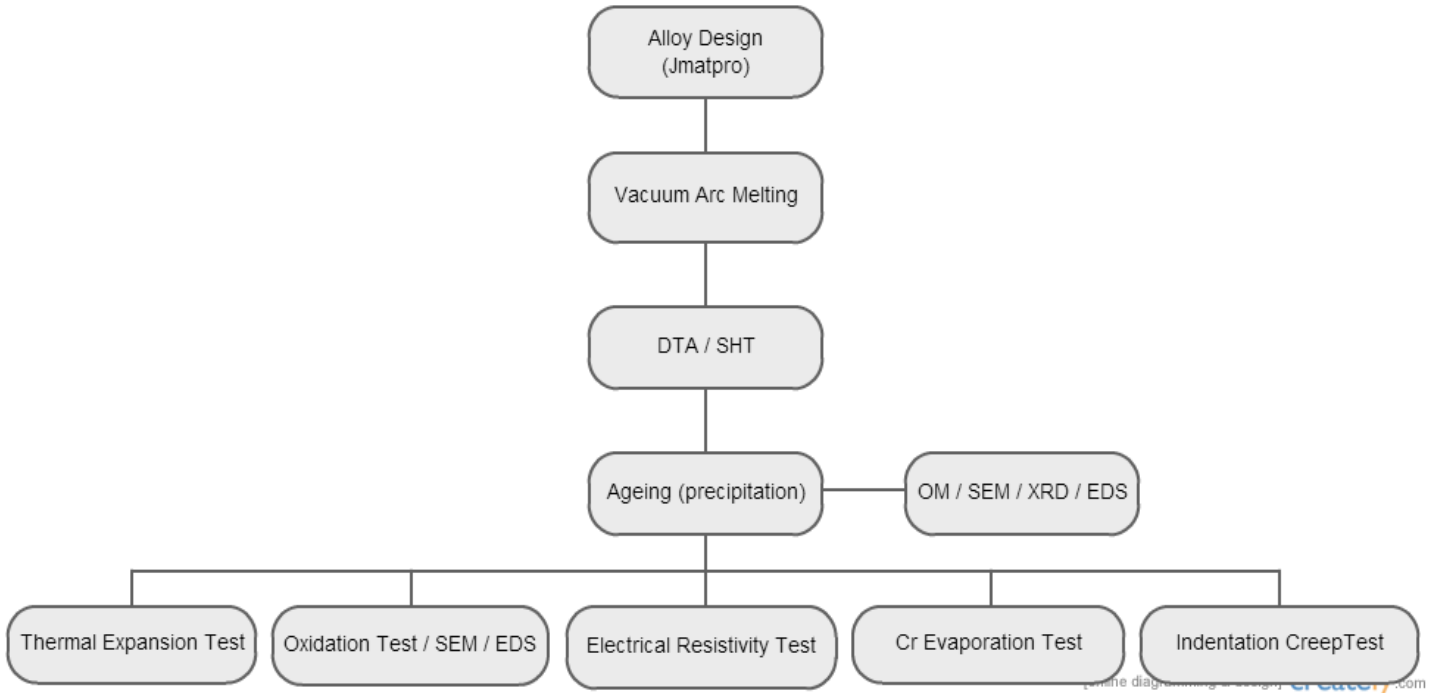
本實驗開發之鎳基與鎳鐵基板材料將針對材料之高溫強度作不同之成分處理，希望藉此提升高溫耐用性：i. 添加鈿、鎢元素，降低合金熱膨脹系數與系統原子擴散速率，同時達到合金強化效果。ii. 添加鈿、鉻、鎢及碳元素，於高溫下產生穩定之析出相或碳化物，限制晶界滑移，提升材料強度[17, 18]。iii. 添加部分鐵元素取代鎳基相，達降低成本之效益。同時控制其他微量元素，降低合金系統之面積比電阻，提升抗氧化能力。

另一方面，本研究之第三組鎳鐵鈷基板材料參考市面上之肥粒鐵板材料（Crofer22 系列、Hitachi Metal ZMG232 系列...等），並添加其他元素進行改良，設計理念為低成本製造但具一定機械強度之肥粒鐵板材料：i. 添加鈿、鎢元素，降低合金熱膨脹系數與系統原子擴散速率，達到合金強化效果。ii. 添加鈿、鎢及碳元素，於高溫下產生穩定之析出相或碳化物，限制晶界滑移，提升材料強度[17, 18]。iii. 添加適當鈷元素提升鉻元素於合金系統中之固溶度，同時再添加微量銅元素，期望降低減緩鉻揮發情形。iv. 添加微量硼元素，加強材料晶界之接合性。

鉻揮發之問題，已有多數研究[14, 19]說明藉由添加錳元素可在外部形成(Mn, Cr)₃O₄之尖晶石氧化層，此氧化層可有效抑制鉻元素之揮發，本研究也將沿用此方式於基材表層形成此類氧化層，降低鉻揮發之情形。

綜合以上觀點，本研究之合金設計不僅僅針對金屬連接板所有的問題對症下藥，同時希望藉添加新元素進入合金系統，開發具潛力之新材料，多方探討其發展可能，突破金屬連接板面臨之困境。

貳、研究方法與過程



圖三、本研究之實驗流程圖

一、合金設計及性質模擬

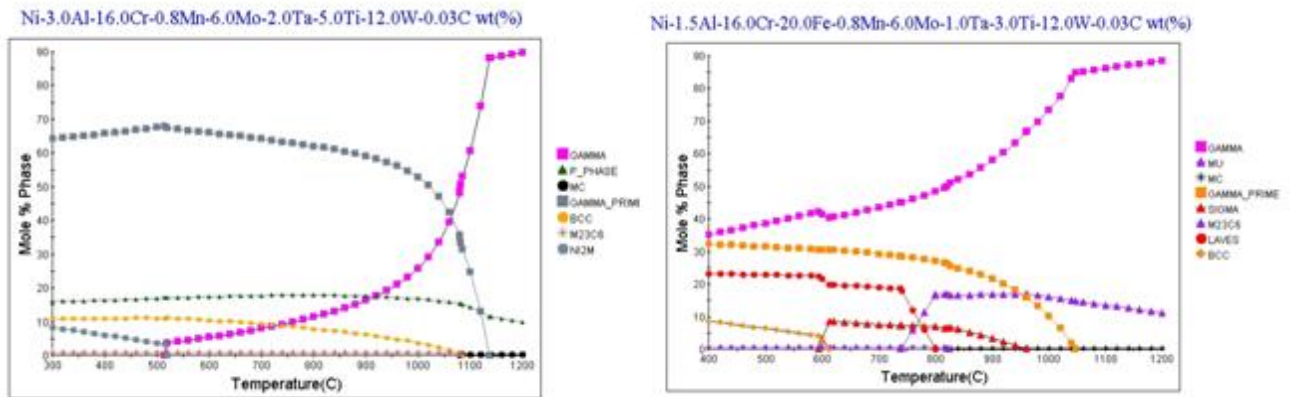
本研究先利用 CALPHAD-base Jmatpro 模擬 800°C 下設計合金之相圖及相組成比例、熱膨脹係數，分別如下圖四及五所示，評估設計之合金潛力，再實際量測合金之各項物理性質，如：抗氧化能力、熱膨脹係數(CTE)、面積比電阻(ASR)...等，最後與商用合金進行比較。本研究所提出之鎳基、鎳鐵基、鐵鉻鈷基之超合金系統成分如下表一所示：

表一、設計之鎳基、鎳鐵基、鐵鉻鈷基合金成份表(wt%)

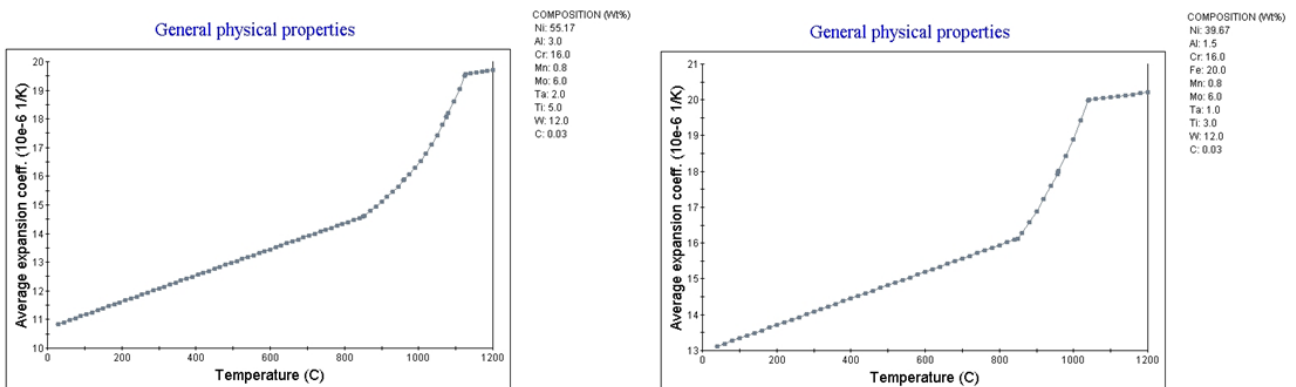
wt%	Ni	Fe	Cr	Co	Al	Mn	Mo	W	Ta	Ti	Cu	C	B
CMH-1	Bal	-	16	-	3	0.8	6	12	2	5	-	0.03	-
CMH-2	Bal	20	16	-	1.5	0.8	6	12	1	3	-	0.03	-
CMH-3	-	Bal	20	5	-	0.3	1	2	-	-	1	0.05	0.01

綜合 Jmatpro 與 thermo-calc 模擬軟體運算出各組樣品之相圖，期望達到：i. 熱膨脹係數於量測溫度區間（從室溫至 800°C）並無竄升

趨勢，數值約 $12.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 左右[11]。ii. 800°C 之面積比電阻 (ASR) $50\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下[12]。iii. 800°C 之氧化增重 $1.2 \times 10^{-3} \text{mg}/\text{cm}^2\text{-h}$ 以下[13, 14]。iv. 具備一定高溫機械強度的能力，目標延長連接板壽命[15, 16]。



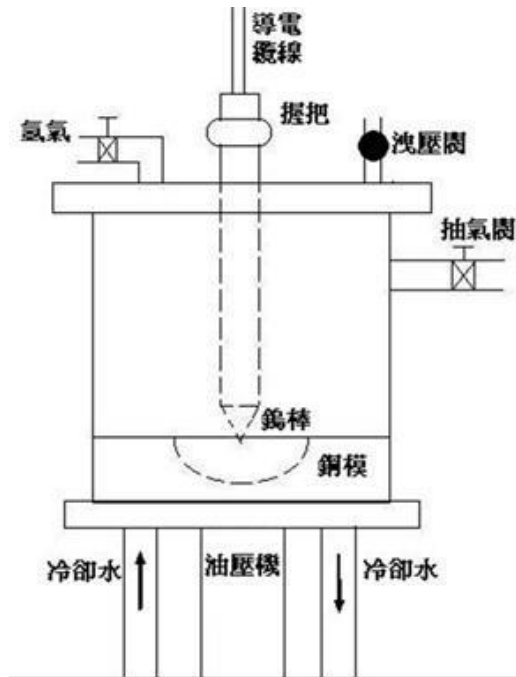
圖四、設計之鎳基及鎳鐵基合金相組成模擬結果



圖五、設計之鎳基及鎳鐵基合金熱膨脹趨勢模擬結果

二、真空電弧熔煉製備樣品

本研究採用真空電弧熔煉製備三組設計之合金。以電子天秤取總重量約 40 克的純金屬顆粒置於水冷銅模，爐腔密封後抽取真空至 0.0001 atm，而後充入純氬氣至約 0.5 atm，反覆此抽氣充氣過程四次，確保爐腔內之低氧率以避免材料氧化，方可進行熔煉。熔煉電流為 500 安培，當熔解均勻且待其冷卻後將合金塊材翻面再行熔煉，反覆熔煉步驟四次，以確保所有合金元素皆均勻混合，最後在水冷銅模上固化成橢圓狀之小鑄錠，其真空電弧熔煉爐結構如下圖六。



