

**行政院原子能委員會**  
**委託研究計畫研究報告**

**高清淨鐵鉻合金粉末金屬連接器的開發研究**

The development of metallic interconnector with clean alloys powders

**計畫編號：992001INER046**

**受委託機關(構)：國立法人台慶科技教育發展基金會**

**計畫主持人：連雙喜**

**核研所聯絡人員：蔡坤釗**

**聯絡電話：(公) 02-33661618 (宅) 02-23923308**

**E-mail address：lian@ntu.edu.tw**

**報告日期：2010.12.02**

## 目 錄

中文摘要.....	1
Abstract .....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、研究背景.....	3
二、文獻回顧.....	5
貳、研究方法與過程.....	21
一、電極棒材料選擇.....	22
二、熔煉電極棒與後續處理.....	22
三、旋轉電極製作粉末.....	23
四、粉末壓胚燒結.....	24
五、合金性質分析.....	25
六、高溫氧化實驗.....	25
七、高溫氧化試片分析.....	25
參、主要發現與結論.....	27
一、旋轉電極法製作粉末.....	27
二、壓胚及燒結.....	29
三、高溫氧化實驗.....	32
四、高溫電阻實驗.....	44
肆、結語.....	46
伍、參考文獻.....	48

## 表 目 錄

表 1	常見合金系列的熱膨脹係數 <sup>[11]</sup> .....	6
表 2	市面上常見抗高溫氧化合金的成份表 <sup>[20, 21]</sup> .....	8
表 3	常見的氧化機制與其速率決定步驟 .....	14
表 4	粉末粒徑分布數據 .....	28
表 5	生胚之各種參數 .....	30
表 6	燒結後試片之各種參數 .....	32
表 7	Fe-20Cr-2Mn-0.5La 高溫電阻實驗數據(粉末冶金) .....	45
表 8	Fe-20Cr-2Mn-X 高溫電阻實驗數據(去年計畫數據, 傳統熔煉) .....	45

## 圖目錄

圖 1	1000°C 空氣氣氛下，鉻含量與抗氧化能力之關係 <sup>[18]</sup> .....	9
圖 2	熱力學上常使用的 Ellingham 圖.....	13
圖 3	Logarithmic law 示意圖.....	15
圖 4	Parabolic law 示意圖.....	15
圖 5	旋轉電極法機制示意圖(i).....	18
圖 6	旋轉電極法機制示意圖(ii).....	19
圖 7	真空熔煉爐照片.....	23
圖 8	旋轉電極機示意圖.....	23
圖 9	旋轉電極機照片.....	24
圖 10	旋轉電極粉末照片 (440-1).....	27
圖 11	粉末粒徑分布圖表(正常座標).....	28
圖 12	粉末粒徑分布圖表(常態分布座標).....	29
圖 13	生胚實物照片(正視).....	29
圖 14	生胚實物照片(側視).....	30
圖 15	燒結成品橫截面照片 100X.....	31
圖 16	燒結成品橫截面照片 200X.....	31
圖 17	150 小時高溫氧化試片橫截面觀察 (背向散射 5000X).....	33
圖 18	150 小時高溫氧化試片橫截面觀察 (二次電子 5000X).....	33
圖 19	150 小時高溫氧化試片橫截面觀察 (背向散射 10000X).....	34
圖 20	150 小時高溫氧化試片橫截面觀察 (背向散射 25000X).....	34
圖 21	150 小時高溫氧化試片，EDS 線掃描橫截面.....	35
圖 22	150 小時高溫氧化試片橫截面，EDS 分析氧化層成分.....	36
圖 23	150 小時高溫氧化試片，EDS 分析橫截面底材成分.....	37
圖 24	150 小時高溫氧化試片橫截面，EDS 分析氧化層與底材交界處成分.....	38
圖 25	45 小時高溫氧化試片，橫截面 EDS 線掃描.....	39
圖 26	合金基材 XRD 繞射圖譜.....	41
圖 27	150 小時高溫氧化試片表面 XRD 繞射圖譜.....	42
圖 28	Fe-20Cr-2Mn-XLa 系列合金 150 小時高溫氧化增重圖.....	43
圖 29	傳統冶金與粉末冶金高溫氧化增重性質之差異.....	44

## 中文摘要

鐵鉻基合金，由於其材料成本較鉻基及鎳基便宜，及具有良好的抗氧化性，是目前固態電解質燃料電池(SOFC)金屬連接板主要使用的材料。然而由於固態電解質燃料電池(SOFC)價格仍然偏高，且於 800°C 高溫下若無鍍膜處理，會使 SOFC 發電效率變差，此外，連接板做為 SOFC 關鍵零組件在成本上，仍有待改善方能在市場上具有競爭力。

雖然鐵鉻基合金其熱膨脹係數與 SOFC 組件較匹配且抗高溫氧化，但研究發現，氧化層及基材間有裂紋/裂縫會影響其接觸電阻，另外表面所生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中，若含有 Fe 等雜質、與會使導電度變差而影響其電池性質，因此製造一高潔淨度的鐵鉻合金將對降低高溫電阻有助益。此外，合金仍需熔煉、軋壓、及加工，為了降低其製造加工成本，粉末冶金為另一可行的製造方法，尤其在中小尺寸的零件製造上，其成本較低。旋轉電極法可避免一般合金在氣噴霧製粉真空感應電爐熔煉中，金屬液與坩堝耐火材料的作用所造成的污染，本計劃擬採用旋轉電極法，製造高潔淨度鐵鉻基合金粉末，並燒結成測試樣品，評估連接板的高溫性質。

研究結果顯示可製作 150~200  $\mu\text{m}$  的鐵鉻合金粉末，初步所得之氧化層主要為平滑的氧化鉻，未來若進一步得到最佳化的粉末燒結條件，期得到一成本低並具有良好高溫性質的金屬連接板。

## **Abstract**

Fe-Cr-based alloy is currently the main materials for metallic interconnector of solid oxide fuel cells (SOFCs), due to its low material cost and good oxidation resistance, compared with chromium-based or nickel-base alloy. However, the interconnector still has to be improved, due to the deterioration of materials profoundly affects the efficiency of SOFCs for high temperature applications over 800 °C. Most importantly, the fabrication cost of interconnectors has to be further reduced to meet the market requirement.

Generally, the increase of electrical resistance(ASR) and decrease of electrical conductivity make Fe-Cr-based alloy not acceptable as good interconnectors. The impurities inside the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  make the oxide scale/interface crack existed and declined the ASR.

The aim of this project is to develop a cost effective interconnector. The powder metallurgy has many advantages than the conventional machining products, where the cost deceases for small size parts. In this study, the Fe-Cr-based powders were fabricated by the rotating electrode powder making technology, and the properties of sinter alloy parts will be evaluated.

## 壹、計畫緣起與目的

### 一、研究背景

固態氧化物燃料電池 (SOFC), 係利用電化學燃料的氧化反應將化學能直接地轉換成電能, 可用為家, 醫院, 卡車等等輔助電源設備。

鐵鉻基合金, 由於其材料成本較鉻基及鎳基便宜, 及具有良好的抗氧化性質, 為目前固態電解質燃料電池(SOFC)金屬連接板主要使用的材料。然而由於固態電解質燃料電池(SOFC)價格仍然偏高, 使用壽命仍然不夠長, 連接板做為 SOFC 關鍵零組件在成本上, 仍有待改善方能在市場上具有競爭力。

雖然鐵鉻基合金於 800°C 時其熱膨脹係數與 SOFC 組件易匹配且抗氧化, 但研究發現其高溫電阻, 但研究發現, 氧化層及基材間有裂紋/裂縫會影響其接觸電阻, 另外表面所生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中, 若含有 Fe 等雜質、與會使導電度變差而影響其電池性質, 因此製造一高潔淨度的鐵鉻合金將有助益於降低高溫電阻。

最重要的為降低其製造加工成本, 合金在熔煉、軋壓成片後, 仍需再加工為連接板所需的溝槽及尺寸, 為了降低此加工成本, 粉末冶金為另一可行的製造方法, 尤其在中小尺寸的零件製造上, 粉末冶金相對傳統的軋壓衝壓成型加工, 其成本較低。

另外, 鐵鉻基合金粉末亦可作陽極的支撐材。有關用粉末冶金法製造固態氧化物燃料電池 SOFC 平面金屬連接板, 目前國內外有關的研究不多, 但國際上的大廠已開始這方面的研究<sup>[1-4]</sup>, Plansee 公司甚至已有商業化的

Ducroalloy(Cr-5Fe-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)鉻基合金連接板上市，其材料主要為 Cr 及 Fe-Cr 合金，而性質與市場上鐵素體(Ferrite)鋼比較，可通過典型的 SOFC 操作要求，未來粉末冶金製造的金屬連接板應有發展的潛力。

一般合金生產時的設備如真空感應電爐熔煉，無法避免金屬液與坩堝耐火材料的作用所生的污染，因此過去雖曾研究探討電渣重熔的精煉可得少夾渣縮孔、及少氣孔的鑄錠，並得到良好的抗高溫氧化、及符合連接板要求之溫電阻與熱膨脹系數的合金<sup>[5-6]</sup>，兼顧未來製造加工成本，本計劃採用製造高潔淨度粉末的旋轉電極法，製造鐵鉻基合金粉末，並燒結成測試樣品，以評估連接板的高溫燃料電池性質，以期得到一成本低並具有良好高溫性質的金屬連接板。

一般傳統的噴霧氣化法製粉(Gas atomization)法，由於在坩堝內熔煉配製合金及噴嘴易損壞等關係，往往粉末有夾渣(inclusion)或微孔等，而影響到粉末的清淨度及最終產品性質，尤其活性元素如矽鈦等合金極易氧化造成燒損及生成夾渣(inclusion)，因此製造鈦合金及超合金粉末，美國軍方及航空零件均使用旋轉電極製粉的方法製造乾淨的粉碎。本研究室過去已自行開發國內首座旋轉電極製粉技術製造法，並得到國內及美國的專利<sup>[7-8]</sup>，可製作 150~200 μm 高潔淨度的銅及不同合金粉末，已有相當的經驗；而目前國內尚無製造連接板用合金粉末的廠商及產品，未來製造乾淨的鐵鉻合金粉末冶金連接板，將取得智慧財產權及特殊產品及成本上的優勢。

因此本計劃擬用實驗室已建立的旋轉電極製粉技術，製造鐵鉻基合金粉末，並嘗試燒結成試片以評估其高溫氧化性質並分析其氧化層與微結構。



## 二、文獻回顧

### 1. 連接板需具備的條件

在固態氧化物燃料電池(SOFC)中，連接板是不可或缺的元件之一。且在燃料電池嚴苛的操作環境下，連接板必須在性質上有優異的表現才能維持電池的運作。一個適合的連接板應該具有以下條件：

#### a. 穩定的物理化學性質

由於連接板的工作溫度高達 850°C，且同時必須處於氧化與還原環境當中，因此具備穩定的化學性質是有其必要的。另外由於劇烈的氧化反應會造成連接板兩端氧分壓有巨大的差異，在陽極端大約  $10^{-18} \sim 10^{-8}$  atm，而陰極端的氧分壓則可達  $10^{-4} \sim 10^{-0.7}$  atm，因此若連接板會產生變形或潛變皆會造成兩邊氧分壓改變，進而降低電池的效能，因此穩定的物理性質也是必要的。另外連接板應該要選擇單相材料，一個會產生相變化的連接板會造成尺寸上的應力，這是一個適當的連接板材料應該盡量避免的問題<sup>[9]</sup>。

#### b. 適合的熱膨脹係數

由於連接板在每次的工作循環中，皆需承受相當大的溫差。因此若連接板的熱膨脹係數(coefficient of thermal expansion, CTE)不能與周遭材料相當，長期下來累積的熱應力將造成固態燃料電池被破壞。燃料電池中常用的固態氧化物(yttria stabilized zirconia, YSZ)其熱膨脹係數為  $10.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ <sup>[10]</sup>，所以通常連接板的熱膨脹係數需求會在這個數值附近，而金屬連接板通常本身熱膨脹係數較大，所以對於金屬連接板而言通常會以降低熱膨脹係數的方向發展。一般常見的合金系列其熱膨脹係數如表 1<sup>[11]</sup>。

表 1 常見合金系列的熱膨脹係數<sup>[11]</sup>

Alloys	Matrix structure	TEC, $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Oxidation resistance	Mechanical strengths	Manufacturability	Cost
Cr base alloys	bcc	11.0-12.5 (RT 800°C)	Good	High	Difficult	Very expensive
Ferritic stainless steels	bcc	11.5-14.0 (RT 800°C)	Good	Low	Fairly readily	Less expensive
Austenitic stainless steels	fcc	18.0-20.0 (RT 800°C)	Good	Fairly high	Readily	Less expensive
Fe-Ni-Cr base alloys	fcc	15.0-20.0 (RT 800°C)	Good	High	Readily	Fairly expensive
Ni-Fe-Cr base alloys	fcc	14.0-19.0 (RT 800°C)	Good	High	Readily	Expensive

c. 良好的導熱性

連接板若具備良好的導熱性，則可將陰極產生之熱量傳導到陽極。使得燃料電池可以藉由進行內部重整(internal reforming)來取代外部重整(external reforming)<sup>[12]</sup>，一般而言，可以接受的導熱性下限是  $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

d. 良好的導電性

理想上連接板的應該要具有完全的導電性，或者電阻值至少要達到可忽略的程度，但是實際上連接板的造成的電阻卻是不可忽略的影響。尤其是金屬連接板，隨著氧化反應的進行，氧化層越厚造成的電阻也越高。為探討電阻值所採用的單位為面積比電阻(Area Specific Resistance, ASR)，一般而言，金屬連接板電阻值通常在  $25 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  至  $50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  的範圍左右 [13, 14]。

e. 良好的隔絕效果

連接板最主要的目的就是連結陽極跟陰極，傳導電流但是不能傳導兩端的物質。因此良好的隔絕效果是非常必要的。由 Nernst 方程式

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \dots\dots\dots(1)$$

其中 F 是法拉第常數，Q 是反應商其數值受反應物與生成物分壓影響。

因此若隔絕性不佳造成兩邊氧分壓改變時，Q 值改變會對電壓值造成影響 [15, 16]。

#### f. 優異的抗氧化能力

抗氧化能力是連接板必須要有的重要性質，一個適合的連接板必須具備優異的抗氧化能力。關於這部分陶瓷連接板表現很好，也是金屬連接板正在努力發展的部分。對金屬連接板而言抗氧化能力尤其重要<sup>[17]</sup>，在長時間高溫(氧化或還原)的環境下，一個具備抗氧化能力的合金相較之下會長出較薄且緻密的氧化層，此種氧化層除了抵抗更進一步的氧化之外，較薄的氧化層也可以有較佳的導電性。

