

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

SOFC 先進金屬連接板材料成份之研究與開發
Research and Development on the Composition of Advanced
Metallic Interconnects for SOFC Application

計畫編號：1022001INER030

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： 2013 年 11 月 28 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
ABSTRACT.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	5
一、基板選擇與塗層製備.....	6
(一)基板選擇.....	6
(二)塗層成份設計.....	6
(三)基板前處理.....	8
二、塗層成份塊材.....	8
三、靶材製備.....	8
四、薄膜製備.....	9
五、氧化增重.....	10
六、微觀組織分析.....	11
七、晶體結構分析.....	11
八、熱膨脹係數量測.....	11
九、面積比電阻量測.....	11
參、主要發現與結論.....	13
一、時效實驗.....	13
二、氧化增重與氧化層分析.....	15
三、高溫 ASR 量測.....	17
四、薄膜性質分析.....	18
肆、參考文獻.....	22

中文摘要

燃料電池發展最早是從 1839 年開始研究，至今已發展至第三代燃料電池--固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, 簡稱 SOFC)。為了產生足夠用來發電的電力，單一電池藉由連接板(interconnector)串連成一系列的堆疊(stack)。陶瓷材料的連接板具有良好的化學穩定性，但是成本較高且較不易加工。近年來的研究將 SOFC 之操作溫度降低至 873K-1073K，使得合金材料可以應用在此上，因而讓連接板材料的選用範圍更加寬廣。

本計畫結合低熱膨脹 HRA929 超合金材料，搭配 Jmatpro 模擬 800°C 下的 HRA929 中之熱力學平衡相，再將主要的平衡相成分添加 Cr 作為保護塗層，以提升其抗氧化性。利用真空電弧熔煉製備保護塗層成份塊材，先評估該成份之高溫抗氧化性及 ASR，再以磁控濺鍍的方式將此成份鍍覆一層約 1 μ m 的保護塗層於 HRA929 的表面，評估經表面鍍膜後之界面的穩定性。

Abstract

The fuel cells were developed in 1839. To date, the third generation of fuel cells-solid oxide fuel cell (SOFC) has been developed. Within SOFC, cells are stacked together and electrically connected in series to build up voltage and power delivery capability. Although ceramic interconnectors have better chemical stability, their high cost and low production yield have hindered the progression of SOFC application. Recently, the operating temperature of SOFC has been lowered to 873K-1073K, metallic alloys can be used as the materials of interconnectors.

This project has utilized the low thermal expansion material HRA929 as the substrate, in order to provide HRA929 with sufficient oxidation resistance, a coating composition based on an equilibrium phase calculated by CALPHAD-based simulation at 800°C has been developed. During the experiments, the coating alloy samples were prepared by VAM. Coating process was magnetron sputtering, and a 1µm thin film of the coating was deposited on the surface of HRA929. Isothermal oxidation tests were conducted to observe the growth of oxide scale and interdiffusion between coating and substrate. Four-wire method was employed to measure the ASR of the system.

Thermal mechanical analysis was performed to measure the coefficient of thermal expansion. The thermal stability of the interface between coating and substrate were observed.

壹、計畫緣起與目的

以化學能轉為電能的燃料電池是近年來全球能源界寄予厚望之潔淨能源技術，其中以固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)的放電效率最高(50~65%)，且反應所產生之高溫廢氣，搭配小型渦輪機，利用汽電共生方式，可使電池發電效率達到 80%，為最具發展潛力的燃料電池[1, 2]。

一、SOFC 的結構

一組燃料電池是由陽極、陰極，及陰陽極中間的離子氧化導電的電解質。為了獲取足夠應用於裝置系統的輸出電壓，一組燃料電池與另一組間藉由連接板(interconnector)來堆疊成串[3]。固態氧化燃料電池為全固體結構，因此可設計成多種型態之結構，其主要的結構有管狀式(Seal-less Tubular Design)、分段式(Segmented-Cell -in-Series Design)、單一式(Monolithic Design)、平板式(Planar Design)，其以平板式最常見[4,5,6]。圖一與圖二分別為平板式結構、管狀式結構。

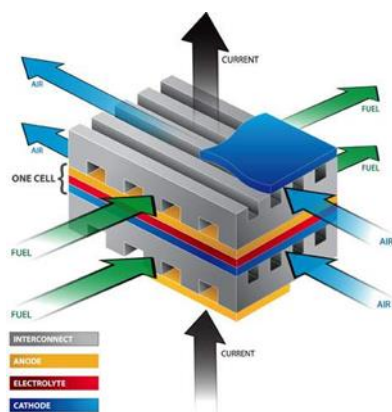


圖 1、平板式結構[5]

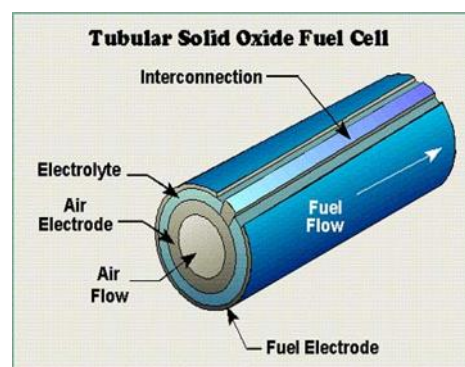


圖 2、管狀式結構[6]

二、連接板的功用與需具備之條件

為了獲取足夠應用於裝置系統的輸出電壓，單電池間藉由連接板(interconnector)堆疊成串[3]。連接板(interconnector)，亦稱雙極性分隔板(bipolar separator plate) [7]，扮演了三個重要的腳色。一是提供陽極(燃料極)與陰極(空氣極)之間的電力連接，二是保護陰極免於

被還原，陽極免於氧化。三是具有當作空氣通道的功用[3, 8]。近年來的研究將 SOFC 之操作溫度降至 873K-1073K[9]，使合金材料可應用在此上，則連接板材料的選用範圍寬廣。合金材料作為連接板需具備以下條件，(1)塊材或表面長期暴露於燃料電池的環境下具有良好的抗氧化性及抗腐蝕性，(2)熱膨脹與其他組件的匹配度，(3)與其他零件的化學相容性，(4)表面的氧化物具有高導電性，(5)SOFC 操作的環境下，具有足夠的機械強度與耐久性，(6)容易製造，(7)成本低，高效能[10]。金屬連接板材在高溫環境生成的氧化物須兼具保護基材的特性及導電性，所以合金設計以可形成 Cr_2O_3 的合金系統為主，乃因 Al_2O_3 和 SiO_2 都具高電阻，然而 Cr_2O_3 的生成於高溫下會有揮發 Cr^{+6} 氣體，使陰極材料的成份受到 Cr 的污染而降低運作效率。有些塗層系統被開發應用在不銹鋼材料上，使得不鏽鋼作為連接板兼具低電阻且降低鉻揮發的情形。這些塗層的成分主要是含有鑰錒錳的鈣鈦礦與含有錳的尖晶石結構，兩種材料在化性和熱導性上與其他組件相容性很高[13-18]。LSM 與不銹鋼結構差異大，長期使用會有剝落的情況產生，因此本計畫將開發先進連接板材系統，以低熱膨脹係數的超合金 HRA929 搭配熱力學模擬所設計出 800°C 下可達熱力學平衡的保護塗層，使其在 SOFC 運作環境下兼具抗氧化，低電阻，與其他零組件匹配良好，且長時間穩定運用於 SOFC 系統上。

