

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

先進金屬連接板材的材料組織工程及成形性研究

**On the investigation of microstructure engineering and formability
of advanced alloys for SOFC interconnect application**

計畫編號：1042001INER019

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： 104 年 12 月 15 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	5
一、成形性研究.....	5
(一)熱壓試片製備.....	5
(二)Gleebleb 熱壓參數.....	6
(三)試片外觀與顯微結構觀察.....	7
二、添加 100 PPM 釷進行改質.....	7
(一)真空電弧熔煉製備樣品.....	7
(二)氧化增重試驗.....	8
(三)氧化層分析.....	8
(四)面積比電阻量測.....	8
(五)高溫鉻揮發量測.....	9
(六)熱膨脹係數量測.....	10
三、晶界工程 GBE.....	10
(一)試片製備.....	10
1.兩次再結晶試片(RX2).....	10
2.晶界工程試片(GBE1).....	11
(二)EBSD 顯微組織分析.....	11
(三)氧化增重試驗.....	11
(四)氧化層分析.....	11
(五)面積比電阻量測.....	11
(六)高溫鉻揮發量測.....	11
(七)熱膨脹係數量測.....	11

參、主要發現與結論.....	12
一、成形性研究	12
(一)CMH1.....	12
(二)CMH2.....	13
(三)CMH3.....	14
二、晶界工程試片特殊晶界分布	15
三、氧化增重試驗與氧化層分析	16
四、高溫面積比電阻量測(ASR).....	20
五、高溫鉻揮發量測	22
六、熱膨脹係數量測(CTE)	24
七、研究總結	24
肆、參考文獻.....	26

中文摘要

近年來，替代能源一直是國際間的重要議題，而在許多替代能源的選擇裡，固態氧化物燃料電池（SOFC）具備低汙染、高能源轉換效率，在各國工業界及學術界備受重視。而現今在固態氧化物燃料電池的應用上，會將個別電池以連接板串聯成一系列的堆疊，形成高功率的發電機組。在高溫以及大量串聯堆疊的使用環境下，連接板是決定 SOFC 運作效率的重要零組件。

本計畫將延續 103 年的研究：合金設計耐熱連接板合金材料，將已開發出來的三組合金系統—鎳基、鎳鐵基、鐵鉻鈷基連接板材，進行成形性的研究。此外，也將探討添加鈮（Y）對氧化行為與鉻揮發特性。最後，針對成形性最佳的連接板材，進行晶界工程以降低晶界能量，提升材料高溫抗氧化及抗潛變的能力，延長 SOFC 使用壽命，希望藉此研究能幫助國內能源產業開發自主品牌的金屬連接板產品。

Abstract

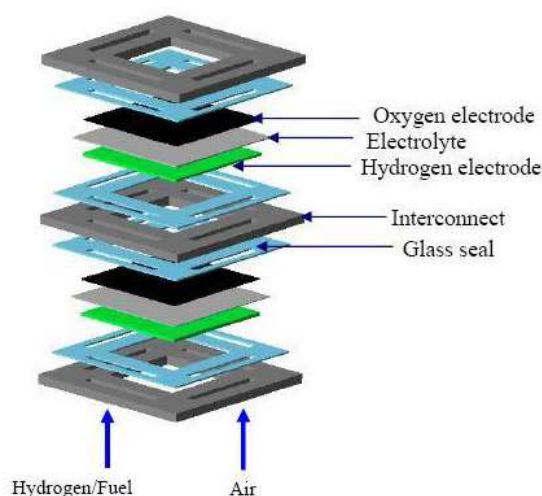
Recently alternative energy sources have become an important issue globally. In particular, the solid oxide fuel cell (SOFC), which possesses relatively low environment impact and high energy conversion efficiency, is in the spotlight as the most promising power generation technology.

The current design of SOFC is composed of stacking of the individual cell in series by interconnects. Since SOFC operates at high temperature with loadings from series stacking, the property requirements of interconnect are very demanding.

This proposal will continue the research outcome of 2014 that include three advanced alloy systems for interconnect application: Ni-based, Ni-Fe based and Fe-Cr-Co based alloys. Firstly, Y will be added to improve the oxidation resistances further. Formability of these three alloys will be investigated. Furthermore, grain boundary engineering (GBE) will be conducted to improve the high temperature properties of interconnect. The outcome is expected to support domestic energy industries to develop advanced metallic interconnect products.

壹、計畫緣起與目的

固態氧化燃料電池 (SOFC) 由陽極 (燃料極)、陰極 (空氣極) 與陰陽極中間的固態離子氧化物電解質構成一單元。為了提供足夠的功率在其應用上，各單元間藉連接板 (interconnect) 作串聯形成堆疊 (stack) 結構，下圖一為平板式堆疊示意圖。



圖一、平板式堆疊示意圖[1]

連接板 (interconnect)，也稱為雙極性分隔板 (bipolar gas separator)，主要功能為傳導各單元之電流、隔離陰陽極反應氣體、當作空氣及燃料氣體通道。以往會選擇陶瓷材料當作連接板，因其在高溫操作下擁有突出的化學及結構穩定性，但成本高且不易製造，近年來 SOFC 操作溫度下降至 800°C 及甚至更低的溫度下，使金屬合金系統可被應用在連接板材上，陶瓷材料失去其優勢，合金材料漸成主流。連接板所需具備之基本條件：1. 長期在工作氣氛下具

有良好的抗氧化與抗腐蝕性，2. 與各組件相匹配的熱膨脹係數，3. 與環境接觸下化學相容性（封裝和電池），4. 表面氧化物與基材具有高導電性，5. 足夠的機械性質與耐久性，6. 表面氧化物與基材附著性良好，7. 易加工製造[2]。良好的導電性可提升電池組發電效率，緻密的氧化層保護基材與其它零組件，足夠的機械強度與耐久性延長 SOFC 的使用壽命，易加工製造可減少產品開發的成本。眾多特性的要求下，連接板將成為固態氧化物燃料電池的研究關鍵。

本研究延續 103 年計畫所開發出來的三組合金系統，進行成形性的研究。CMH-1、CMH-2、CMH-3 皆具潛力被應用為連接板材，材料特性表現優異。根據文獻[3,4]，添加約 100ppm Y 能有效提升材料高溫氧化阻抗與抗潛變能力，因此本研究也將於 CMH-1、CMH-2、CMH-3 中添加 100ppm Y 並研究和比較其氧化動力學之改變。最後，本研究將針對成形性最佳的合金進行晶界工程，進一步提升材料阻抗高溫潛變及氧化的能力。

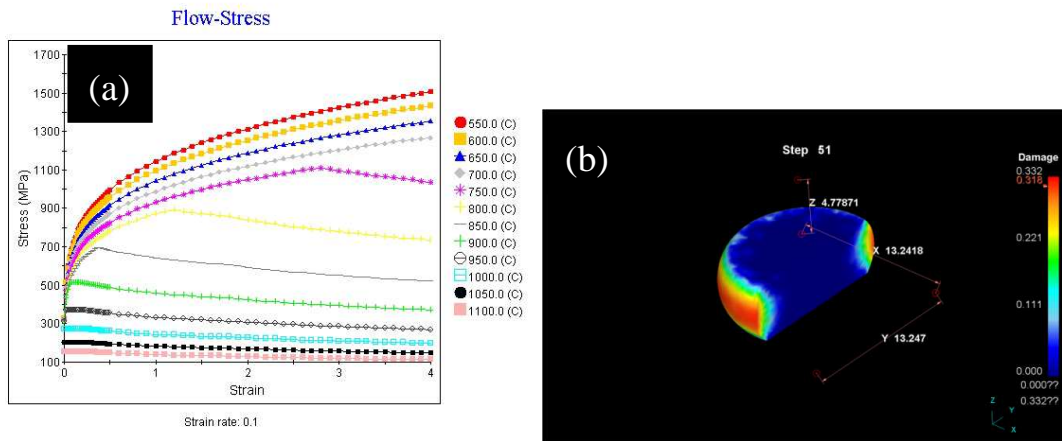
表一、三組（含鈮）合金系統成分

wt%	Ni	Fe	Cr	Co	Al	Mn	Mo	W	Ta	Ti	Cu	C	B	(Y)
CMH1(+Y)	Bal	-	16	-	3	0.8	6	12	2	5	-	0.03	-	0.01
CMH2(+Y)	Bal	20	16	-	1.5	0.8	6	12	1	3	-	0.03	-	0.01
CMH3(+Y)	-	Bal	20	5	-	0.3	1	2	-	-	1	0.05	0.01	0.01