## 2. 金屬連接板現況

早期平板式固態氧化物燃料電池，是電解質支撐(Electrolyte-Supported)結構，其電解質厚度大約 150  $\mu\text{m}$  左右。但在新一代的設計裡，改為陽極支撐結構(Anode-Supported)，電解質厚度僅有 10~20  $\mu\text{m}$ 。厚度減少的好處是可以降低歐姆極化(Ohmic Polarization)效應，因此可以在不犧牲輸出能量的情形下將工作溫度降到 850°C，這也使得金屬成為可行的連接板材料<sup>[18, 19]</sup>。

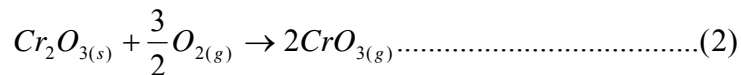
由於金屬連接板在成本及製造上具有優勢，目前市面上也有許多種抗高溫氧化的商用合金<sup>[20, 21]</sup>，列於表 2。雖然已經開發出有許多優秀的商用合金，但是仍尚未完全符合固態氧化物燃料電池的需求。因此目前仍有許多人投入這方面的研究，研究大致上分為兩個方向：新的合金成份設計與表面防護層處理。目前常見的研究報告與文獻大抵上是分為這兩個方向做探討，以下將分別介紹發展概況。

表 2 市面上常見抗高溫氧化合金的成份表<sup>[20, 21]</sup>

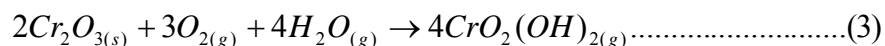
Alloy	Concentration(wt%)													
	Fe	Ni	Cr	Mn	Mo	Co	Si	Cu	Al	Ti	La	Nb	Zr	YtO
Crofer 22	Bal		22	0.4			0.5	0.3	0.3	0.1	0.1			
ZMC 232	Bal		21.5	0.5			0.4		0.15		0.04		0.2	
Al 446	Bal		25	1			0.8			0.02				
ASIS 441	Bal	0.2	17.6	0.33			0.47		0.045	0.18		0.46		
E-Brite	Bal		26.5	0.05	1		0.1		0.02	0.02				
Haynes 230	3	Bal	24	0.6	1.5	5			0.3					
Ducrolloy	5		Bal											1

### a. 合金選擇

由於鐵鉻基之連接板在實際於高溫使用時，有相當嚴重的鉻揮發問題<sup>[22, 23, 24]</sup>，反應過程如下：



另外在含有水氣的氧化環境下，其 Cr 揮發反應式如下：



揮發的鉻沉積於陰極表面，將使電池效能逐漸降低。雖然鐵鉻基合金具有上述二項缺點，但考慮到鐵鉻基合金成本低廉這個有利於商業化之因素，因此目前關於合金設計的研究是以改善鐵鉻基合金上述二項缺點為主流。

在鐵鉻基合金裡主要抗氧化層還是由氧化鉻組成，由圖 1 可知鉻含量必須到達 20 wt%以上才有足夠的抗高溫氧化能力<sup>[25]</sup>。但在足夠高的鉻含量下又會有鉻揮發的問題。因此錳(Mn)是常見添加在鐵鉻基合金內的元素，這是因為錳(Mn)可以和鉻形成(Mn, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>之 spinel 相，(Mn, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相和

氧化鉻( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )會有分層的效果，添加錳可以使氧化鉻層被阻擋在內層避免直接暴露在外<sup>[26, 27, 28]</sup>。另外 spinel 相是一種導電性較佳的結構，因此添加適量的錳也有提高導電性的效果<sup>[29, 30, 31]</sup>。而有更多研究指出添加鐳(La)可以在各方面都獲得改善<sup>[32, 33, 34]</sup>。

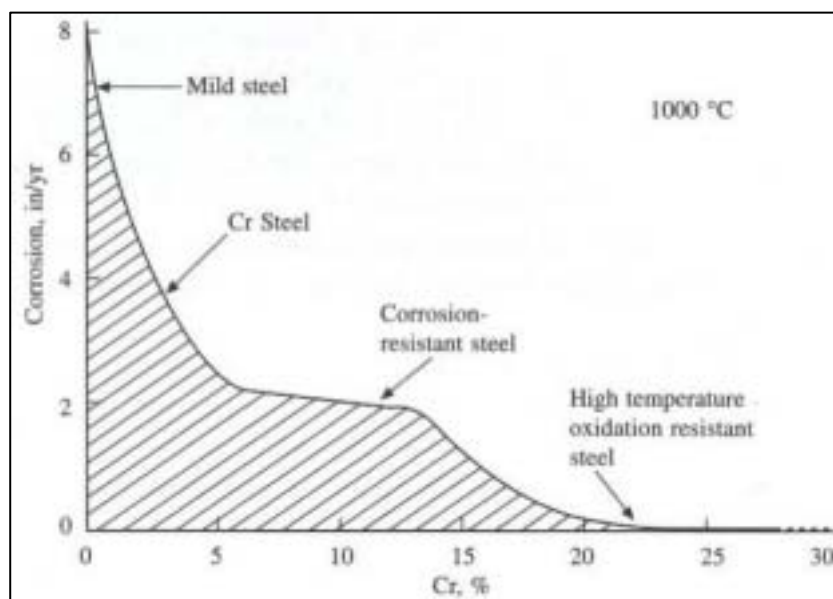


圖 1 1000°C 空氣氣氛下，鉻含量與抗氧化能力之關係<sup>[18]</sup>

#### b. 表面處理

鐵鉻基合金連接板為目前固態氧化物燃料電池中金屬連接板的主要材料，如 Fe-Cr 基不鏽鋼、Fe-26-1Mo 合金鋼、以及 Crofer22 等。雖然理論上純  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的導電度不是很差，但受鐵(Fe)等雜質影響，其電阻確高於鉻基及鎳基合金連接板，且氧化層易於剝離及脫落，另外還有高溫時所揮發的  $\text{CrO}_3$  及  $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{O}_2$  污染損害電極的問題。

為改善鐵鉻基合金導電性及抗高溫氧化能力，目前多採取表面塗層處理(coating)以改善此缺點，Zhu 等人<sup>[35]</sup>的研究報告指出在 Fe-16Cr 合金金屬連接板上作  $\text{LaCoO}_3$  塗層，發現在 200 ~ 500 h 之間，能有效地降低 Fe-16Cr

金屬連接板的氧化速率，並提高其高溫導電能力<sup>[39]</sup>。而 Brylewski 等人也有研究顯示於表面塗佈 Ca-doped Lanthanum chromite (La, Ca)CrO<sub>3</sub>，在 973~1273K 時性質相當穩定<sup>[36]</sup>。此外常見用於表面塗層的材料尚有 Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> (LSC)、LaMnO<sub>3</sub> (LSM)、Sr-doped Lanthanum cobalt (LSCo)、Sr-doped Lanthanum Iron cobalt (LSFeCo)等均稱可在高溫時維持低電阻及延長使用壽命。採用表面塗層處理法(coating)之金屬連接板雖然在性質上可以有優異表現，但是也很容易面臨塗層剝落的問題。為改善此種問題常由以下幾個方面著手，分別詳述如下：

#### (1).陶瓷塗層與合金基材所長氧化層之晶格常數需相近

由於原子半徑(atomic radius)相近之關係，La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 會和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成 LaCrO<sub>3</sub> 之 perovskite 結構<sup>[37]</sup>，鍍上 La 之合金經過高溫持溫一段時間後，La-Cr-O 會由 amorphous 變成 perovskite 結構，其過程為 La-Cr-O → LaCrO<sub>4</sub>(monoclinic) → LaCrO<sub>3</sub> perovskite (orthorhombic)<sup>[38, 39]</sup>，而 perovskite 結構又具有較佳的導電性<sup>[40]</sup>，所以含有 La 之塗層為目前的主流。但若 La 濃度太高時會形成 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 使得氧化增重增加<sup>[41]</sup>。對於塗層物之選擇，一般來說在添加非合金基材之外其他成分時，需要考慮是否會形成晶格常數差異大之氧化物。

#### (2).合金基材之熱膨脹係數應與陶瓷塗層匹配

塗層物跟合金本身常有熱膨脹不匹配的問題，由於塗層是氧化物一般來說熱膨脹係數皆較金屬低。為改善此問題通常會選擇熱膨脹係數較低的合金進行表面塗層處理。對合金而言如欲降低合金基材本身熱膨脹係數可考慮添加鎢(W)、鉬(Mo)、及鈮(Nb)，此三種元素可使肥粒鐵型不鏽鋼的熱膨脹係數降低<sup>[24]</sup>。

### (3).氧化層中避免缺陷的產生

氧化層中形成缺陷或空孔，除了會使氧化層增厚之外，氧化層亦有剝落的風險，合金若含有矽(Si)則容易在在氧化層和基材間形成氧化矽，若量太多會造成剝落，因此選擇合金時矽的含量不能太多<sup>[42]</sup>。另外，鋇(Sr)在Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中會形成SrO析出物<sup>[43]</sup>。鍍膜方式對孔隙多寡也有影響，例如(Mn, Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>之spinel相用thermally-grown法形成孔隙會比一般塗佈方式好。

### (4).陶瓷塗層與基材形成離子交換

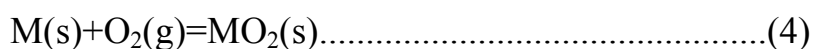
表面鍍膜物理性吸附則附着力不會太強，適合的離子交換有助於增加附着力，因此形成離子交換，根據Brylewski和Tietz等人的發現，陶瓷塗層與基材間存在化學反應區域，包括錳(Mn)、鈣(Ca)、及鈷(Co)等元素皆會通過此區擴散到氧化層。

## 3. 氧化機制

大部分的金屬在有氧的環境皆會有氧化反應產生，即使是不鏽鋼也只是可以產生一層薄且緻密的抗氧化層防止氧化持續顯著的發生。因此探討一種合金是否容易抗氧化，一般會從熱力學探討是否容易氧化，從熱力學探討氧化增長花費的時間，最後探討會影響擴散速度，及影響氧化速度的因素。

### a.熱力學

一般而言，金屬(M)與氧(O)會產生類似下式的反應



由於將固體活性(activity)視為1，因此標準反應自由能式如下

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{(O_2)} \dots \dots \dots (5)$$

$$\text{又 } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \dots \dots \dots (6)$$

由(5)(6)兩式可找出氧化反應發生的溫度及氧分壓。此種方法即一般熱力學上常用的 Ellingham diagram, Ellingham diagram 中越下方的反應式代表氧化越容易發生。Ellingham diagram 如圖 2 所示。

Ellingham diagram 中, 左邊的 Q H C 點, 分別代表反應涉及氧氣(O<sub>2</sub>)、氫氣水氣比(H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)、一氧化碳與二氧化碳比(CO/CO<sub>2</sub>)此三種容易參與氧化反應氣體在 Ellingham diagram 上之起始點。所對應的氣體分壓或氣體分壓比, 也依序由外往內。Ellingham diagram 是熱力學上相當實用的圖, 可判斷氧化反應是否會發生, 但是僅此還不夠, 還必須知道氧化反應速率才能在實際上應用。這也牽扯到動力學的部分。



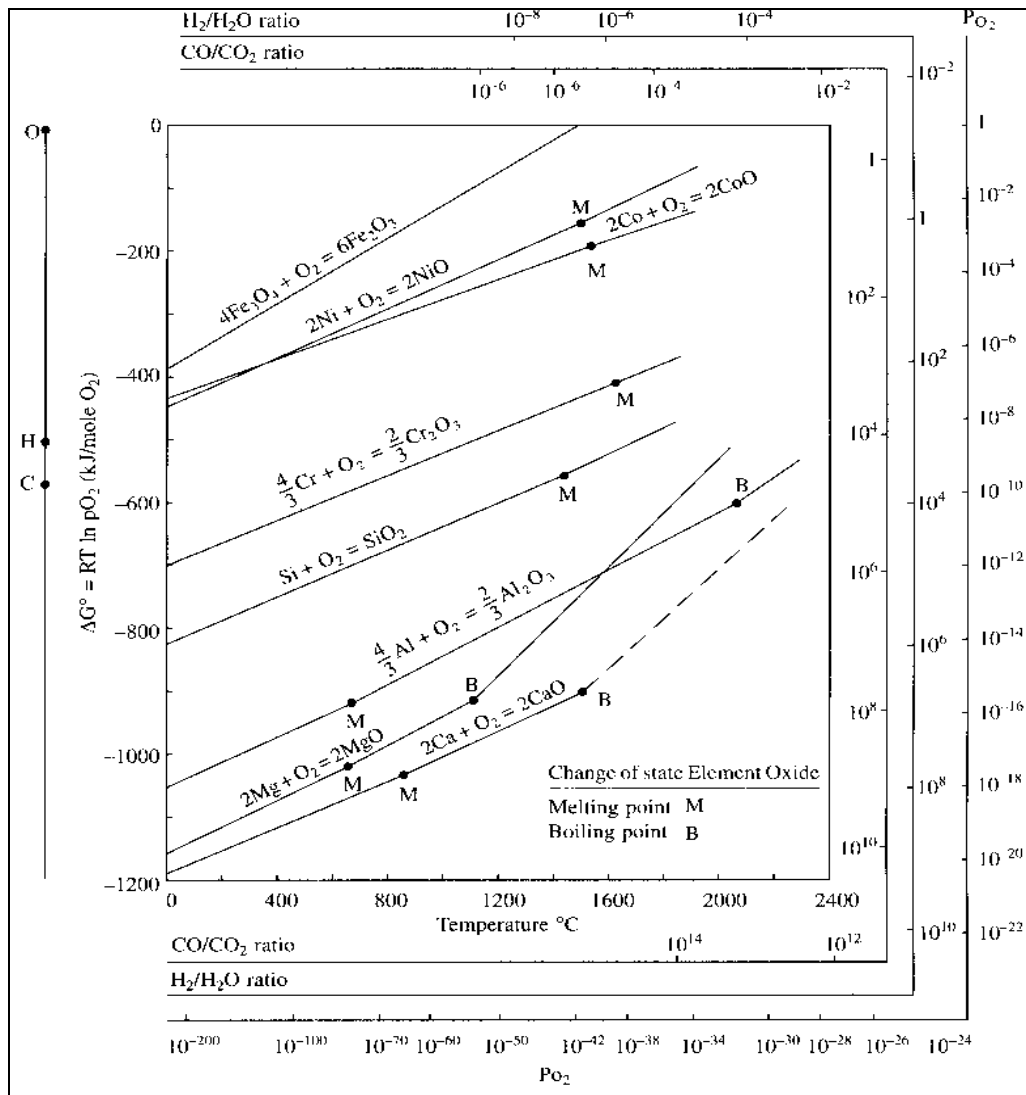


圖 2 熱力學上常使用的 Ellingham 圖

### b. 動力學

對大部分金屬材料而言，在一個氧化環境下氧化反應是一定會發生的。因此抗氧化的關鍵是如何讓氧化反應很慢才發生。因此探討氧化速率就必須牽扯到氧化反應的動力學部分，基本上氧化反應是一個陽離子與陰離子在氧化層中經擴散後相遇才能發生，是一種並聯反應，也就是擴散快的離子將決定氧化反應發生的位置，而擴散快的離子其擴散速率也代表了氧化進行的速率。是整個氧化反應的速率決定步驟。不同的材料將會有不