圖六、本研究使用之真空電弧熔煉爐結構

三、 氧化增重試驗

將熔煉後之鑄錠進行 1100°C - 6hr 之固溶處理，水冷後再將鑄錠切割成正方形板片 ($1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$)。之後利用 SiC 砂紙將板片六個面磨至 1200 號，以丙酮沖洗後烘乾，計算其表面積及量測初始重量，再放置於箱型爐中進行 800°C - 1000hr 大氣恆溫氧化增重實驗。試驗結束後取出樣品並量測重量，觀察材料增重趨勢及抗氧化能力。

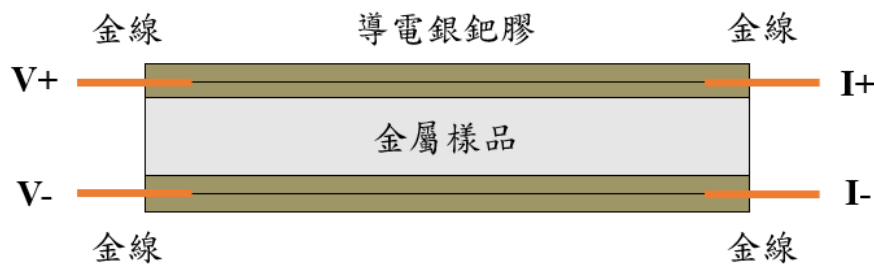
四、 顯微組織及氧化物分析

將恆溫氧化試驗後之試片進行冷樹脂鑲埋，經過研磨拋光後以掃描式電子顯微鏡 (JEOL JSM-5410) 進行分析。試片的晶體結構與表面氧化物以 X 光繞射儀 (SHIMADZU XRD-6000) 進行分析，分析之 X 光參數為 30 kV、20 mA、Cu 靶 ($K\alpha$ radiation = 1.54056 \AA)，掃描速率為每分鐘 2 度，掃描角度 (2θ) 為 20° 到 100° 。

五、 面積比電阻量測

面積比電阻採用四線式量測法，量測試樣尺寸為 $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$

之正方形板片。試片正反面先後塗佈耐高溫之導電銀鈮膠，放入箱型爐中烘烤 900°C - 1hr，爐冷至室溫確定燒結品質後再將沾有銀鈮膠之金線對齊黏至試片上下兩面，同樣烘烤 900°C - 1hr 再降溫，導電膠燒結固化後即可將金線固定，如下圖七所示。之後將製備好之量測樣品放置箱型爐中加熱至 800°C，金線拉至爐體外部，每 24hr 以 Hewlett-Packard 34420A Nano Volt/Micro-Ohm Meter 電性量測儀量測樣品之電阻值，最後換算成 ASR。



圖七、本研究之面積比電阻四線式量測樣品示意圖

六、熱膨脹係數量測

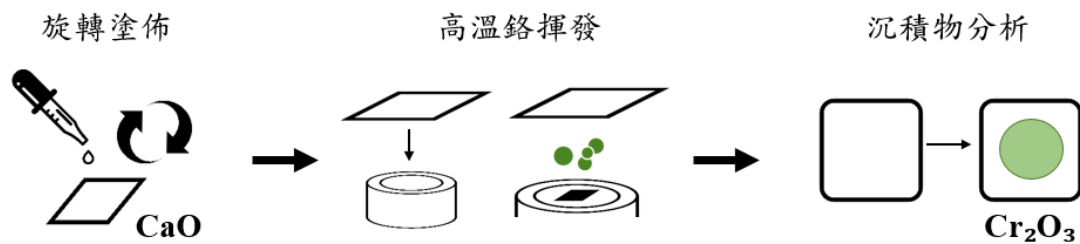
本實驗使用 PerkinElmer Diamond TMA(USA) 之熱膨脹儀進行量測，將量測樣品上下平面以 SiC 砂紙磨至 1200 號並保持平行，置於高溫熱膨脹儀中以每分鐘 5°C 之升溫速率由室溫加熱至 1000°C，腔體內以每分鐘 50ml 充入氮氣避免材料快速氧化，加熱期間記錄材料熱膨脹值。

七、高溫硬度潛變量測

高溫硬度潛變試驗為一調整壓痕時間之硬度測試[20, 21]，本實驗使用 Akashi AVK-CO 高溫硬度計在固定負載下改變鑽石錐頭於材料表面之施力時間，觀測壓痕大小隨時間之變化，瞭解材料之高溫變形機制並評估材料之抗潛變能力。測試荷重為 10kg，溫度為 600°C、700°C、800°C 及 900°C，此區間包含 SOFC 中低溫至高溫之運作溫度。每個溫度下調整壓痕時間 5 秒、15 秒及 30 秒，每個秒數皆重覆測試三次，量測壓痕對角線長度後換算成硬度值，並計算其平均。

八、 高溫鉻揮發量測

相關文獻指出鈣會與鉻離子反應產生黃色產物[22]，為此將氧化鈣均勻塗佈於氧化鋁陶瓷墊片上，用以量測五組材料之高溫鉻揮發趨勢。首先調配 20 克的氧化鈣粉末、1 克的聚乙烯醇(PVA)及 40 毫升的去離子水，並以 3D 球磨機球磨此溶液兩小時，使得其混合均勻。接著利用旋轉塗佈機將調配之溶液平整塗佈於陶瓷墊片上，使用之塗佈參數為 2500 rpm - 90 秒，再放入 80°C 的烘箱烘烤 4 小時，去除溶液中之有機溶劑。五組表面研磨後之材料放入圓柱坩堝，將塗有氧化鈣塗層之陶瓷墊片面朝下蓋於坩堝開口處，放置於高溫爐中以每分鐘 10°C 加熱至 800°C 並分別持溫 15、30 與 100 小時，大氣平均溼度為 62%，爐冷至室溫取出陶瓷墊片，以 EDS 分析反應後之塗層成份。其鉻揮發量測簡易流程如下圖八所示。



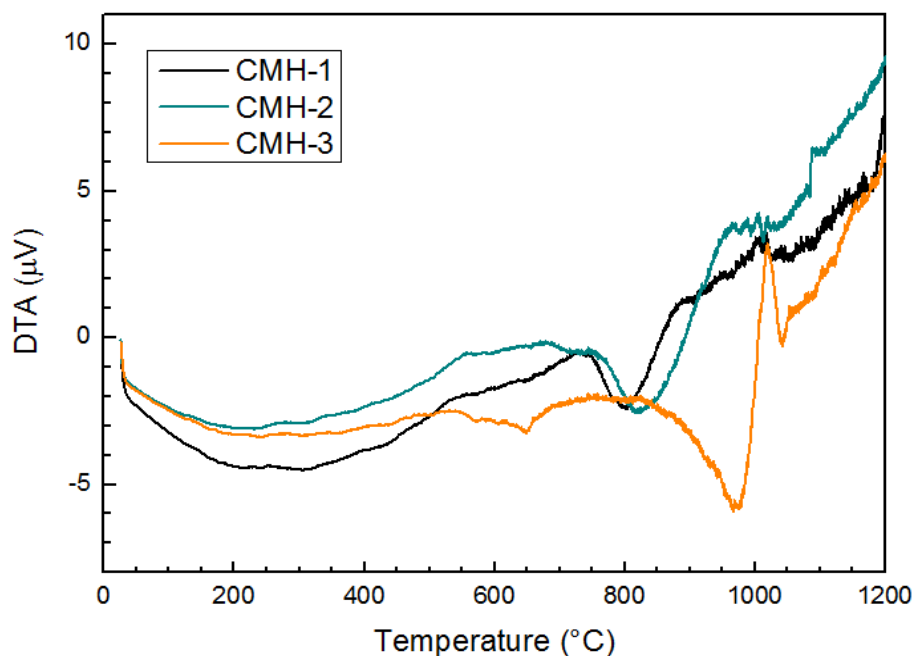
圖八、本研究之鉻揮發量測簡易流程圖

參、主要發現與結論

本研究致力於開發不需要 coating 陶瓷材料保護層便能直接使用之金屬連接板材，連結板材需具備以下基本條件：高溫相穩定、優異之高溫抗氧化能力、高溫下低面積比電阻、低材料熱膨脹係數、具一定高溫機械強度、高溫下低鉻揮發趨勢。設計之合金目標達到以上需求，同時與現有之商用鐵基合金作比較[19, 23, 24, 25]。

一、時效試驗（高溫相穩定）分析結果

將 CMH-1、CMH-2 與 CMH-3 之 50 毫克鑄造態樣品以熱差分析儀 (Differential Thermal Analyzer) 進行分析，其結果如下圖九，藉吸放熱曲線隨溫度之曲率變化可推斷材料是否發生相變化。根據下圖一結果可觀察 CMH-1 約於 780°C 左右有一向下之吸熱峰，CMH-2 則於 805°C 左右也有一向下之吸熱峰，因此兩相變化溫度十分接近材料使用溫度(800°C)，故選擇將設計之三款材料置於 800°C 大氣氛圍之箱型爐進行 100 小時之時效處理，比較實驗前後基材之相變。



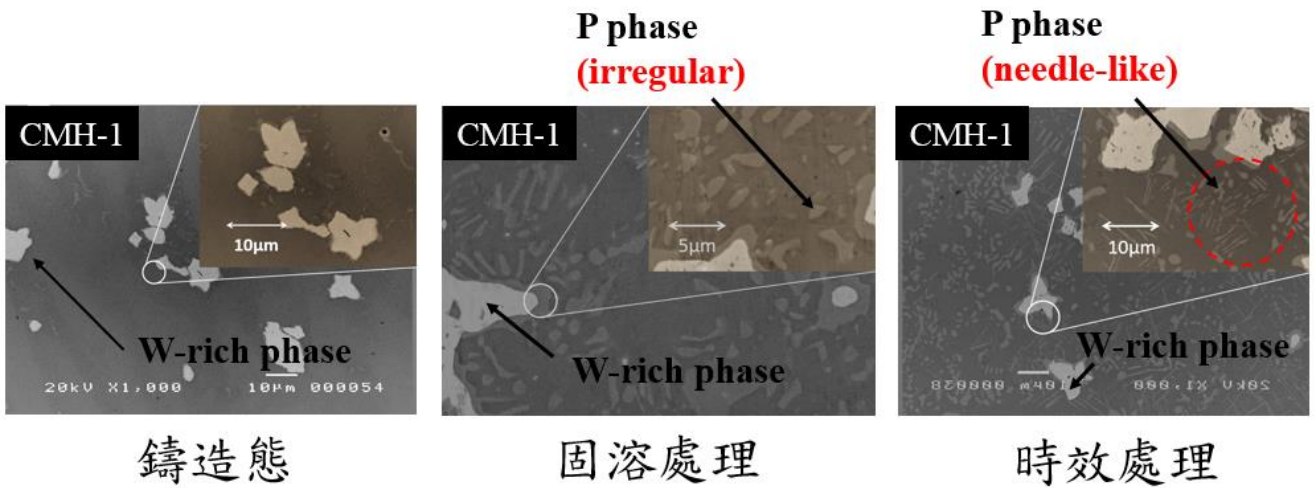
圖九、本研究設計之三組材料熱差分析結果

CMH-1 之鑄造態、6hr - 1100°C 固溶處理及 100hr - 800°C 時效處理後之 SEM-BEI 2000x image 如下圖十依序所示。於鑄造態基材中觀察到尺寸約 10 μ m 之不規則形狀析出物，為圖中指示處，經 EDS 分析其為富鎢過飽和析出相(W-rich phase)。於固溶處理後之 CMH-1 基材可觀測到兩種不同成分之析出物，經 EDS 成分分析後分別為 W-rich phase 及 P phase。進行時效處理後基材中同樣可觀測到兩種不同成分之析出物，經 EDS 成分分析後仍然為 W-rich phase 及 P phase，其中部分 P phase 析出物開始發生細化現象，外貌從不規則轉變成長度約 10 μ m，寬度約 1 μ m 之針狀物，為圖中圈示處。