貳、研究方法與過程

一、成形性研究

本研究先使用 Jmatpro 與 Deform 3D 模擬材料機械性質與加工過程後，進行實際 Gleeble 熱壓測試。利用 Jmatpro 模擬於熱壓溫度下 CMH1 及 CMH2 之高溫機械性質數據如圖二(a)，決定能在高溫變形下產生動態再結晶之應變速率 0.1/sec，搭配 Deform 3D 得知加工完成破壞能量集中區如圖二(b)。

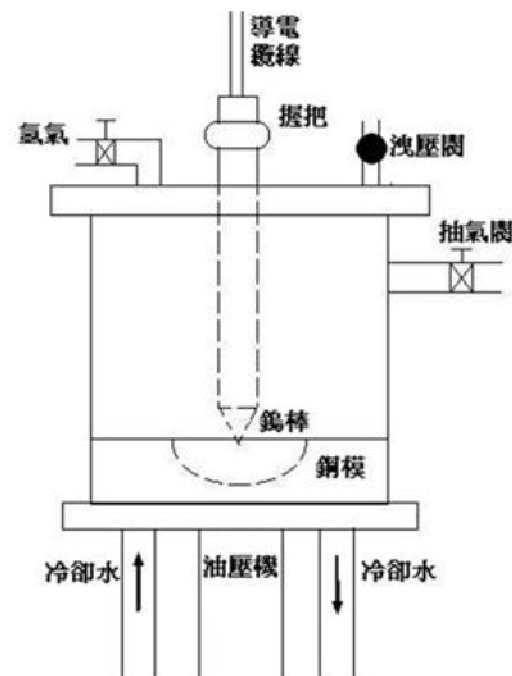


圖二、(a) Jmatpro materials flow stress simulation (b) Deform 3D 破壞能量區

(一)熱壓試片製備

本研究採用真空電弧熔煉製備 CMH1、CMH2 及 CMH3 合金，成分如表一所示，裁切成直徑 6 mm、高度 9 mm 之圓柱，CMH1 及 CMH2 真空封管於 1100°C 持溫 6 小時進行均質化熱處理以消除偏析，以空冷方式冷卻 CMH1，CMH2 則以水

冷方式，CMH3 因鑄造態相單一且成分均勻而不作熱處理。真空電弧熔煉爐結構如下圖三。



圖三、本研究使用之真空電弧熔煉爐結構

(二)Gleeble 熱壓參數

雙道次升溫降低 incipient melting 發生的可能性，CMH-1、CMH-2 由室溫以 $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 升到 1000°C ，持溫 30 秒後，以 $3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 升到 1100°C ，持溫 15 秒後以應變速率 $0.1/\text{s}$ ，做單道次 15%、30%、45%、60%、75% 壓縮測試；除了特定情況下才以應變速率 $0.01/\text{s}$ 進行測試，空冷方式冷卻試片。

由於 CMH3 成分均勻，故以單道次升溫，由室溫以 $3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 升到 950°C ，持溫 120 秒後以應變速率 $0.1/\text{s}$ 做單道次 30%、45%、60%、75% 壓縮測試，空冷方式冷卻試片。

本實驗以工研院南分院 Gleeble 3500 機台進行熱壓測試，抽真空至 2.1×10^{-1} torr，並通以高純氫氣作為保護氣氛，下圖四為 Gleeble 3500 熱壓縮測試示意圖。



圖四、Gleeble 3500 熱壓測試示意圖

(三)試片外觀與顯微結構觀察

分析應力應變圖與觀察試片外觀，可初步得知材料成形性優劣，以電子顯微鏡觀察熱壓後試片顯微組織的改變。

二、添加 100 ppm 鈮進行改質

文獻指出添加鈮能改善高溫氧化阻抗[4-6]，增加氧化物與基材的附著性，並能提供氧化成核點[5]，加速緻密氧化層的形成達到保護基材的效果。另有文獻顯示在肥粒鐵系不鏽鋼外層 coating Y，使 Cr_2O_3 與 Y 反應形成 YCrO_4 [7]。此研究將探討添加鈮對基本特性及鉻揮發的影響。

(一)真空電弧熔煉製備樣品

使用真空電弧熔煉製備含鈮之 CMH1+Y、CMH2+Y、

CMH3+Y 以及未含鈮之 CMH1、CMH2、CMH3 樣品，成分如表一。

(二) 氧化增重試驗

將熔煉後之鑄錠 CMH1 與 CMH2 系列進行 1100°C - 6hr 之固溶處理，冷卻後再將鑄錠切割成正方形板片(1×1×0.2 cm³)。之後利用 SiC 砂紙將板片六個面磨至 1200 號，計算其表面積及量測初始重量，放置於箱型爐中進行 800°C - 500hr 大氣恆溫氧化增重實驗。試驗結束後取出樣品並量測重量，觀察材料之增重趨勢及抗氧化能力。

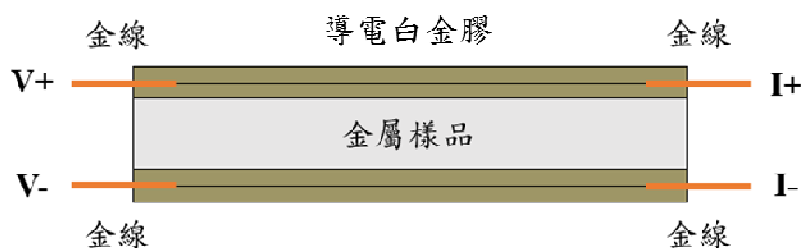
(三) 氧化層分析

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。

(四) 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 1×1×0.2 cm³ 之正方形板片。試片正反面先後塗佈耐高溫之導電白金膠，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白金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，如下圖五所示。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

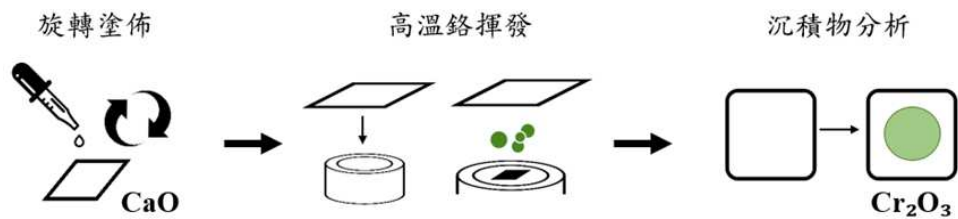
NanoVolt/Micro-Ohm Meter 量測樣品之電阻值，最後換算成 ASR。



圖五、本研究之面積比電阻四線式量測樣品示意圖

(五) 高溫鉻揮發量測

將氧化鈣均勻塗佈於氧化鋁陶瓷墊片上，用以量測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 56%，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六所示。



圖六、本研究之鉻揮發量測簡易流程圖

(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。

三、晶界工程 GBE

針對成型性最佳之合金進行設計熱機處理，透過壓延加熱處理，使材料再結晶達到晶粒細化效果，接著給予一小冷軋量加上短時間退火，在不讓材料再結晶的情況下，利用消除應變趨使晶界遷移、交互作用，藉以提升特殊晶界比例[8,9]。

(一)試片製備

1. 兩次再結晶試片 (RX2)

將真空熔煉之 CMH3 長條冷軋 50% 厚度縮減量，於 1030°C 持溫 1 小時再結晶，水冷試片，再對此試片進行第二次 50% 冷軋，於 1030°C 持溫 1 小時，水冷試片，得到兩次再結

晶試片 (RX2)。

2. 晶界工程試片 (GBE1)

將真空熔煉之 CMH3 長條冷軋 50% 厚度縮減量，於 1030 °C 持溫一小時再結晶，水冷試片，再對此試片進行第二次 50% 冷軋，於 1030 °C 持溫 15 分鐘，最後對試片冷軋一小變形量 (10%)，於 900 °C 持溫 30 分鐘，消除應變使晶界遷移，得到晶界工程試片 (GBE1)。