同的氧化機制。詳細情形列於表 3。

表 3 常見的氧化機制與其速率決定步驟

<i>Kinetics, rate equation</i>	<i>Rate-determining processes etc.</i>
Linear	Adsorption on clean metal surfaces with constant sticking coefficient.
Increasing reaction rate	Adsorption on clean metal surfaces with increasing sticking coefficient. Simultaneous adsorption and oxide growth.
Logarithmic	Adsorption. Elovich equation. Increasing activation energy with gas uptake.
Inverse logarithmic	Electric-field-induced transport of ions through thin oxide films.
Logarithmic	Electric-field-induced transport of ions through thin oxide films; rate-determining transport of electrons.
Logarithmic linear etc.	Electric-field-induced transport of ions through thin oxide films.
Parabolic	Electric-field-induced transport of metal ions through oxide film.
Cubic	Electric-field-induced transport of metal ions through <i>p</i> -conducting oxide film.
Logarithmic	Electron flow controlled by space charge in oxide film.
Logarithmic, $x^2 \propto t$	Coupled diffusion, homogeneous field approximations.
Logarithmic	Adsorption/chemisorption models.
Logarithmic	Diffusion along pores, mutual blockage of pores.
Asymptotic	Diffusion along pores, self-blockage.
Logarithmic, asymptotic	Diffusion along pores; simultaneous self-blockage and mutual blockage.
Logarithmic	Cavity formation
Logarithmic, etc.	Nonisothermal processes.
Logarithmic	Nucleation and growth; increasing activation energy.
Sigmoid, pseudo-logarithmic	Lateral growth of oxide crystal coupled with linear, parabolic growth normal to surface.
Quasi-cubic	Dissolution of oxygen in metal with a concentration-dependent diffusion coefficient.

以下介紹幾種常見的氧化機制：

(1).Logarithmic Law

此種機制常見於氧化層很薄之時，大部分合金在低溫受熱時的氧化機制皆屬於此種，其氧化與時間的關係大致上有以下兩種：

$$\text{Direct logarithmic law: } x=K\log(t)+A\text{.....(7)}$$

$$\text{Inverse logarithmic law: } 1/x=B+K'\log(t)\text{.....(8)}$$

其中  $x$  代表單位面積氧化增重或氧化層厚度， $t$  代表氧化時間， $K$  和  $K'$  為反應速率常數， $A$ 、 $B$  為常數。logarithmic law 示意圖如圖 3 所示。

(2).Parabolic Law

此種機制會發生在氧化層夠厚，且速率決定因素為金屬離子在氧化層

中的擴散速度。大部分的抗高溫氧化合金皆屬於此種機制。此種機制的合金其氧化速率會隨氧化層厚度成反比，隨著氧化層增厚氧化速率會快速降低。

$$dx/dt=K_p/x \dots\dots\dots(9)$$

$$x^2=2K_p t+C \dots\dots\dots(10)$$

其中  $x$  代表單位面積氧化增重或氧化層厚度， $t$  代表氧化時間， $K_p$  為反應速率常數， $C$  為常數。parabolic law 示意圖如圖 4 所示。

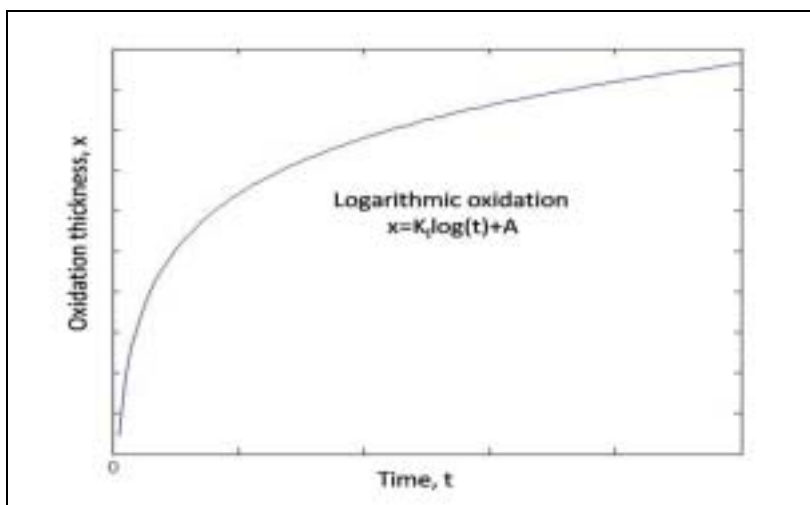


圖 3 Logarithmic law 示意圖

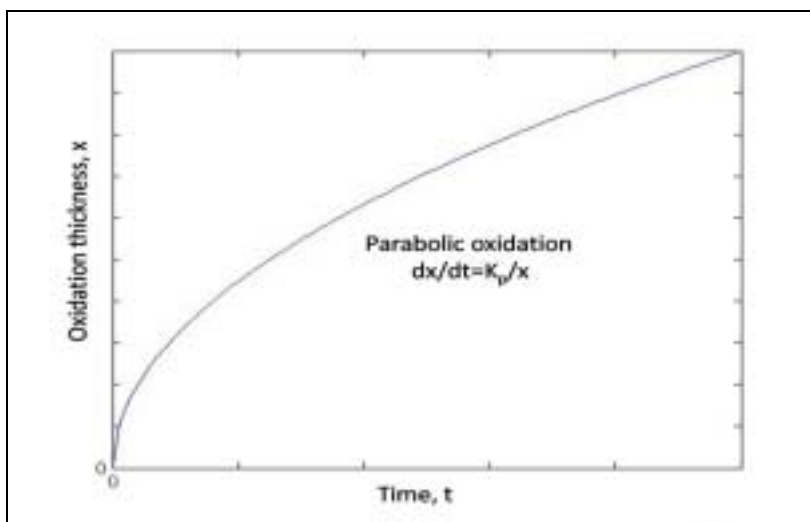


圖 4 Parabolic law 示意圖

### (3).Linear Law

當氧化速率不受時間影響時，此時將符合 linear law。在此種機制下，代表氧化層不能阻礙氧化反應的進行，這也意味著氧化反應不需要經過氧化層來進行。因此這種氧化機制通常會發生在剛裸露的金屬表面，以及氧化層會不斷剝落脫離的材料。

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \dots\dots\dots(11)$$

$$X = K_1 t + D \dots\dots\dots(12)$$

其中 x 代表單位面積氧化增重或氧化層厚度，t 代表氧化時間， $K_1$  為反應速率常數，D 為常數。

#### c.其他影響擴散之因素

對於抗高溫氧化合金而言，其最主要影響氧化反應的機制就是擴散。因此一些可以影響擴散進行的因素皆會影響氧化反應速率。以下將對一些常見會影響擴散的因素做一些介紹。

#### (1).晶體結構(Crystal Structure)

不同的晶體結構會對擴散造成極大影響，就立方晶系(Cubic)結構而言，體心立方結構(BCC)的體擴散速率比面心立方結構(FCC)的體擴散速率大上許多。這是由於面心立方結構(FCC)堆疊密度比體心立方結構(BCC)高的緣故。以鐵為例子，肥粒鐵(BCC)的擴散速率比沃斯田鐵(FCC)的擴散速率快上大約一百倍。除了不同結構算速率不同之外，同一種結構也會因為結構具有方向性，而在不同方向而有不同的擴散速率。這種情形會發生在立方晶系以外的結構。

#### (2).雜質(Impurities)

添加微量元素有時也會對合金的抗高溫氧化能力影響，因而文獻報導添加

不同的稀土元素以降低這些雜質的影響<sup>[48]</sup>。

### (3).晶粒大小(Grain Size)

當材料有快速擴散通道存在時，會對整體的擴散速率造成改變。通常在單一相的材料中，這種快速擴散通道就是晶界。因此細化晶粒會造成晶界增加，進而提高擴散速率。但是一般來說，在正常晶粒大小的情況通常是不會去考慮晶界擴散的影響。只有擴散反應發生在低溫下時才會特別考慮晶粒大小，因為此時晶界擴散會對結果有顯著影響。

### (4).溫度(Temperature)

提高溫度會加速擴散反應的進行，主要影響的因素有兩個。一個是原子跳躍頻率，另一個是基地中可供跳躍的空位濃度。提高這兩者皆會有效提高擴散速率，也就是造成氧化反應加速進行。

## 4.旋轉電極製粉法原理

旋轉電極是離心力噴霧的應用<sup>[7]</sup>，以下簡單介紹離心力噴霧的理論：

離心噴霧的基礎研究包括理論及攝影研究。G. Taylor 和 P. Eisenklam 以非穩定液體動力理論描述離心力噴霧<sup>[44]</sup>。主要理論描述旋轉盤上的液體受到一個平行表面的離心力，液體流動至盤子邊界，而在此邊界上的液體和氣體其表面會變的不穩定，形成週期性的凸出如下圖 5<sup>[45]</sup>。

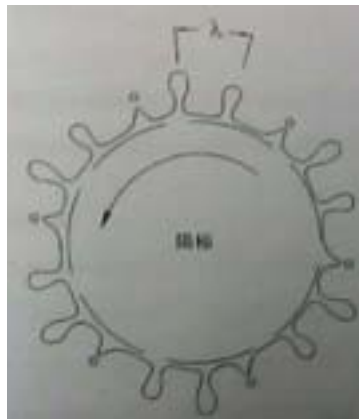


圖 5 旋轉電極法機制示意圖(i)

按照這個理論，表面不穩定情況起始條件為  $\sigma^2 > 0$ 。

$$\sigma^2 = \left[ \left( \frac{\omega^2}{2} - \frac{k^2 \gamma}{\rho} \right) k \times \tanh(kh) \right] \dots\dots\dots(13)$$

$\omega$  = 角速度 (rad/s)

$D$  = 轉盤直徑 (m)

$k$  = 波數

$\gamma$  = 表面張力 (N/m)

$\rho$  = 液體密度(kg/m<sup>3</sup>)

$h$  = 液體厚度(m)

因不穩定之起始條件是  $\sigma^2 > 0$ ，故  $k$  有一最大值  $k_c = [\rho/\gamma(\omega^2 D/2)]^{1/2}$

$k < k_c$  時為不穩定之狀態。依照理論，在這些波數之中最不穩定及成長最

快之波數  $K_m = \frac{K_c}{\sqrt{3}}$

若  $h \gg 1/k$  又  $\lambda = 2\pi/k$

則  $\lambda_m = \pi/\omega(24\gamma/D\rho)^{1/2} = 15.4/\omega(\gamma/D\rho)^{1/2} \dots\dots\dots(14)$

除上述噴霧機制理論，Muraszew<sup>[46]</sup>亦提供了液滴大小理論，他假設集中在旋轉盤邊界的液體只受當一個離心力和一個表面張力作用，而此表面張力和  $\gamma d$  成正比，如圖 6 所示：

離心力： $F_c = mv^2/R = m\omega^2 R = \rho(\pi d^3/6) \omega^2 (D/2) \dots\dots\dots(15)$

表面張力： $F_t = kd\gamma$

$d$  = 液滴直徑(m)

$D$  = 轉盤(電極棒)直徑(m)

$\rho$  = 液體密度(kg/m<sup>3</sup>)

$\omega$  = 轉盤角速度 (rad/s)

$\gamma$  = 液體表面能 (N/m)

$k$  = 常數

當離心力大於表面張力時，液滴即被拋出，則方程式可寫成  $F_c = F_t$

$$\rho(\pi d^3/6) \omega^2 (D/2) = kd\gamma \dots\dots\dots(16)$$

$$d = A (\gamma/D\rho)^{1/2} \omega^{-1} \dots\dots\dots(17)$$

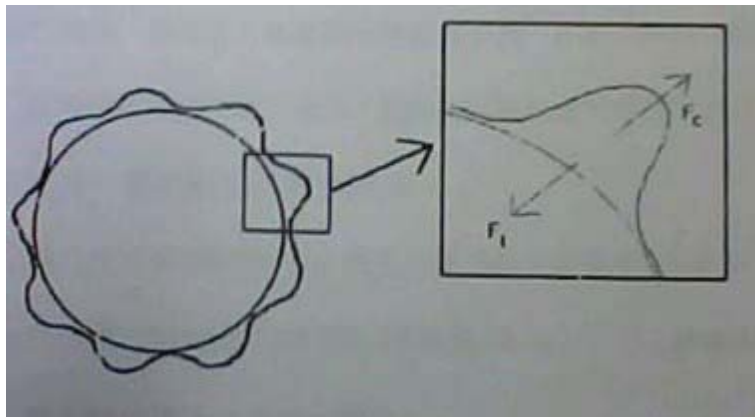


圖 6 旋轉電極法機制示意圖(ii)。

此外，Drombrowski 和 Frazee 對離心噴霧法做了攝影研究[47]，因此觀察到三種不同的機制。當液體流量小時，轉盤邊緣慢慢累積至足夠量之液體時，液體會形成如 G. Taylor 和 P. Eisenklam 所提出之週期性之凸出。而當液體快要離開邊界時，它會先形成一條與轉盤邊緣連接之液線，最後被拋出並分裂成許多小液滴。此機制產生之粉末有兩種特性，一為粉末粒徑分布有兩個明顯的雙峰，另一特性是大粉末區域會有較狹窄的粒徑分布。如果液體流量增大時，則會有第二個機制出現：盤緣的地方凸出的液體量會增多且變長、變厚。它們延伸出盤緣並一次分裂成一堆液滴，因此形成粉末之大小分布也會由窄變寬。

