

國立臺灣大學材料科學與工程學系

碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

燃料電池連接器合金設計研究-鎳、錳元素對鐵鉻合金熱膨脹性質的影響

The alloy design of metallic interconnect of SOFC-The thermal expansion property of iron-chromium alloy with the addition of nickel and manganese

陳彥伯

Ian-Bo Chen

指導教授：連雙喜 博士

Advisor: Shuang-Shii Lian, Ph.D.

中華民國 97 年 7 月

July, 2008

口試委員會審定書



致謝

首先誠摯的感謝指導教授連雙喜博士，老師悉心的教導使我得以一窺材料領域的深奧，不時的討論並指點我正確的方向，使我在這些年中獲益匪淺。老師對學問的嚴謹更是我輩學習的典範。

本論文的完成另外亦得感謝鄭國華博士，核能所李瑞益博士大力協助，因為有你們的體諒及幫忙，使得本論文能夠更完整而嚴謹。並感謝核能所燃材組的熊惟甲博士在實驗的協助。

感謝物理所呂國俊學長，在這本論文撰寫中的指導。並感謝吳福訓先生、簡朝祺、江明峰、賴建霖、顏福成學長在實驗時的幫助。

並感謝材料所同學劉軒志、李家齊、邱靜誼、劉育志等人在一旁的協助與鼓勵，讓我能在研究中獲得稍許的歇息。並感謝足球隊學弟李昀潤、馮均良、李佳欣、陳俊賢等人，在繁忙的研究生涯中，還是與我能有一段有趣的足球時光。

感謝研究室中朱夏青學姐、吳正德、黃偉志、張智寬、藍仲億學長在實驗室的指導，且總能在我迷惘時為我解惑，也感謝賴絮凡學姐、梁韋勝、田惟馨、王奕軒、王文勝、彭彥翰、林奕呈學弟妹在實驗室中的幫忙

並感謝家人與妹妹在後面的默默支持，讓我在學校方面無後顧之憂的努力。

女朋友邱盈翠在背後的默默支持更是我前進的動力，沒有邱盈翠的激勵、包容，相信這兩年的生活將是很不一樣的光景。

謝謝以上各位在這段時間在我的人生中陪伴我，給我鼓勵與協助。

摘要

固態氧化物燃料電池以金屬做為連結板，和陶瓷材料比較起來，具有高導電度、高熱傳、並且可阻隔氣體滲透、並具有良好的機械性質及容易製造等優點；但亦有一些缺點仍待克服，包括高溫時，與其它的電池元件在熱膨脹性質上的差異，以及鉻在高溫時容易揮發等問題。

在之前的研究中於 Fe-Cr 合金中添加微量元素得到 Fe-12Cr 與 Fe-16Cr 是熱膨脹性質表現較佳的鐵鉻二元合金。

實驗配製目標是以肥粒鐵連接器(ferritic interconnect)做為目標，故先用熱力學軟體 Thermo-Calc 預測合金的結構。

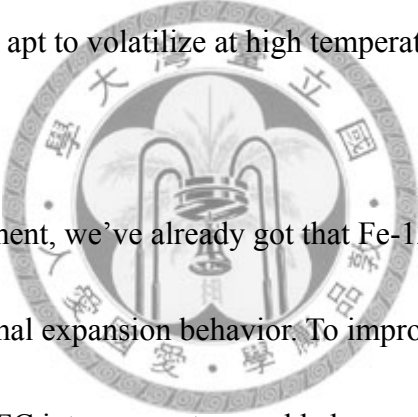
本研究添加鎳與錳以期改善合金性質，並且變換成分的濃度，探討其熱膨脹性質、合金微結構、與高溫電阻。

在熱膨脹性質方面，與 YSZ 高溫膨脹最相合的是 Fe-12Cr-0.5Ni，而高溫電阻性質最好的是 Fe-16Cr-1Mn。在本實驗的十種合金中，Fe-12Cr-1Mn 為最適合做為 SOFC 金屬連接器的材料。



Abstract

The Iron-Chromium alloy metallic interconnect of solid oxide fuel cell(SOFC) has the advantages of high electric conductivity, good thermal conductivity, excellent imperviousness for hydrogen and oxygen to prevent direct oxidant, and good mechanical properties as well as easily to fabricate. However, there are some shortcomings in high-temperature applications; the differences of thermal expansion coefficient with ceramic solid electrolyte of fuel cell will create mismatch between interface, and chromium is apt to volatilize at high temperature, which are still needed to overcome



In the previous experiment, we've already got that Fe-12Cr and Fe-16Cr are the better composition in thermal expansion behavior. To improve the characters of these two components being SOFC interconnect, we added some micro-element in these alloy.

To obtain a good ferritic interconnect, all alloys are BCC in the experiment. Use thermodynamic software Thermo-Calc to make sure the construction of alloys.

Choose nickel and manganese as micro-element to improve the character of alloys. We also change the concentration of the micro-elements in the experiment of thermal expansion, microstructure observation, and high temperature resistance.

Fe-12Cr-0.5Ni exhibits the best thermal expansion behavior compared to YSZ.

Fe-16Cr-1Mn is the best composition in the high temperature resistance experiment.

In the ten compositions in the experiment, Fe-12Cr-1Mn is the most suitable composition for SOFC metallic interconnects.



目錄

口試委員會審定書.....	I
致謝.....	II
摘要.....	III
Abstract.....	IV
目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	2
一 固態氧化物燃料電池.....	2
二 金屬連接器的材料回顧.....	14
三 合金設計構想暨研究目的.....	20
四 合金元素對連接器材料物性與機械性質的影響.....	21
第三章 實驗內容.....	23
一 實驗流程圖.....	23
二 實驗方法與步驟.....	23
三 實驗儀器介紹.....	26
四 實驗步驟.....	33
第四章 結果與討論.....	35
一 熔煉結果.....	35
二 試片熱膨脹係數討論.....	36
三 微結構觀察.....	50
四 電阻測試.....	63

五 結論.....65
六 參考.....66



表目錄

表 1 在 SOFC 中可能會產生的金屬氧化物在 800°C 時的活化能.....	12
表 2 Minfang Han et al.所使用的測試合金成分	14
表 3 Minfang Han et al.實驗中四種合金與 YSZ 的熱膨脹係數差.....	14
表 4 金屬氧化物的熱膨脹係數與電阻係數.....	17
表 5 Paul D. Jablonski et al.實驗中 SOFC 連接器的測試成分.....	17
表 6 數種常用作 SOFC 連接器商用合金的成分.....	18
表 7 實驗中設計的合金濃度.....	25
表 8 試片中的合金濃度.....	35
表 9 Fe-16Cr 系合金添加不同成分時熱膨脹係數與 YSZ[27]之關係....	47
表 10 Fe-12Cr 系合金添加不同成分時熱膨脹係數與 YSZ[27]之關係..	48
表 11 本實驗各種合金與電阻的關係.....	63
單位 mohm-cm ²	63

圖目錄

圖 1 各燃料電池主要優點及應用範圍.....	3
圖 2 一般燃料電池與 SOFC 發電效率圖.....	5
圖 3 SOFC 示意圖.....	9
圖 4 (a)(b)管狀 SOFC(c)平板狀 SOFC 示意圖.....	9
圖 5 Minfang Han et al.實驗中四種合金的熱膨脹性質.....	15
圖 6 Minfang Han et al.實驗中四種合金的 Weight gain curve 溫度 1000°C	16
圖 7 Paul D. Jablonski et al.實驗中各合金鍍膜前後的氧化性質.....	17
圖 8 數種商業合金與 SOFC 電池元件熱膨脹性質的比較.....	19
圖 9 實驗流程圖.....	24
圖 10 鐵-鉻相圖.....	25
圖 11 真空電弧爐圖.....	28
圖 12 X 光繞射分析儀圖.....	28
圖 13 ASR 電阻測試儀.....	30
圖 14 TMA 示意圖.....	31
圖 15 TMA 儀器圖.....	31
圖 16 Thermo-Calc.軟體 TCCQ 介面.....	32
圖 17 成分 Fe-16Cr 的熱膨脹曲線.....	36
圖 18 Fe-16Cr-0.5Mn 的熱膨脹曲線.....	36
圖 19 Fe-16Cr-1Mn 的熱膨脹曲線.....	37
圖 21 Fe-16Cr-1Ni 的熱膨脹曲線.....	38
圖 22 Fe-12Cr 的熱膨脹曲線.....	38