(二) EBSD 顯微組織分析

將經過晶界工程之試片表面用 SiC 砂紙 #120、#600、#1200 研磨至 #2500，接著以 0.05 um 氧化鋁拋光液拋光 1 小時，再以 0.02 um 二氧化矽拋光 1 小時，經水拋及酒精振洗去除拋光顆粒後，以 Hitachi SU-8010 SEM with EBSD 於 20kV 分析晶粒大小分布、misorientation distribution 與特殊晶界，並使用 HKL Channel 5 system software 分析計算，觀察放大倍率 50 倍、影像範圍 $1.92 \times 1.44 \text{ mm}^2$ ，以 step size 4.974 um 分析晶粒殘留應變、晶粒大小以及特殊晶界比例。

(三) 氧化增重試驗，同二、(二)

(四) 氧化層分析，同二、(三)

(五) 面積比電阻量測，同二、(四)

(六) 高溫鉻揮發量測，同二、(五)

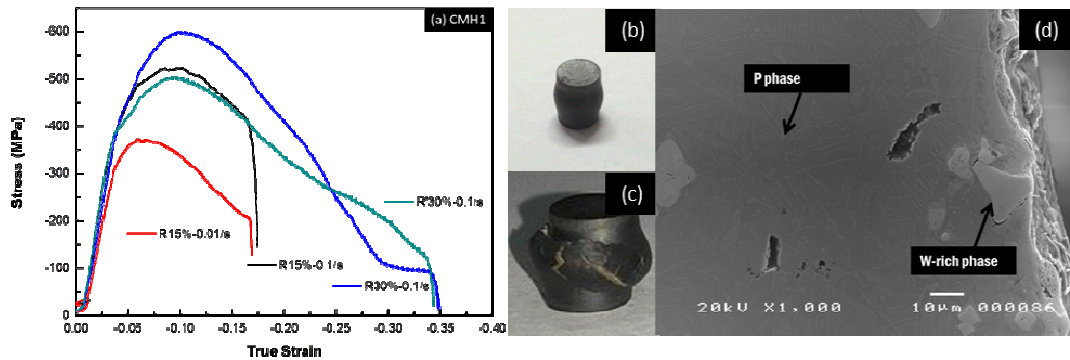
(七)熱膨脹係數量測，同二、(六)

參、主要發現與結論

一、成形性研究

(一)CMH1

圖七(a)為 Gleeble 熱壓完真應力應變圖，明顯地，可以觀察到真應力有大幅下降的現象，此卸載現象表示壓縮試片有明顯的裂痕或缺陷，除此之外，圖七(b)為較慢應變速率 0.01/s 壓縮 15%(R15%)之試片表面外觀，可觀察到試片已有斜移現象，且變形不均勻，僅集中於試片中心區域，當試片被壓縮至 30%時，降溫過後試片表面如圖七(c)所示，試片之上、下區域幾乎沒有形變，形變集中於中心區域，材料無法承受，試片斜裂。使用電子顯微鏡在 BEI 模式下觀察 R15%-0.01/s 中心變形區橫截面近表面區，可看到析出物 P phase 及 W-rich phase 與基材間開裂的情形，顯示基材與析出物承受應力的能力不同，另外，金屬相基材與似陶瓷相之富鎢相之間電阻也不一樣，析出物的分布將改變熱均溫區，使得在熱壓時變形不均勻，析出物的開裂也成為了許多的裂痕的起始點，在更大的形變之後，試片斷裂，CMH1 之成形性因脆硬析出物的存在而受限，成形性差。



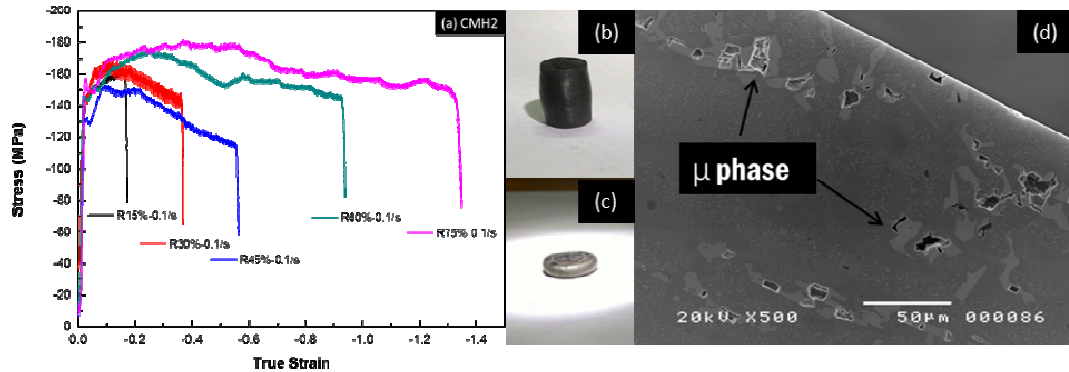
圖七、(a) CMH1 熱壓真應力應變圖 (b) CMH1 R15%-0.01/s 試片外觀 (c) CMH1 R30%-0.1/s 破裂試片外觀 (d)CMH1 R15%-0.01/s 中心變形區橫截面近表面區

(二)CMH2

圖八(b)及(c)為壓縮 15%與 75%之試片表面外觀，無不均勻變形現象，也無巨觀裂痕存在，圖八(d)為透過電子顯微鏡在 BEI 模式下觀察壓縮 60%試片中心橫截面近表區，有觀察到析出物 μ phase 與基材開裂的現象，但其範圍為近表區 175 μm ，而壓縮 75%之試片範圍為近表區 400 μm ，內部並沒有觀察到此開裂情形，可在後續製程將表面切削特定深度去除此缺陷，單步壓縮可行，CMH2 成形性良好。

從圖八(a)真應力應變圖能觀察到應力沒有巨幅下降如 CMH1，而應力起伏則是非連續動態再結晶的特徵[10,11]，為加工硬化與動態再結晶互相競爭所造成，也顯示在這加工參數

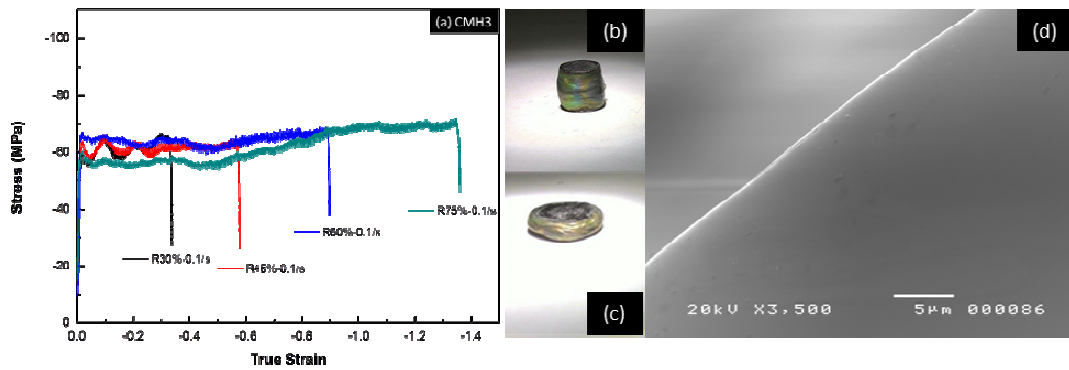
下可使材料形變時軟化，有利變形。



圖八、(a) CMH2 熱壓真應力應變圖 (b) CMH2 R15%-0.1/s 試片外觀 (c) CMH2 R75%-0.1/s 試片外觀 (d) CMH2 R60%-0.1/s 中心變形區橫截面近邊緣區