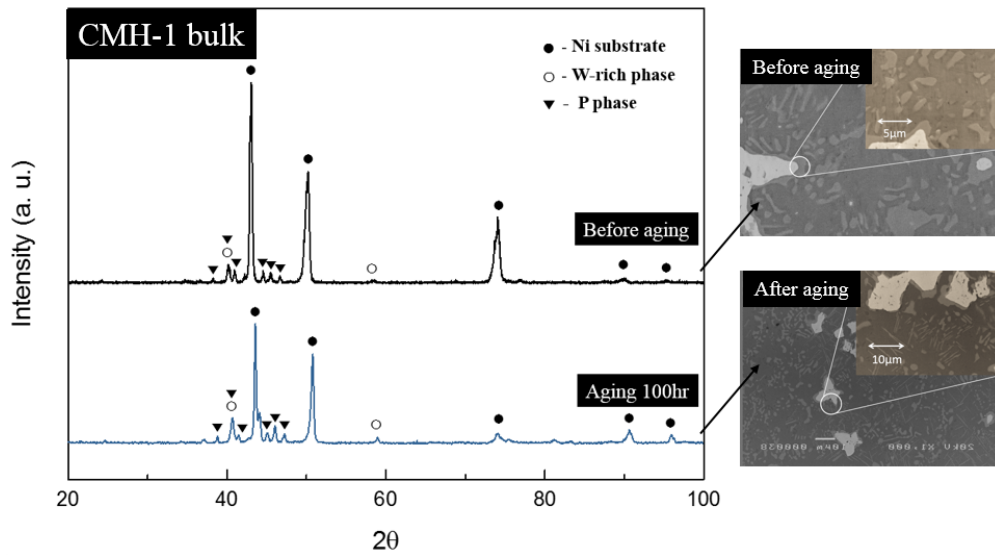
W-rich phase 及 P phase 之 EDS 成分分析結果如下表二，可得知細化前後之 P phase 成分差異並不大，再根據下圖十一 XRD pattern 中時效前後之分析結果，發現基材中析出物之訊號十分接近，僅有 W-rich phase 及 P phase 兩者之訊號。由此推測 P phase 細化之相轉變為造成 DTA 分析結果中 780°C 出現向下吸熱峰。CMH-1 之 CALPHAD-base Jmatpro 模擬相圖如下圖十二所示，觀察到在 800°C 下穩定之 TCP 相僅有 P phase 一種，此與時效前後之結果吻合，W-rich phase 為系統中鎢元素之過飽和析出物。

表二、CMH-1 之基材析出物 EDS 成分分析結果(wt%)

	Ni	Cr	Mo	W
W-rich phase	0.9	4.7	8.1	85.2
P phase	27.2	37.4	10.1	23.5
P phase (needle-like)	28.1	35.7	11.6	26.3

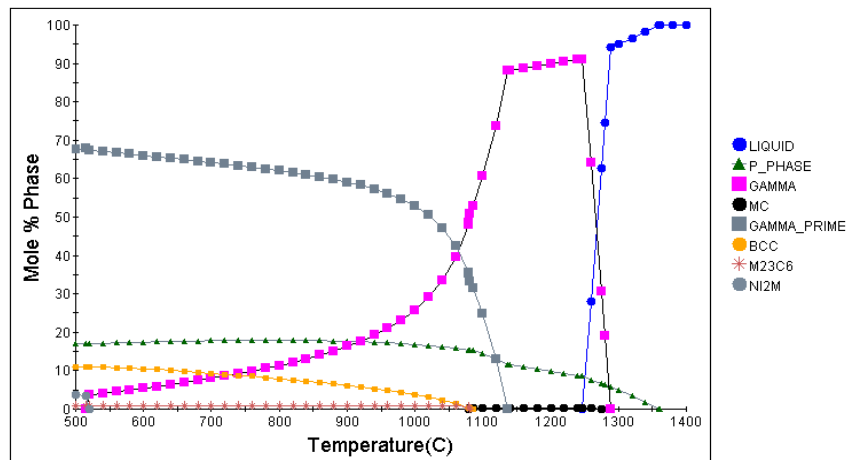


圖十、CMH-1 之基材顯微組織 (鑄造態、固溶處理、時效處理)



圖十一、CMH-1 之基材 XRD pattern (時效處理前後)

Ni-3.0Al-16.0Cr-0.8Mn-6.0Mo-2.0Ta-5.0Ti-12.0W-0.03C wt(%)



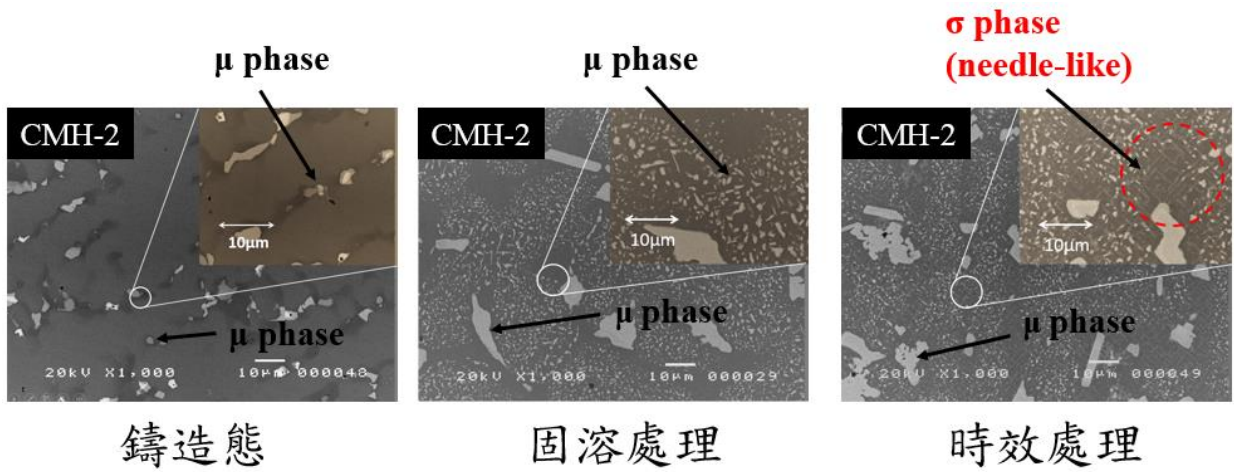
圖十二、CALPHAD-base Jmatpro 模擬之 CMH-1 相圖

CMH-2 之鑄造態、6hr - 1100°C 固溶處理及 100hr - 800°C 時效處理後之 SEM-BEI 2000x image 如下圖十三依序所示。於鑄造態基材中可觀察到析出物於樹枝間結構出現，為圖中指示處，經 EDS 分析其為 μ phase。進行 6hr - 1100°C 固溶處理後之之基材中可觀測到一種析出物，經 EDS 成分分析後仍為 μ phase，部分 μ phase 發生粗化現象，同時觀察到局部 μ phase 空乏區。於時效處理後之基材中可觀測到兩種不同成分之析出物，經 EDS 成分分析後分別為大小不一之 μ phase 及 σ phase，其中 σ phase 析出物僅於時效處理後才觀察到，外貌為長度約 5 μ m，寬度約 0.6 μ m 至 0.8 μ m 之針狀物。

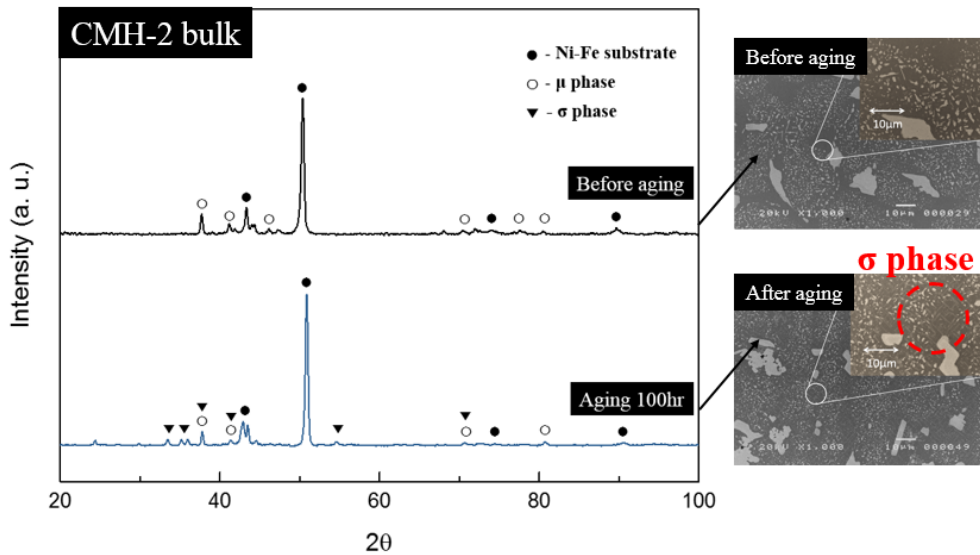
μ phase 及 σ phase 之 EDS 成分分析結果如下表三，再根據下圖十四 XRD pattern 中時效前後之分析結果，發現時效前後之析出物訊號有別，時效後之基材於 30° 至 60° 間出現時效前沒有之峰值，經分析後其為 σ phase 之訊號。由此推測時效後析出之 σ phase 變為造成 DTA 分析結果中 805°C 向下吸熱峰出現之原因。CMH-2 之 CALPHAD-base Jmatpro 模擬相圖如下圖十五所示，觀察到在 800°C 下穩定之 TCP 相含 μ phase 及 σ phase，在時效前基材中僅出現 μ phase 析出物之原因為固溶處理溫度 1100°C 下 σ phase 會回溶至基地相，再水淬處理後便不會在常溫析出，但在 800°C 之時效溫度下 σ phase 同 μ phase 為穩定相，因此會逐漸析出，模擬結果與實驗觀察結果吻合。 σ phase 為富鉻之 TCP 相，因此在近介面區幾乎無觀察到 σ phase 出現，原因為鉻向外擴散形成 Cr₂O₃ 氧化物，留下之貧鉻區不利於 σ phase 之析出。

表三、CMH-2 之基材析出物 EDS 成分分析結果(wt%)

	Ni	Fe	Cr	Mo	W
μ phase	12.6	15.2	14.7	16.3	39.4
σ phase	16.2	23.4	37.6	11.8	10.8

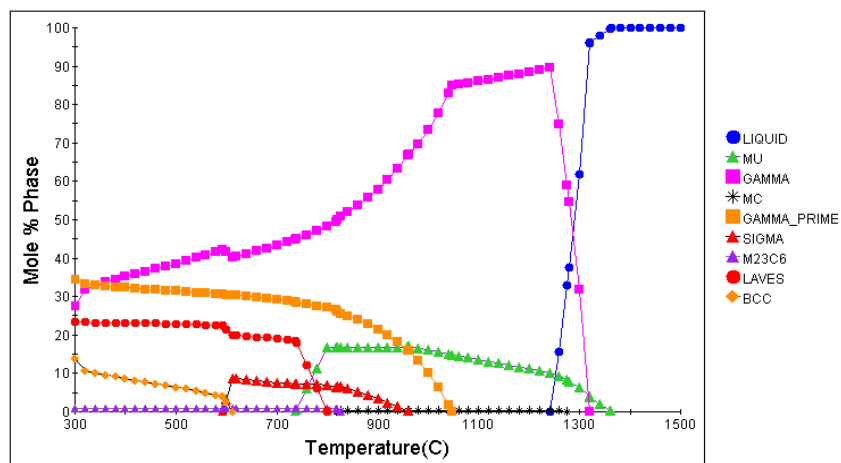


圖十三、CMH-2 之基材顯微組織 (鑄造態、固溶處理、時效處理)