如再增大液體之流量，盤緣之凸出液體會變的不規則，粒徑分部會更寬，

且會趨向單峰之形式。

最後關於粒徑大小控制有經驗公式可以參考：

$$d = 2.5 \times 10^6 \times \omega^{-1.05} Q^{-0.01} D^{-0.55} (\gamma / \rho)^{0.53} \dots\dots\dots(18) , \text{ 其中}$$

$d$  = 粒徑大小(m)

$\omega$  = 轉速(rad/s)

$Q$  = 熔化速率(m<sup>3</sup>/s)

$\gamma$  = 材料表面張力

$\rho$  = 材料密度

$D$  = 電極棒半徑

旋轉電極霧化冷卻速度相對較低，約為 1000 /s，粉末的細微性範圍為 50-400 $\mu$ m，平均直徑約 200 $\mu$ m。棒料還可以採用等離子弧(PREP)、鐳射(LREP)或電子束熔化，以減少鎢電極的污染。由於熔化不在坩堝內進行，因此利用此法製得之粉末十分清潔，因此常用來生產活性金屬的高純粉末，如鈦、鈮、鈹、釩和其它金屬粉末。



## 貳、研究方法與過程

由於  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的受 Fe 等雜質影響會使其高溫電阻增加及導電度變差而對其電池性質不利，因此製造一高潔淨度的鐵鉻合金以降低高溫電阻為一改善 SOFC 效率的方向；另傳統熔煉、軋壓成片，再加工為溝槽及一定尺寸連接板的方式欲降低其製造成本不易，如能採用粉末冶金的製造方法，在中小尺寸的零件，相對傳統的軋壓衝壓成型加工，可降低其製造成本。旋轉電極法可避免一般合金在氣噴霧製粉真空感應電爐熔煉，金屬液與坩堝耐火材料的作用所致污染，因此本計劃擬採用旋轉電極法，製造高潔淨度鐵鉻基合金粉末，並燒結成測試樣品，評估連接板的高溫電池性質，以期得到一成本低並具有良好高溫性質的金屬連接板。

計畫首先以真空熔煉爐及商業化的高溫不鏽鋼 440 製作所需之旋轉電極棒，並利用旋轉電極法製備所需之粉末，之後再進行壓胚及燒結直接製出成品，最後進行成品之各種性質之量測。

實驗流程分為七個主要步驟：

- (1)電極棒材料選擇
- (2)熔煉電極棒與後續處理
- (3)旋轉電極製作粉末
- (4)粉末壓胚燒結
- (5)合金性質分析
- (6)高溫氧化實驗
- (7)高溫氧化試片分析。

## 一、電極棒材料選擇

為考慮未來的經濟性,本實驗首先用已量產的 440 不鏽鋼(Fe-16Cr-1Mn) 進行旋轉電極實驗測試,之後再使用去年計畫的合金成分 (Fe-20Cr-2Mn-0.5La) 進行主要之實驗。

## 二、熔煉電極棒與後續處理

### 1. 電極棒成分配製

配置欲熔煉之合金,需要的純元素原料有鐵(Fe)、鉻(Cr)、錳(Mn)。其中鐵片是由中鋼公司所提供之低碳鋼,含碳量在 0.01 wt%以下。鉻、錳、鎳皆購自忠正材料公司。

鐵片熔煉前需先以慢速切割機切裁成適合大小後,以鹽酸(HCl)浸泡 15 至 20 分鐘以除去表面的防銹漆,再以粗砂紙將表面產生之反應物磨掉。本計畫配製之電極棒成分為 Fe-20Cr-2Mn。La 之部分,因純 La 不易控制重量,且 La 易氧化,故以另外添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末的方法補足之(脫氧的部分藉由燒結時通入還原氣氛解決),經由充分混合後再進行壓胚燒結。

### 2. 真空熔煉爐製作電極棒

本實驗使用 VAC-LONG 製作之真空感應爐進行電極棒的熔煉製作。  
儀器照片附於下：



圖 7 真空熔煉爐照片

真空感應熔煉爐是利用感應加熱的原理，在銅螺旋線圈中通以中頻電流，從而產生交變的電磁場，金屬爐料產生感應電流而被熔化。熔化後再將金屬液倒入模具，再切成直徑 19 mm 之圓棒以進行接下來的實驗。

### 三、旋轉電極製作粉末

本實驗使用自行組裝之旋轉電極機進行合金粉末的製備。儀器照片及示意圖附於下：

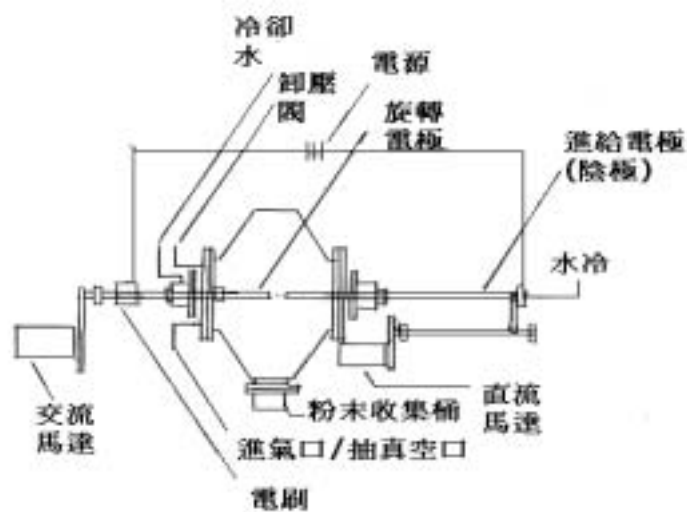


圖 8 旋轉電極機示意圖



圖 9 旋轉電極機照片

旋轉電極法(REP 法)為將材料製成圓柱狀電極，此電極(陽極)之端部與相鄰之陰極間產生電弧而局部熔融，熔融之金屬液滴藉由電極本身高速旋轉造成之離心力向四周甩出，冷卻後即得到粉末。此法製得之粉末特點為粒徑範圍狹窄，外觀呈球形。

本實驗以使用真空熔煉爐製成之直徑 19 mm 之電極棒作為陽極，直徑 10 mm 的鎢棒為陰極進行實驗。轉速固定為 3000 rpm。

#### 四、粉末壓胚燒結

製作好的粉末添加潤滑劑後，利用 12 噸壓機進行壓胚。壓胚之參數為：

粉末重量： 2.00 g

潤滑劑添加量： 硬酯酸鋅 3 %

壓胚壓力： 600 Mpa

模具尺寸：直徑 12.50 mm 之具有上下沖之圓柱狀模具

壓胚完成後，再放入爐子進行燒結。本實驗燒結條件如下：

燒結溫度：1350°C 持溫 2 Hr

升溫曲線：以 10 °C/min 之升溫速率直接升到 1350°C，之後持溫 2 Hr

燒結氣氛：流動氫氣以幫助還原

## 五、合金性質分析

將燒結完畢之合金用砂輪切割機切成適合尺寸後利用非導電電木粉進行熱鑲埋，鑲埋過的試片依序用 120#、240#、400#、600#、800#、1000#、1500#、2000#、4000#的砂紙研磨，再以 1  $\mu\text{m}$  & 0.3  $\mu\text{m}$  的氧化鋁粉拋光，之後置於酒精溶液以超音波震盪清洗 8 分鐘。塗上銀膠使得試片能夠導電，利用 SEM 觀測微結構組織。另外取一部分試片，以砂輪切割機切成適當尺寸後，由 XRD 進行繞射分析。

## 六、高溫氧化實驗

將燒結完畢之合金表面依序用 120#、240#、400#、600#、800#、1000#、1500#、2000#、4000#的砂紙研磨，再以 1  $\mu\text{m}$  & 0.3  $\mu\text{m}$  的氧化鋁粉拋光。清洗烘乾後以游標卡尺量測精確尺寸以求得精確的表面積。然後將試片放入氧化鋁坩堝中一起由電子天秤( $d=0.1\text{ mg}$ )量秤重量，放置在氧化鋁坩堝中的目的是為了避免剝落造成的氧化增重誤差。

高溫氧化實驗是採取在空氣氣氛下的循環氧化測試，先將試片放置在氧化鋁坩堝內，再將整組元件放入程控高溫爐後以每分鐘 10°C 升溫到 850°C 後持溫 15 小時，之後爐冷到常溫取出整組實驗元件量測重量變化。實驗進行 45 Hr (3 次循環)及 150 Hr (10 次循環)二種。

## 七、高溫氧化試片分析

### 1. 氧化試片橫截面 SEM 與 EDS 分析

經長時間高溫氧化後的試片用砂輪切割機切出一橫截面後，利用非導電電木粉進行熱鑲埋，鑲埋過的試片依序用 120#、240#、400#、600#、800#、1000#、1500#、2000#、4000#的砂紙研磨，再以 1  $\mu\text{m}$  及 0.3  $\mu\text{m}$  的氧化鋁粉拋光後，由場發射掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM6510)進行橫截面形貌觀察，並且以附加在其上的能譜分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)做元素分析。

## 2. 氧化試片表面 XRD 繞射分析

為得知高溫氧化後試片表面氧化層之結構，可藉由對表面氧化層進行 XRD 繞射分析而得到繞射圖譜，將繞射圖譜與 JCPDS 標準圖譜比對即可得知氧化層結構。

## 3. 氧化試片表面高溫電阻測試

導電性是連接板所要求的重要性質之一，通常採用單位面積電阻值 (area specific resistance, ASR)來表示。一般而言金屬連接板的電阻值通常在  $25\text{m}\Omega\text{cm}^2$  至  $50\text{m}\Omega\text{cm}^2$  的範圍間。由於連接板是在 800 的高溫下操作，因此量測高溫電阻值有其必要性。

量測方法為將燒結完畢之合金表面依序用 120#、240#、400#、600#、800#、1000#、1500#、2000#的砂紙研磨，清洗烘乾後送往核能所委託熊惟甲博士代為量測單位面積電阻值。量測方法是慢慢升溫到 800 並持溫 3.5 小時後開始收集電阻值，之後慢慢降溫到 750 同樣持溫 3.5 小時後收集電阻值。

### 參、主要發現與結論

本章節將呈現實驗的結果，並試圖給予合理的解釋。

#### 一、旋轉電極法製作粉末

依照理論，旋轉電極法製出之粉末為圓球狀。圖 10 為利用旋轉電極機造出的粉末照片。因為儀器性能的限制，故粉末粒徑偏大，但仍為相當完整的球形。

表 4 為實驗之粉末粒徑分布數據，如以累積重量百分比對粉末直徑作圖可得下頁之圖 11。為了方便探知趨勢，我們將縱座標改成常態分布座標得到圖 12，得到了一系列之直線。

由粉末粒徑分佈可知用旋轉電極法製粉得到的粉末分布為常態分布。

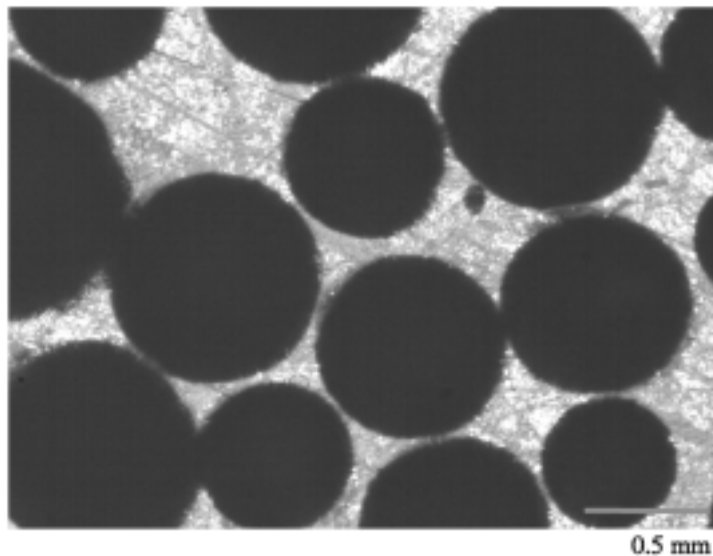


圖 10 旋轉電極粉末照片 (440-1)

表 4 粉末粒徑分布數據

粒徑大小	>0.5mm	0.3-0.5 mm	0.25-0.3mm	0.2-0.25mm	0.1-0.2 mm	<0.1 mm
<b>Cu (g)</b>	<b>60.15</b>	<b>12.30</b>	<b>2.65</b>	<b>3.30</b>	<b>0.80</b>	<b>0.30</b>
Wt %	75.6	15.6	3.4	4.1	1.0	0.4
累積%	75.6	91.1	94.5	98.6	99.6	100
<b>440-1(g)</b>	<b>18.90</b>	<b>6.70</b>	<b>1.75</b>	<b>1.73</b>	<b>0</b>	<b>0.03</b>
Wt %	64.9	23.0	6.1	5.9	0	0.1
累積%	64.9	87.9	94.0	99.9	99.9	100
<b>440-2(g)</b>	<b>55.30</b>	<b>19.45</b>	<b>5.25</b>	<b>4.80</b>	<b>2.45</b>	<b>0.40</b>
Wt %	63.1	22.2	6.0	5.5	2.7	0.5
累積%	63.1	85.3	91.3	96.8	99.5	100

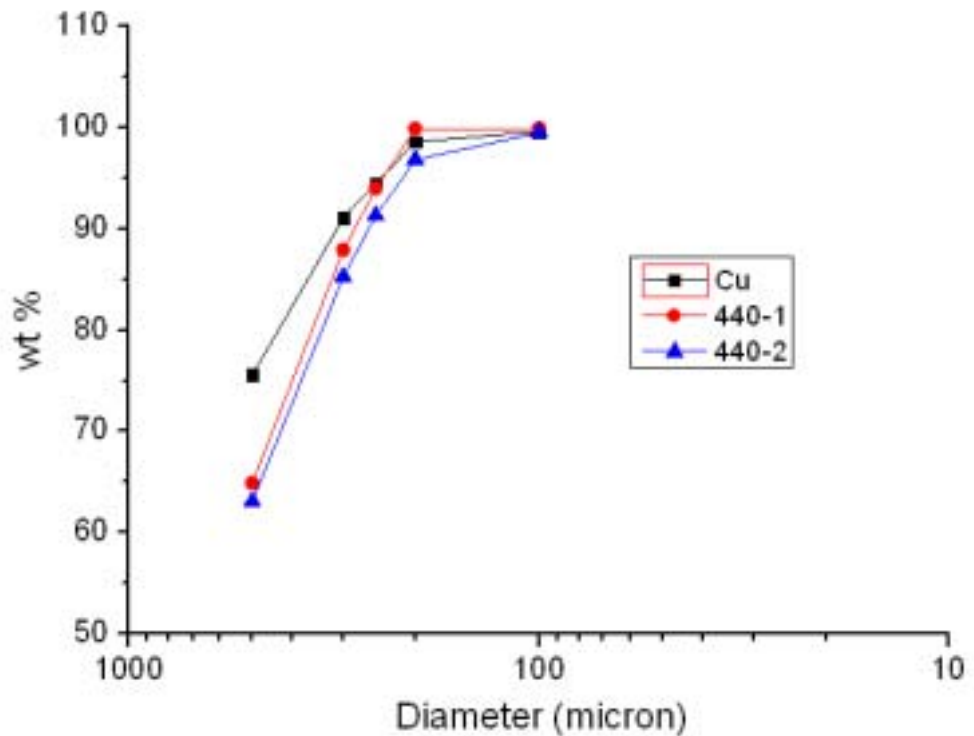


圖 11 粉末粒徑分布圖表(正常座標)