圖 23 Fe-12Cr0.5Mn 的熱膨脹曲線.....	39
圖 24 Fe-12Cr-1Mn 的熱膨脹曲線.....	39
圖 25 Fe-12Cr-0.5Ni 的熱膨脹曲線.....	40
圖 26 Fe-12Cr-1Ni 的熱膨脹曲線.....	40
圖 27 Fe-16Cr 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖.....	42
圖 28 Fe-16Cr-0.5Mn 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖.....	42
圖 29 Fe-16Cr-1Mn 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖.....	43
圖 30 Fe-16Cr-0.5Ni 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖.....	43
圖 31 Fe-16Cr-1Ni 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖.....	44
圖 32 Fe-12Cr 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖.....	44
圖 33 Fe-12Cr-0.5Mn 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖.....	45
圖 34 Fe-12Cr-1Mn 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖.....	45
圖 35 Fe-12Cr-0.5Ni 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖.....	46
圖 36 Fe-12Cr-1Ni 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖.....	46
圖 37 Fe-16Cr 的金相.....	51
圖 38 Fe-16Cr-0.5Mn 的金相.....	51
圖 39 Fe-16Cr-1Mn 的金相.....	52
圖 40 Fe-16Cr-0.5Ni 的金相.....	52
圖 41 Fe-16Cr-1Ni 的金相.....	53
圖 42 Fe-12Cr 的金相.....	53
圖 43 Fe-12Cr-0.5Mn 的金相.....	54
圖 44 Fe-12Cr-1Mn 的金相.....	54
圖 45 Fe-12Cr-0.5Ni 的金相.....	55
圖 46 Fe-12Cr-1Ni 的金相.....	55
圖 47 Fe-Cr-Mn 在 1000K 時相圖.....	56

圖 48 Fe-Cr-Ni 在 1000K 時相圖	57
圖 49 Fe-16Cr 的 xray 繞射圖形	57
圖 50 Fe-16Cr-0.5Mn 的 Xray 繞射圖形	58
圖 51 Fe-16Cr-1Mn 的 Xray 繞射圖形	58
圖 52 Fe-16Cr-0.5Ni 的 X-ray 繞射圖形	59
圖 53 Fe-16Cr-1Ni 的 X-ray 繞射圖形	59
圖 54 Fe-12Cr 的 X-ray 繞射圖形	60
圖 55 Fe-12Cr-0.5Mn 的 X-ray 繞射圖形	60
圖 56 Fe-12Cr-1Mn 的 X-ray 繞射圖形	61
圖 57 Fe-12Cr-0.5Ni 的 X-ray 繞射圖形	61
圖 58 Fe-12Cr-1Ni 的 X-ray 繞射圖形	62



第一章 前言

近年來由於石化能源需求增加，價格上場，以及在全球環保意識抬頭下，日益嚴重的溫室效應。世界各國均朝著減少排放溫室氣體，尋找新的替代性能源取代傳統的石化能源的方向發展。

其中，燃料電池成為矚目的能源替代品之一，其主要原因是燃料電池發電效率比傳統機械式發電機效率高，且發電時所排放的二氧化碳總量，遠低於傳統式發電機，再者發電效率比其他環保能源如：風力，太陽能為高，需要空間不大故其機動性甚高，相當適合地區型小型用電，並可以取代大型發電系統，這是其他能源無媲美之優點。

在眾多的燃料電池中，固態氧化物燃料電池 SOFC 為積極研製的電池，它是高溫下先進的電化學反應器。生產單位能量所製造的溫室氣體比現行火力發電少，是有機會能進入大規模使用的綠色能源。

在 SOFC 中，連接器是一關鍵的材料，連接了陰陽兩極，並與電解質接觸，在製程的改善之後，近年來使用金屬做為連接器，金屬的導電性質較原本的陶瓷連接器好，機械性質也較佳。肥粒鐵系的連接器是金屬連接器中的一大類型，以鐵-鉻合金為主，並加入其他微量元素以改善合金的性質。

在高溫下，SOFC 金屬連接器應考慮的問題有：熱膨脹係數、高溫電阻，高溫氧化等問題。

第二章 文獻回顧

一 固態氧化物燃料電池

SOFC 單位電池的性能不僅取決於材料本身的性能，還與電極/電極介面的各自微結構裝配技術有很大關係[1]。一個單一的電池可以產生 1Acm^{-2} 的電流密度以及 1V 的電壓[2]，目前美國已有 5kW 的 SOFC 產品出售[3]。一些公司還打算把 SOFC 和儲氫合金結合起來，用於開發汽車用燃料電池。高溫固體氧化物燃料電池直接把化學能轉化為電能，不經過中間環節，減少能量的損失，發電效率達 50% 以上，總發電率可達到 85% 以上。燃料使用面廣，餘熱利用率高。但這種電池由於電解質導電率不高，必須在高溫下操作，電池成本隨之大大增加。在高溫中發電，其餘熱可以與其餘蒸氣輪機構構成複合循環發電系統，更進一步提升了發電效率[4]。如果能使用 SOFC 來當作發電的工具，可以提高發電效率，減少二氧化碳的排放量，進而防止地球暖化。

與其他的燃料電池相比，SOFC 具有以下幾點特點：

1. 內重整能力 (Internal Reforming)，除氫氣外可直接採用天然氣，煤氣或其他碳氫化合物為燃料。
2. 在高溫工作時，反應速率快，不需使用貴金屬觸媒。

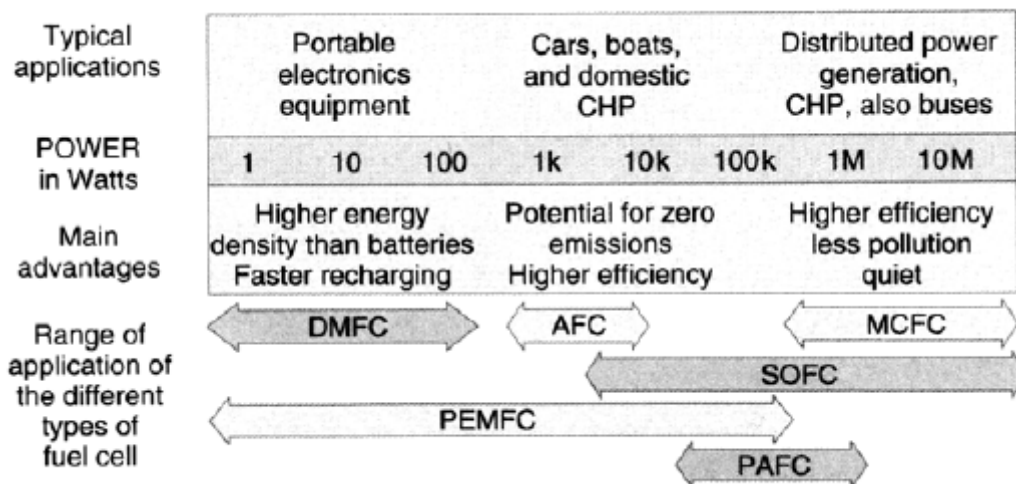


圖 1 各燃料電池主要優點及應用範圍[5]

- 而電解質為固態，沒有腐蝕性及蒸發或者逸漏問題，可做成薄片降低體積，並做為電池的支撐。[6]
- SOFC 排出的餘熱以及未使用之燃料氣體可與燃氣輪機或蒸氣輪機等構成複合循環發電系統，可以提高總發電效率，並減低對環境的污染，如圖 2 所示。
由圖 2 可以看出 SOFC 特有的內重整(Internal Reforming)以及 SOFC 可外接的蒸氣輪機複合發電與一般燃料電池的比較。由前述與圖 2 可得知 SOFC 是燃料電池中，很有潛力的發電源。