(三)CMH3

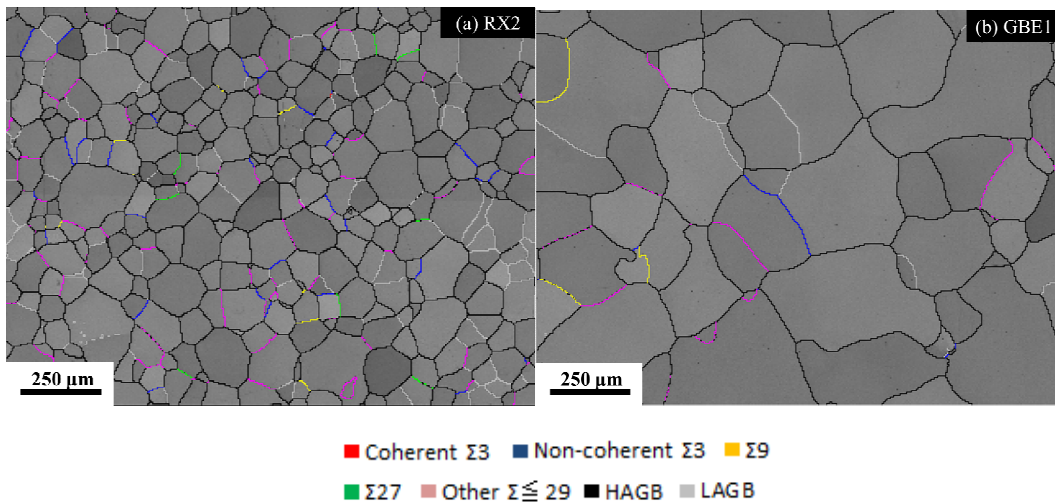
圖九(b)與(c)分別為壓縮 30%及 75%之試片表面外觀，雖然在高純氬氣氛保護下，仍可看到試片表面因氧化銻的形成呈黃綠色澤，無巨觀裂痕存在，圖九(d)為透過電子顯微鏡在 BEI 模式下觀察壓縮 75%試片中心橫截面近表區，也無發現微裂痕，顯示即使不在高溫段做壓縮，於中溫段 950°C 即可單步壓縮至 75%厚度縮減量，CMH3 成形性最好。另外，從圖九(a)真應力應變圖也能觀察到非連續動態再結晶之現象[10,11]。



圖九、(a) CMH3 熱壓真應力應變圖 (b) CMH3 R30%-0.1/s 試片外觀 (c) CMH3 R75%-0.1/s 試片外觀 (d) CMH3 R75%-0.1/s 中心變形區橫截面近邊緣區

二、晶界工程試片特殊晶界分布

特殊晶界分布如下圖十所示，RX2 試片晶粒大小 89.09 μm ，特殊晶界含量平均為 10.79%；GBE1 試片晶粒大小為 174.29 μm ，特殊晶界含量平均為 10.22%，皆比文獻 9.43% 高[12]。



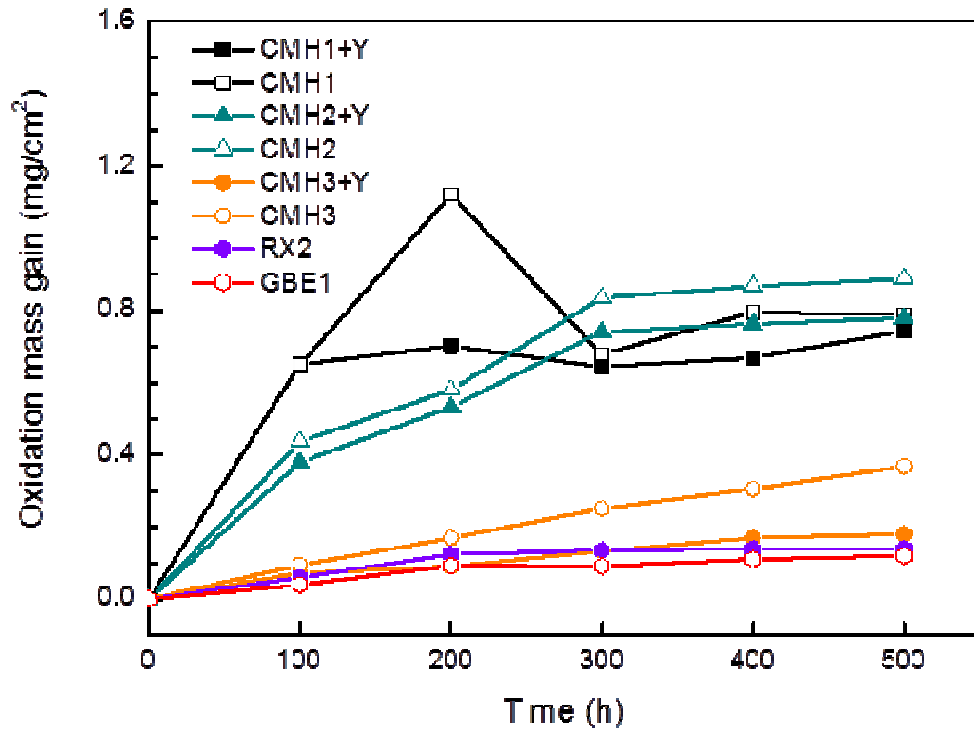
圖十、(a) 二次再結晶試片(RX2)特殊晶界分布圖 (b) 晶界工程試片

(GBE1)特殊晶界分布圖

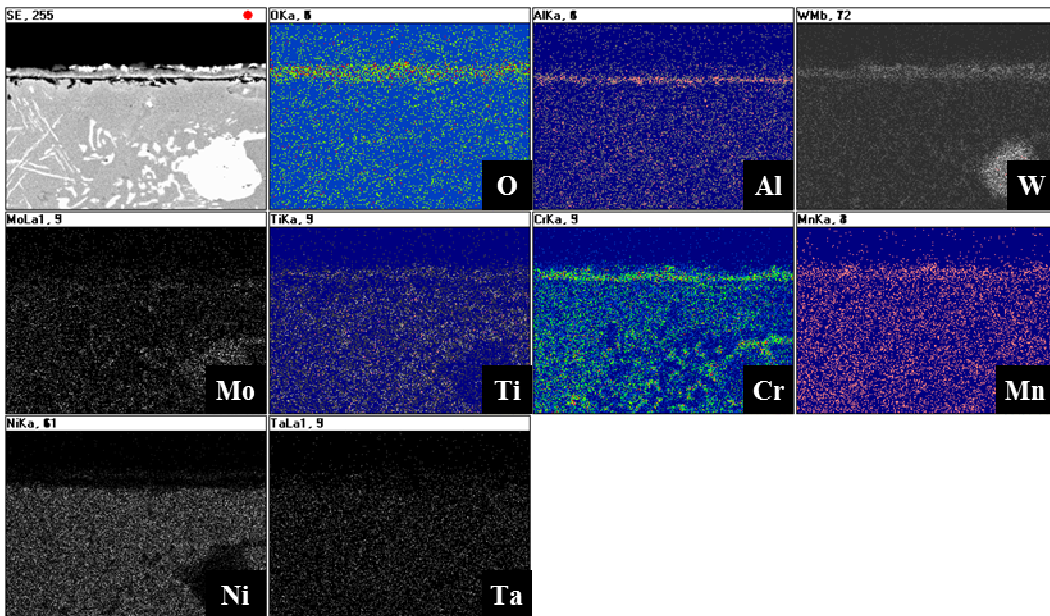
三、氧化增重試驗與氧化層分析

於 800 °C 下量測 CMH1+Y、CMH1、CMH2+Y、CMH2、CMH3+Y、CMH3、RX2 及 GBE1 試片之氧化增重趨勢，結果如下圖十一所示，經 500h 小時後八組樣品增重量別為 0.743 mg/cm²、0.788 mg/cm²、0.779 mg/cm²、0.887mg/cm²、0.181 mg/cm²、0.368 mg/cm²、0.139 mg/cm²、0.119 mg/cm²，可看出添加釔有效降低氧化增重，另外，二次再結晶與晶界工程試片氧化增重也比鑄造態 CMH3 低許多。CMH1+Y、CMH1、CMH2+Y、CMH2、CMH3+Y、CMH3 六組樣品 500 小時氧化後氧化層元素分布如圖十二至圖十七所示，與 103 年研究未添加釔之原試片比較，CMH1+Y 有更緻密的氧化鋁生成；CMH2+Y 氧化鋁更為連續且較少內氧化現象，添加釔也減少最外層氧化鐵、氧化鎳的形成，有文獻[6]指出添加釔可以降低鎳的擴散速率，為氧化增重下降、氧化層厚度變薄的主因；而添加釔對 CMH3 最大的改變就是加快富鎢相 χ phase 的形成，文獻[13]指出在氧化層與基材介面處、晶界與晶粒內形成 χ phase 能降低鎢的擴散速率，使初期氧化層緩慢形成，且長時間下有穩定的氧化速率；RX2 與 GBE1 試片在製備時經過冷軋與退火細化晶粒，大幅增加晶界比例，於 800°C 氧化測試下，增加的晶界成為 χ phase 成