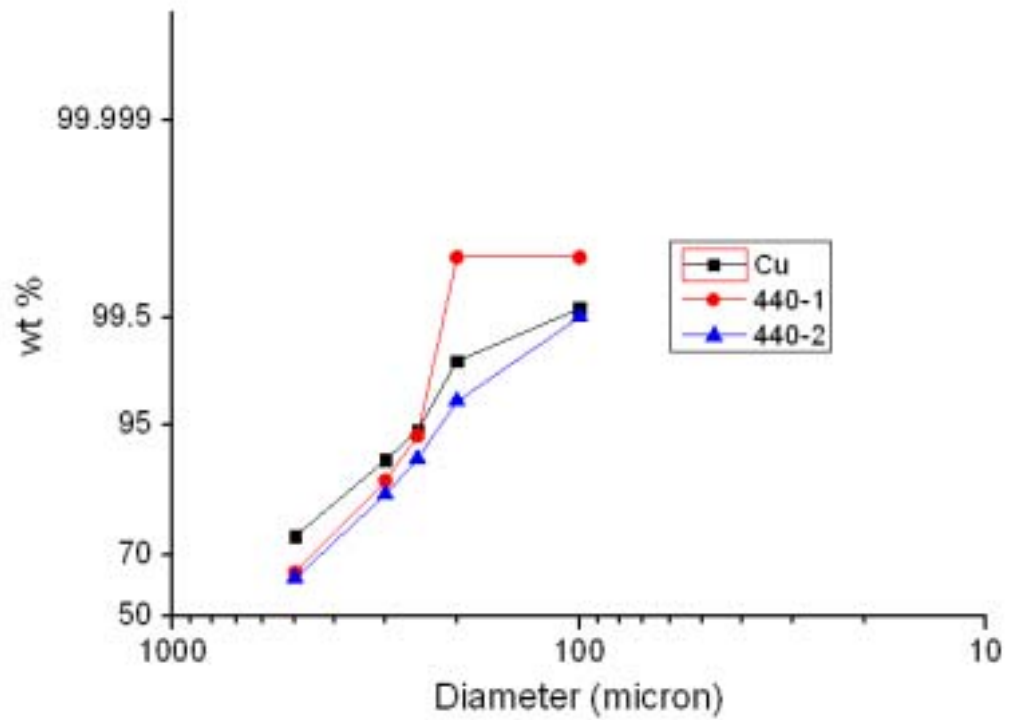


圖 12 粉末粒徑分布圖表(常態分布座標)

## 二、壓胚及燒結

壓出之生胚形狀大致完整，但強度依然相當脆弱。生胚較亮的地方為潤滑劑硬脂酸鋅。

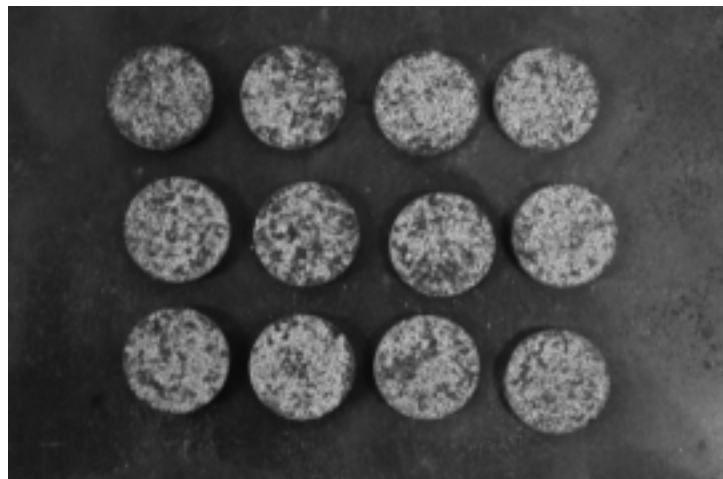


圖 13 生胚實物照片(正視)



圖 14 生胚實物照片(側視)

表 5 為此批生胚之各種參數，可算出平均密度約為 5.29 g/cm<sup>3</sup>。由於硬脂酸鋅添加量高達 3%且密度相當低，故壓低了理論之密度值。如以理論密度來計算，生胚密度大約為 80%。

表 5 生胚之各種參數

#	重量(g)	厚度(mm)	半徑(mm)	密度(g/mm <sup>3</sup> )	密度(%)
1	1.9803	2.95	12.60	5.38	81.2%
2	1.9853	3.00	12.60	5.31	80.0%
3	1.9897	3.05	12.60	5.23	78.9%
4	1.9758	3.00	12.60	5.28	79.6%
5	1.9726	3.00	12.60	5.27	79.5%
6	1.9787	2.95	12.60	5.38	81.1%
7	1.9575	3.02	12.60	5.20	78.4%
8	1.998	3.05	12.60	5.25	79.2%
9	1.9894	3.05	12.60	5.23	78.9%
10	2.0118	3.00	12.60	5.38	81.1%
11	1.9818	3.00	12.60	5.30	79.9%
12	1.9621	3.00	12.60	5.25	79.1%

圖 15 及圖 16 為燒結完成之成品，以 SEM 拍攝之橫截面照片：

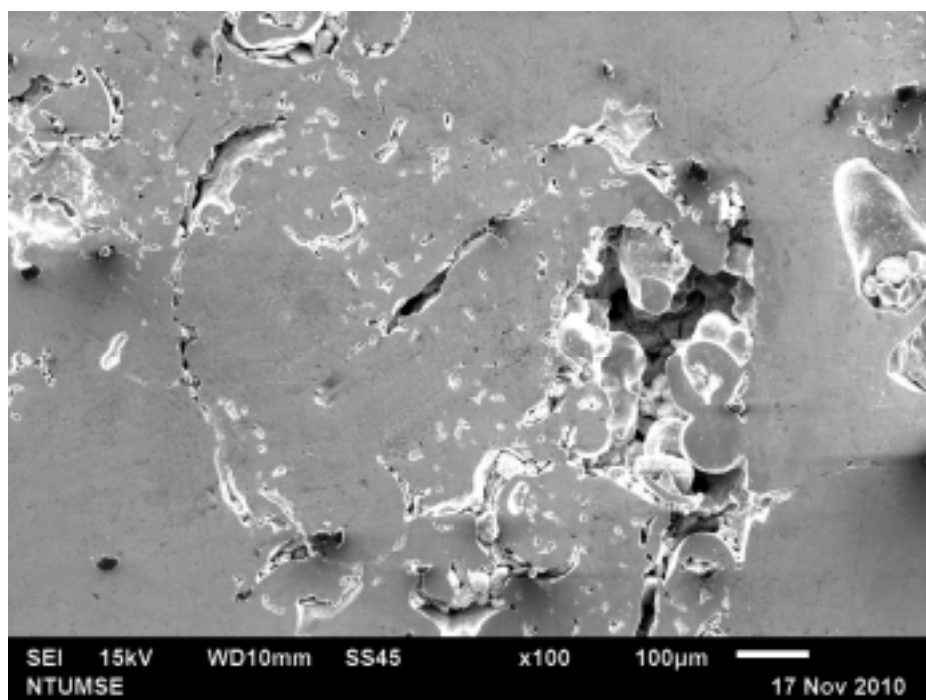


圖 15 燒結成品橫截面照片 100X

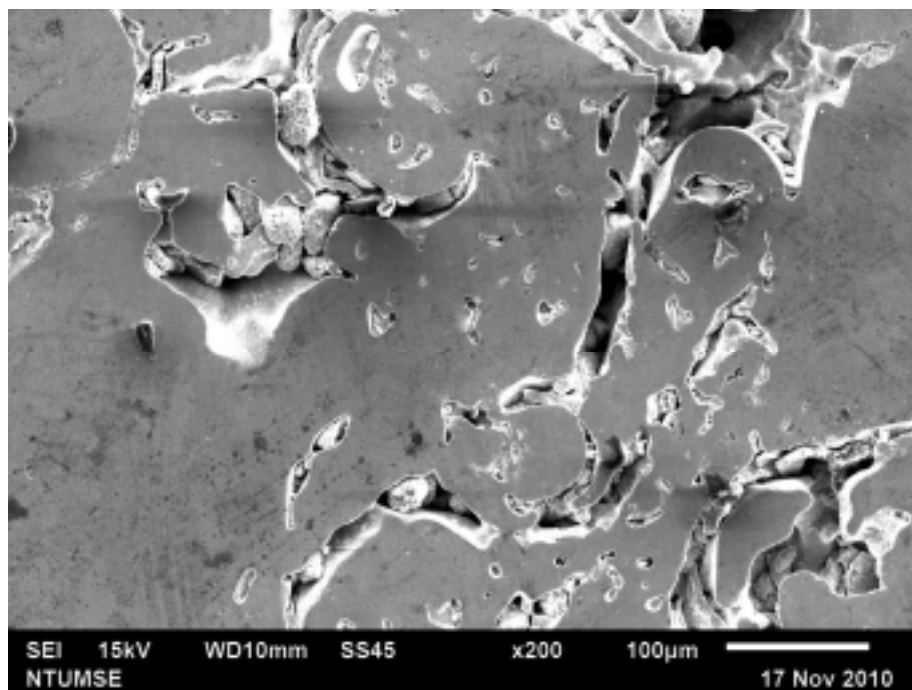


圖 16 燒結成品橫截面照片 200X

可以發現有相當多的孔洞存在，這表示燒結沒有很緻密。可以從下方表 6 之燒結後試片參數得知燒結密度僅到達  $5.9 \text{ g/cm}^3$  左右，如以  $100\%$  密度= $7.8 \text{ g/cm}^3$  來看，燒結密度僅到達  $75\%$  左右，和通常之粉末燒結可到達  $90\%$  以上有段差距。

原因應為旋轉電極法造出的粉末粒徑過大，在燒結時填補粉末之間的空隙過於困難，故使得試片中出現相當多的孔洞。

表 6 燒結後試片之各種參數

#	重量(g)	厚度(mm)	半徑(mm)	密度(g/mm <sup>3</sup> )	密度(%)
1	1.9150	2.68	6.20	5.92	75.9%
2	1.9245	2.70	6.20	5.90	75.7%
3	1.9178	2.75	6.20	5.77	74.0%
4	1.9123	2.73	6.20	5.80	74.4%
5	1.9087	2.70	6.20	5.85	75.0%
6	1.9072	2.65	6.20	5.96	76.4%
7	1.9068	2.70	6.20	5.85	75.0%
8	1.8998	2.73	6.20	5.76	73.9%
9	1.9017	2.73	6.20	5.77	74.0%
10	1.9168	2.68	6.20	5.92	75.9%
11	1.9123	2.68	6.20	5.91	75.8%
12	1.9077	2.70	6.20	5.85	75.0%

### 三、高溫氧化實驗

為了更加了解高溫氧化機制，於是使用 SEM 觀察高溫氧化試片橫截面之形貌，並用 EDS 簡單探測氧化層所含元素，並探討 45 小時及 150 小時氧化物組成之差異。

## 1. 金相觀測及 EDS 元素分析

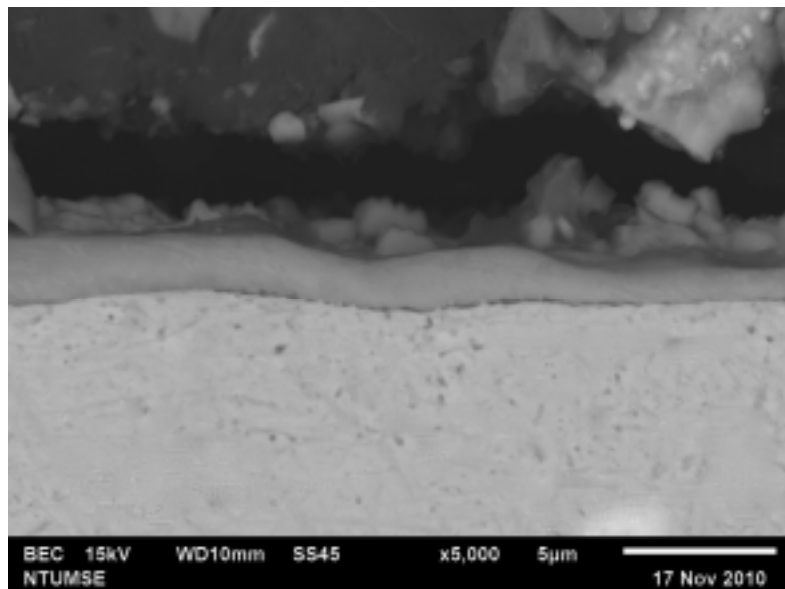


圖 17 150 小時高溫氧化試片橫截面觀察 (背向散射 5000X)