高溫操作下的 SOFC 缺點是對電池材料的要求較高，以及開路電壓較低，包括電極、連接器、電解質等電池元件，在高溫時必須具備穩定且相容的物化特性；電池材料間不能發生化學反應，熱膨脹係數也必須匹配。目前由於相關 SOFC 科技的進步，SOFC 研究的重點由 1000°C 的高溫轉至 600-800 的中溫領域。

電力系統

電力供應和交通工具是現代生活的基礎，而這兩者也是最主要的耗能大戶，與能源的巨大消耗緊密相關。眾所周知，運輸行業的能量利用效率很低。在 21 世紀有著緊迫的能源和環境問題，即如何節約有限的能源資源和如何降低二氧化碳和其他污染物的排放。在當今的現實世界上，能源問題可敘述為：對已開發國

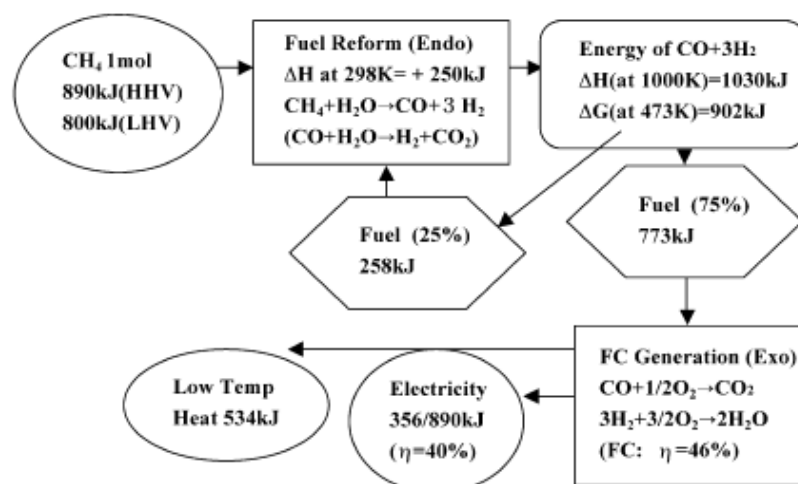
家如何減少全體能耗，對開發中國家如何建立起最先進的有效利用能源的體系。為達到這個要求，我們急需在發電和運輸兩個領域中開發高能源利用效率的新技術。

在現在的發電科學中，採用的是所謂的進階結合系統 ACC(Advanced combined cycle)系統，主要是由瓦斯與蒸氣輪機所複合形成的發電系統，發電效率可以達到 50%以上，而在研發中的 SOFC 以及其複合的蒸氣輪機發電系統，可以達到 65%-70%的發電效率。然而在此二發電系統中的高發電效率，必須伴隨的是系統的穩定。也就是說，由於此二系統都是由兩座發電機或以上組合而成，則若是功率的負載上有了改變，發電系統並不能跟上以發揮效率。

為了滿足電力的峰值負荷，常採用抽水蓄能發電廠來儲存電



Fuel Cells without Internal Reforming



Solid Oxide Fuel Cells with Internal Reforming

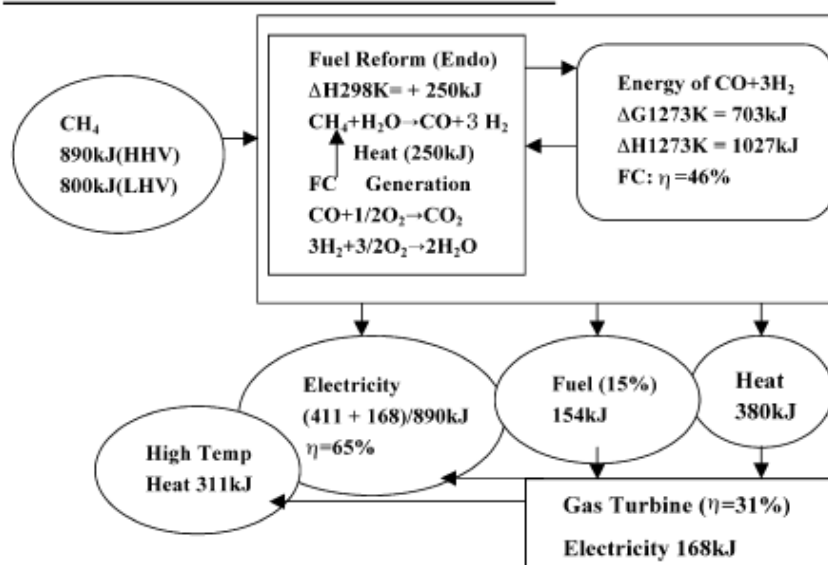


圖 2 一般燃料電池與 SOFC 發電效率圖[7]

能，或使用次級電池(secondary battery)來儲存電能。雖然不能否定儲存電能的辦法對調節電力分佈中有一定作用，但這不是一個聰明的辦法，因為它也是需要消耗電能的。當然也能用其他辦法來替代，如採用日常停開（DSS，daily stop and start）操作模式和發電廠的波動操作，目前在大型發電廠中也採用這兩個辦法，但是，對大型發電蒸氣輪機使用停開和波動操作是非常浪費的。如何滿足電力負荷波動的要求是現代電力系統難以避開的問題。特別是對家庭、辦公室、商店等地方以及運輸場合，會在特殊的時候具有尖峰值(Peak load)。如果有小規模但又

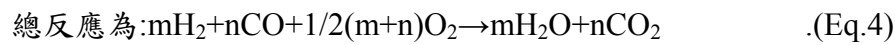
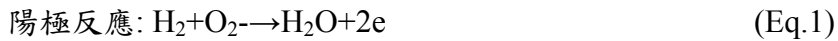
是高效能的發電機，就很適合於負荷波動的要求。熱電聯供是很受推薦的一種方式，因為它能大幅提高能源效率。可以預期 SOFC 能比現時的系統提供更高的效率，不論是發電廠或是熱電聯供的情形都是這樣。如果能把發電機的大小降到數千瓦而維持高效能，這樣的發電機就能為眾多的使用者接受，例如家庭、商店、辦公室、小工廠等等。因此採用 ACC 和/或 SOFC-蒸氣輪機用於基本負荷而把分散且能波動操作的 SOFC 用於峰負荷的組合應該是比較理想的[7,8]，這類組合發電系統可能是 21 世紀關鍵能源系統之一。

同樣地，能源效率極低的交通工具能源也應該改進，這個問題與減少有害污染物質如 SO_x、NO_x 和懸浮微粒 (SPM) 密切相關。提高效率和消除污染是 SOFC 的兩大特殊優點，但對於要求快速啟動的汽車，SOFC 並不具有優勢。相反次級電池在這類應用中有很強的競爭力，因為它能儲存低谷時多餘的電力而且不排放污染物質。已有很多報告指出聚合物電解質膜燃料電池 (PEMFC) 受到很大的重視，因為它能消除或降低次級電池汽車存在的不少問題，特別是在充電時間、自身重量和高價格方面。但是，PEMFC 也有自身無法重整燃料的問題，因為 PEMFC 只能用氫作燃料。如果我們使用甲醇作燃料因為它易於重整，但是會因合成甲醇而損失很多天然氣和/或石油的能量。此外我們還應該建立一套甲醇分配系統。這些問題在所謂的“氫燃料汽車”情形中是會變得比較嚴重的問題。應該注意到，在以煤為主要能源系統中，甲醇或二甲醚從污染的觀點看是可以夠接受的液體燃料。煤氣化可以消除來自煤的污染物質，而甲醇和二甲醚是煤氣轉化而來的液體燃料。如果把我們的注意力集中於效率，柴油機提供的效率比 PEMFC 更高。柴油機的問題是它會排放污染物質如懸浮顆粒物 SPM 和氮氧化物 NO_x。採用高氧/燃料比燃燒能夠減少 SPM 的生成。如果能消除柴油機以滿足污染物質排放規定，從效率的觀點看 PEMFC 無法與柴油機競爭，只有 SOFC 有機會與柴油機競爭。