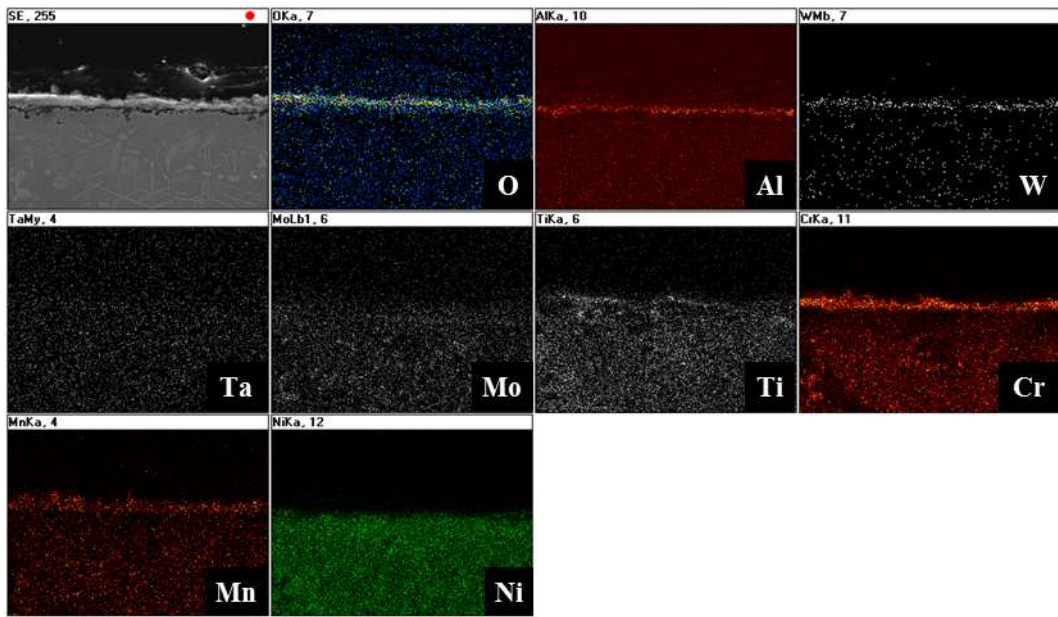
核點，加快 χ phase 形成，另外，提升的特殊晶界比例顯示能夠有效降低氧化增重速率。