三、HRA929C

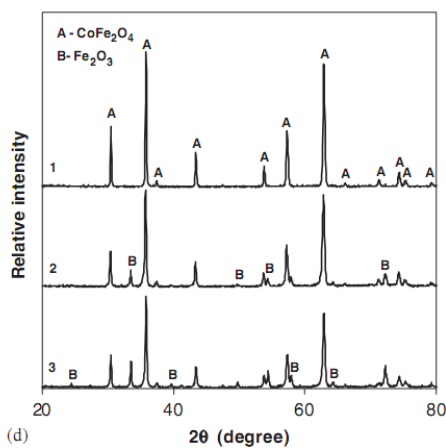
表一為 HRA929C 之重量百分比(wt%)與原子百分比(at%)，HRA929C Fe-Co-Ni 合金。如同肥粒鐵系不銹鋼的優點，此類型的合金具有較低的熱膨脹係數，可與其他燃料電池的零件良好的匹配，但在溫度超過 600°C 時，Fe-Co-Ni 合金具有較差的抗氧化能力，抗氧化表現劣於 Crofer22 APU。從鉻揮發的角度來看，這類型的合金，含鉻量很低或者不含鉻，通常會有 Co_3O_4 或 CoFe_2O_4 無鉻之尖晶石層生成，可阻擋鉻揮發，所以被期待能解決鉻揮發的問題。

由文獻可知圖 3 與圖 4 皆為 HRA929C 於 800°C 、一般大氣下氧

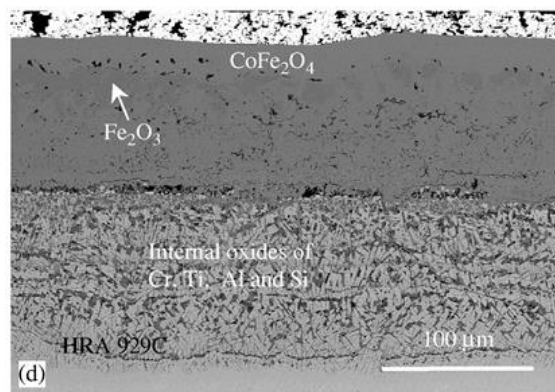
化測試後的情況且無氧化層剝落的現象[19]。由此可知，表面有 CoFe_2O_4 生成，而再經磨掉部分表面氧化層之後有 Fe_2O_3 被偵測到，這也是 HRA929C 具有較低比電阻值的原因。HRA929C 長期於 800°C 下使用，內層的 Al_2O_3 可能由不連續的分佈轉變成連續的氧化層，進而導致氧化層的比電阻值大幅上升，因此必須控制內層的 Al, Si 和 Ti 的含量。對於 Fe-Co-Ni 合金應用於 SOFC 之連接板上的角度來看，熱膨脹係數與抗氧化之間的平衡是最關鍵的部分 [19]。

表一、HRA929C 之重量百分比(wt%)與原子百分比(at%)

HRA929C	Fe	Co	Ni	Cr	Nb	Ti	Si	Al	B
Wt%	39.8955	22.5	29.5	2	4	1.25	0.3	0.55	0.0045
At%	41.1066	21.9682	28.9204	2.2133	2.4773	1.5026	0.614	1.1729	0.024



(d)



(d)

圖 3、HRA929C 之氧化層 XRD 繞射峰 圖 4、HRA929C 之氧化層的橫截面影像

貳、研究方法與過程

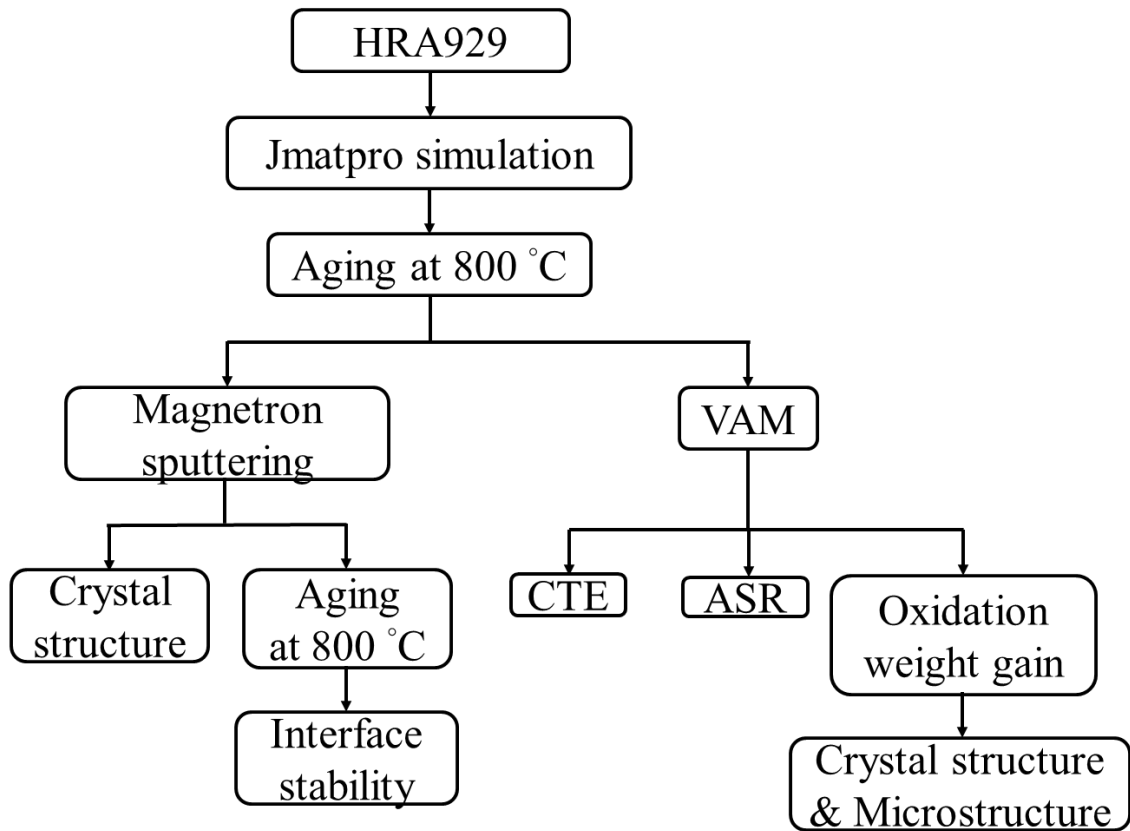


圖 5、實驗流程圖

本研究以 Hitachi metals 所提供之 HRA929 當底材，先在 800°C 下恆溫氧化測試，再分析其氧化層(oxide scale)組成與結構，發現底材本質高溫抗氧化能力不佳，因而需鍍覆一塗層以提升作為 SOFC 連接板材使用壽命。