SOFC 的原理

SOFC 採用在高溫下具有傳遞氧離子能力的固態氧化物作為電解質，通常以

SOFC 基本化學反應如圖 3 所示，工作時燃料如氫及天然氣等流向電池的陽極，而陰極則導入氧化劑如空氣及氧氣等。燃料在陽極經由內部重組(internal redorming)後分解出氫。帶著兩個電子和從陰極穿過交換膜的氧在陽極反應生成水，與一般在陰極產生水的質子交換膜燃料電池有極大不同。



內部轉換

在 SOFC 系統中，一般所選用的燃料是甲烷，並非氫氣，係因 SOFC 在高溫運作下，重組器的效能相當好，因此選擇易於儲存的燃料將可以達到較佳的儲存效能。使用內部重組器的原因有二：(1) 甲烷重組吸熱時，SOFC 內部會有過電壓與電阻的效應發生，此過電壓將使得減少的電能轉為熱能，而內部重組器可將這些熱能進一步的利用當作轉換氫氣的能量。(2) 重組反應中產生未反應的一氧化碳也可以提供 SOFC 做為燃料，不需擔心產生毒化等問題。[9]

SOFC 電壓與過電壓

燃料電池標準電壓公式為 Nernst equation 如下式所示：

$$E = \frac{-\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{H}_2} (p_{\text{O}_2})^{0.5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Eq.5})$$

把陽極氫氣分壓和陰極氧氣分壓帶入(Eq.5)式，可將標準電壓算出。由於 SOFC 是藉由化學反應產生電能，當反應氣體在電極表面進行電化學反應時，必須克服反應物的活化能，因此會有活化能過電壓損失 E_{act} ，此外離子在兩電解質中遷移，電極氣體流道和電池材料造成的內電阻會引發歐姆過電壓 E_{ohm} ，又因為電極表面及電池中氣體濃度不均所產生的濃度過電壓 E_{conc} ，以上三項又稱

為極化效應。我們可以得到單一燃料電池的端電壓可以表示為：

$$V_o = E - E_{act} - E_{conc} - E_{ohm} \quad (\text{Eq.6})$$

SOFC 總電阻為：

$$R_{cell} = R_i + \frac{b}{i} + \frac{RT}{4F} \left\{ \frac{1}{(i_{cs} - i)} + \frac{2}{(i_{as} - i)} + \frac{2}{\left(\frac{P_{H_2O}^o}{P_{H_2}^o} i_{as} + i \right)} \right\} \quad (\text{Eq.7})$$

目前 SOFC 還未能大量使用的原因主要為發電效率相對於製程成本與其他方式，如核能、火力、水力、風力發電..等等仍高出太多。因此如何有效的降低 SOFC 之製程成本及提高發電效率，實為目前研究之重點。

燃料電池的結構

作為把化學能轉化為電能的裝置，SOFC 的發展的最初目標是用作發電廠中的發電機提供電能。在 SOFC 系統的發展過程中出現過多種電池的設計，兩種最常用的 SOFC 的設計是管式和板式。兩種 SOFC 分別如圖 4 所示。

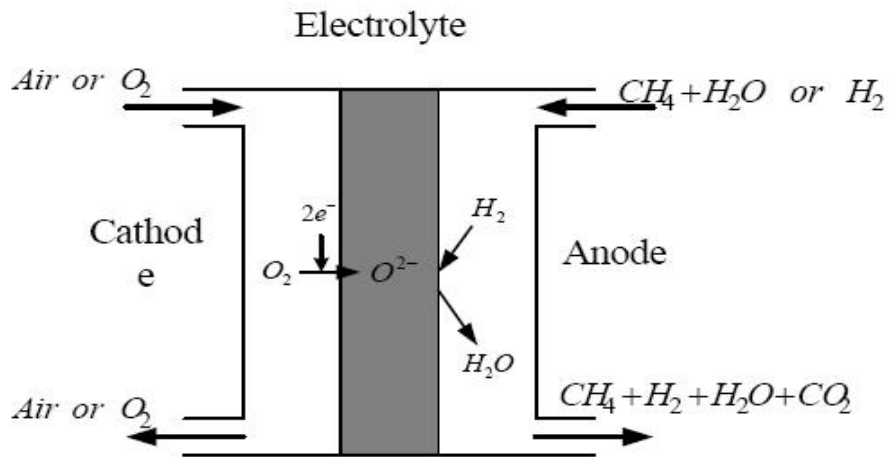


圖 3 SOFC 示意圖[8]

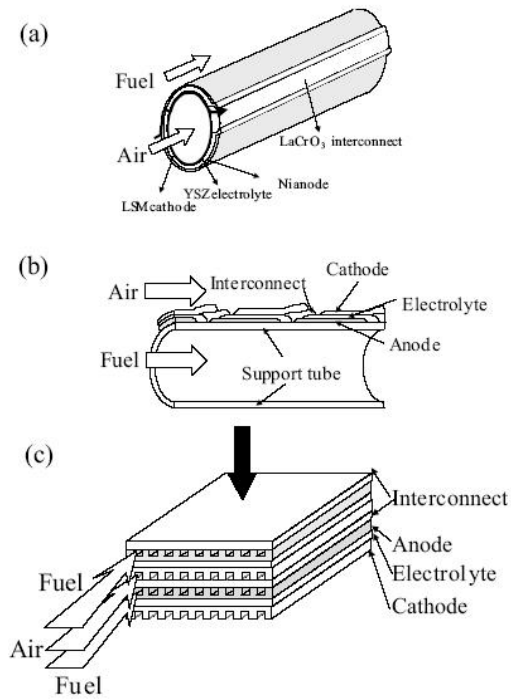


圖 4 (a)(b)管狀 SOFC(c)平板狀 SOFC 示意圖

基本的固態氧化物燃料電池主要由四種部分所構成，分別是：電解質、陽極、陰極、以及連接器。

(1)電解質

電解質是電池核心，電解質性能決定於電池工作溫度和電解質材料性質，其基本功能除了分隔陽極與陰極外，主要功用為傳導電流，因此必須有很好的離子導電率。此外為了隔絕空氣以及燃料的氧化還原反應，電解質需由氣密的非多孔性金屬氧化物材料所構成。還必需為電的絕緣體、並具有高韌性、易加工、低成本等特點。

一般常用的電解質以立方晶相氧化鋯為主，其在陽極使用氧化鎳與鈮系氧化鋯材料，目前製程可製作出更薄的 YSZ(yttria stabilized zirconia)電解質，由原來 100~200 μm 減少到 5~10 μm ，且有開發 nano scale 級 YSZ 粉末(10~40%的固含量，顆粒大小為 100nm)的研究。

(2)陽極

SOFC 陽極材料的要求，為電導度高，有良好的孔隙率及透氣性以便燃料的反應物能夠順利的排出，在還原氣氛中材料結構的穩定性好，及考慮熱膨脹係數是否與其他元件互相匹配與在高溫時的抗氧化性質。目前常用的陽極為鈷或鎳加氧化鋯(Co-ZrO_2 or Ni-ZrO_2)的混合物。

(3)陰極

陰極材料的要求亦需高的電子和離子電導率，與電解質要有好的相容性和粘結性，及高的化學和物理穩定性。常用的材料為 YSZ 和 LSM(Sr-doped LaMnO_3) 混合成的 LSM-YSZ 陰極，以及用 Co、Fe、和 Ni 取代的鈣鈦礦類物質 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)。

(4)連接器

連接器提供了物理上的屏障；保護在還原氣氛下的電極；同理也保護在氧化氣氛下的電極，使其維持正常運轉。

(四)SOFC 連接器

在目前 SOFC 的研究領域之中，追求 SOFC 在成本上的便宜以及耐久度的增加一直是一個主要課題，而又以長期使用的 SOFC 電池組為尤。對於要在長期使

用的 SOFC 中的連接器，所須著重的應是下面四點：

- (1) 在循環的運作下能夠保持著一定的氣密性。
- (2) 導電率也能夠維持在一定的程度之下。
- (3) 在氧化氣氛(陰極)以及還原氣氛(陽極)下能夠維持穩定。
- (4) 熱膨脹係數能與其他電池元件互相匹配。