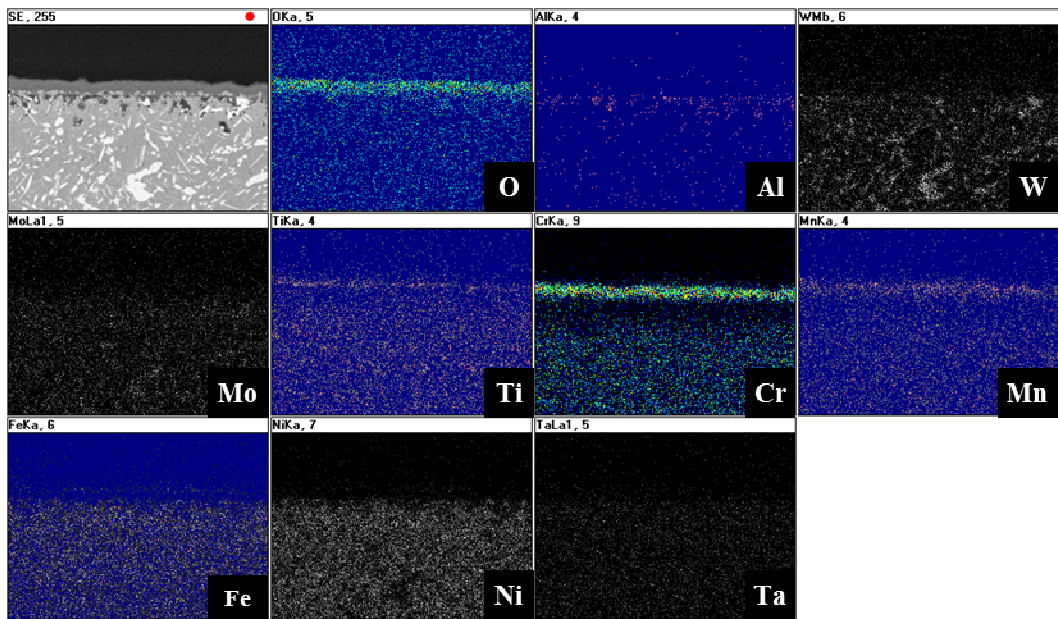
圖十一、800°C - 500hr 八組樣品之氧化增重趨勢



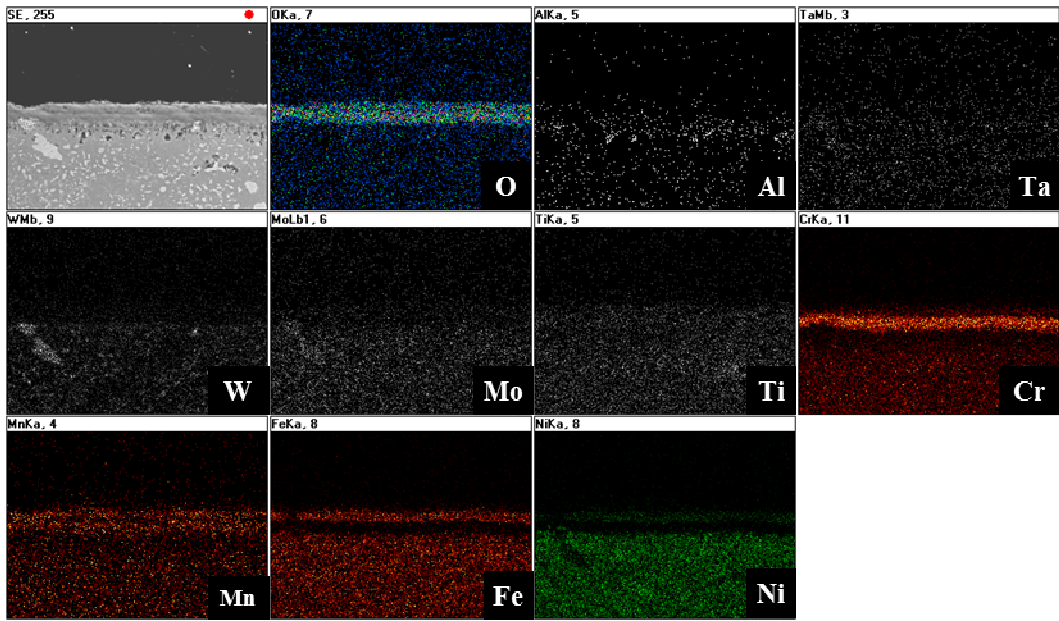
圖十二、CMH1+Y 500 小時氧化層元素分布



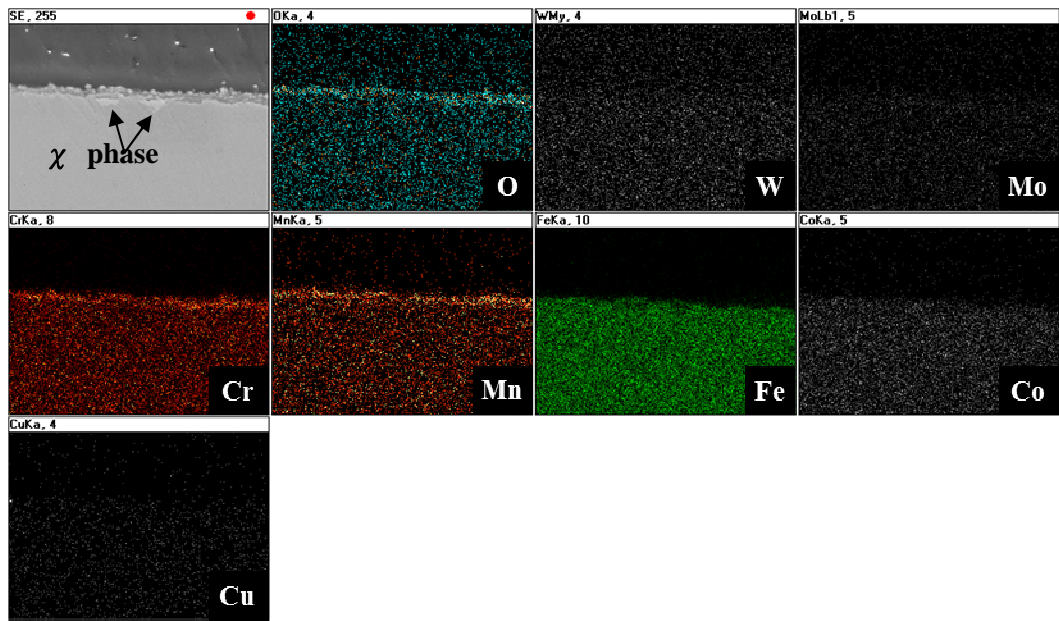
圖十三、CMH1 500 小時氧化層元素分布



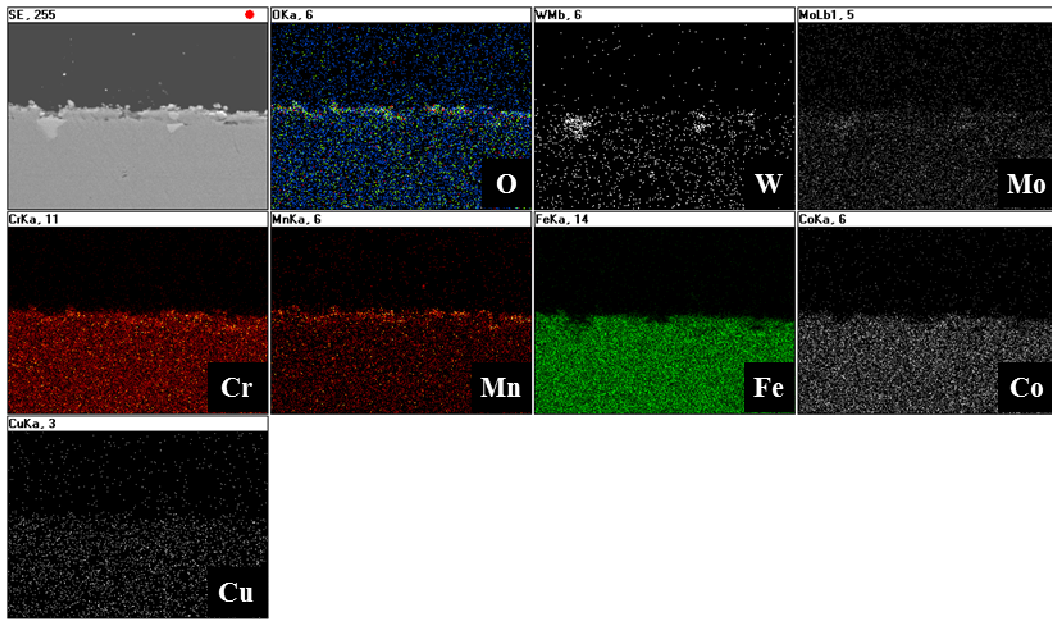
圖十四、CMH2+Y 500 小時氧化層元素分布



圖十五、CMH2 500 小時氧化層元素分布



圖十六、CMH3+Y 500 小時氧化層元素分布

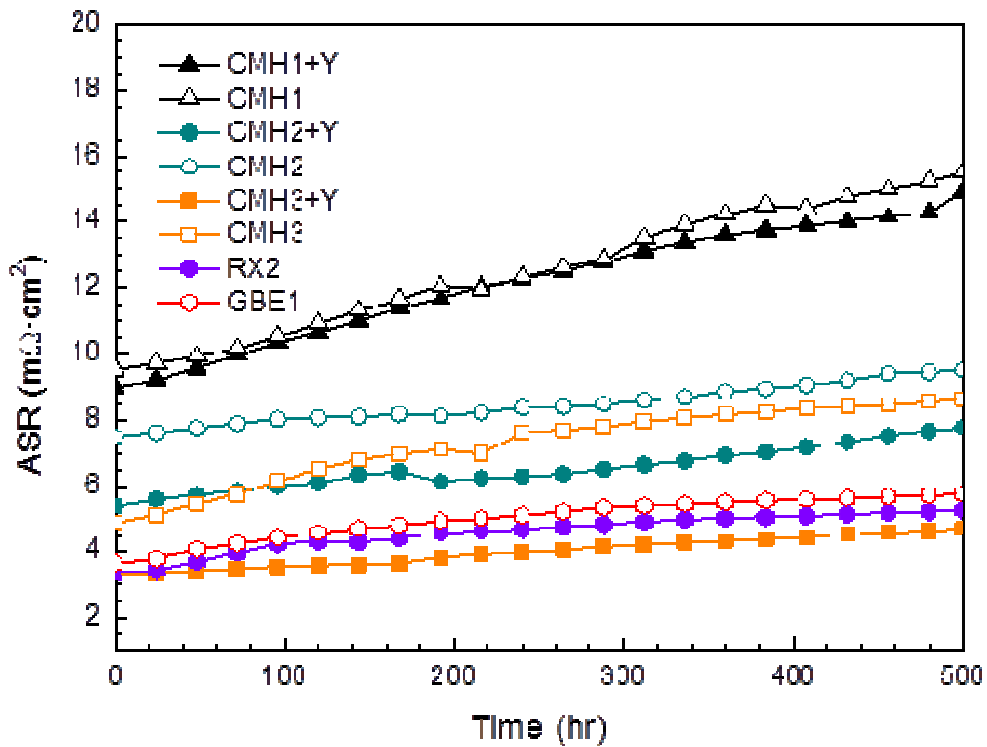


圖十七、CMH3 500 小時氧化層元素分布

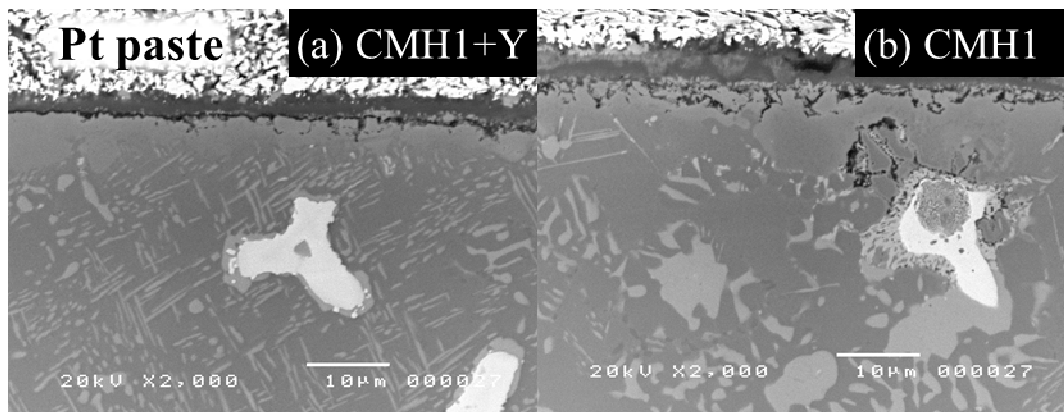
四、高溫面積比電阻量測(ASR)

於 800°C 下量測 CMH1+Y、CMH1、CMH2+Y、CMH2、CMH3+Y、CMH3、RX2 及 GBE1 之面積比電阻，結果如下圖十八所示，經 500h 小時後 ASR 數值分別為 $14.93 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ， $15.49 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ， $7.80 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ， $9.51 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ， $4.70 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ， $8.64 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ， $5.27 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ， $5.76 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ，CMH1+Y 與 CMH2+Y 之 ASR 值皆與氧化層有直接關連，如下圖十九所示，較緻密的氧化鋁使 CMH1+Y 之氧化層變薄，但更為緻密的氧化鋁卻也會使電阻值上升，故 500 小時的測量後 CMH1+Y 之 ASR 比 CMH1 只低了 $0.56 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ；如下圖二十，添加鈮對於 CMH2+Y 而