一、基板選擇與塗層製備

(一)基板選擇

1.低熱膨脹係數超合金 HRA929，成份如表 2。

(二)塗層成份設計

以 CALPHAD-base 的模擬軟體 Jmatpro，模擬 HRA929 於 800°C 下各相原子百分比(at%) (圖 5)，以主要的熱力學平衡相

(eta 相)作為塗層設計成份，並嘗試添加 5, 10, 16.9 at%的鉻以提
升高溫抗氧化性(表 3)。

表 2、HRA929 合金成份表

HRA929	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Co	Cu	Al	Ti	B	Nb+Ta
At%	46.0408	0.14	0.89	0.12	0.00093	0.0018	29.23	0.0445	19.097	0.009	1.20	1.499	0.0214	1.707

Ni-0.56Al-19.45Co-0.04Cr-0.01Cu-44.4345Fe-0.11Mn-4.0Nb-0.43Si-0.04Ta-1.24Ti-0.0

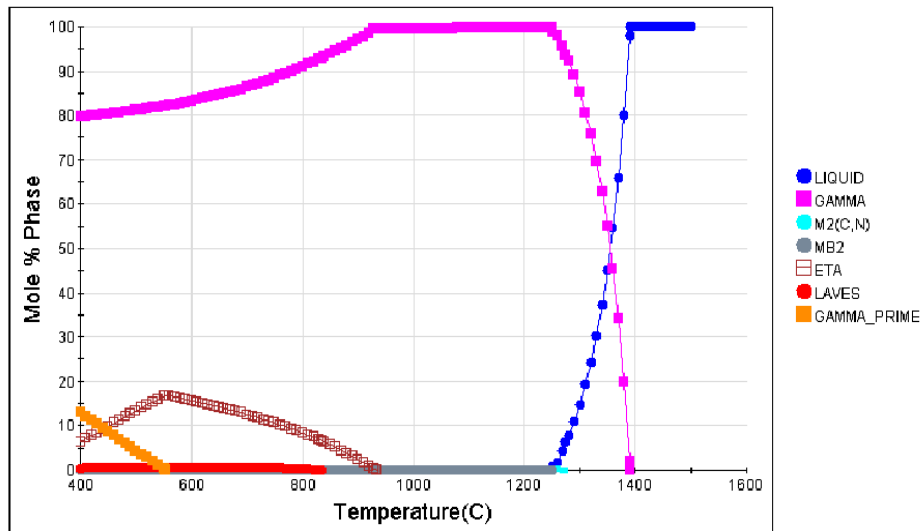


圖 5、模擬相分率圖

表 3、保護塗層成份

at%	Ni	Fe	Co	Ti	Al	Nb	Cr
Coating 1 (η phase)	49.2	8.96	16.88	11.28	3.34	10.34	0
Coating 2	44.2	8.96	16.88	11.28	3.34	10.34	5
Coating 3	39.2	8.96	16.88	11.28	3.34	10.34	10
Coating 4	33.277	8.96	16.88	11.28	3.34	10.34	16.9

(三)基板前處理

先將 HRA929 之欲鍍面利用 SiC 砂紙研磨至 4000 號。再以氧化鋁拋光液，拋光至 $0.3\mu\text{m}$ 。最後利用 OM 檢查表面試片表面大部分的刮痕都被去除。鍍膜前以丙酮-去離子水，各震洗十分鐘，以氣槍將表面水分吹乾，再放至 60°C 之烘箱中乾燥即可使用。

二、塗層成份塊材

本研究採用真空電弧熔煉製備塗層成份塊材，先行分析。秤取總重量約 40 克的純金屬顆粒置於水冷銅模，蓋上爐子上蓋，抽取真空至 10^{-4} atm，而後通入純氬氣至 0.5 atm，反覆此抽氣通氣過程四次後，確保合金熔煉過程不會大量氧化，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翻面再行熔煉，如此反覆熔煉四次以上，以確保所有合金元素皆已均勻混煉，最後在水冷銅模上固化成碗形的小鑄錠。

三、靶材製備

本研究靶材成份為 $\text{Ni}_{33.28}\text{Fe}_{8.96}\text{Co}_{16.88}\text{Al}_{3.34}\text{Ti}_{9.04}\text{Nb}_{10.34}\text{Cr}_{16.9}$ 。合金靶材是以真空電弧熔煉法熔煉而成，真空電弧熔煉機台如圖 6 所示。合金靶材所需重量約 150 克，即約四個小鑄錠。先將純度 99.9% 以上的純元素依設計比例配置而成，熔煉一 40 克鑄錠，利用 EDS 分析其成份與所設計之成份接近，再將四個小鑄錠與吸氧的海綿鈦分別置於水冷銅模內，並以機械幫浦抽真空至 10^{-2} torr，再通入純氬氣約 200 torr，反覆抽氣充氣五次，盡可能排除腔體內的空氣和水氣含量避免熔煉過程中原料受到氧化。在正式熔煉前，先以電弧將海綿鈦熔至液態，以吸收腔體

內殘留的氧氣，再將四個小鑄錠熔煉製均勻的液態後，等其冷卻(約 5 分鐘)，再將其翻面重複熔煉，反覆多次以確保成份均勻且表面無縮孔。最後熔鑄成一淺碟狀圓板，而後研磨成上下平行，直徑兩英吋的靶材。

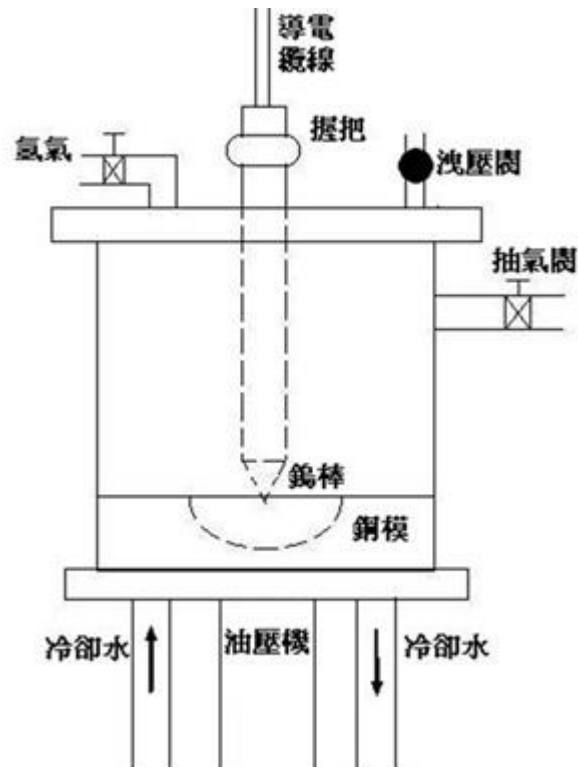


圖 6、真空電弧熔煉爐示意圖

四、薄膜製備

開始鍍膜之前先進行預濺鍍兩小時，目的為去除靶材表面的氧化物及使每個原子的濺鍍產生率達到穩定，之後的預濺鍍都只需要 3~5 分鐘。本研究以反應式直流磁控濺鍍方式來鍍製薄膜，製程參數如表 3。先選用以 Si 基板得來之鍍率，之後再濺鍍約 $1\mu\text{m}$ 合金膜於 HRA929 表面。將基板置於腔體內抽真空，待壓力小於 1×10^{-5} Torr 後開始升溫至 180°C ，再持溫一個小