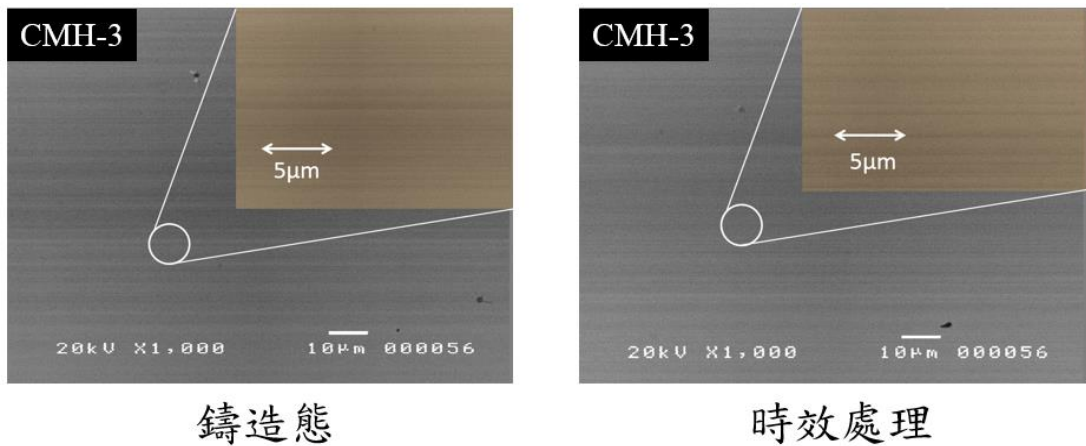
圖十四、CMH-2 之基材 XRD pattern (時效處理前後)

Ni-1.5Al-16.0Cr-20.0Fe-0.8Mn-6.0Mo-1.0Ta-3.0Ti-12.0W-0.03C wt(%)

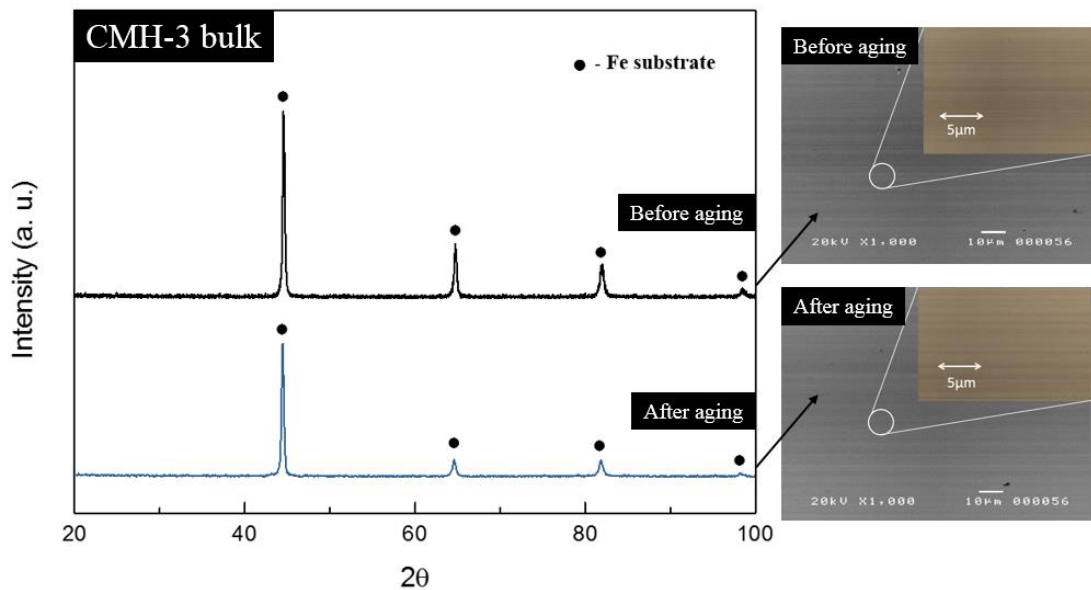


圖十五、CALPHAD-base Jmatpro 模擬之 CMH-2 相圖

鑄造態與時效處理後 CMH-3 之基材 SEM-BEI 2000x image 如下圖十六依序所示，觀察到鑄造態與進行時效處理後皆無出現析出物，基材保持單一相。再根據下圖十七 XRD pattern 中時效前後之分析結果，發現時效前後皆僅有基材之訊號，表 CMH-3 於 800°C 運作溫度下不易產生析出物，相穩定良好。



圖十六、CMH-3 之基材顯微組織（鑄造態、時效處理）



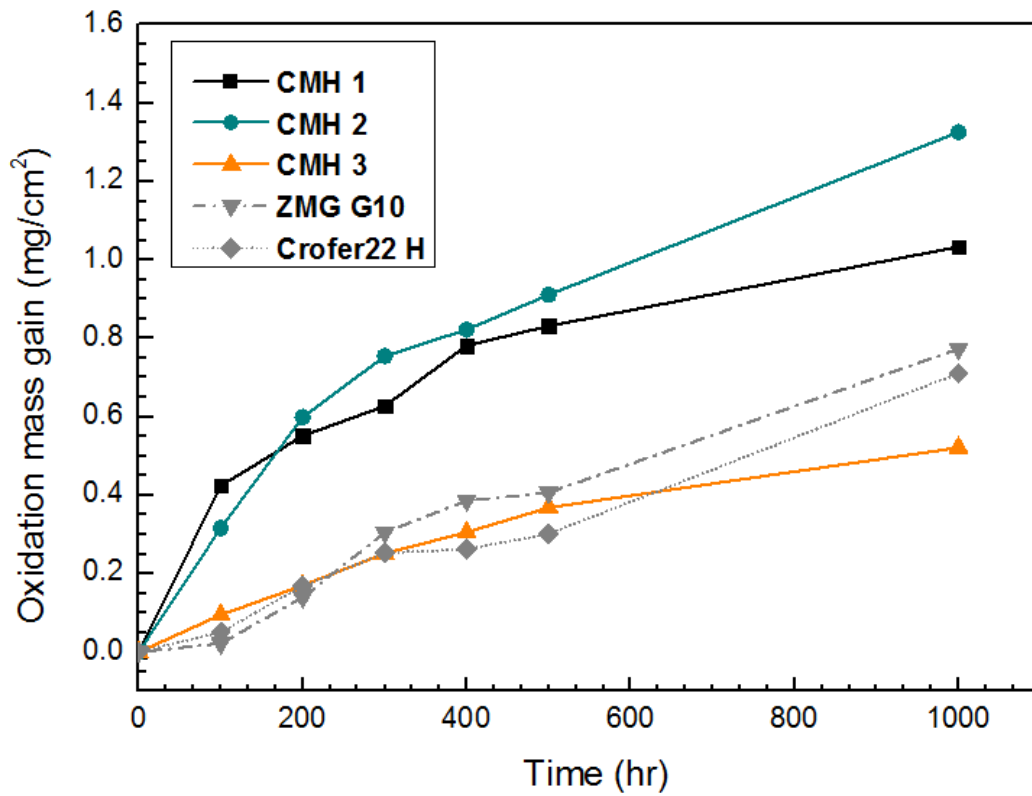
圖十七、CMH-2 之基材 XRD pattern（時效處理前後）

二、 氧化增重試驗與氧化層分析結果

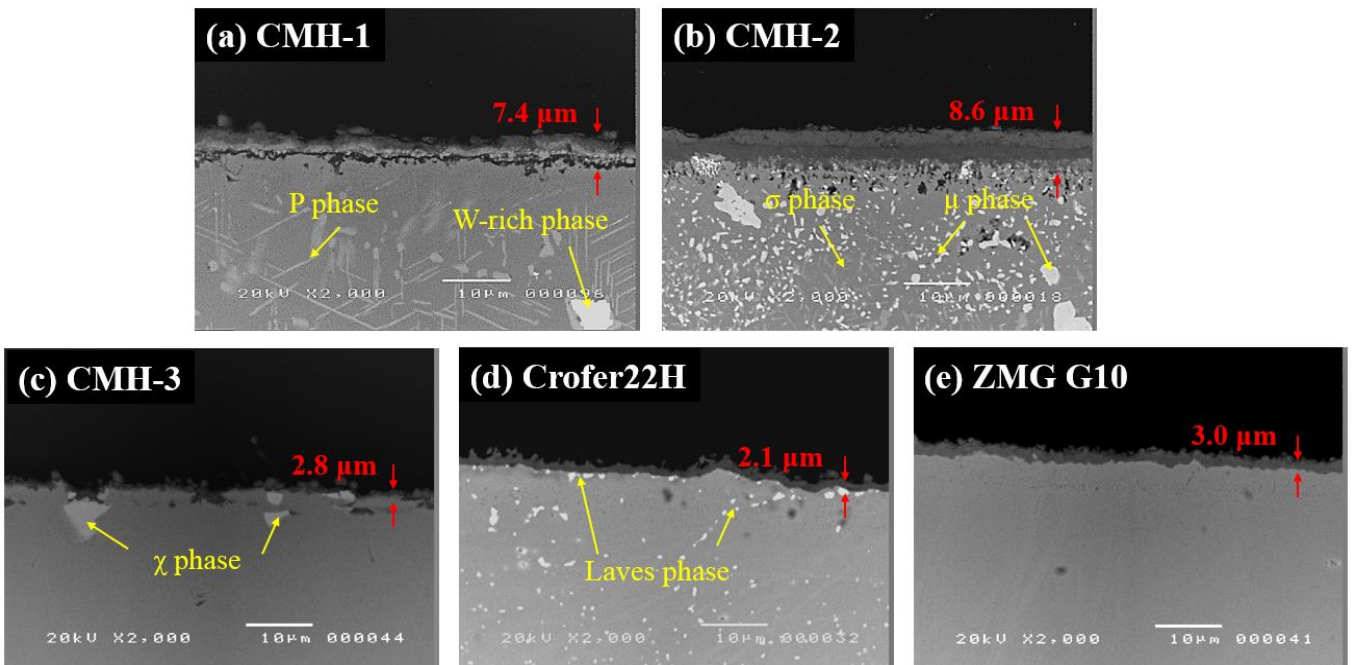
於 800 °C 下量測 CMH-1、CMH-2、CMH-3 及兩款商用合金 Crofer 22H 與 ZMG G10 之氧化增重趨勢，結果如下圖十八所示，經 1000h 小時後五組樣品增重量別為 1.034 mg/cm²、1.326 mg/cm²、0.521 mg/cm²、0.71 mg/cm²、0.772 mg/cm²。經 500 小時氧化試驗後，各組樣品之 cross section SEM-BEI 2000x image 及 mapping 結果分如下圖十九、二十至二十四所示，其結果與增重趨勢吻合。CMH-1 之氧化層結構主要係由 Cr₂O₃、Al₂O₃、NiO 與不連續之 WO₂ 所構成，其厚度約 7.4μm；CMH-2 之氧化層結構則 Cr₂O₃、Fe₂O₃ 及 NiO 所構成，厚度約 8.6μm。CMH-1 與 CMH-2 起始增重速率較鐵基系統高，原因為大量添加之鉬及鎢元素減緩鉻元素之向外擴散速度，具保護性之 Cr₂O₃ 較慢形成，故在初期階段發生內氧化，但在 300 小時後趨勢漸緩，此時氧化層開始形成緻密且連續之 Cr₂O₃，其抗氧化能力有望在更長時間之氧化環境下表現出來。另外於 CMH-1 基材中可觀察到 W-rich phase 及 P phase，於 CMH-2 可觀察到 μ phase 及少量 σ phase，以上兩組合金之基材析出物除了可降低系統之 CTE 值外，同時有可提升材料抗潛變能力。