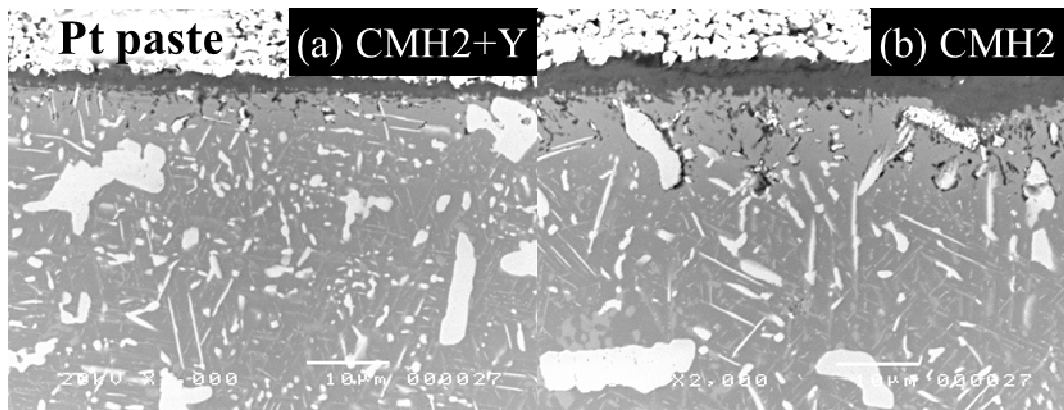
言，較少的內氧化鋁以及外層氧化鐵與氧化鎳的大幅減少下，使得氧化層厚度大幅減少，致 500 小時測量後 CMH2+Y 之 ASR 比 CMH2 足足低了 $1.71 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ，對於 CMH3 系列，似乎 χ phase 的生成與分布會改變氧化層的組成，文獻[14,15]有提到 χ phase 的生成會使氧化層錳鉻尖晶石之錳鉻比上升，而錳比例較高的錳鉻尖晶石電阻也較低，另外 χ phase 也會降低鉻的擴散速率，在氧化鉻皆為緻密的情況下，會有較薄的氧化鉻，也使電阻值降低，因此 χ phase 遍布晶界與基材介面之 CMH3+Y 與 RX2 皆有較低的電阻，而 CMH3 的 χ phase 生成較慢，為電阻值較高之原因。



圖十八、800°C - 500hr 八組樣品 ASR 曲線



圖十九、(a) CMH1+Y (b) CMH1 800°C -500hr ASR 測試含膠氧化層



圖二十、(a) CMH2+Y (b) CMH2 800°C -500hr ASR 測試含膠氧化層

五、高溫鉻揮發量測

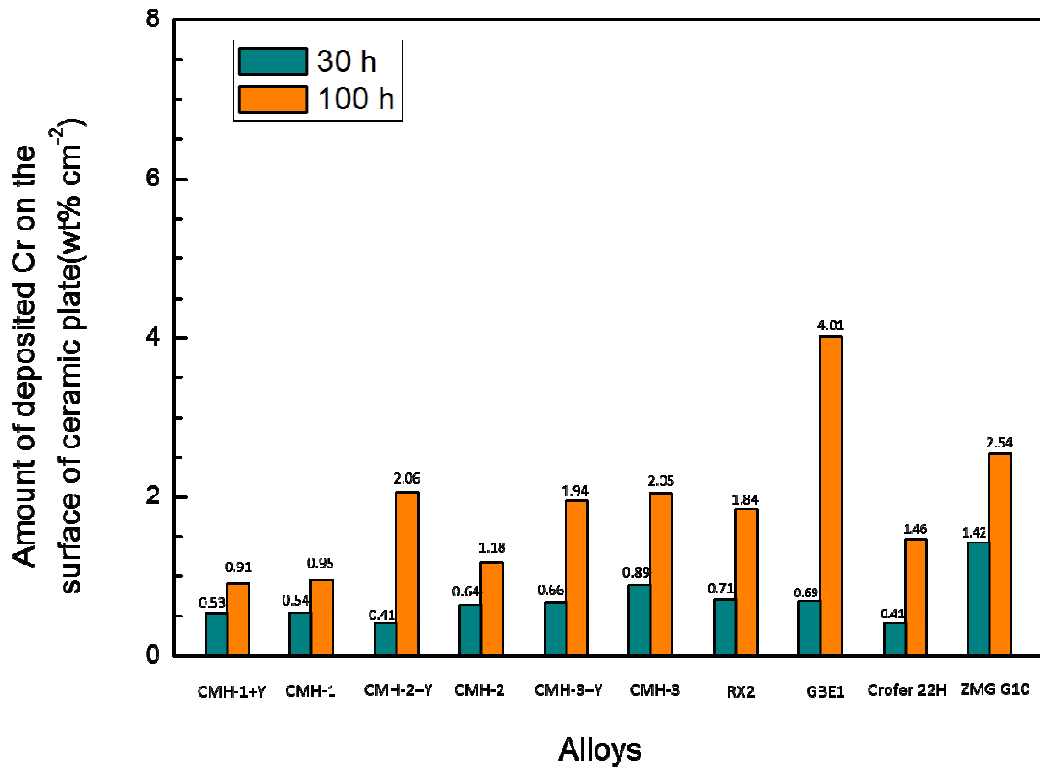
於 800°C、大氣平均溼度為 56% 條件下持溫 15、30 及 100 小時，其鉻揮發結果如下圖二十一所示。可觀察到在 15 小時過後僅商用材料 ZMG G10 有明顯鉻揮發，其餘陶瓷墊片只有少許變色；30 小時過後除了 ZMG G10 外，其餘材料開始鉻揮發，陶瓷墊片明顯變淡綠，但 CMH-1 系列鉻揮發最緩慢，無明顯變色；100 小時後，所有材料均有明顯鉻揮發的現象，陶瓷墊片顏色由淡綠轉深綠，以晶界工程 GBE1 試片最為顯著，鉻揮發最

嚴重，其次為 ZMG G10、CMH-2+Y 以及 CMH-3。

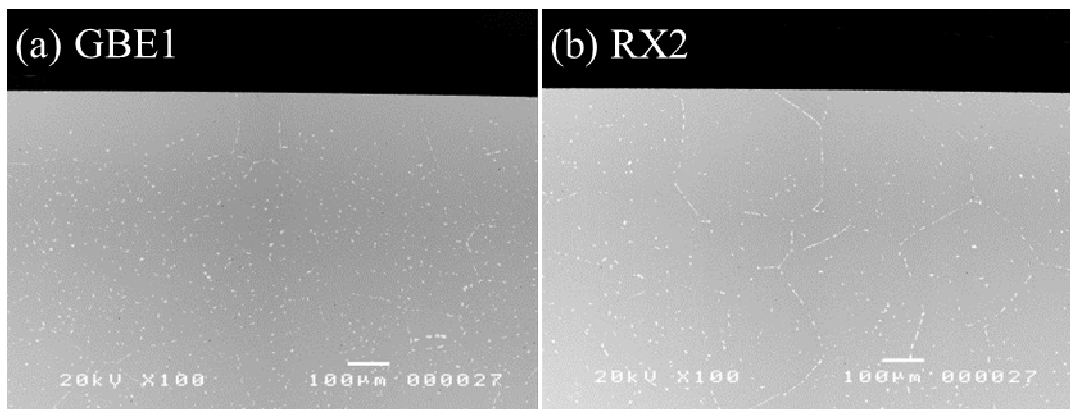
	CMH-1+Y	CMH-1	CMH-2+Y	CMH-2	CMH-3+Y	CMH-3	RX2 (CMH-3)	GBE1 (CMH-3)	Crofer 22H	ZMG G10
After 15 hr										
After 30 hr										
After 100 hr										

圖二十一、十組樣品經 15、30 與 100 小時後鉻揮發趨勢(陶瓷墊片)