時使基板溫度穩定後便可開始鍍膜。鍍膜開始前先以直流電壓約-500V、氬氣 40 sccm 及工作壓力約 1×10^{-2} Torr 的條件以電漿清潔基板 5 分鐘，以除去吸附於基板表面的碳氫化合物及氧化物。鍍膜之工作壓力約 5×10^{-3} Torr，通入工作氣體 40 sccm，濺鍍功率為 150 W，先關閉擋板進行預濺鍍約 3~5 分鐘，使電漿達到穩定並將靶材表面的氧化層以及吸附雜質清除，再施以 -100V 並打開擋板進行鍍膜。

表 4、製程參數

Ni _{33.28} Fe _{8.96} Co _{16.88} Al _{3.34} Ti _{9.04} Nb _{10.34} Cr _{16.9}	
基板	(100)Si / HRA929
功率	150 W
基板溫度	180°C
基板偏壓	-100 V
濺鍍氣體	Ar 40 sccm
工作壓力	5 mtorr
薄膜厚度	~1 μ m

五、氧化增重

將 as-received 的 HRA929($10 \times 10 \times 0.2$ cm³)與真空電弧熔煉製備出塗層成份之鑄錠裁切成 $1 \times 1 \times 0.2$ cm³，做為氧化增重的試片。再利用 SiC 砂紙，將六個面磨至 1000 號，計算其表面積及量測初始重量，放置於箱型爐中，於 800°C 觀察其增重趨勢。

六、微觀組織分析

試片經過研磨拋光後，以掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-541 與 Hitachi SU8010)，進行分析使用加速電壓為 20 kV 或 15 kV。

七、晶體結構分析

塊材試片的晶體結構以 X 光繞射儀(SHIMADZU XRD-6000) 分析。使用的 X 光條件為 30 kV, 20 mA, Cu 靶 ($K_{\alpha 1}$ radiation = 1.54056 Å), 掃描速率為每分鐘 2 度, 掃描範圍(2θ)為 20°到 100°。薄膜之晶體結構則是以低掠角 X 光繞射儀 (Grazing Angle X-ray Diffractometer, GAXRD) MAC Science MPX18。以銅靶的 $K_{\alpha 1}$ ($\lambda= 1.54056 \text{ \AA}$) 為輻射源, 操作電壓 40KV, 電流強度 150mA, 固定入射角為 1°, 掃描速率為每分鐘 2 度, 掃描範圍(2θ)為 20°到 100°。

八、熱膨脹係數量測

量測試樣尺寸為 10 mm x 10 mm, 垂直立兩端磨平使向下面平行; 量測溫度由室溫至 1000 °C, 升溫速率 5 °C/min, 荷重 50 mN, 並通入氮氣以避免試片氧化(N_2 50 ml/min flow)。量測機台為 PerkinElmer Diamond TMA, USA。得到長度變化量再除以原長對溫度作圖, 即可得到材料之平均熱膨脹係數。

九、面積比電阻量測

面積比電阻的量測是採用四線式量測法, 量測試樣尺寸為 $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$ 。先將其中一面試片塗滿耐高溫的導電銀膠, 再置於箱型爐中, 以每分鐘 2 °C 加熱至 900 °C 持溫一小時, 爐冷至

室溫確定銀膠之燒結品質與是否燒結成電極。另外面同樣採取此法塗佈銀膠，並燒結成電極。再將沾有銀膠之金線黏至試片上下兩面，以每分鐘 10 °C 升溫至 800°C 再降溫，銀膠燒結固化後即可將金線固定。最後將塗有銀膠之試片放置箱型爐中，加熱至 800°C，金線拉至爐體外部，以 *Hewlett-Packard 34420A NanoVolt/Micro-Ohm Meter* 量測試片之電阻值，再轉換成 ASR。



圖 7、量測四線式量測法示意圖

參、主要發現與結論

透過氧化增重研究，由於 HRA929 之抗氧化能力不足，需要本研究所開發之 coating 來提升抗氧化性，為了驗證 Jmatpro 在 800°C 下所做之模擬，在此溫度下做時效處理，分析其微結構與析出相成份，並設計保護塗層成份。

一、時效實驗

HRA 929 與 Alloy 909 的成分表(atomic%)如表 2，HRA 929 為 Alloy 909 調整 Fe-Co-Ni 的比例及添加了 Al 所得到的合金，因此在分析 800°C 時效後的析出相將會參考此合金的分析。圖 8 至圖 13 為 HRA929 在 800°C 時效 500 小時；圖 14 與圖 15 為 HRA929 在 800°C 時效 150 小時，時效後之試片皆以水淬至常溫，再經 Kalling's reagent 蝕刻。在 Alloy 909 中，在 943K 至 1073K 固溶處理後，細小的圓形 γ' 隨著時間越長會轉變成以魏德曼組織型式的 plate-like 之 ϵ 相，最後會變成 cellular (格子狀)型式的 η 相[20]。圖 10、圖 11 與圖 14、圖 15 做比較及析出相排列的方向，可推論在 800°C 時效 150 小時的 SEI 影像，其中的析出相應為魏德曼組織型式的 plate-like 之 ϵ 相，而經過 800°C 時效 500 小時， ϵ 相轉變為 cellular (格子狀)型式的 η 相。再將 HRA929 在 800°C 時效至 1000 小時，如圖 15 所示，利用 EPMA 及 XRD 分析成份與析出相結構，可證明點 1 為 Laves 相，點 2 為 Nb_2C ，點 3 為 η 相，如表 5 與圖 16。

表 5、HRA 929 與 Alloy 909 成分表(atomic %)

Alloy	Fe	Co	Ni	Ti	Si	Al	Mn	Cr	Nb+Ta	C
HRA929	44.43	19.1	29.23	1.5	0.89	1.2	0.12	0.04	1.71	0.14
Alloy909	40.72	13.53	38.7	1.54	0.36	-	0.4	0.04	4.7(無 Ta)	0.01

Aged 500hrs HRA929

(etched by 0.6338g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 10ml HCl + 10ml ethanol)