在連接器一般常見的材料中，最主要可以分為兩系，其一是由 $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{CrO}_3$ 為主的陶瓷型連接器 [10-11]。但是陶瓷系連接板的缺點，在於成本太過昂貴，經濟效益太差，又因質脆不易製造，而不能達到規模化的實用成果。根據美國固態能源轉換協會(Solid state Energy Conversion Alliance, SECA)所研究的成果[12,13]，目前研究的目標是希望能夠使 SOFC 成本壓在 $\$400\text{kW}^{-1}$ 以下。而近十年以來，由於 SOFC 相關科技研究的進展，如：使用新的電解質材料以改進氧化物的導電率[14-18]。SOFC 的使用溫度從本來的 1000°C 逐漸降低至 $600-800^\circ\text{C}$ [19-21]，進而變成中溫(intermediate temperature, IT)。降低使用溫度也大為提高將連接器材料有機會由昂貴的陶瓷系材料轉為金屬材料器的可能性。

和陶瓷系連接器相比，金屬系連接器有著下列優點：

- (1) 金屬的熱傳導係數很大，在元件內溫度分布較均勻，因此在平板式 SOFC 中熱應力 (thermal stress) 較小。
- (2) 導電率高。
- (3) 金屬機械強度及延展性等性質，較陶瓷材料好，不會有陶瓷之脆性。
- (4) 高溫時，不會有氣體滲透的現象。
- (5) 金屬較容易加工製造及大量生產的優勢，也可以由傳統接合方法與其他組件接合，成本可有效降低。
- (6) 在高溫時，同時面對氧化以及還原氣氛能夠保持尺寸、微結構、以及化學的穩定[22]。

然而在 SOFC 特殊的環境下運轉，在氧化以及還原氣氛中維持穩定的同時，還是目前的重大挑戰。目前 SOFC 平均的運轉溫度約在 700°C 以上，在此溫度潮濕的陰極環境下 Cr₂O₃ 將會揮發並沉積在陰極以及電解質的表面中，這樣的降解 (degrade) 將會使得電池的導電度等電性質均出現劣化。[23-26] 目前常見的方法是在合金表面可以鍍一層氧化物進而阻隔鉻揮發污染 SOFC。

在 600°C 左右，只有 Al₂O₃、SiO₂，和 Cr₂O₃ 能夠展現出足夠低的氧化物生成率使得目標合金達到長期性的使用，氧化物會生成在金屬表面，以防止內部進一步的再度氧化。但 Al₂O₃ 以及 SiO₂ 電阻太高而無法使用在金屬的 SOFC 連接器之中。此外 NiO 也是在 SOFC 連接器中值得考慮的高溫氧化物之一，但 NiO 熱膨脹係數(CTE)太高，較難與目前的電池元件匹配。

雖然金屬連接器有以上優點，但在使用上也遭遇下列的問題：

- (1) 熱膨脹係數與電池元件，如 YSZ (Yttria stabilized Zirconia)，有明顯的差異。

表 1 在 SOFC 中可能會產生的金屬氧化物在 800°C 時的活化能

Driving force for the formation of the various oxides is given in the table below

Oxide	Driving force for formation at 800°C (kJ mol ⁻¹)
CrO ₂	241
CrO ₃	204
Cr ₂ O ₃	271
Cr ₅ O ₁₂	231
Cr ₈ O ₂₁	221
Cr ₂ FeO ₄	252
FeO	187
Fe ₂ O ₃	211
Fe ₃ O ₄	208
FeTiO ₃	284
Fe ₂ TiO ₄	256
MnO	217
MnO ₂	208
Mn ₂ O ₃	221
Mn ₃ O ₄	224
Mn ₂ TiO ₄	276
MnTiO ₃	298
TiO ₂	343
Ti ₂ O ₃	321
Ti ₃ O ₅	329
Ti ₄ O ₇	335

These driving forces in this table were calculated using Thermo-Calc using the SSOL4 and SSUB3 databases with the temperature set at 800°C and the alloy chemistry set to that of F11.

- (2) 合金中抗氧化元素於高溫時所形成的緻密氧化層如 Cr₂O_{3(s)} 在高溫時會揮發，形成 CrO_{3(g)}，影響金屬連接板的效能。以求近一步的大量生產以及製造。



二 金屬連接器的材料回顧

在國內外學者專家的討論中，許多的學者都提出了實驗來尋找有潛力成為 SOFC 金屬連接器合金的候選合金，在此將一一介紹列出。

Minfang Han et al. [24] 提出了一系列以 Fe-Cr 合金為基礎而以 Ni、Al、Si、和 Zr 合金為添加物並控制雜質元素如 C、P、S 如表 2 所示，藉由傳統的熔煉方法熔煉合金，在成形後就以 Thermal Analyzer 來觀察合金的熱膨脹性質，並以四點探針測量合金的電導性質，此外並在爐中加熱至 1000°C 至兩百個小時來測試這些金屬的氧化性質。

表 2 Minfang Han et al. 所使用的測試合金成分[27]

No.	Cr	Si	Al	Zr	Ni	C	P	S
1	20	0.42	0.24	0.24	0.29	0.026	0.012	0.002
2	22	0.4	0.25	0.45	0.15	0.03	0.02	0.005
3	25	0.8	0.5	0.24	0.3	0.03	0.02	0.005
4	18	0.2	0.1	0.12	0.5	0.03	0.02	0.005

表 3 Minfang Han et al. 實驗中四種合金與 YSZ 的熱膨脹係數差[27]

	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Thermal expansion coefficient, α ($\times 10^{-6}$ cm cm ⁻¹ K ⁻¹)	9.206	9.425	9.618	9.792	9.945	10.11
The difference of thermal expansion coefficient, $\Delta\alpha$ ($\times 10^{-6}$ cm cm ⁻¹ K ⁻¹)						
Fe-Cr-1	2.478	2.361	2.402	2.553	2.797	2.974
Fe-Cr-2	2.506	2.296	2.122	2.468	2.883	3.220
Fe-Cr-3	2.469	2.356	2.391	2.517	2.688	2.787
Fe-Cr-4	1.615	1.512	1.396	1.130	1.624	2.134

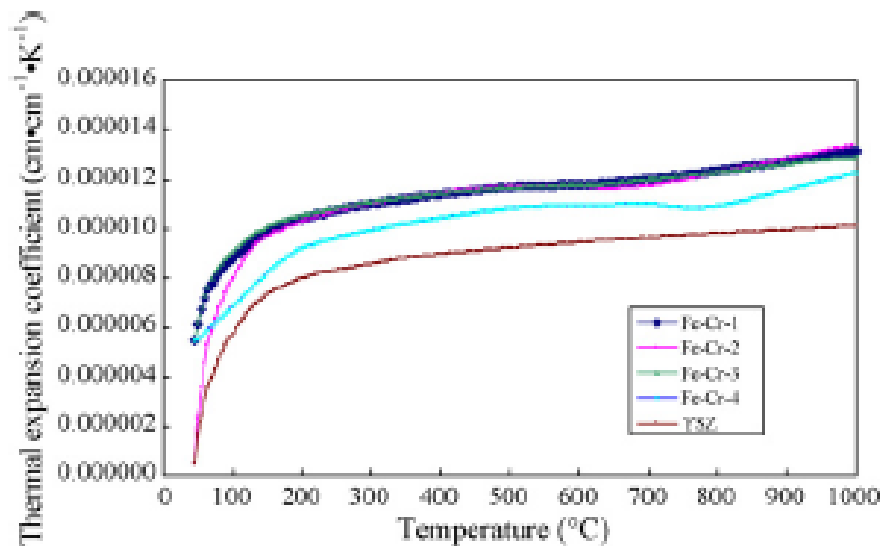


圖 5 Minfang Han et al. 實驗中四種合金的熱膨脹性質[27]