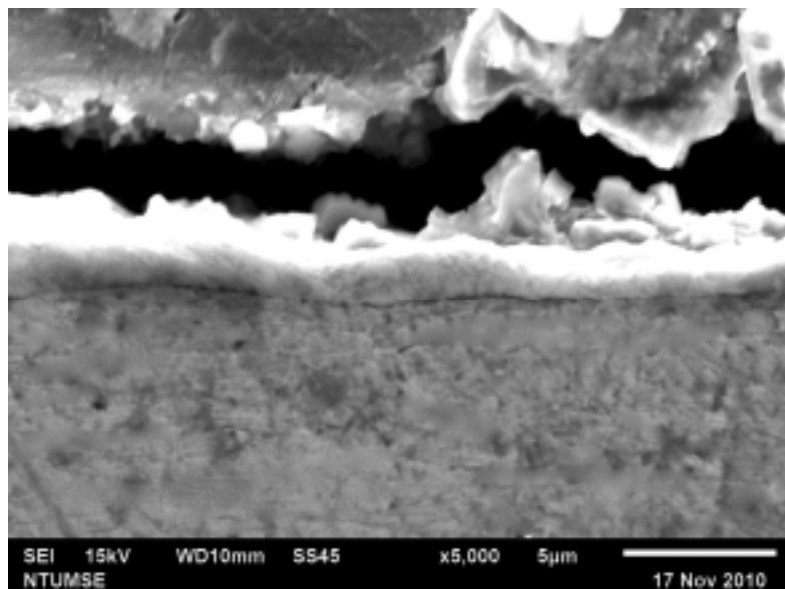


圖 18 150 小時高溫氧化試片橫截面觀察 (二次電子 5000X)

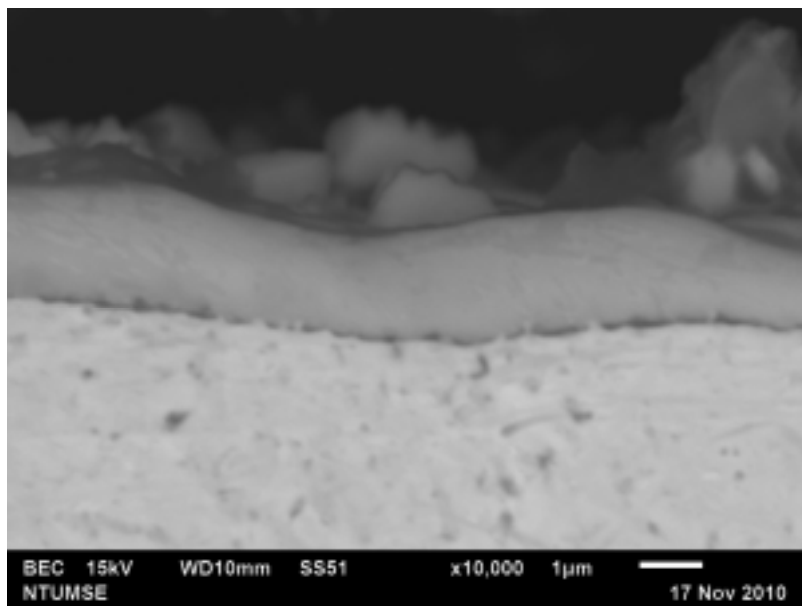


圖 19 150 小時高溫氧化試片橫截面觀察 (背向散射 10000X)

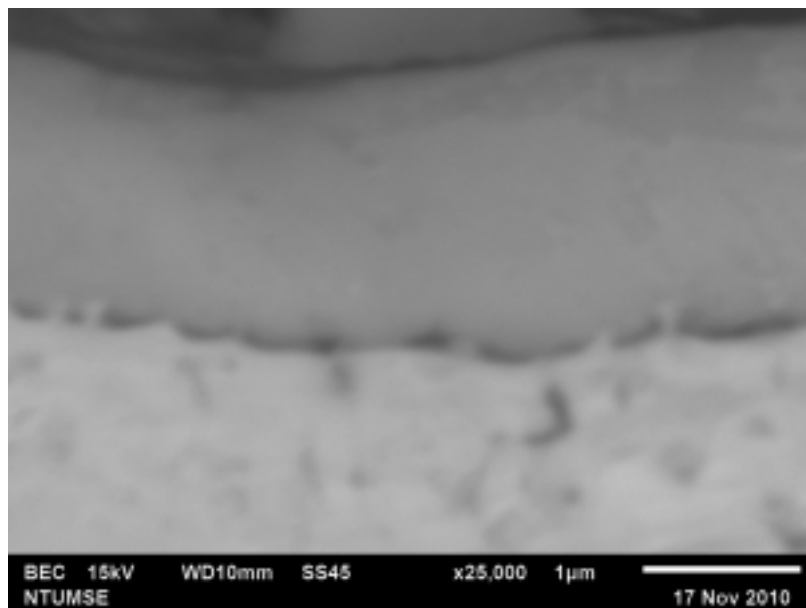


圖 20 150 小時高溫氧化試片橫截面觀察 (背向散射 25000X)

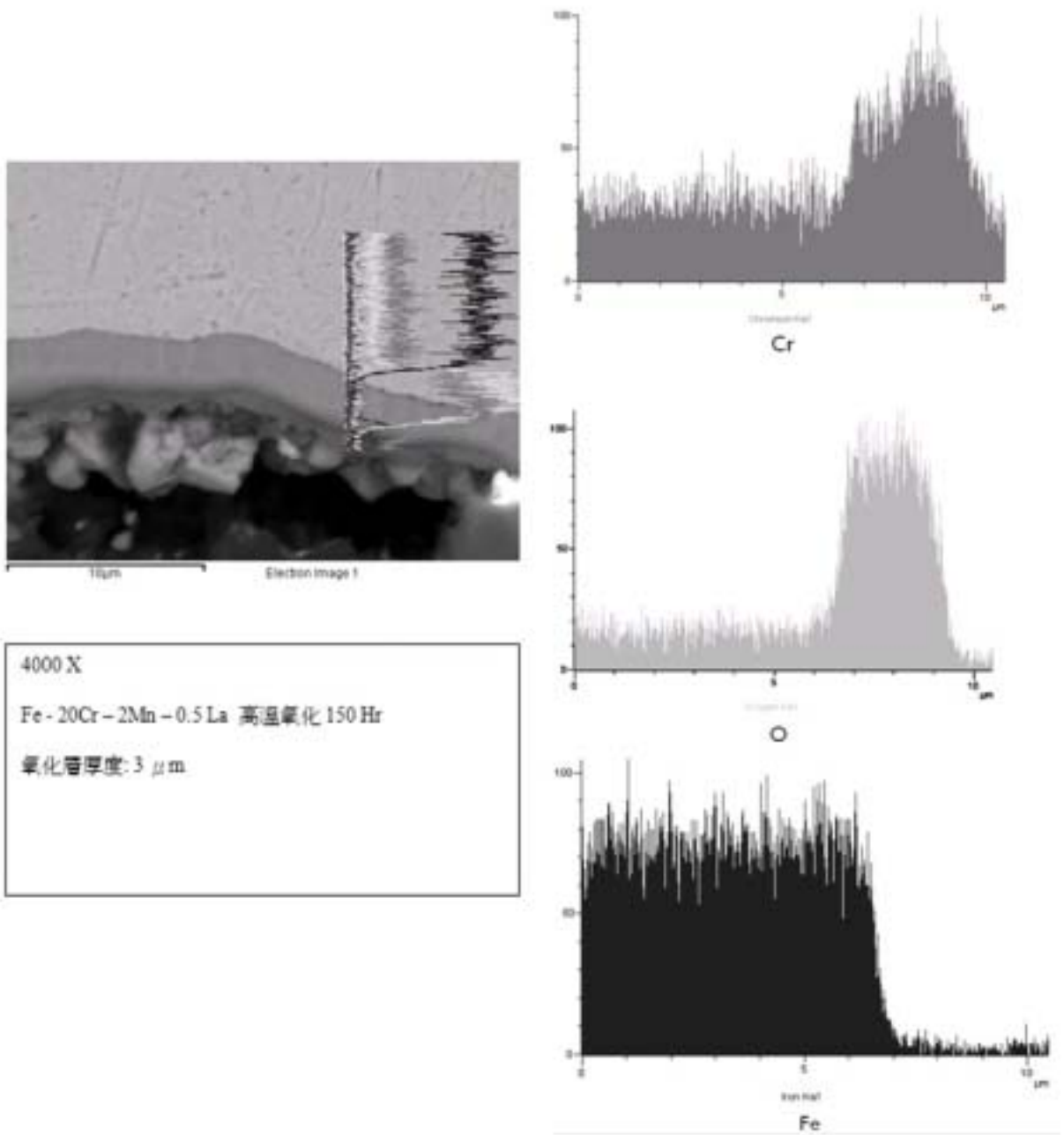


圖 21 150 小時高溫氧化試片，EDS 線掃描橫截面

Element	Weight%	Atomic%
OK	39.37	67.97
Cr K	58.36	31.00
Mn K	2.58	1.30
Fe K	-0.71	-0.35
La L	0.41	0.08
Totals	100.00	

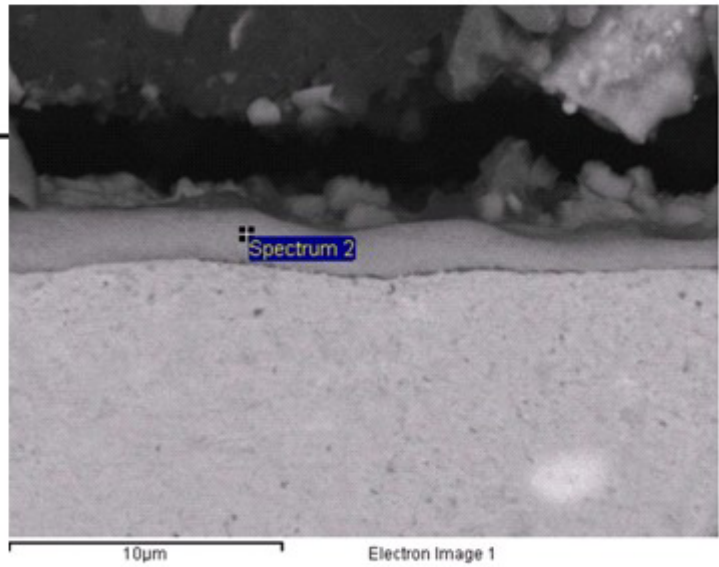


圖 22 150 小時高溫氧化試片橫截面，EDS 分析氧化層成分



Element	Weight%	Atomic%
O K	4.01	12.67
Cr K	22.63	21.99
Mn K	-1.76	-1.61
Fe K	73.29	66.29
La L	1.83	0.66
Totals	100.00	

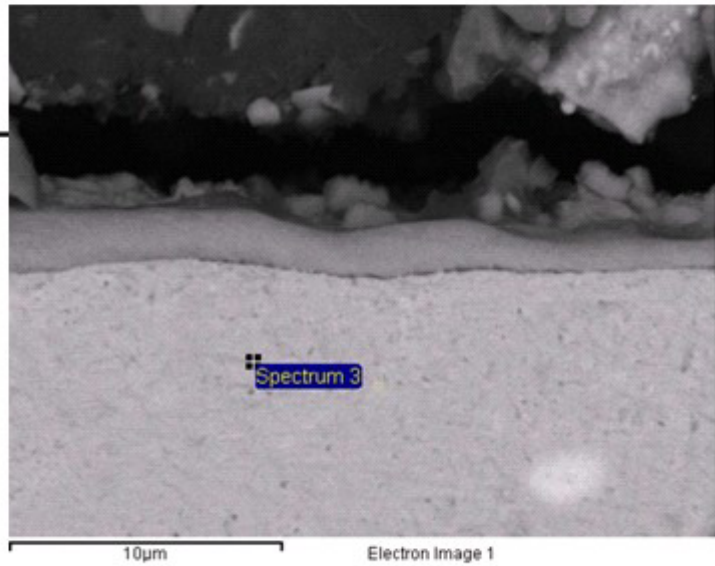


圖 23 150 小時高溫氧化試片，EDS 分析橫截面底材成分

Element	Weight%	Atomic%
OK	26.00	54.10
CrK	42.21	27.03
MnK	0.09	0.05
FeK	31.46	18.76
La L	0.25	0.06
Totals	100.00	

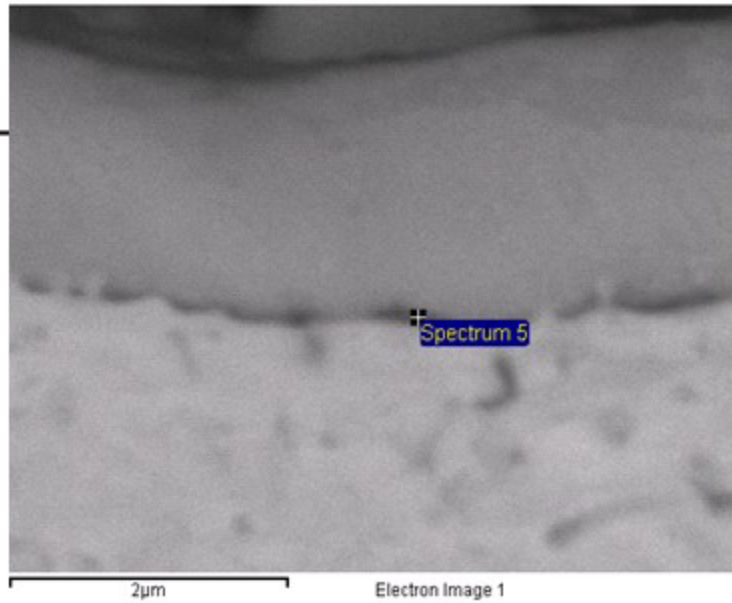
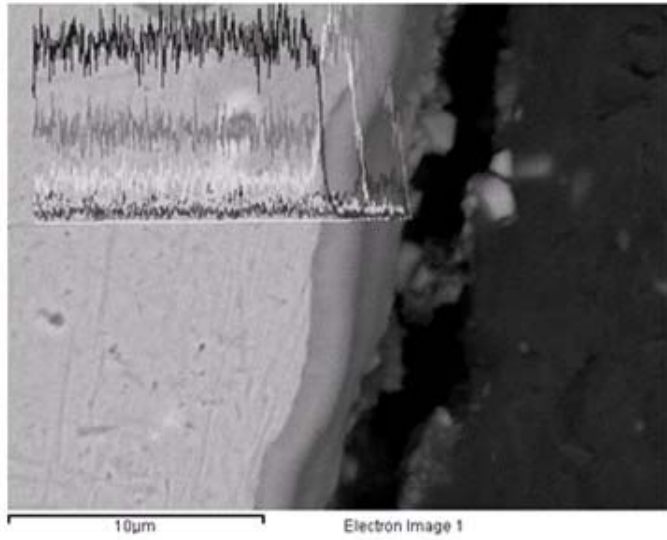
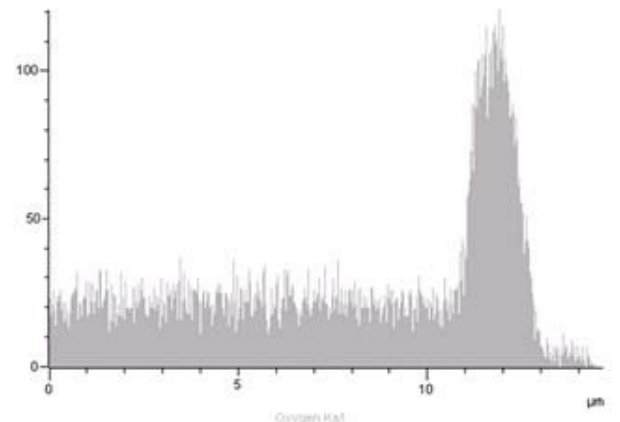