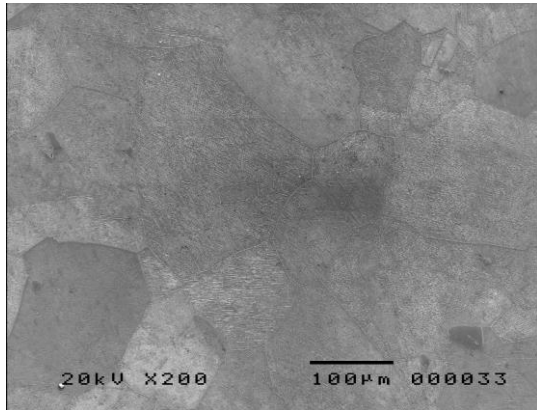


圖 8、200 倍 SEI Aged 500hrs HRA929

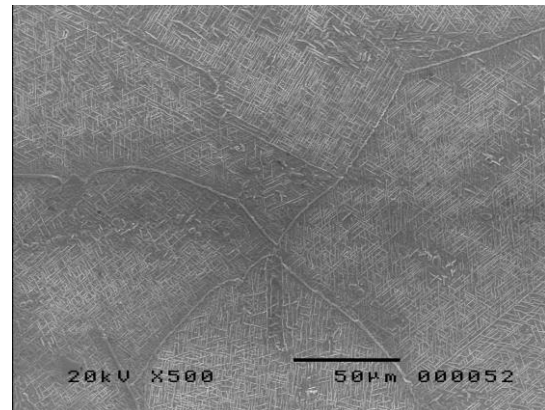


圖 9、500 倍 SEI Aged 500hrs HRA929

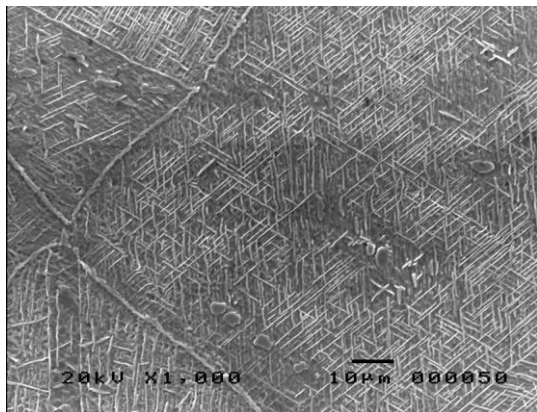


圖 10、1000 倍 SEI Aged 500hrs HRA929

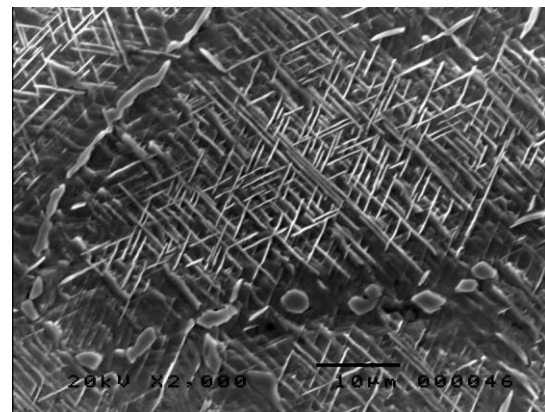


圖 11、2000 倍 SEI Aged 500hrs HRA929

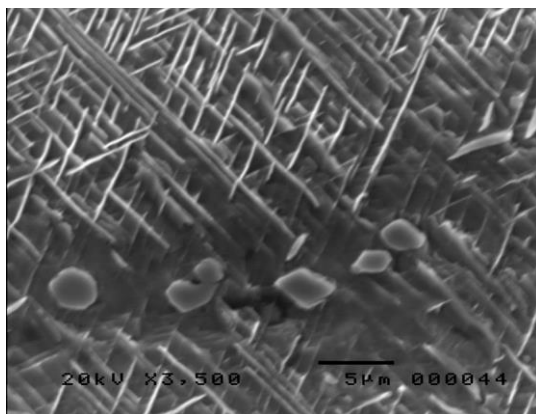


圖 12、3500 倍 SEI Aged 500hrs HRA929

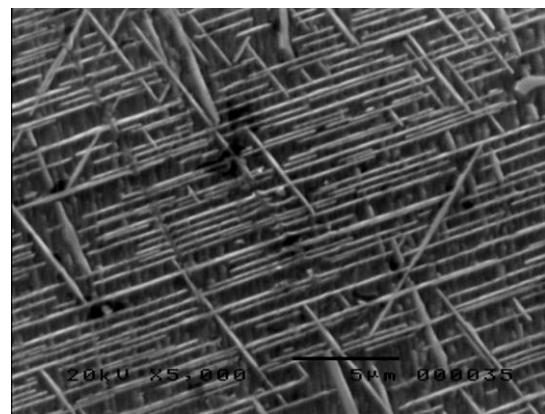


圖 13、5000 倍 SEI Aged 500hrs HRA929

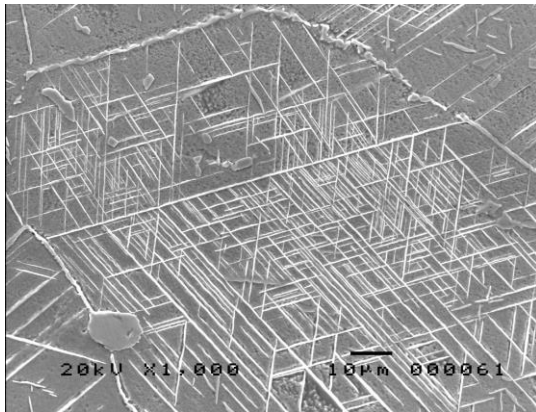


圖 13、1000 倍 SEI Aged 150hrs HRA929

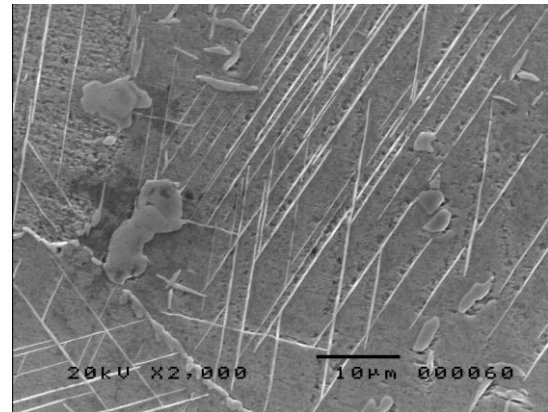


圖 14、2000 倍 SEI Aged 150hrs HRA929



圖 15、1000 倍 SEI Aged 1000hrs HRA929

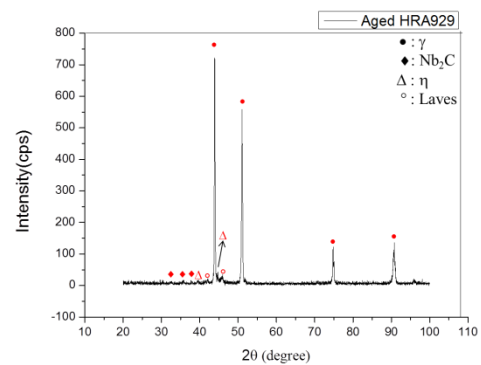


圖 16、Aged 1000hrs HRA929 XRD 峰值

表 6、EPMA 分析之析出相成份

At%	Fe	Co	Ni	Nb	Si	Ti	Al	Mn	Cr	C
1	1.17	0.75	0.90	55.49	-	13.72	0.01	-	-	27.95
2	26.76	21.61	18.29	15.77	7.62	1.72	0.11	0.07	-	1.08
3	30.12	21.95	18.85	19.78	6.43	1.43	0.26	0.06	0.08	1.06
Matrix	46.94	18.97	28.97	1.20	0.39	1.06	1.32	0.07	0.17	1.00