CMH-3 之氧化行為與款商用合金 Crofer 22H 與 ZMG G10 接近，三者之氧化層結構主要皆由連續之 (Mn, Cr)₃O₄ 尖晶石與 Cr₂O₃ 所構成。另外於 CMH-3 之介面處觀察到 χ Phase 析出物，其成分為 Fe - 21wt%Cr - 5wt%Mo - 21wt%W，目前已有文獻指出 χ Phase 有助於提升鐵基材料之抗氧化能力[18]。於 Crofer 22H 之介面及晶界上可觀察到 Laves phase 析出物，而 ZMG G10 則無明顯析出物產生，商用合金之觀察結果皆與文獻吻合[19, 23, 24]。

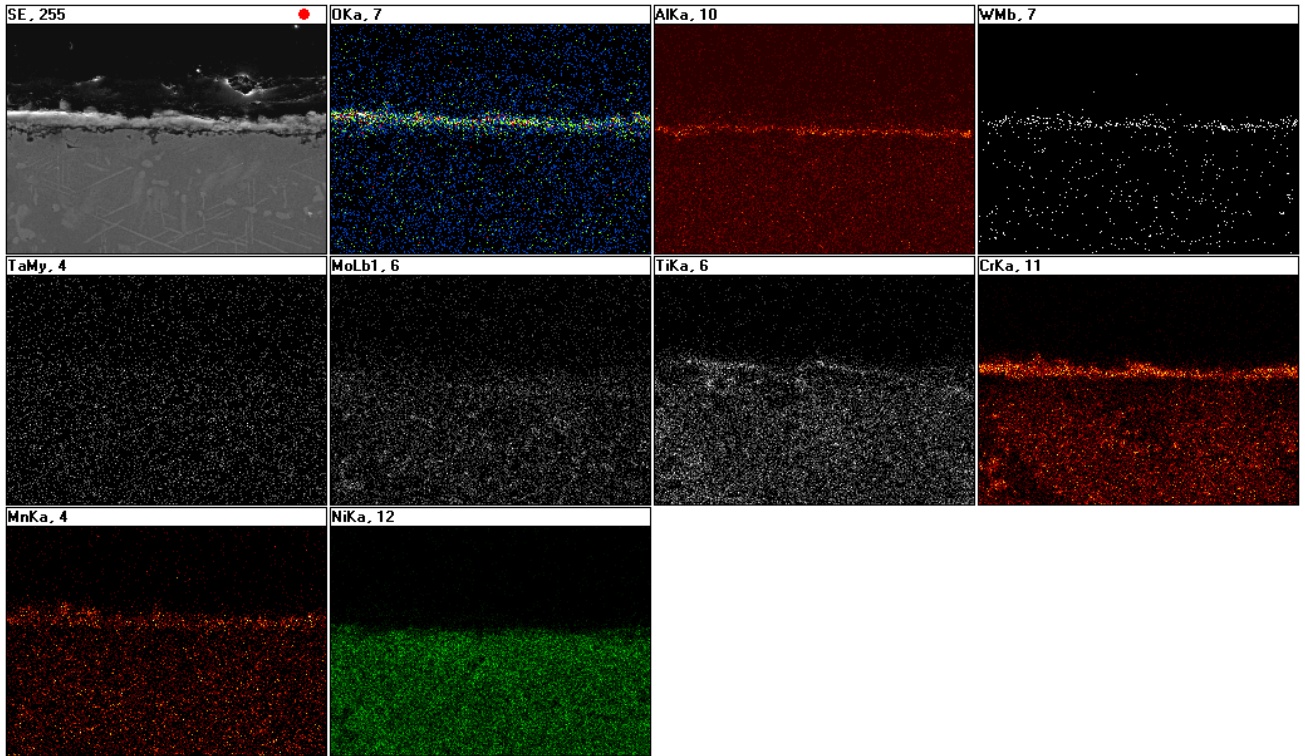
CMH-1、CMH-2 及 CMH-3 皆為具競爭力之材料，未來可考慮調整現有耐火元素之比例，並添入微量稀土元素提升材料機械強度及氧化層附著性。



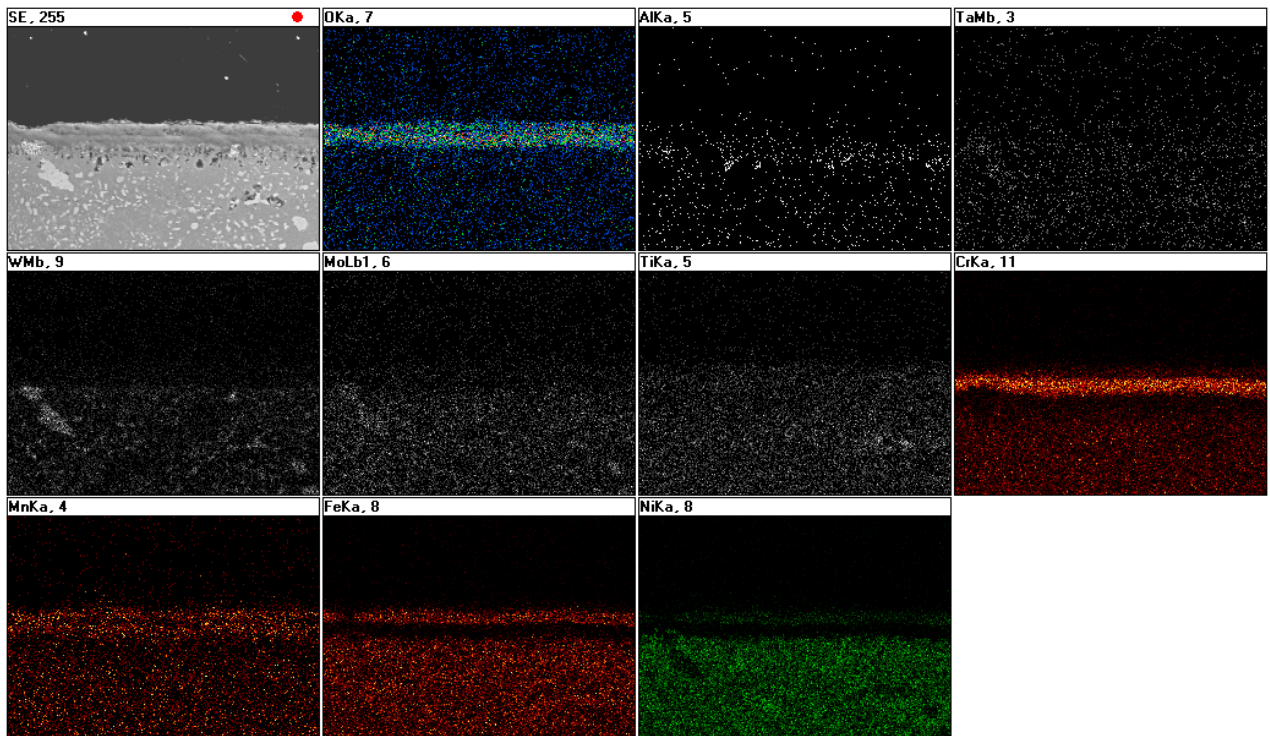
圖十八、800°C - 1000hr 五組樣品之氧化增重趨勢(大氣氛圍)



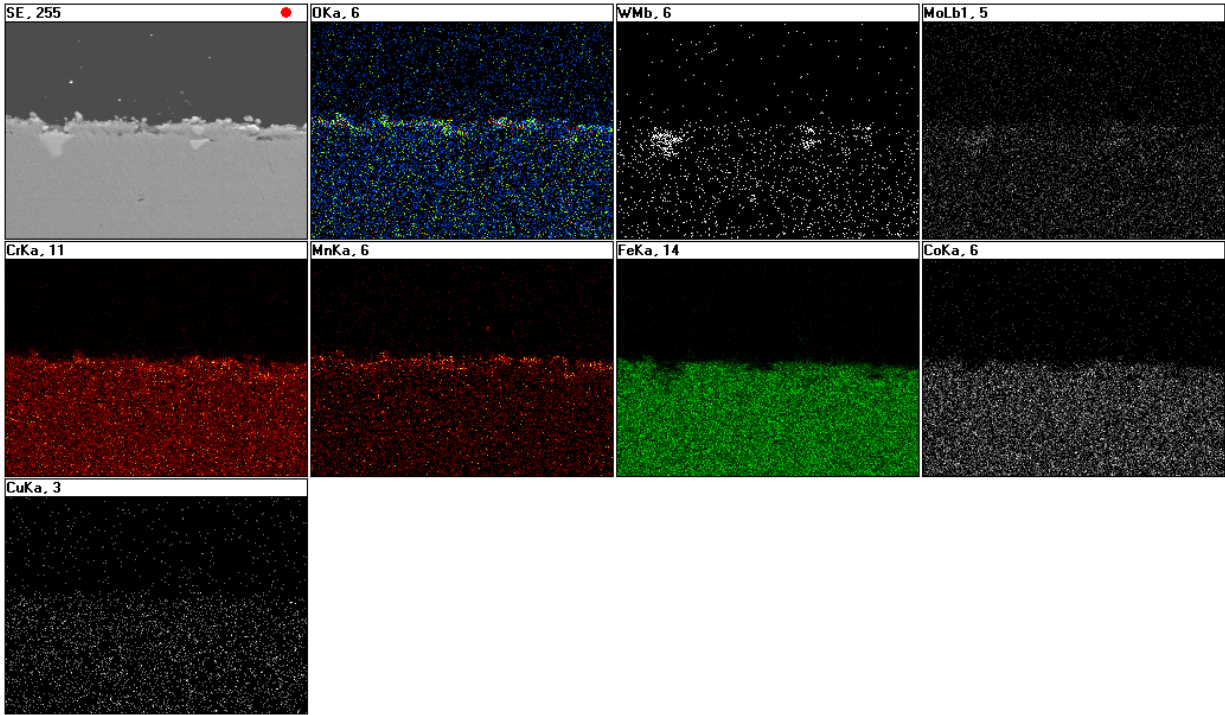
圖十九、800°C - 500hr 五組樣品 cross section 之 SEM-BEI 影像



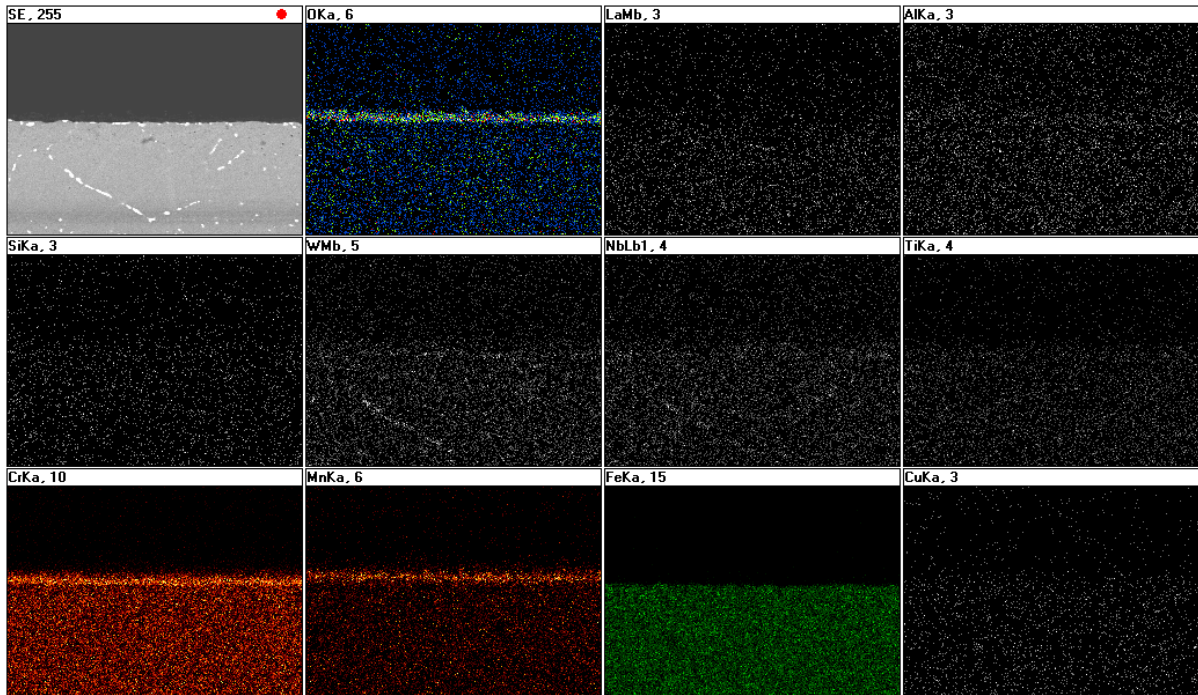
圖二十、800°C - 500hr 氧化試驗後 CMH-1 之 EDS Mapping 結果