由於金屬連接器須匹配 SOFC 中的元件 YSZ(yttrium stablized zirconia)，故也在實驗中測試了 YSZ 的熱膨脹性質其中可以看到在 SOFC 工作溫度 600-800°C 範圍中。由圖 5 可知 YSZ 熱膨脹係數大約在 9.425×10^{-6} - $9.792 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 範圍內，而此四種合金中，在熱膨脹係數此項最與目標 YSZ 接近的則是第四組的成分 (Fe-18Cr-0.2Si-0.1Al-0.12Zr-0.5Ni)。而一般 Inconel 合金的熱膨脹係數則只有 $15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

在 Minfang Han et al. 的研究中也提到了在考慮改善導電度、增加抗熱及抗氧化性質時，加入少量的其他元素可為改善的方法。例如在改善抗氧化性質方面，他認為最有效的成分大約是 Cr 在 18%-25% 之間，而 Ni 在 0.1-1% 之間。

在 XRD 測試與 SEM 的比對中可以發現在 Fe-Cr-1 與 Fe-Cr-4 兩組合金在氧化過後表面形成的是 $3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，為較緻密的氧化物，可以有效的達成保護內部金屬不被氧化的效果。而在 Fe-Cr-2 與 Fe-Cr-3 兩組合金中在氧化過後卻形成了 FeCr_2O_4 與 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ ，在金相上形成了有裂痕的表面，抗氧化效果不好。推測這樣的氧化物形成將與此實驗的添加元素(additional microelements)有關，也需要再進一步的探討添加元素與氧化後形成的相的關係。

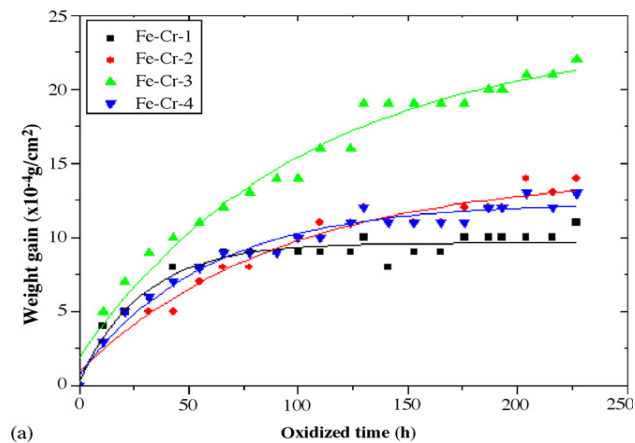


圖 6 Minfang Han et al. 實驗中四種合金的 Weight gain curve 溫度 1000°C [27]

改變合金的添加元素，尤其是鐵-鉻以外的微量元素(micro-element)是改善 SOFC 連接器合金有效的方法之一。Shujiang Geng、Jiahing Zhu 就以不同的添加合金與常用的 Crofer22、Ebrite、與 Haynes242 做為比較。[28]

實驗組合金主要改變鈦、錳的濃度，並與相同鉻含量的常見 SOFC 連接器合金作為比較。

在經由實驗中可以得知在添加鈦、錳進入相同的 Fe-22Cr 合金中都會在氧化時形成(Mn,Cr)或是(Ti,Cr) 的尖晶石相(spinel phase)，此尖晶石相在高溫時會保護鉻的揮發，並使得抗氧化性質可以在長時間的運作下可以維持。如表 4，又此尖晶石相與錳、鈦的氧化物都有著比氧化鉻更低的電阻，故添加此二微量元素也可以達到降低電阻的需求。並觀察了以鎳為主要合金的 Haynes242 合金，可以得知在表面的氧化鉻形成時，會在外面生成少許的氧化鎳，此氧化鎳是無鉻的 (Cr-free)，故在減少鉻揮發上仍有裨益。

此外 Paul D. Jablonski 和 David E. Alman 在美國國家能源科技實驗室(National Energy Technology Laboratory)的研究中[29]，也是朝著鐵-鉻系合金為基礎而做的連接器合金測試。實驗成分如表 5。

首先藉由熱力學模擬軟體 Thermo-Calc(version r)繪出鐵-鉻二元的相圖，先確定了實驗目標合金的相。再進一步繪出目標欲測合金系列(Fe-1Ti-0.5Mn-Cr)的相

圖。

再由純度相當高的原料在鈍氣保護的氣氛下經電弧融煉成型，熔融後在 1150°C 中做均質化的熱處理，並對測試合金作高溫氧化以及 SEM 金相的觀察。

根據氧化的測試，如圖 7，在經過 CeO₂ 鍍膜之後，可以發現在鉻含量在 12% 至 22% 的範圍內中，在數個成分的鉻含量中，抗氧化性質都大幅的提高。

表 4 金屬氧化物的熱膨脹係數與電阻係數[28]

Physical properties of some oxides		
Oxide	CTE (25–1000 °C) × 10 ⁻⁶ (°C ⁻¹)	Electrical resistivity (Ω cm)
Cr ₂ O ₃	9.6	100 at 800 °C
Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄	7.5	20 at 800 °C
NiO	14	5–7 at 900 °C
TiO ₂	7–8	100 at 900 °C
Mn ₂ O ₃	–	0.7–1 at 800 °C

表 5 Paul D. Jablonski et al. 實驗中 SOFC 連接器的測試成分[29]

	F7	F8	F9	F10	F11
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
Cr	6	9	12	18	22
Ti	1	1	1	1	1
Al	0	0	0	0	0
Si	0	0	0	0	0
Mn	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
C	0	0	0	0	0

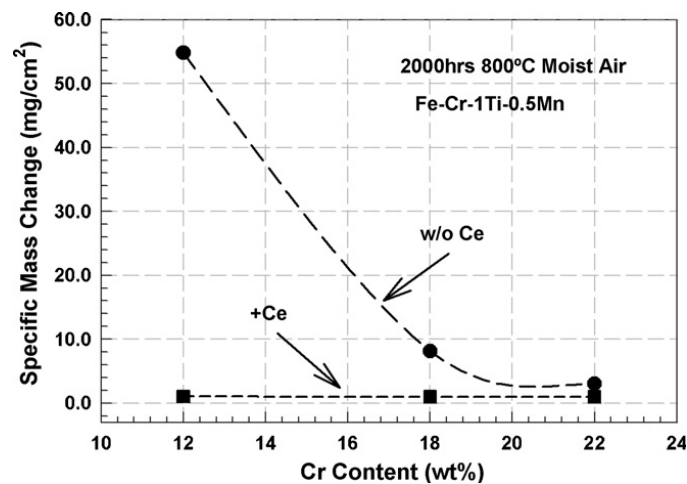


圖 7 Paul D. Jablonski et al. 實驗中各合金鍍膜前後的氧化性質[29]

除了鐵-鉻系合金之外，還有另外一類的金屬 SOFC 連接器合金。此類的 SOFC

連接器合金成分以鎳為主並添加了鉻增加抗氧化性質。如常見的 Haynes230 與 Haynes242 等等。此類合金的優點是抗氧化性好，鉻不易揮發，但通常以鎳為主的合金都有熱膨脹量大的問題。在 S.J.Geng et al.的實驗中[30]，針對 SOFC 連接器用途，S.J.Geng et al.把連接器原料由 Haynes230 改良為 Haynes242 並觀察合金的熱膨脹性質、氧化、及電阻等性質。

由於 Haynes230 熱膨脹係數過大，不易與其他電池元件的熱膨脹量匹配，故將成分改為 Haynes242 來與其他電池元件作為配合，由圖 8 可知，若 SOFC 在中溫下運轉時，Haynes242 的確改進了自 Haynes230 的缺點，熱膨脹與其他的電池元件接近。

表 6 數種常用作 SOFC 連接器商用合金的成分[30]

Nominal composition of the four alloys (wt.%)													
Ni	Fe	Cr	Mo	W	Mn	Co	Si	Al	Cu	Ti	C	B	La
Haynes 242	Bal 2*	8	25		0.8*	2.5*	0.8*	0.5*	0.5*		0.03*	0.006*	
Haynes 230	Bal 3*	22	2	14	0.5	5*	0.4	0.3			0.1	0.015*	0.02
Ebrite	Bal	26	1		0.02		0.24						
Crofer	Bal	22			0.5					0.08	0.005		0.06

*Maximum.