二、氧化增重與氧化層分析

由 HRA929 合金成份表(表 2)得知，高溫抗氧化的元素，如 Cr, Al, Si 含量非常少，無法形成連續緻密的 Cr_2O_3 , Al_2O_3 或 SiO_2 ，因此 HRA929 在 800°C 下之抗氧化特性表現不佳是可以預期的。CALPHA-based 模擬出 HRA929 主要的熱力學平衡相為 eta，並添加 5, 10, 16.9 at% 的 Cr，發現加入 5 與 10 at% 的 Cr 後，其抗

氧化增重速率大幅下降，如圖 13，這是由於有氧化鉻及氧化鋁的形成的緣故，可由圖 18 氧化物 XRD 峰值來證明。

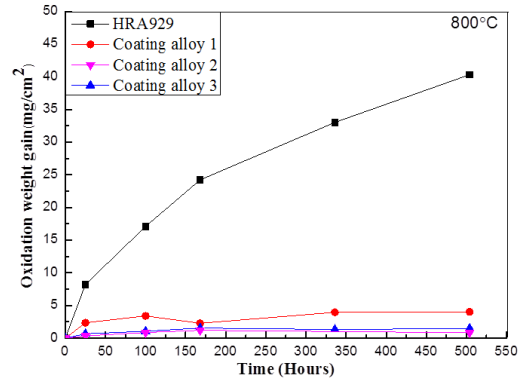


圖 17、恆溫氧化增重曲線

由 mapping 結果分析 Coating alloy 3 恆溫 504 小時氧化後之試片，如圖 18 與圖 20 有內氧化的情形發生，厚度為 7.5 μm ，此點可能是因高溫下表面形成緻密氧化層的速率不夠快因而產生的現象。而在添加 16.9 at% Cr 後的塗層塊材，800°C 下 25 小時的氧化測試，SEI 影像可觀察到在高溫下短時間就能表層有形成連續的氧化層，如圖 19。由 mapping 結果與 XRD 峰值，得知此氧化層主要由氧化鉻，氧化鋁，氧化鐵及二氧化鈦所組成，如圖 21 與圖 23。由結果得知此成份鍍覆在 HRA929 上，應有助於提升 HRA929 高溫抗氧化性。

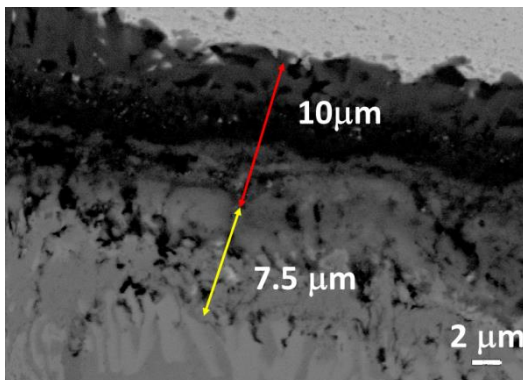


圖 18、Coating alloy 3 氧化層

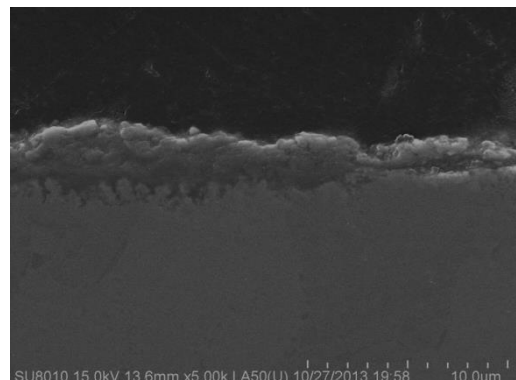


圖 19、Coating alloy 4 氧化層

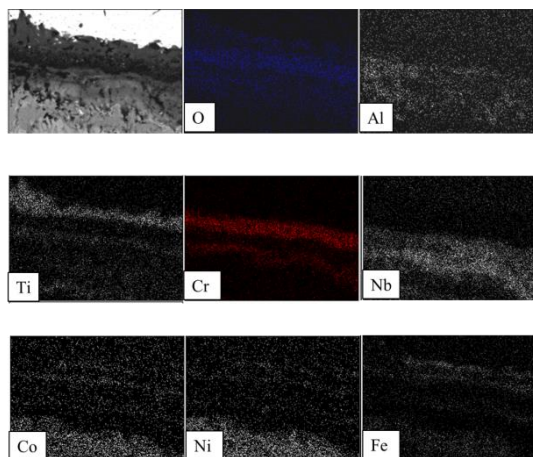


圖 20、Coating alloy 3 mapping 結果

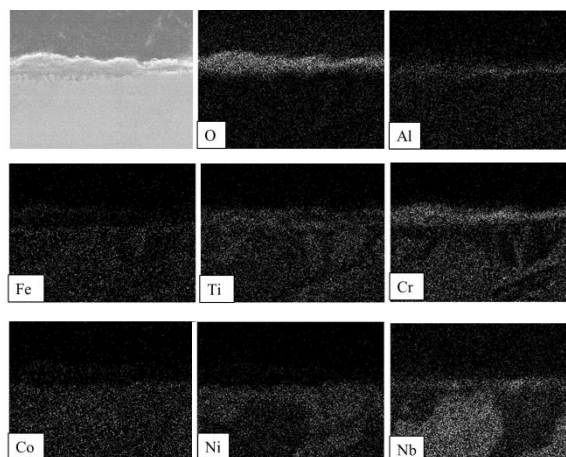


圖 21、Coating alloy 4 mapping 結果

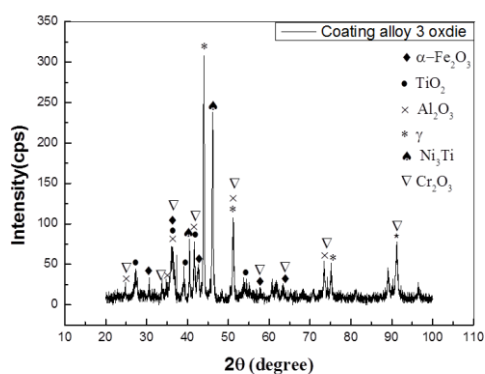


圖 22、Coating alloy 3 氧化物 XRD 峰值

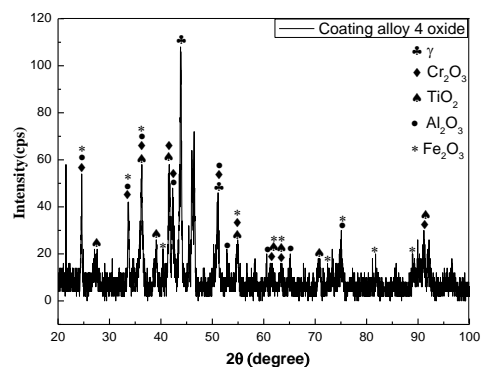


圖 23、Coating alloy 4 氧化物 XRD 峰值

三、高溫 ASR 量測

於 800°C 下量測 HRA929 及 Coating alloy 1, 2, 3 等試樣至 504 小時，其 ASR 分別為 $0.037908 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ， $2.3555 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ， $8.9 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 與 $8.5 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 。由 XRD 峰值分析可知 Coating alloy 3 與 Coating alloy 4 所形成之氧化物是同類型的，如圖 22 與圖 23，因此可推測 Coating 4 在高溫下之 ASR 數值應會落在此範圍附近，在 SOFC 運作時 ASR 會小於 25 或 50 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ [17, 18]。