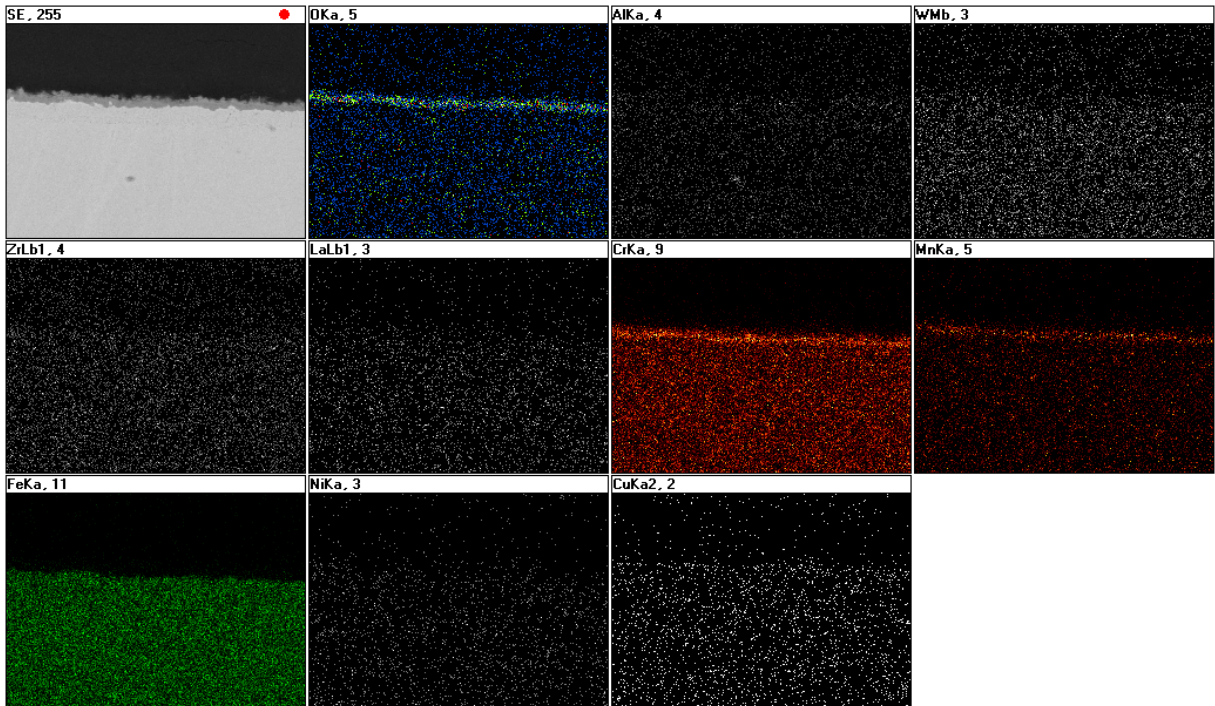
圖二十一、800°C - 500hr 氧化試驗後 CMH-2 之 EDS Mapping 結果



圖二十二、800°C - 500hr 氧化試驗後 CMH-3 之 EDS Mapping 結果



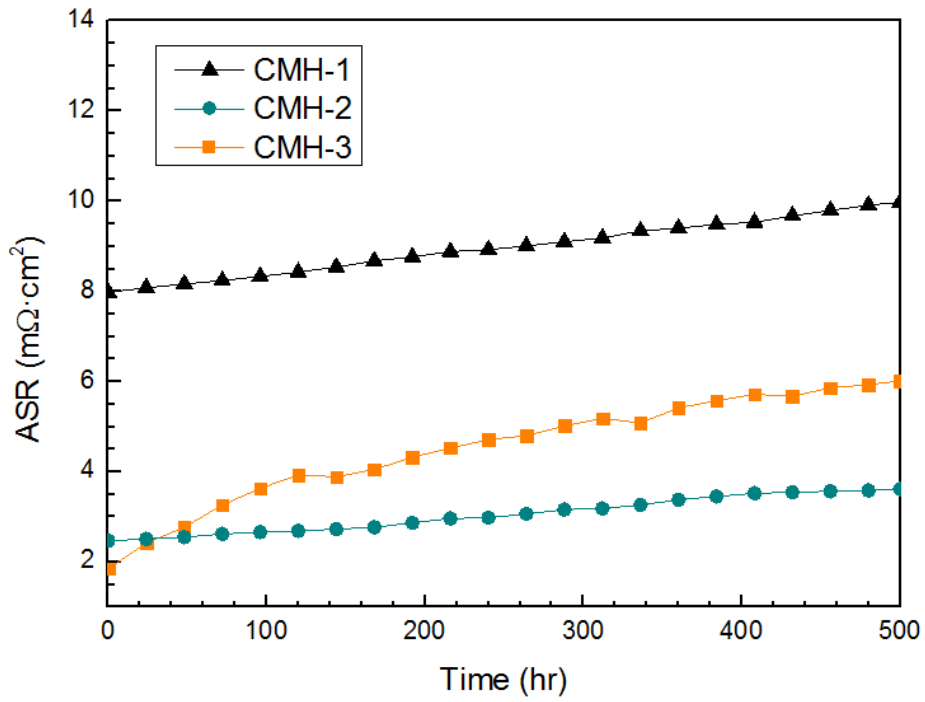
圖二十三、800°C - 500hr 氧化試驗後 Crofer 22H EDS Mapping 結果



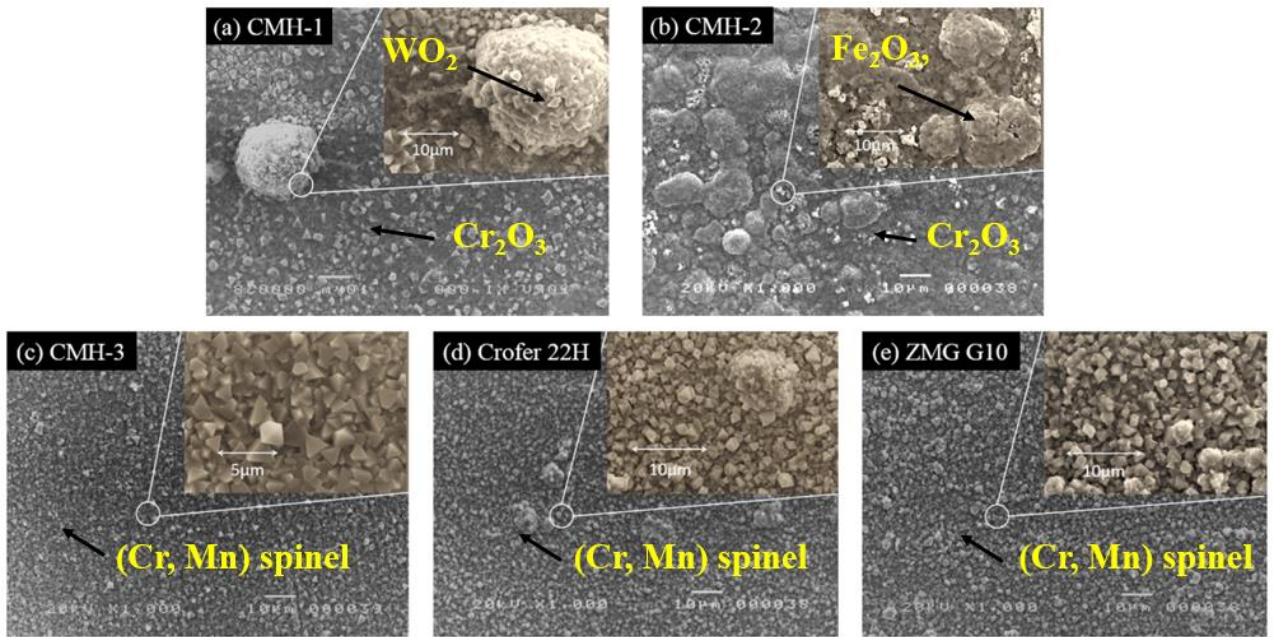
圖二十四、800°C - 500hr 氧化試驗 ZMG G10 之 EDS Mapping 結果

三、 高溫面積比電阻分析結果

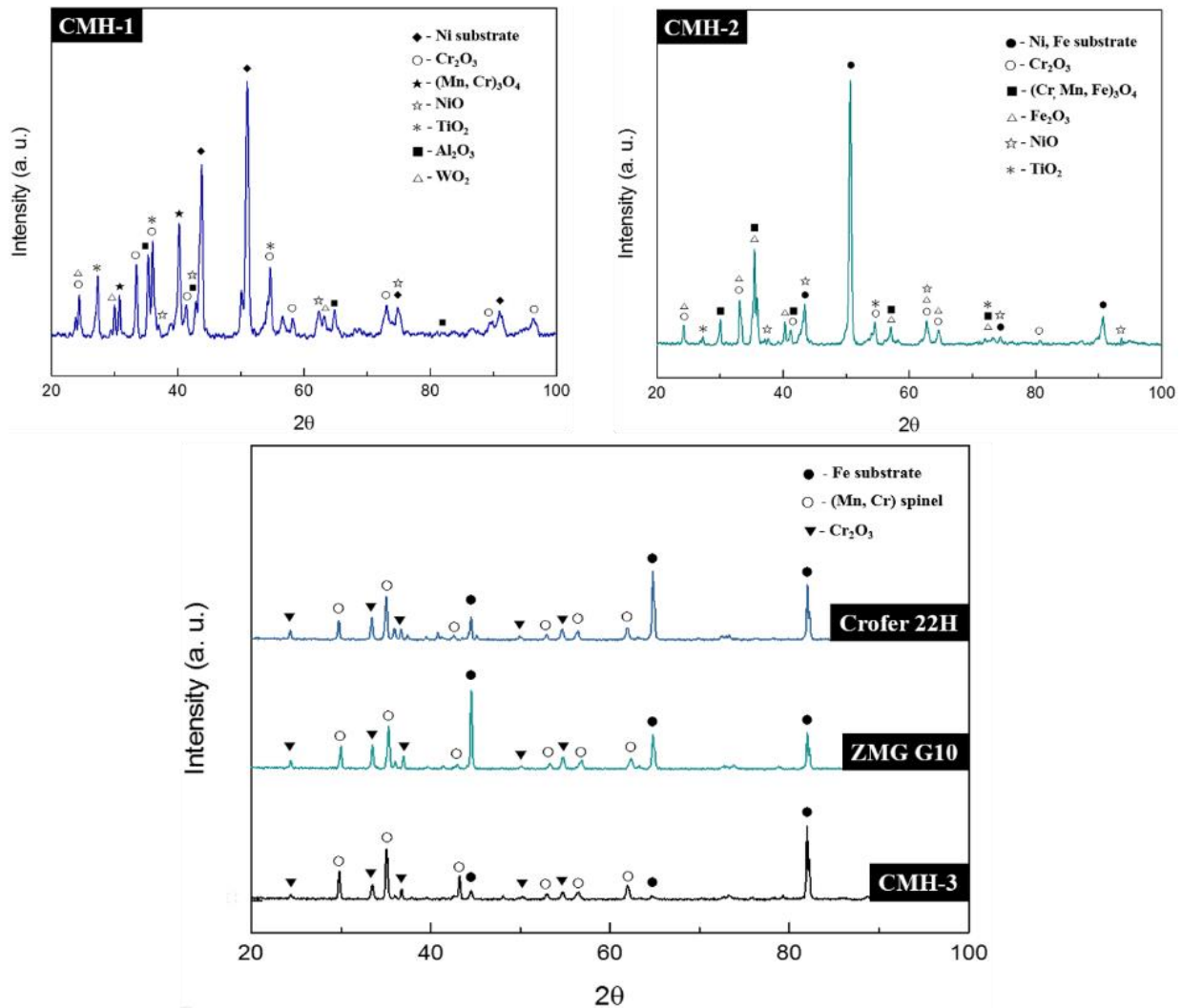
於 800°C 下量測 CMH-1、CMH-2 及 CMH-3 之面積比電阻，結果如下圖二十五所示，經 500h 小時後 ASR 數值分別為 $9.97 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 、 $3.62 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 與 $6.02 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 。材料表面氧化物之 SEM 影像與 XRD pattern 分別如下圖二十六與二十七所示，交叉分析得知 CMH-1 之氧化層由 NiO、 WO_2 、 Cr_2O_3 與 Al_2O_3 所組成，CMH-2 之氧化層由 NiO、 Fe_2O_3 及 Cr_2O_3 組成，CMH-3 之氧化層由 Cr_2O_3 、 $(\text{Mn, Cr})_3\text{O}_4$ 和 Fe_2O_3 組成。不使用 Coating 陶瓷保護層情況下，設計之三組材料皆能達到合金設計之目標：SOFC 運作 10,000 小時後 ASR 低於 $50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ [12]。