此外，在氧化測試中，Haynes242 展示出優秀的抗氧化性質，並在電阻方面也比常用的 Crofer22 來的好，所以在整體來說若以鎳系合金來做為 SOFC 連接器合金的材料，Haynes242 將是有潛力的候選合金之一。當然此合金仍有部分問題仍需改進：例如在表面的氧化鎳層會有不連續以及附著性的問題；此外在熱膨脹時，有機會形成 δ 相，使得熱膨脹性質變差。在考慮以鎳為主的 SOFC 連接器合金時，也有一類是因優良的熱膨脹性質而受到注目，此類合金就是所謂的 INVAR 合金。INVAR 合金是一種熱膨脹係數幾乎等於零的合金。它是由 35%的鎳與 65%的鐵所組成，為面心立方(fcc)結構。B.C. Church et al.[31]在一開始研究以 Invar 類合金來做為 SOFC 連接器材料的時候，嘗試了幾個在 Invar 範圍內的鐵-鎳合金並與 Fe-20Cr 合金做熱膨脹性質的比較。得到的結果是在中溫範圍內，Fe-47.5Ni 在室溫到 500°C 時都有著較低的熱膨脹係數，而在中溫範圍內，也是比 Fe-20Cr

更能貼近 YSZ 熱膨脹係數的合金，但此合金只是單純的二元合金，在高溫抗氧

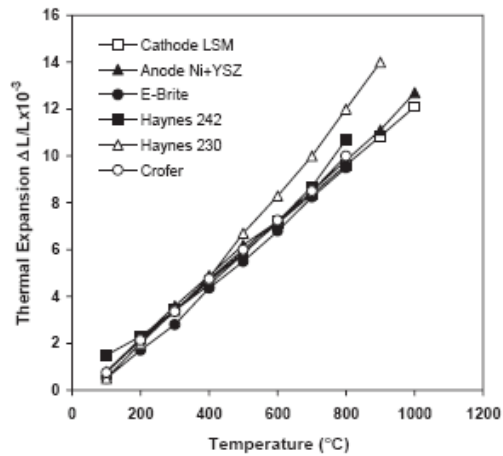


圖 8 數種商業合金與 SOFC 電池元件熱膨脹性質的比較[30]

化方面無法達到 SOFC 的要求。故在此類的合金中在加上鉻來增加在高溫時抵抗氧化的能力[32]。在嘗試一系列的合金後最後可以發現在 Invar 合金中增加鉻雖使抗氧化的能力增加，但也使得熱膨脹係數持續的提高，鉻的濃度與此二性質都為正相關。故在最後得到 Fe-42.5Ni15Cr 可能是在 Invar 合金中最能接近 SOFC 連接器合金的成分，但在高溫氧化方面還是不如 Fe-20Cr 合金。

綜觀以上合金，大約可以將 SOFC 連接器常用的合金分為數類，其一是以鐵-鉻合金為主，類似不鏽鋼成分再輔以添加微量元素作為改進，此類合金所需成分較為便宜，並且，不鏽鋼為一較為人常研究的合金，也有較多相關的研究也有可能可以參考。不鏽鋼常見的成分有

ZMG232(Fe-22Cr-0.46Mn-0.39Si-0.26Ni-0.23Zr-0.05La)或是

SUS430(Fe-16Cr-1Mn-0.75Si-0.04Ni)[33]。此外在國外的實驗中也有鉻濃度大約在 12-22 的並添加其他微量元素的合金產生。[27-29]

而另一系的主角則是鎳元素，其中又以鎳-鉻合金最被受到期待，如 Haynes 系的合金，根據圖 8 已經和其他 SOFC 元件在熱膨脹係數方面可以匹配；並有熱膨脹係數一樣優良的鐵-鎳 Invar 合金，雖然 Invar 合金目前尚有氧化率與熱膨脹係數無法兼顧之問題，但仍然是值得期待的 SOFC 連接器可能成分之一。

三 合金設計構想暨研究目的

針對 SOFC 連接器所需之性質，根據前述須與電池相關元件在熱膨脹性質方面可以配合，不會導致體積差異太大無法與其他元件匹配，又需在高溫時具有抗氧化的性質以及在高溫運作時需有小的電阻。在此選用鐵-鉻合金系做為實驗 SOFC 連接器的候選合金，鐵鉻合金中最普遍的應用為不鏽鋼，根據 AISI(American Iron and Steel Institute)的定義，鉻含量超過 11.5wt%的鐵合金就可以稱為不鏽鋼，在鐵中添加的鉻會產生使金屬表面不易氧化的氧化物，如氧化鉻；阻隔空氣繼續氧化金屬。並在實用中根據用途不同，添加各種微量合金以應各種不同環境下的應用。

在之前本實驗室針對二元鐵-鉻的實驗中，Fe-12Cr 與 Fe-16Cr 熱膨脹性質相對較小，由於電解質 YSZ 是陶瓷材料，熱膨脹量一般來說較金屬為少，熱膨脹係數在 800°C 時接近 10×10^{-6} (圖 8)，故選用在之前測試中熱膨脹係數較小的肥粒鐵系合金：Fe-12Cr 與 Fe-16Cr 為主，進而添加錳、鎳等微量元素期待能進一步改善此二元合金的性質。

根據圖 7，在經過表面處理後的鐵-鉻系合金，在 800°C 之下擁有比未經表面處理的合金優良的抗氧化性質。一般來說，鐵-鉻系的 SOFC 連接器合金在高溫環境下都需要表面處理來解決鉻揮發造成電池污染的問題，由圖 7 也可得知在經過表面處理後，鐵-鉻系二元合金中，鉻濃度在 12wt% 至 22wt% 時，氧化程度幾乎相同。故在接下來的實驗中，將不進一步討論高溫氧化，而把研究的重點先放在不同成分下的微量元素如何影響熱膨脹係數與高溫下的電阻等性質。希望能找出適合做 SOFC 連接器的可能合金系統，做為工業界研發相關材料文獻依據。

四 合金元素對連接器材料物性與機械性質的影響

鉻(Chromium)

鉻為不鏽鋼中主要合金元素，其含量必須超過 12wt% 以上才有鈍化(passive) 的效果[34]，可以在表面形成氧化物保護進一步被氧化。鉻為肥粒鐵穩定劑，易與碳、氮形成化合物化合物，且於回火實可阻止碳化物快速成長、並在 SOFC 連接器中，主要提供防氧化的效果

錳(Manganese)

錳的添加，在熔煉中可藉由氧化錳的形成，幫助去除鋼中的氧含量。每增加 0.001wt% 的錳，抗拉強度約可增加 150 個 psi，但會降低其焊接性[35]。在燃料電池連接器中，由於氧化錳或錳,鉻的尖晶石相氧化物比氧化鉻不易生成，故會在高溫 SOFC 工作時，生成於氧化鉻之外，不但可以達到保護金屬，減少鉻揮發的效果，又因錳的氧化物擁有比氧化鉻更低的電阻，也可以使得 SOFC 連接器的電阻相對的降低

鎳(Nickel)

鎳為沃斯田鐵穩定劑，能有效降低肥粒鐵的形成。但會降低碳、氮在沃斯田鐵相的溶解度，增加碳化物的析出，鎳能提高鋼的強度而又保持良好的塑性和韌性，對於酸鹼有較高的耐腐蝕能力，在高溫下有防鏽和耐熱能力[36]。鎳也是在不鏽鋼常出現的元素，可以增加抗氧化性。此外鎳也是 SOFC 連接器常用的合金，添加微量的鉻，鐵等其他元素可以與鎳組成鎳系的連接器，如 Haynes242[30]；在肥粒鐵系的連接器中(ferritic interconnect)。添加鎳也有在氧化鉻外層在生層氧化鎳來保護鉻濃度的功用，但過多的鎳為使得合金中產生沃斯田鐵相，而使得合金的熱膨脹係數遽增。根據前述 Minfang Han et al. [24] 的實驗中，他認為最好能將鎳的濃度控制在 0.1%-1% 之間，而不會使得沃斯田鐵相在合金中