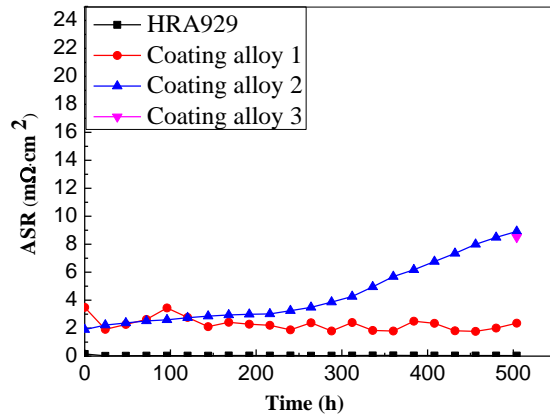


圖 24、800°C 下 HRA929 與 Coating alloy 之 ASR 曲線

四、薄膜性質分析

先用 Si 基板測得鍍率，鍍膜時間為 30 分鐘，分析 Si 基板剖面兩個位置，平均厚度為 896 nm，即鍍率為 29.87 nm/min，如圖 25 與圖 26。以 EDS 分析初鍍態的成份，如表 7。由於有加偏壓，使得初鍍態的成份有偏差。初鍍態的薄膜為非晶質，由圖 27 寬廣的峰值可證明。為了觀察薄膜與基材間界面的擴散情形，通入一點 Ar 使得薄膜不會嚴重氧化導致成份改變。實驗結果證明，薄膜與基材間接合良好，如圖 28 與圖 29，且表面有連續緻密的氧化鉻形成，但在高溫下形成速度不夠快，使得氧擴散進入基材，進而生成一層氧化鋁，如圖 29 BEI 影像與圖 32 mapping 結果。比較圖 30 與圖 32 可發現薄膜與基材之間界面沒有出現交互擴散，且由 mapping 結果得知雙層氧化層可抑制氧原子擴散進入基材，內氧化的情形被抑制，因此我們認為此成份應可提升 HRA929 於高溫下之抗氧化性。再者，以 TMA 量測 coating4 與 HRA929 之熱膨脹係數，如圖 33，兩種材料從室溫升至 800°C，熱膨脹係數接近，表示此成份鍍覆至 HRA929 上，界面穩定性良好，不會因熱膨脹係數差異太大而剝落，如圖 28 與圖 29。