圖二十五、800°C - 500hr 設計之三組樣品 ASR 曲線



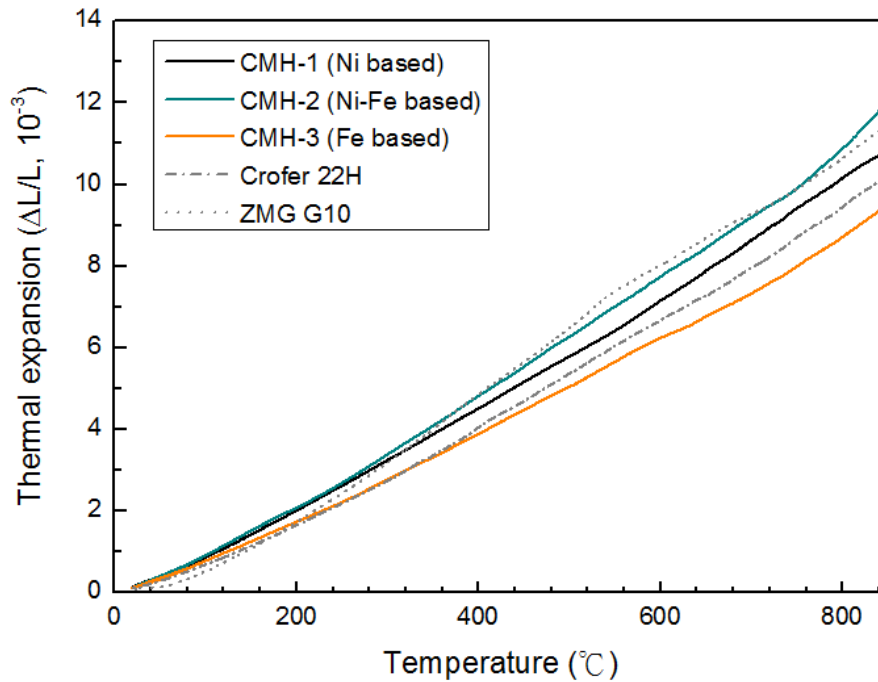
圖二十六、800°C - 500hr 五組樣品之表面氧化物 SEM SEI 影像



圖二十七、800°C - 500hr 五組樣品之表面氧化物 XRD pattern

四、熱膨脹係數分析結果

五組材料室溫至 800 °C 之熱膨脹係如下圖二十八所示，經計算後 CMH-1、CMH-2、CMH-3、Crofer 22H 及 ZMG G10 之熱膨脹係數值分別為： $12.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $13.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $11 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $12.3 \times 10^{-6} / \text{K}$ 與 $14.6 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。設計之三組合金於此溫度區間皆呈線性上升，符合模擬結果，CMH-1 與 CMH-2 之數值略高於參考值 $12.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ ，但仍十分接近商用合金 Crofer 22H 之熱膨脹值並在接受範圍內，CMH-3 則低於參考值。CMH-1 與 CMH-2 整體趨勢與平均熱膨脹數值明顯較其他商用鎳基、鎳鈷基及鎳鐵鈷材料[26]表現來得好，達到耐溫低熱膨脹之鎳基、鎳鐵基之設計目標。



圖二十八、室溫至 800 °C 下五組樣品之 CTE 趨勢

五、 高溫硬度潛變分析結果

目前已有文獻發現，當材料置於室溫至熔點之溫度範圍內，若施一高應力於材料表面局部極小區域時，則此區域容易進行差排爬升及相消等機制，導至材料發生潛變，其硬度隨應力作用時間拉長而下降，此現象在高溫區間及高應力作用下尤其明顯，其如下圖二十九所示[20]。

根據以上機制，CMH-1、CMH-2 及 CMH-3 之高溫硬度潛變試驗結果如下圖三十至三十二所示。CMH-1 於此量測溫度範圍內，其高溫硬度值並無隨壓痕時間延長而有顯著之變化，下降趨勢極緩，除鎳基材料之高溫硬度較高外，由時效試驗結果推測其與基材之 P phase 析出物針狀化也有關，由不規則形狀轉換成大量針狀之 P phase 提供抗潛變之能力。CMH-2 於此量測溫度範圍內，其高溫硬度值及時變率僅於 900°C 後開始逐漸下降，推測原因為 800°C 以前基材產生大量之 μ phase 及 σ phase 析出物提升系統之強度，而 900°C 左右時基相強度下降，同時析出物 σ phase 逐漸回溶，使整體抗潛變之能力下降。CMH-3 於此量測溫度範圍內，其高溫硬度值及時變率於

700°C 後便開始下降，由時效試驗之結果得知 CMH-3 基材為單一相，並無析出物提供散布強化，因此其高溫硬度值及時變率下滑趨勢相較 CMH-1 與 CMH-2 明顯。

另外根據文獻[21]所推導之公式： $Q_C = \frac{R \ln(t_1/t_2)}{(1/T_1) - (1/T_2)}$ (T 為選擇之溫度，t 為不同溫度下材料達相同硬度所需時間)，CMH-1、CMH-2 與 CMH-3 於此實驗溫度範圍之 Creep activation energy 分別計算得約 506 ± 20 kJ/mole、 860 ± 35 kJ/mole 與 305 ± 15 kJ/mole，CMH-1 與 CMH-2 具較高之潛變活化能原因如先前說明，於基材大量散佈之 TCP 析出物將抑制高溫潛變發生，提高系統發生潛變所需之能量。需注意一點是，以上計算所用之活化能公式是文獻[21]使用高溫硬度機搭配圓形錐頭，簡化推導過程所得之結果。本研究是參考文獻[27]之實驗方式使用方形錐頭，以上兩種量測方式皆能使材料發生類似之潛變行為[21, 27]，但在公式套用上有其限制，計算所得之結果會產生些許誤差，但仍可作為參考值。

最後，近年有其他文獻計算出商用鐵基材料 Crofer 22APU 於 650 - 800°C 之 Creep activation energy 約為 393 kJ/mole[28]，參考此值後推估本研究開發之鎳基及鎳鐵基合金具有不錯之高溫機械強度，有效提升 SOFC 連接板之使用壽命，而強度較低之鐵鉻鈷基材料未來可藉由稀土元素之微量添加，進行成分改質以提升合金系統強度。

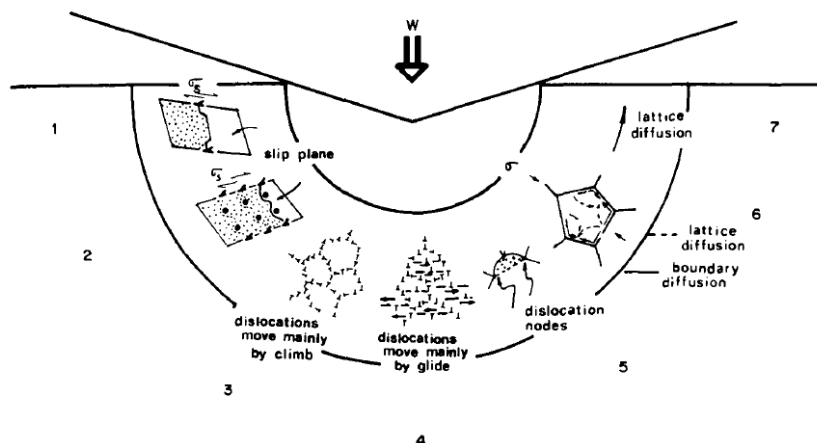
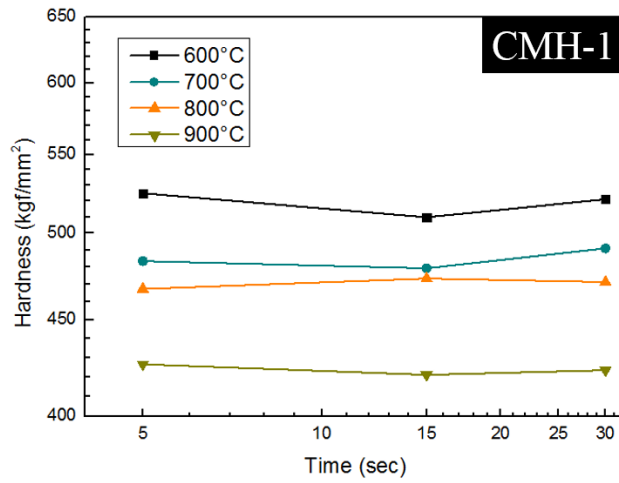
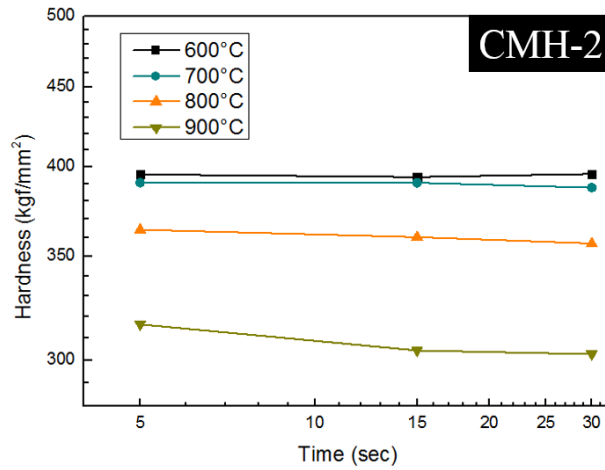


Fig. 2. Schematic illustration of the various mechanisms contributing to indentation creep: (1) glide plasticity limited by lattice resistance; (2) glide plasticity limited by discrete obstacles; (3) power-law creep; (4) power-law breakdown; (5) dislocation climb; (6) diffusion in polycrystal; (7) diffusion in single crystal.