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，其成分如下圖二十二所示，與外觀顏色有一樣的趨勢。添加鈮之 CMH1+Y 及 CMH3+Y 皆有較低之鉻揮發量，但 CMH2+Y 則因添加了鈮使得外層氧化鐵減少，增加氧化鉻與水氣反應機會，鉻揮發加劇。根據文獻[13]指出 χ phase 之形成能降低鉻之擴散速率，也因此改變氧化層之鉻鉻尖晶石之鉻鉻比，而改變鉻揮發量，經 100 小時鉻揮發後之 GBE1 試片 SEM BEI 橫截面圖如圖二十三(a)所示，可觀察到有一 χ phase 之空乏區，使得 CMH3-GBE1 試片有較高之鉻揮發量；RX2 試片則沒有此空乏區存在，晶界上遍布 χ phase 如圖二十三(b)所示。



圖二十二、十組樣品經 30 及 100 小時後鉻揮發層沉積量



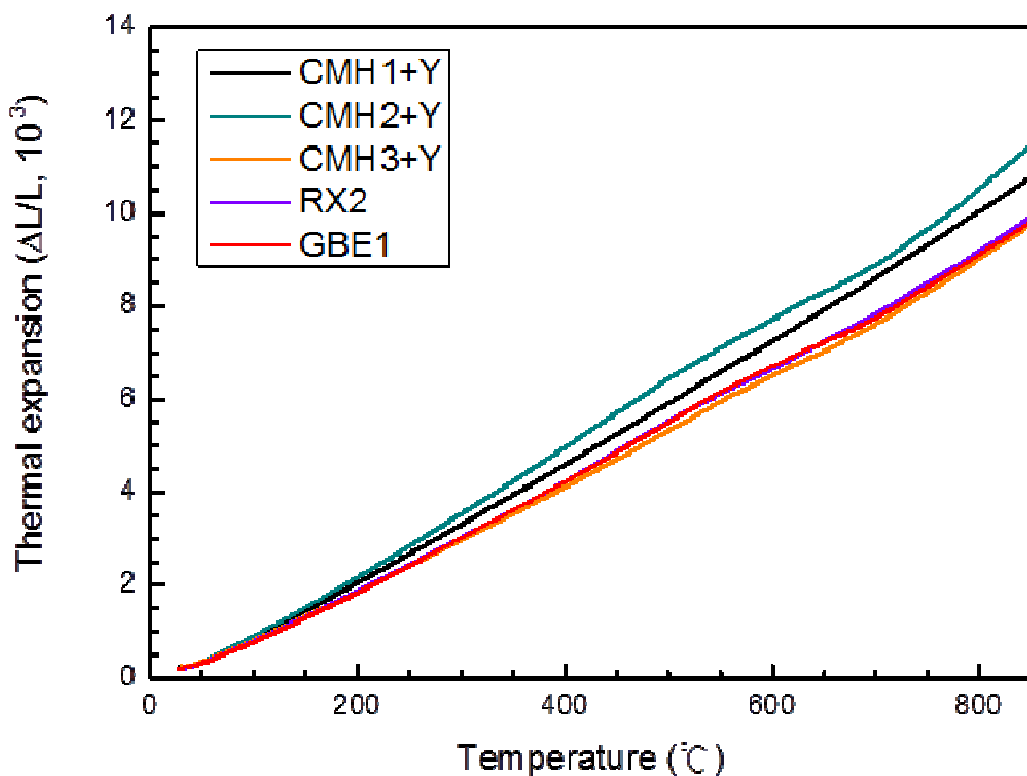
圖二十三、800°C-100 小時鉻揮發測試：(a)GBE1 試片近表 χ phase

空乏區 (b) RX2 試片遍布晶界之 χ phase

六、熱膨脹係數量測(CTE)

五組材料室溫至 800 °C 之熱膨脹係如下圖二十四所示，經計算後 CMH1+Y、CMH2+Y、CMH3+Y、RX2 及 GBE1 之熱膨

脹係數值分別為： $12.7 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $13.4 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $11.4 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $11.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $11.6 \times 10^{-6} / \text{K}$ ，熱膨脹於此溫度區間皆呈線性上升，與未添加鈮之原試片熱膨脹係數沒有太大的差別，五組樣品熱膨脹係數皆在可接受範圍內。



圖二十四、室溫至 800°C 五組樣品之 CTE 趨勢

七、研究總結

CMH1 成形性差，不易加工；CMH2 與 CMH3 成形性良，又以 CMH3 成形性最好，能在中溫段加工。添加 100 ppm 鈮對三款合金能有效提升高溫抗氧化與高溫電性，而添加鈮之 CMH2 有較差的抗銹揮發特性，其餘兩款 CMH1+Y 與 CMH3+Y 則較

能抗鉻揮發，結果顯示鈮的添加能提升 CMH1 與 CMH3 之各項高溫性能，100ppm 鈮之添加為其優化之合金組成。透過熱機晶界工程提升 CMH3 之特殊晶界比例與細化晶粒，得到更好的抗氧化特性與高溫電性，但 GBE1 試片存在的空乏區卻使鉻揮發加劇；RX2 試片則表現優異，而添加鈮與晶界工程不對熱膨脹係數造成影響，符合 SOFC 連接板使用標準。除此之外，CMH3 與商用連接板材料 Crofer 22H、ZMG232 G10 相比，有較好的氧化阻抗、較低的面積比電阻，介於之間的鉻揮發量，合適的熱膨脹係數[16]，成形性優良，CMH3 具有能媲美商用合金的潛力，成為台灣自主品牌之固態氧化物燃料電池連接板材料。

肆、參考文獻

1. <http://www.alternative-energy-news.info/new-solid-oxide-fuel-cell-technology/>
2. Z.G. Yang, et al., Materials Properties Database for Selection of High-Temperature Alloys and Concepts of Alloy Design for SOFC Applications. 2002.
3. P. J. Zhou, J. J. Yu, X. F. Sun, H. R. Guan, Z. Q. Hu, Role of yttrium in the microstructure and mechanical properties of a boron-modified nickel-base superalloy, Scripta Materialia, Volume 57, Issue 7, October 2007, Pages 643–646
4. R. M. Wang, Y. G. Song, Y. F. Han, J. Alloys Comp. 311 (2000) 60.
5. P.Y. Hou, J. Stringer. Materials Science and Engineering A202 (1995) 1-10.

6. P. Moulin, A. M. Huntz, P. Lacombe, *Acta Metall.* 28 (1980) 1295.
7. Wei Qu a,1, Li Jian b, Douglas G. Ivey c,*, Josephine M. Hill, Yttrium, cobalt and yttrium/cobalt oxide coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnects, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 335–350.
8. Song KH, Chun YB, Hwang SK. *Materials Science and Engineering: A* 2007; 454-455:629.
9. Randle V. *Acta Materialia* 1999; 47: 4187
10. T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J.J. Jonas. *Prog. mater. Sci.*, 60 (2014), pp. 130–207
11. N.N. Guo, L. Wang, , L.S. Luo, X.Z. Li, R.R. Chen, Y.Q. Su, , J.J. Guo, H.Z. Fu. *Materials Science and Engineering: A Volume* 651, 10 January 2016, Pages 698–707
12. M.P. Phaniraj, Dong-Ik Kim , Young Whan Cho, Effect of grain boundary characteristics on the oxidation behavior of ferritic stainless steel, *Corrosion Science* 53 (2011) 4124-413
13. Dae Won Yun , Hyung Suk Seoa, Jae Ho Jun , Jae Myung Lee , Do Hyung Kim , Kyoo Young Kim a, *international journal of hydrogen energy* 36 (2011) 5595-5603.
14. Sakai Natsuko, Horita Teruhisa, Xiong Yue Ping, Yamaji Katsuhiko, Kishimoto Haruo, Brito Manuel E, et al. Structure and transport property of manganese-chromium-iron oxide as a main compound in oxide scales of alloy interconnects for SOFCs. *Solid State Ionics* 2005;176:681-6.
15. Petric Anthony, Ling Hang. Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures. *J Am Ceram Soc* 2007;90:1515-20
16. Che-Ming Hsu, An-Chou Yeh, Wei-Ja Shong, Chien-Kuo Liu, Development of advanced metallic alloys for solid oxide fuel cell

interconnector application, Journal of Alloys and Compounds 656
(2016) 903-911