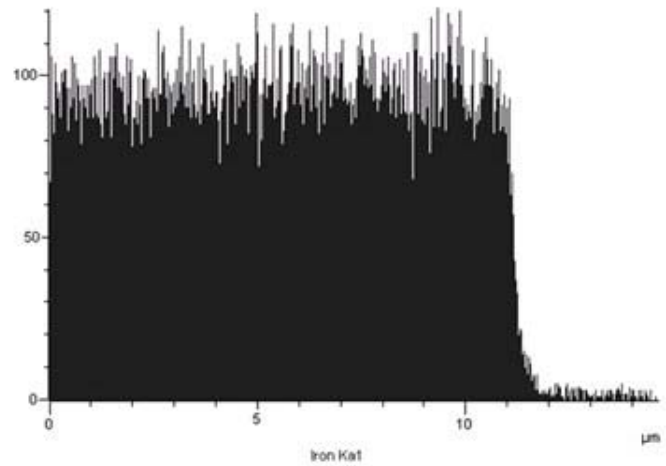
圖 24 150 小時高溫氧化試片橫截面，EDS 分析氧化層與底材交界處成分



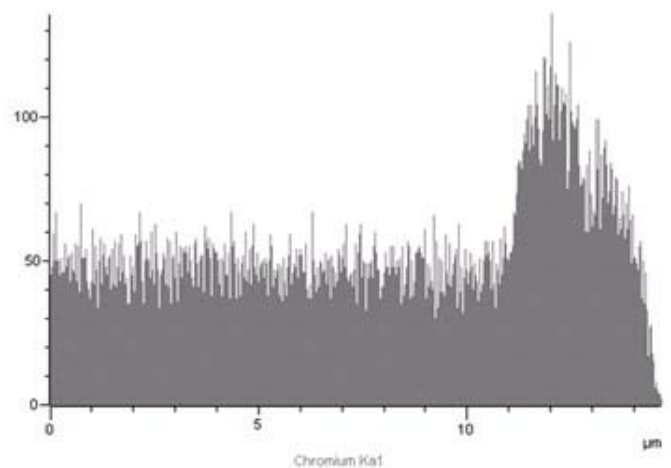
4000 X  
 Fe - 20Cr - 2Mn - 0.5 La 高溫氧化 45 Hr  
 氧化層厚度: 2 μm



O



Fe



Cr

圖 25 45 小時高溫氧化試片，橫截面 EDS 線掃描

圖 17~圖 20 為 150 小時高溫氧化試片橫截面觀察之照片，可以很明顯發現到氧化層是由一層緻密的氧化物所構成。另外可以發現在氧化層與金屬基材之間有一層較深的區域。圖 21~圖 24 為 150 小時高溫氧化試片橫截面各部分的成分分析，可從圖 22、圖 23 得知氧化層及基材之成分分別為鉻錳氧化物及鐵鉻氧化物所構成。圖 24 為交界處之成分分析，由於成分分析所採樣的範圍過大，故無法得到該物質的精確成分，圖 24 上所顯示的成分僅為基材及氧化物成分之平均值。

值得注意的是，圖 23 顯示有氧的存在，可能的原因有二：一是 EDS 在輕元素方面之量測不準確；二是依照粉末冶金法製出的合金孔隙過多，使得內部有少數氧氣透入造成氧化物之產生。但如果跟去年計劃研究之結果(內層氧含量相當低)比較，第二點應為主要原因。

圖 25 為 45 小時高溫氧化試片橫截面觀察之照片，和 150 小時的比較起來，45 小時的氧化層厚度較 150 小時的薄，至於結構之差異則無明顯分別。

## 2. XRD 觀測

下圖 26-27 為合金試片基材(無經過高溫氧化測試)及經過 150 小時之高溫氧化測試表面 XRD 繞射圖譜 使用儀器為本系新購之高功率 X 光繞射分析儀(Rigaku TTRAX 3)，繞射速率為每分鐘 5 度，繞射範圍為 30~95 度，得到繞射圖譜後，再以 jade 5.0 分析軟體進行波峰之確認工作。

圖 26 為合金基材 XRD 繞射圖譜，由圖譜可知合金基材是由 20% Cr 固溶於 Fe 之結構組成，此和配製合金之成分(Fe-20Cr)一致。

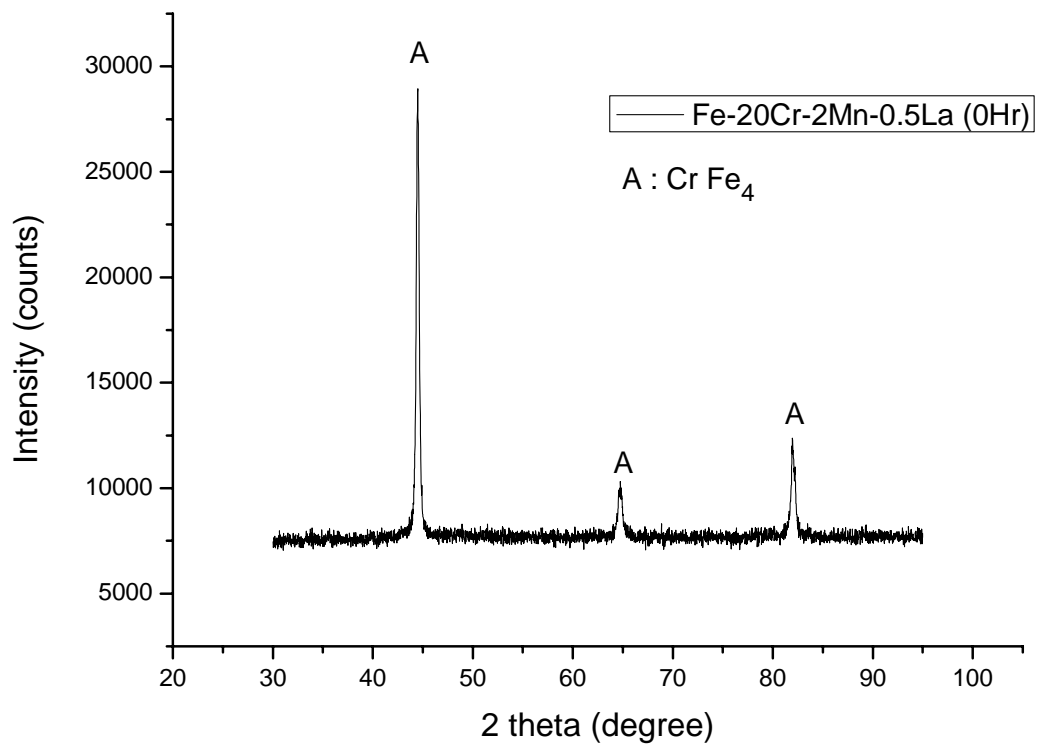


圖 26 合金基材 XRD 繞射圖譜

圖 27 為 150 小時高溫氧化試片表面 XRD 繞射圖譜，可得知表面氧化物成分主要是由鉻錳之氧化物構成，形成 spinel 結構。值得注意的是基材鐵的出現，理論上應不會出現基材鐵的繞射峰，推測原因可能為氧化層過薄或有破損，使得基材鐵被偵測出來。

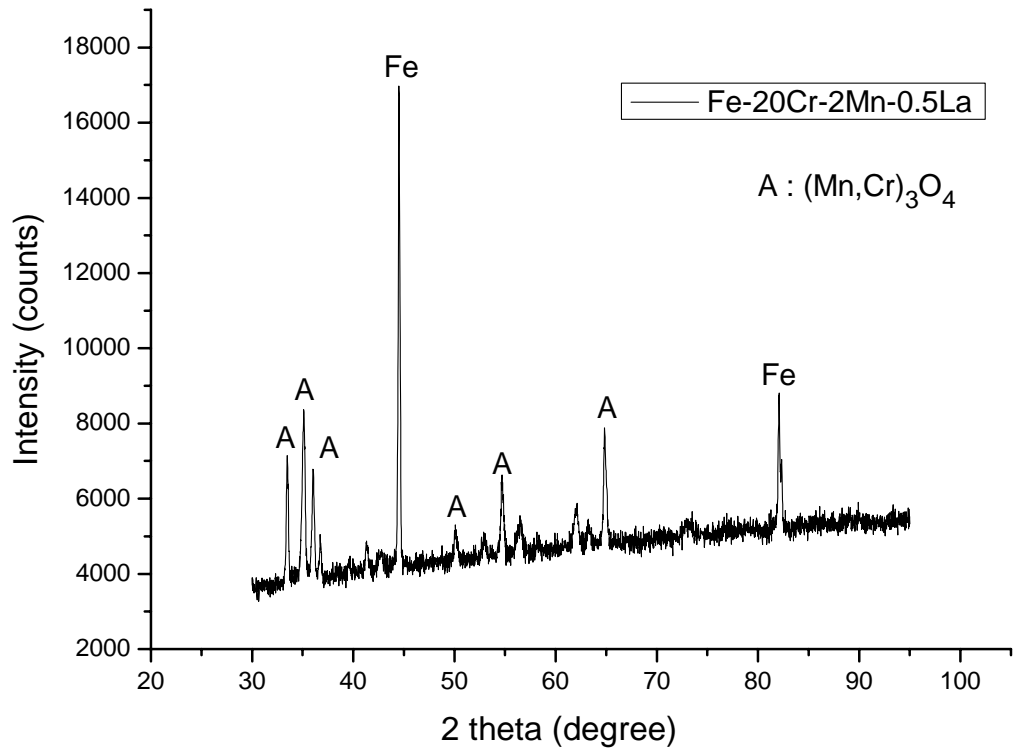


圖 27 150 小時高溫氧化試片表面 XRD 繞射圖譜

### 3. 氧化增重分析

對合金做長時間不連續的循環高溫氧化測試。測試條件為 850 持續 150 小時(循環 10 次)。每隔 15 小時記錄其隨時間增加的重量變化。

圖 28 是傳統電弧熔煉法所製出的 Fe – 20Cr – 2Mn -X La 合金進行高溫氧化循環實驗之圖形，紅線之部分為今年所配置之成分，其他顏色則為去年配製之成分。可以發現氧化曲線大致符合拋物線定律(Parabolic Law)。

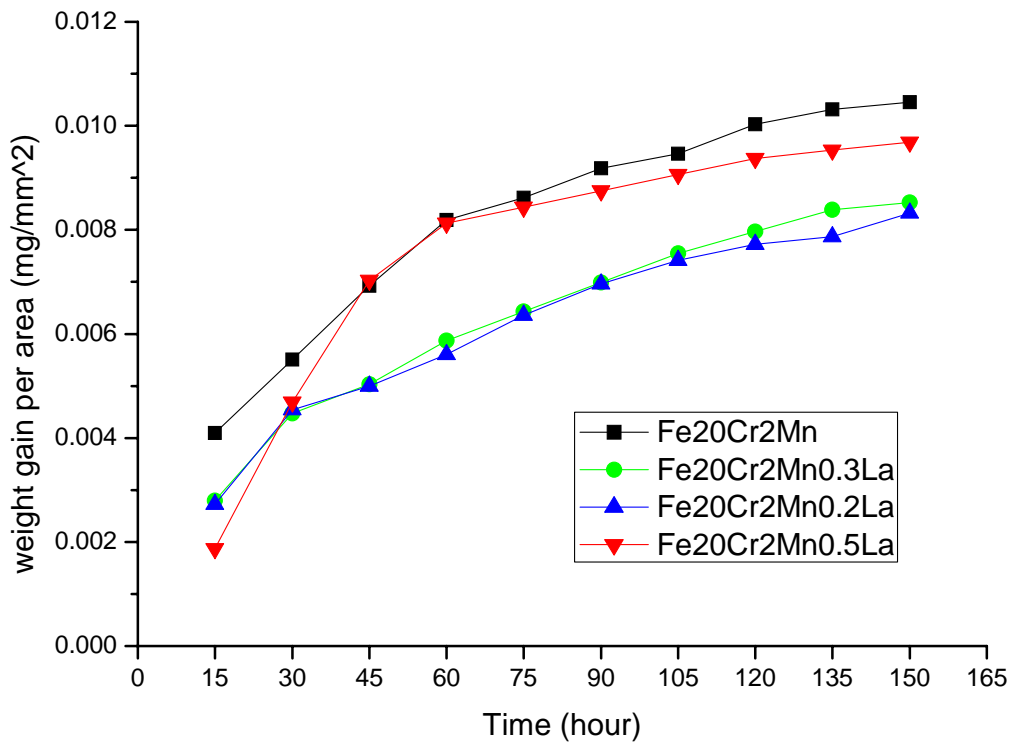


圖 28 Fe-20Cr-2Mn-XLa 系列合金 150 小時高溫氧化增重圖

圖 29 之成分皆為 Fe – 20Cr – 2Mn -0.5La，差別在於紅線為電弧熔煉法，黑線則為旋轉電極粉末冶金法。可以從此圖發現黑線表示之氧化機制很明顯不遵守 Parabolic Law，比較像 Linear Law，而 Linear Law 之氧化機制代表氧化層不能阻礙氧化反應的進行。推測原因為粉末冶金法製成之合金孔隙率過高，使得表面生成之氧化物無法有效阻擋氧氣滲入合金內部，故合金內部亦有氧化現象產生，使此合金之氧化機制為 Linear Law。