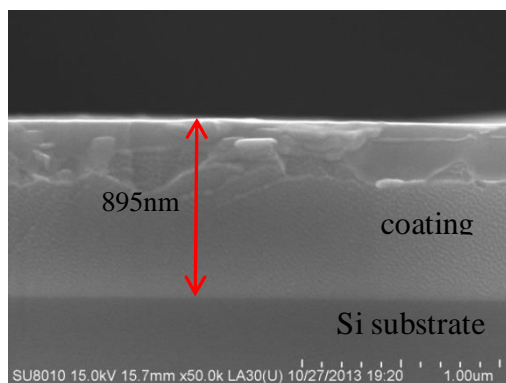


圖 25、初鍍態剖面圖 1

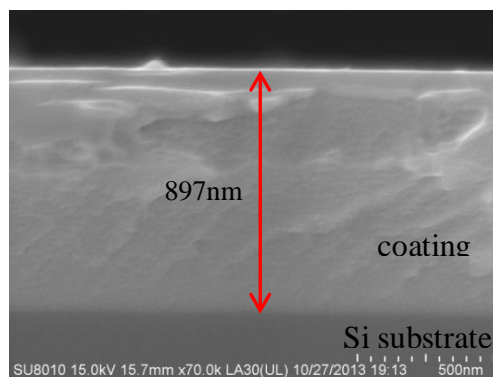


圖 26、初鍍態剖面圖 2

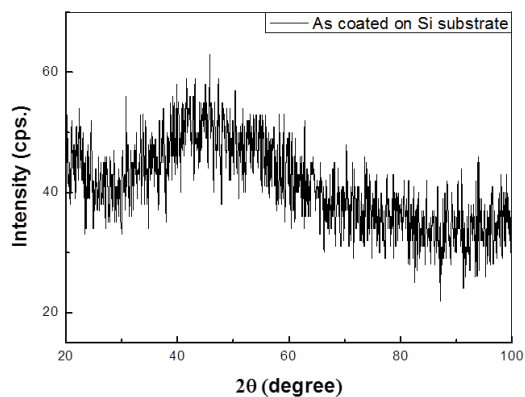


圖 27、初鍍態試片之 XRD 峰值

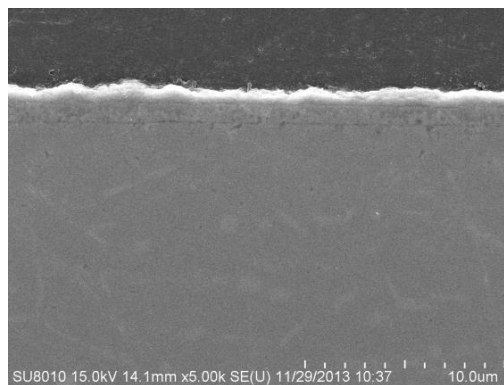


圖 28、Coated HRA929 800°C 時效
100 小時 5000 倍 SEI 影像

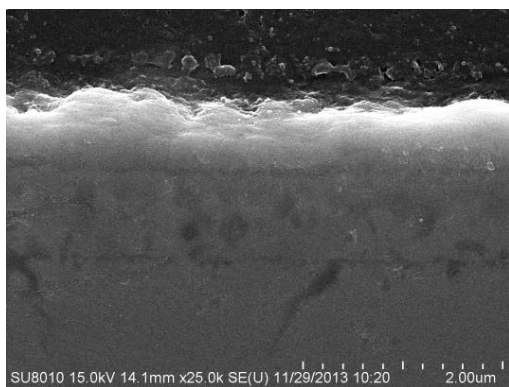


圖 29、Coated HRA929 800°C 時效
100 小時 25000 倍 SEI 影像

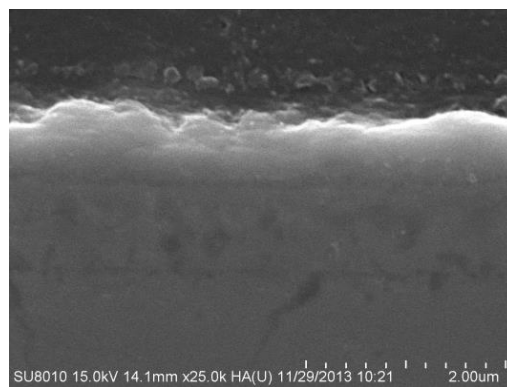


圖 30、Coated HRA929 800°C 時效
100 小時 25000 倍 BEI 影像

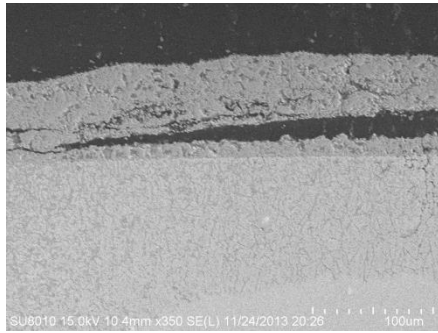


圖 31、Coated HRA929 800°C 時效 100 小時 350 SEI 影像

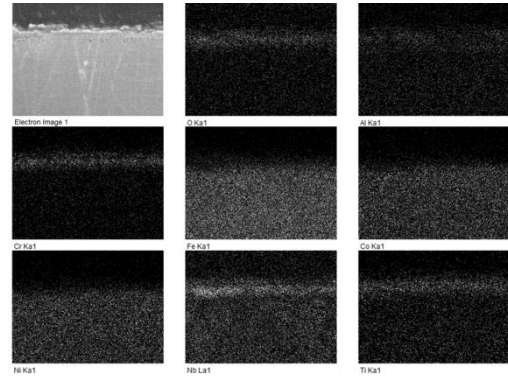


圖 32、Coated HRA929 800°C 時效 100 小時氧化層 mapping 結果

表 7、薄膜成份分析表

at%	Ni	Fe	Co	Ti	Al	Nb	Cr
Coating 4	33.277	8.96	16.88	11.28	3.34	10.34	16.9
As-coated	29.16	9.89	21.87	8.67	0.15	8.6	21.65
Deviation	-4.12	+0.93	+4.99	-2.61	-3.19	-1.74	+4.75

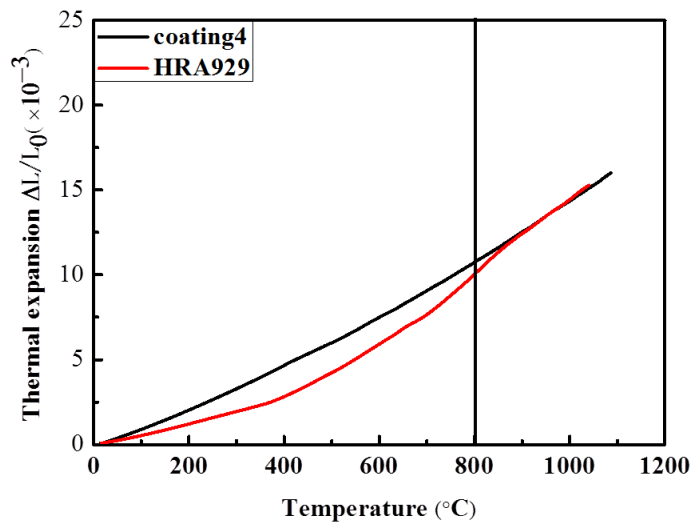


圖 33、HRA929 與 Coating 4 之熱膨脹係數曲線

透過熱力學模擬出 800°C HRA929 主要的熱力平衡相，依照此成分添加 16.9 at% Cr 作為保護成份，於 800°C 下進

行 25 小時的氧化測試，發現此成分在高溫環境下，可快速形成連續緻密的保護層，因此將選用此成份鍍覆至 HRA929 上，量測經鍍膜後之材料系統在高溫環境下 ASR 表現。但因為連接板是在高溫下長時間運作，因此在評估界面穩定性後，將會利用熱噴塗的方式，使薄膜變厚膜提供足以運作 40000 小時之抗氧化性。

肆、參考文獻

1. R. O'Hayre, et al., "Fuel Cell Fundamentals", 王曉紅, 黃宏編譯, "燃料電池基礎", John Wiley & Sons, Inc, 趙中興審閱, 全華圖書, 2008年10月出版, ISBN:978-957-21-6750-2-
2. 費定國(Fey, T. K.), et al., 固態氧化物燃料電池之連接板材料介紹(上). 工業材料, 2006. **239**: p. 172-180.
3. L. Coopera, et al., The effect of surface treatment on the oxidation of ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects. Journal of Power Sources, 2008. **184**: p. 220-228.
4. Yamamoto, O., Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2423-2435.
5. http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/fuelcells/seca/prime_cell.html.
6. <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/so/sox1.htm>.
7. D. E. Alman, et al., LOW COEFFICIENT OF THERMAL EXPANSION (CTE) NICKEL BASE SUPERALLOYS FOR INTERCONNECT APPLICATIONS IN INTERMEDIATE TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFC). supralloy, 2004: p. 617-622.
8. S.C. Singhal, et al., 'Science and technology of solid oxide fuel cells', MRS Bulletin, 2000: p.16-21
9. Eric D. Wachsman, et al., Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells, SCIENCE, VOL 334, 18, 2011: p.935-939
10. Z.G. Yang, et al., Materials Properties Database for Selection of High-Temperature Alloys and Concepts of Alloy Design for SOFC Applications. 2002.
11. J.W. Fergus, et al., "Synergism in the design of interconnect

- alloy-coating combinations for solid oxide fuel cells", *Scr Mater*, vol. 65, 2011: p.73-77
12. Stanislawski, et al., "Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnects by highly effective coatings", *J Power Sources*, vol. 164, 2007 : p.578-589
 13. J.H. Kim, et al., "Effect of slurry-coated LaSrMnO₃ on the electrical property of Fe-Cr alloy for metallic interconnect of SOFC", *Solid State Ionics*, Vol. 174, 2004: p.185-191.
 14. Z.G.Yang, et al., "Thermal Growth and Performance of Manganese Cobaltite Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steel SOFC Interconnects." *Journal of the Electrochemical Society* 152(9) ,2005: A1896-A1901.
 15. W. Qu, et al., "Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects", *J Power Sources*, vol. 153, 2006 : p.114-124
 13. X. Chen, , et al., "Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties", *Solid State Ionics*, vol. 176, 2005 : p.425-433
 16. N.Shaigan, et al., "A review of recent progress in coating, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects." *Journal of Power Sources*. 2010; 195 : p.1529-1542.
 17. Z.G.Yang, et al., "Selection and Evaluation of Heat-Resistant Alloys for SOFC Interconnect Applications", *Journal of the Electrochemical Society*, Volume 150, Issue 9, 2003, A1188-A1201
 18. W.Z.Zhu, S.C.Deevi, "Opportunity of metallic interconnectors for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance", *Materials Research Bulletin*, Volume 38, Issue 6, 2003 : p.957-972.

19. J.H.Zhu, et al., Evaluation of several lowthermal expansion Fe–Co–Ni alloys as interconnect for reduced-temperature solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**: p. 3682 – 3688.
20. K.Kusabiraki, et al., “Epsilon and Eta Phases Precipitated in an Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si Superalloy”, *ISIJ International*, 1997, Vol 37, No.1,p 80-86.