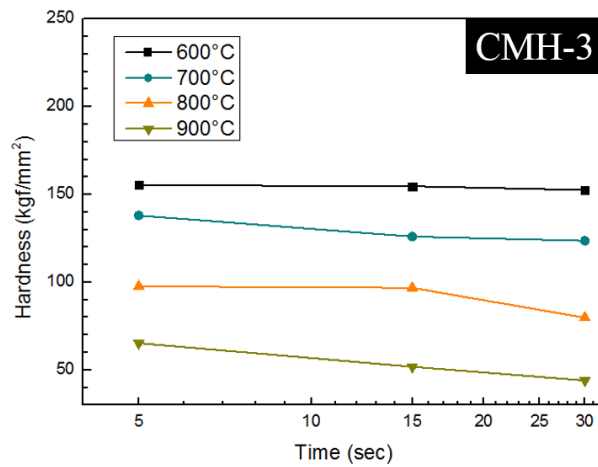
圖二十九、高溫硬度潛變試驗之原理示意圖[20]



圖三十、CMH-1 之高溫硬度潛變試驗量測結果



圖三十一、CMH-2 之高溫硬度潛變試驗量測結果





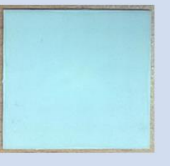

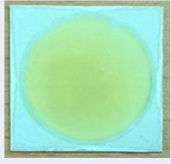
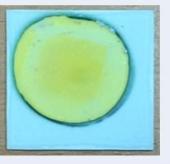
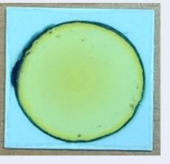
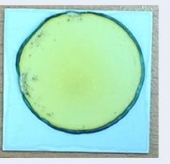

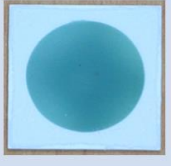
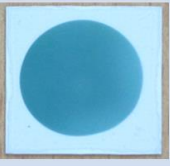
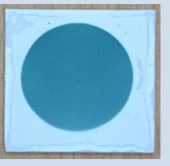
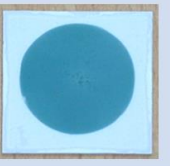
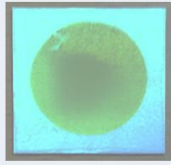
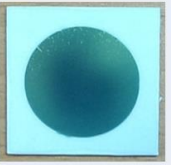
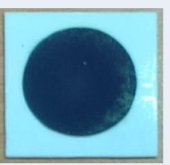
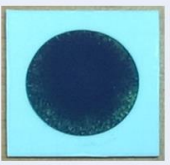



圖三十二、CMH-3 之高溫硬度潛變試驗量測結果

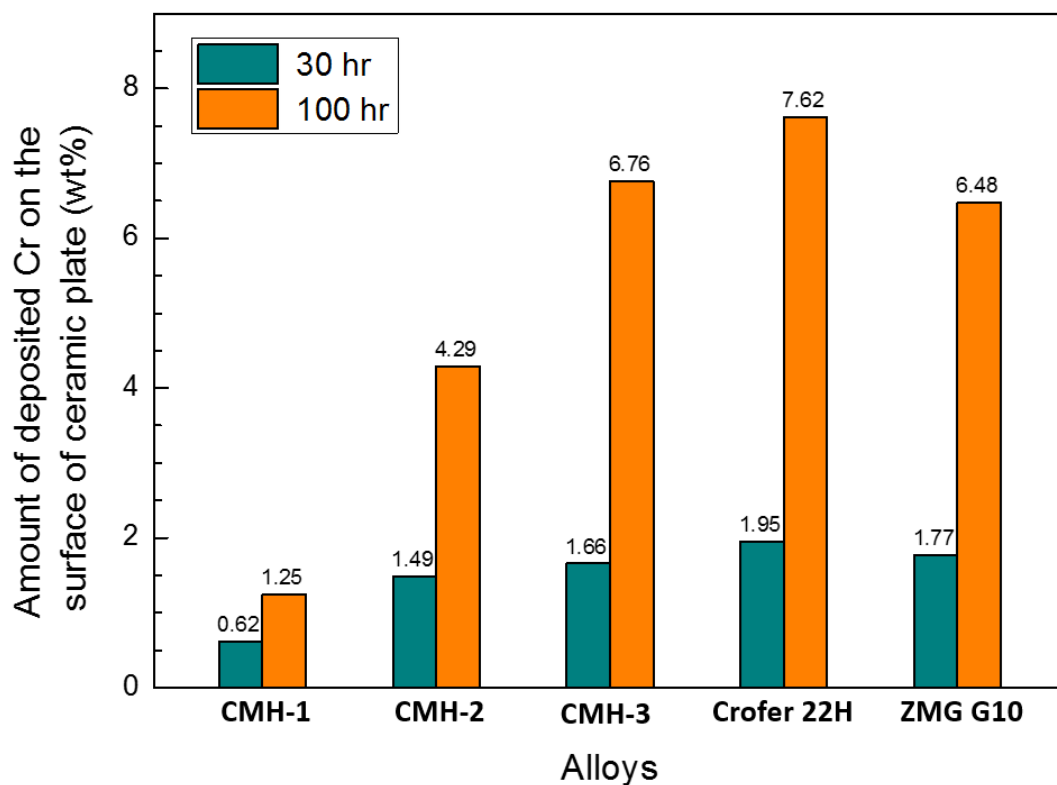
六、 高溫鉻揮發分析結果

五組材料於 800 °C、大氣平均溼度為 62% 之條件下分別持溫 15、30 與 100 小時，其鉻揮發測試結果如下圖三十三所示。經 15 小時試驗後五組材料皆開始產生鉻揮發，30 小時後可觀察到趨勢差異，CMH-1 鉻揮發趨勢明顯最緩慢，另外四組合金之鉻揮發趨勢非常接近，100 小時後可觀察到 CMH-1 仍為五組材料中鉻揮發趨勢最慢者，CMH-2 之鉻揮發趨勢則較 CMH-3、Crofer 22H 與 ZMG G10 慢，三組鐵基材料之鉻揮發行爲相當接近。

將反應後陶瓷墊片上摻雜氧化鉻之氧化鈣粉末刮下，以 EDS 分析反應 30 小時及 100 小時後之粉末成分，其分析結果如下圖三十四所示。經 30 小時反應後，CMH-1、CMH-2、CMH-3、Crofer 22H 及 ZMG G10 之鉻揮發量值分別為 0.62wt%、1.49wt%、1.66wt%、1.95wt% 及 1.77wt%；經 100 小時反應後則提升為 1.25wt%、4.29wt%、6.76wt%、7.62wt% 及 6.48wt%。由此判斷隨鉻含量提升，鉻揮發趨勢也隨之上升，同時鎳基系統中鉻揮發趨勢明顯較鐵基系統遲緩，推測添加於 CMH-1 及 CMH-2 中之鎢、鉬元素能有效降低系統元素之擴散速率。另外三組鐵基合金之氧化層結構十分相似，氧化層主要皆由 Cr_2O_3 所構成，並有 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 尖晶石氧化物覆蓋其外，雖已有文獻指出 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 尖晶石能降低鉻揮發之趨勢[14, 19]，但效果十分有限，大多需再 coating 上鋇錳錳氧化物進一步降低鉻揮發趨勢[28, 29]。近年也有文獻指出於鐵基系統中添加少量之銅元素可降低鉻揮發趨勢[23]，CMH-3 與 ZMG G10 分別含有 1wt% 與 0.8wt% 之銅含量，由圖三十與三十一中 100 小時之鉻揮發量判斷，銅元素之添加確實能微幅降低鉻揮發趨勢。

	CMH-1 (16wt% Cr)	CMH-2 (16wt% Cr)	CMH-3 (20wt% Cr)	Crofer 22H (22wt% Cr)	ZMG G10 (23wt% Cr)
Before					
After 15 hr					
After 30 hr					
After 100 hr					

圖三十三、五組樣品經 15、30 與 100 小時後鉻揮發趨勢(陶瓷墊片)



圖三十四、五組樣品經 30 及 100 小時後鉻揮發沉積量 (EDS)

七、 研究總結

綜合以上實驗結果，本研究設計出三款具潛力之連接板合金材料(鎳基/鐵-鎳基/鐵基合金)，並達合金設計之目標(低熱膨脹、抗氧化、低鉻揮發...)，與商用合金 Crofer 22H 與 ZMG G10 比較具有一定競爭性。研究成果可望將來能協助提升我國 SOFC 自主生產之技術，同時維持系統高轉換效率。後續研究將進行各組合金系統的成份優化，包含稀土元素(Y 的添加)，提升合金表面高溫穩定性。後續也將針對改質後之合金進行成形性之探討，目標實際生產化。

肆、參考文獻

1. 肖鋼，2010，燃料電池技術。台北：全華圖書出版社。
2. 韋文誠，2013，固態燃料電池技術。台北：高立圖書。
3. 林昇佃、余子隆與張幼珍，2006，：燃料電池：新世紀能源。
台中：滄海書局。
4. 衣寶廉，2005，燃料電池—原理與應用。台北：五南圖書出版社。
5. Subhash C. Singhal and Kevin Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier Limited, 1st Ed. 2003.
6. <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>
7. http://www.nextechmaterials.com/energy/index.php?option=com_content&view=article&id=10&Itemid=10
8. 黃鎮江，2003，燃料電池。台北：全華圖書出版社。
9. Paul D. Jablonski, David E. Alman. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**: p. 3705-3712.
10. David E. Alman, P.D. Jablonski. Supralloys, 2004: p. 617-622.
11. Zhenguang Yang, Guan-Guang Xia. Journal of Power Sources, 2006. **160**: p. 1104-1110.
12. Yang, Z.G. , et al. Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150** ,9.
13. Cristina Asensio-Jimenez, et al. Oxid Met, 2013. **79**: p. 15-28
14. S.J. Geng, J.H. Zhu, Z.G. Lu. Solid State Ionics, 2005. **177**: p. 559-568.
15. Garrett J. Pataky, Huseyin Sehitoglu. Journal of Nuclear Materials, 2013. **443**: p. 484-490.

16. Yung-Tang Chiu, Chih-Kuang Lin. *Journal of Power Sources*, 2001. **196**: p. 2005-2012.
17. Dae Won Yun, et al. *International journal of hydrogen energy*, 2012. **37**: 10328-10336.
18. Dae Won Yun, et al. *International journal of hydrogen energy*, 2011. **36**: 5595-5603.
19. Shujiang Geng, Jiahong Zhu. *Journal of Power Sources*, 2006. **160**: 1009-1016.
20. W. B. LP, J. L. HENSHALL, *Acta metal*, 1991, **39(12)**: p. 3099-3110.
21. Kirity Bhusan Khana, *Materials Science and Engineering*, 2006. **427**: p. 76-82.
22. Bertoldi, M., et al, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2008. **5(1)**: p. 11001-11002.
23. Toshihiro Uehara, et al. *ECS Transactions*, 2011. **35(1)**: p. 2591-2599.
24. S.J. Geng, et al. *Scripta Materialia*, 2006. **55**: p. 239-242.
25. Y. Liu, et al. *International journal of hydrogen energy*, 2010. **35**: p. 7936-7944.
26. J.H. Zhu, S.J. Geng, *International journal of hydrogen energy*, 2007. **32**: p. 3682-3688.
27. 王偉仁, Al 含量對 Al_x -Co-Cr-Fe-Ni 高熵合金系統微結構及機械性質之影響, 博士論文, 國立清華大學材料科學工程研究所, 2013.
28. Natalya Ledukhovskaya, Elena Frolova, *ECS Transactions*, 2009. **25(2)**: p. 1523-1528.
29. Peng Yang, Chien-Kuo Liu, *Journal of Power Sources*, 2012. **213**: p.63-68.