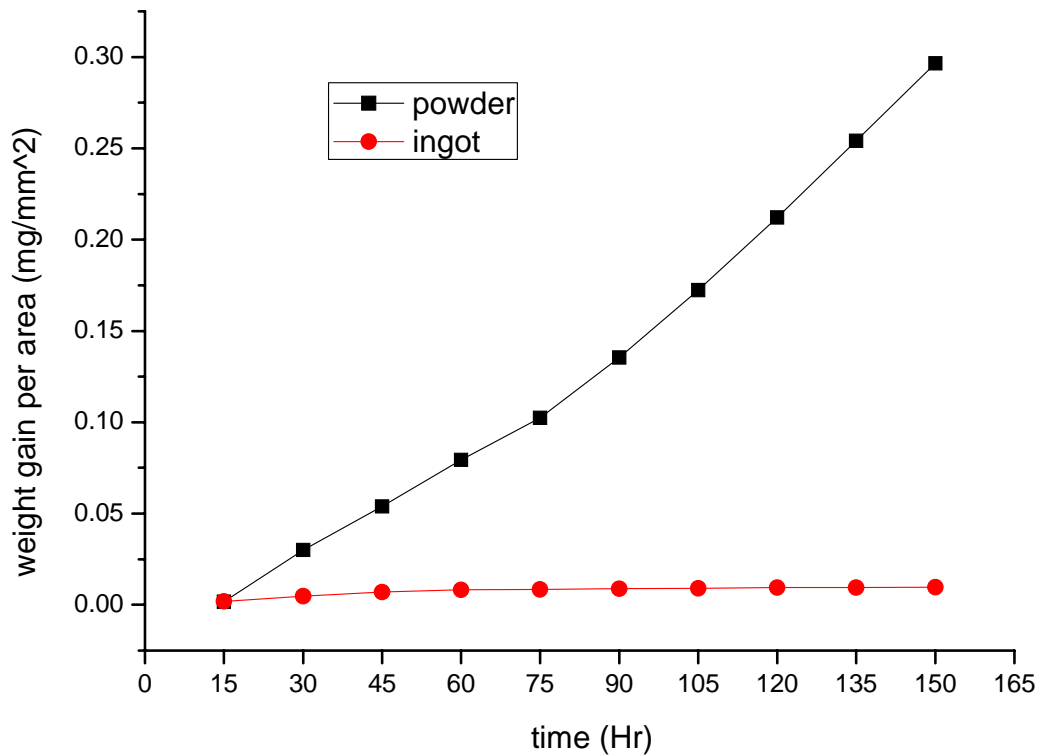


圖 29 傳統冶金與粉末冶金高溫氧化增重性質之差異

#### 四、高溫電阻實驗

本計畫的高溫電阻值是委託核能所熊惟甲博士代為量測，結果如下表表 7 所示，與表 8 之去年數值進行比較。從比較得知，粉末冶金法之高溫電阻遠高於傳統熔煉，原因為粉末冶金製造之合金孔隙率過高(25%)，而孔隙會使電子流動受到嚴重之阻礙，故電阻值有如此大的差別。



表 9 Fe-20Cr-2Mn-0.5La 高溫電阻實驗數據(粉末冶金)

<b>Unit: mΩ-cm<sup>2</sup></b>	<b>750°C</b>	<b>800°C</b>
<b>#1</b>	<b>396.4</b>	<b>295.8</b>
<b>#2</b>	<b>257.7</b>	<b>182.6</b>

表 10 Fe-20Cr-2Mn-X 高溫電阻實驗數據(去年計畫數據, 傳統熔煉)

<b>unit: mΩ-cm<sup>2</sup></b>	<b>750 C</b>	<b>800 C</b>
<b>SFe</b>	<b>4.52</b>	<b>3.155</b>
<b>STi02</b>	<b>0.808</b>	<b>0.854</b>
<b>SMo02</b>	<b>1.192</b>	<b>1.267</b>
<b>SCo02</b>	<b>0.735</b>	<b>0.752</b>
<b>SLa02</b>	<b>3.725</b>	<b>2.703</b>

## 肆、結語

本研究已成功製造出燃料電池連接板所需的高清淨鐵鉻合金粉末，由金相照片可知目前旋轉電極法製出之粉末粒徑較大，由於燒結驅動力有限，且因時間限制未有最佳的黏結劑及添加細的粉末，因此燒結過後仍有相當多的孔隙，未來對於粉末的燒結條件應再作探討以降低孔隙度。另外由高溫氧化實驗試片之橫截面觀察，可以看到氧化層相當平整，主要為鉻錳之尖晶石(spinel)結構。

在氧化增重試驗及高溫電阻實驗中發現以旋轉電極法製作之合金，其性質和以傳統熔煉方法製作之合金有所差異，然本次高溫氧化實驗發現在未含孔隙的部份氧化層較過去平整，與基材接觸界面裂痕亦較少。其主要原因為旋轉電極法製成之合金試片孔隙率過大，使得此合金之性質不如預期，如能提升其致密度將可得到與傳統熔煉鑄錠相近的性質。未來改善此合金之高溫氧化性能，解決方法可能為在表面鍍上一層薄膜以隔絕氧氣進入合金內部，及在壓胚過程中添加些許較細之粉末來填充粗粉之間之空隙以改善電阻過高之問題。

雖然以此法製出之合金之性質離燃料電池連接板之標準有一段距離，但此合金可能可以作為燃料電池陽極支撐材之材料。這是因為燃料電池陽極支撐材必須要讓氣體通過，故必須有一定之孔隙率(20%以上)，使用一般之製程必須添加發泡劑等物質使孔隙率增加，在成本上並不經濟。本計畫製出之合金已有 25%之孔隙率，如再經深入研究，可能可以製得一種經濟之燃料電池陽極支撐材產品。

因此未來如能利用本研究所得之高清淨鐵鉻合金粉末，繼續作粉末燒

結條件之最佳化以改善連接板性質，及製造孔隙率高且性質佳之陽極支撐材將可對燃料電池 SOFC 連接板與及陽極支撐材的開發有所助益。

## 伍、參考文獻

- [1]. Antepará, I., et al., Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous metal supports in IT-SOFCs. *Journal of Power Sources*, 151(1-2): 103-107(2005).
- [2]. Arahuetes, E., et al., Manufacturing of metallic anodic supports for SOFC by powder metallurgy, “Fabricación de soportes anódicos metálicos para SOFC por vía pulvimetalúrgica. *Revista de Metalurgia (Madrid)*”, 44(5), 406-417(2008).
- [3]. Glatz, W., et al. P/M processing and properties of high performance interconnect materials and components for SOFC applications. 207th ECS Meeting, Ninth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells. (2005)
- [4]. 李輝隆, 徐.劉.蕭., 固態氧化物燃料電池(SOFC)之連結板(Interconnector)材料開發. 中華民國粉末冶金協會 96 年度專題研討會 2007。
- [5]. 梁韋勝、連雙喜、蔡坤釗、熊惟甲、李瑞益, 燃料電池連接板金屬 Fe<sub>20</sub>Cr-Mn 合金錳含量與電渣精煉製程對高溫性質的影響. 97 年度行政院原能會委託研究計畫暨國科會與原能會科技學術合作研究計畫成果發表, 2009。
- [6]. Chen, I.-B., et al. The alloy design of metallic interconnector of solid oxide electrolyte fuel cell (SOFC). in 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, PRICM 6, November 5, 2007 - November 9, 2007. 2007. Jeju, Korea, Republic of: Trans Tech Publications Ltd.

- [7]. 連雙喜，石明倫，雙自熔旋轉電極合金粉末的製造方法，中華民國發明專利第 1221101 號。
- [8]. Shih, S.S.L.M.L., Process for manufacturing alloy powder with dual consumable rotary electrodes arc melting. (2004).
- [9] S. C. Singhal, “Science and Technology of Solid-Oxide Fuel Cells”, MRS Bulletin, Volume March 2000, p16-21(2000).
- [10] Nguyen Q. Minh, “Ceramic Fuel Cells”, Journal of the American Ceramic Society, Volume 76 Issue 3, p563-798(1993).
- [11] Z. Yang, “Recent advances in metallic interconnects for solid oxide fuel cells”, International Materials Reviews, Volume 53, Number 1, p39-54(2008).
- [12] J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman, M. G. Klett (Eds.), Fuel Cell Handbook , p1-3(2004).
- [13] 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, 957-972. May(2003).
- [14] Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton, and J. W. Stevenson, “Selection and Evaluation of Heat-Resistant Alloys for SOFC Interconnect Applications”, Journal of the Electrochemical Society, Volume 150, Issue 9 , pA1188-A1201(2003).
- [15] H. Ide, T. Yoshida, H. Ueda, N. Horiuchi, “Natural Gas Reformed Fuel Cell Power Generation Systems-A Comparison of Three System Efficiencies” , The Institute of Electrical and Electronics Engineers , p1517-1522(1989).

- [16] A. Khandkar , S. Elangovan , “Planar SOFC Development Status” , Proceedings of the Second Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting , p152(1991).
- [17] W. Z. Zhu , S. C. Deevi , “Development of Interconnect Materials For Solid Oxide Fuel Cells”, Materials Science and Engineering: A, Volume 348, Issues 1-2, p227-243(2003).
- [18] M. Hsu, “Fuel cell seminar abstracts”, (Tucson, AZ., 19-22 , 1985), Courtesy Associate, p57(1985).
- [19] M. Hsu, in: H. S. Isaacs, S. Srinivasan, I. L. Harry (Eds.), Proceedings of the Workshop on High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Brookhaven National Laboratory, p127(1978).
- [20] J. W. Fergus, “Metallic interconnects for solid oxide fuel cells”, Materials Science and Engineering: A, Volume 391, p 271-283(2005).
- [21] Z. Yang, G.-G. Xia, C.-M.Wang, Z. Nie, J. Templeton, J. W. Stevenson, P. Singh, “Investigation of iron-chromium-niobium-titanium ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications”, Journal of Power Sources, Volume 183, Issue 2, p660-667(2008).
- [22] P. Kofstad, in: B. Thorstensen (Ed.), Proceedings of Second European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Volume 2, p479(1996).
- [23] J. Urbanek, M. Miller, H. Schmidt, K. Llipert, A.J. McEvoy (Ed.), Proceedings of Fourth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Volume 2, p503(2000).
- [24] D. Dullieu, J. Cotton, H. Greiner, P. Stevens (Ed.), Proceedings of Third European Solid Oxide Fuel Cell Forum, p447(1998).

- [25] A. S. Khanna, "Introduction to high temperature oxidation and corrosion", 1st edition, ASM International, 2002.
- [26] W. J. Quadakkers, J. Piron-Abellan, V. Shemet and L. Singheiser, "Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells - a review", *Materials at High Temperatures*, Volume 20, Number 2, p115-127(2003).
- [27] W. J. Quadakkers, T. Malkow, J. Piron-Abellan, U. Flesch, V. Shemet and L. Singheiser, in: *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, Volume 2, p827-836(2000).
- [28] Z. Yang, G.-G. Xia, M. S. Walker, C.-M. Wang, J. W. Stevenson, P. Singh, "High temperature oxidation/corrosion behavior of metals and alloys under a hydrogen gradient", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 16, November, p3770-3777(2007).
- [29] P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley-Interscience, p133(1972).
- [30] Zi Lu; Jiahong Zhu; "Electrical Conductivity of the Manganese Chromite Spinel Solid Solution", *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 88 Issue 4, p1050-1053(2005).
- [31] A.V. Virkar, D. M. England, US Patent No. 6054231, Solid oxide fuel cell interconnector, (2000).
- [32] V. Shemet, J. Piron-Abellan, W. J. Quadakkers, L. Singheiser," Metallic Materials in Solid Oxide Fuel Cells", *Full Cell Technologies: State and Perspectives*, p97-106(2005).
- [33] M. P. Brady, B. A. Pint, Z. G. Lu, J. H. Zhu, C. E. Milliken, E. D. Kreidler, L. Miller, T. R. Armstrong, and L. R. Walker," Comparison of Oxidation Behavior and Electrical Properties of Doped NiO- and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Forming

- Alloys for Solid-Oxide, Fuel-Cell Metallic Interconnects”, Oxidation of Metals, Volume 65, p237-p261(2006).
- [34] W. J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet and L. Singheiser, “Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells - a review”, Materials at High Temperatures , Volume 20, p115-127(2003).
- [35] 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, p957-972(2003).
- [36] T. Brylewski , K. Przybylski , J. Morgiel, “Microstructure of Fe-25Cr/(La, Ca)CrO<sub>3</sub> composite interconnector in solid oxide fuel cell operating conditions”, Materials Chemistry and Physics, Volume 81, p434-437(2003).
- [37] Z. Yang, G.-G. Xia, G. D. Maupin, J. W. Stevenson, “Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications”, Surface & Coatings Technology, Volume 201 Issue 7, p4476-4483(2006).
- [38] F. Tietz, D. Sebold, “Interface reactions between electrically conductive ceramics and ferritic steel-I. The system Cr-22Fe-0.5Mn/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(La,Ca)(Cr,Co,Cu) O<sub>3</sub>”, Materials Science and Engineering: B, Volume 150 Issue 2, p135-140(2008).
- [39] S.-H. Song, Z.-X. Yuan, “Electrical properties of MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel”, Journal of Materials Science Letters, Volume 22, p755- 757(2003).
- [40] T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, Y. Xiong, N. Sakai, M. E. Brito, H. Yokokawa, “Effect of grain boundaries on the formation of oxide scale in Fe-Cr alloy for SOFCs”, Solid State Ionics, Volume 179, p1320-1324(2008).



- [41] N. Shaigan, D. G. Ivey, W. Chen, ‘Co/LaCrO<sub>3</sub> composite coatings for AISI 430 stainless steel solid oxide fuel cell interconnects’, *Journal of Power Sources*, Volume 185, p331-337(2008).
- [42] Z. Lu, J. Zhu, Y. Pan, N. Wu, A. Ignatiev, ‘Improved oxidation resistance of a nanocrystalline chromite-coated ferritic stainless steel’, *Journal of Power Sources*, Volume 178, p282-290(2008).
- [43] T. Brylewski, J. Dabek and K. Przybylski, “Oxidation kinetics study of the iron-based steel for solid oxide fuel cell application”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 77, p207-216(2004).
- [44] Taylor G., ”The Instability of Liquid Surfaces when Accelerated in a Direction Perpendicular to their Planes,” *Proc. Royal Society*, 201, 192-196(1950).
- [45] 黃坤祥，粉末冶金學，中華民國粉末冶金協會，第二版，2003。
- [46] Muraszew A, ” Continuous Fuel-Injection Systems with Rotating Fuel Chamber,” *Engineering*, 165-166, pp.316-317(1948).
- [47] Drombrowski N., Frazeer R.P. and Routley J.H.,” The Filming of Liquids by Spinning Cup,” *Chemical Engineering Science*, 18, pp. 323-337(1963).
- [48] W.J. Quadackers, C. Wasserfuhr, A.S. Khanna, H. Nickel,”Influence of Sulphur Impurity on Oxidation Behaviour of Ni-10Cr-9Al in Air at 1000 °C,” *Materials Science and Technology* 4,1119 – 1125(1988).