生成。



第三章 實驗內容

一 實驗流程圖

本實驗探討在鐵-鉻合金中添加不同微量元素，以改變合金本身的熱膨脹係數與電阻。研究首先配製不同合金設計，利用氣氛保護的電弧爐熔融合金，在經過高溫熱處理以後進行各種分析，圖 9 為本實驗之示意圖。

二 實驗方法與步驟

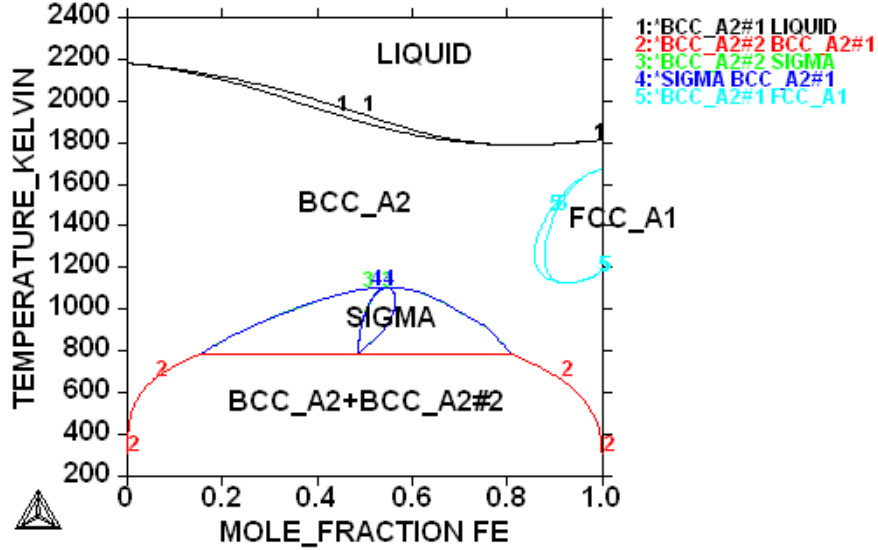
首先先使用熱力學繪圖軟體 Thermo-Calc 以及 SSOL2 資料庫繪出鐵-鉻合金的相圖。鐵-鉻相圖如圖 10 所示。

使用高純度的起始原料來配製一系列的合金，成分如表 7 所示。每次配置總重約 120 克的合金，在氬氣中以電弧熔煉機(Arc-melting)將起始原料熔融，將合金經數次重翻再融後，待其冷卻後取出。取出後將合金用砂輪機切成塊狀後，以高溫爐升至 1150°C 並在氬氣中持溫十二個小時，進行均質化。在熱處理完成後，取出試片，以慢速切割機、及砂輪機裁為適當的大小，以使用 TMA(Thermal Mechanical Analysis)進行熱膨脹的測試，同時進行四點探針測量電阻。在金相的觀察方面，將均質化的試片經裁切後，經過熱鑲埋，並使用#200、#400、#600、#800、#1000、#1200、#1500、#2000 號砂紙研磨過後，經過直徑 0.3 μm 的氧化鋁拋光過後，並在酒精浸泡超音波震盪五分鐘後以 95ml 蒸餾水+5ml 32% 氫氯酸進行腐蝕，並用光學顯微鏡下觀察不同合金系統的顯微組織，試片最終的合金比例，我們使用 EDS 做伴定量之測量。實驗除了利用 Thermo-Calc 繪出不同合金系統的相圖，我們也是用 X-ray 做進一步的確認。



圖 9 實驗流程圖

THERMO-CALC (2008.06.19:21.16) :CrFe Phase Diagram
 DATABASE: SSOL2
 P=1E5, N=1;



2008-06-19 21:16:07.14 output by user R39527054 from PROTESSLADE

圖 10 鐵-鉻相圖

表 7 實驗中設計的合金濃度

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
Cr	16	16	16	16	16	12	12	12	12	12
Mn	0	0.5	1	0	0	0	0.5	1	0	0
Ni	0	0	0	0.5	1	0	0	0	0.5	1

Bal.=Balanced

三 實驗儀器介紹

(一) 真空電弧爐

電弧是氣體的一種弧光放電。氣體弧光放電表現為極間電壓很低，但通過氣體的電流卻很大，有耀眼的白光，弧區溫度很高（約 5000K）。巨大的電流密度來自於陰極的熱電子發射，以及電子的自發射，即在陰極附近有正離子層，形成強大的電場，使陰極自動發射電子。大量電子在極間碰撞氣態分子使之電離，產生大量的正離子和二次電子，在電場作用下，分別撞擊陰極和陽極，結果獲得高溫。陰極因電子發射用去部分能量，所以溫度低於陽極。極間也因部分正離子與電子複合放熱而產生高溫。電弧爐即是用這種原理熔煉金屬的工業爐。在真空環境下的電弧爐就是真空電弧爐。真空電弧熔煉採用大電流低電壓，屬於短弧操作，。一般電弧電壓為 22~65V。本實驗所用的真空電弧爐如圖 11 所示乃購自振華電熱公司，陰極為 6.36mm 添加鈦的鎢棒，陽極為附有水冷卻的銅坩鍋，使用電壓為 45V，並在管壁、坩鍋、以及電弧源都有通水路加以冷卻。電源啟動後，以踏板控制電弧的通路，並附有真空幫浦。

(二) 能量分散光譜儀分析(EDS)

能量散佈分析儀(Electron Dispersive Spectrometer)主要是由擴散鋰原子的矽晶接收器(Lithium Drifted Si p-i-n diode, Si(Li)) 為核心的固態偵測器，其中鋰是為了中和矽晶接收器中可能存在的其它雜質，減少電子與電洞對再結合中心使得偵測的效率準確，被電子束激發而放射出來之 X 光穿過薄的鈹窗或超薄的高分子膜窗甚至是無窗型的偵測器中，激發矽晶接收器產生電子電洞對，再轉換成電流，經放大器(Amplifier)及脈衝處理器(Pulse Processor)的處理後，送至能量數位轉化器(Energy-to-Digital Converter)處理由多頻道分析儀(Multi-channel Analyzer, MCA)將 X 光能量信號存入其對應之頻道位置。可以快速並且同時的偵測不同能量的 X

光能譜。

(三) X 光繞射分析

X 光繞射的原理可追溯自 1913 年布拉格父子發現布拉格定律(Bragg's Law)即 $2d\sin\theta=n\lambda$ ；其中 d 為晶面間距， θ 為 Bragg 角， λ 為波長，一般常用的 X 光光源為銅 α ， λ 為 1.5418\AA ， n 為反射級數；及晶面間距方程式，由 $\sin^2\theta$ 和 $h^2+k^2+l^2$ 成正比， h 、 k 、 l 為晶格常數，藉由比例可得知預測試的結構。本實驗所採用的 X 光繞射分析儀是台大奈米科技研究中心所有的 PANalytical X 光繞射分析儀，型號為 X'Pert PRO，輸出電壓在 200-240V，最大電流可至 45A。

(四) 熱膨脹分析(TMA)

TMA 是指按照一定程式控制試片的溫度變化，並向試樣施加非振動型載荷，將該物質的變形作為溫度的函數進行測量的技術。即，在一定的靜態負載作用下，邊加熱（或冷卻）邊檢測試片所發生的膨脹、收縮，針入等的變形及其變形量的方法。

TMA 裝置的示意圖如圖 12 所示。試片放在試管的底部，探針直接放在試樣上面。試片經由探針承受著施應力處所施加的一定負載應力的狀態下，被加熱(或冷卻)。當試樣發生變形時，探針與試片一起移動，高精度感應 sensor (Linear variable differential transducer, LVDT) 檢測此時的移動量，就可對熱膨脹、熱收縮等進行測量。不同的測量目的，所使用的探針形狀、載荷大小各異。並使用原廠的標準試片做為校正。本實驗使用的是 TA 公司所製造的 Q400 型 TMA，具有手觸式螢幕可直接操作，並配合電腦可記錄在溫度變化時的試片形變情況與受力情形。

(五) 加熱爐

本實驗使用台灣大學粉末冶金實驗室所有，由振華電熱製造的管形氣氛燒結爐，可設定升溫過程在控制器中，並保持試片在固定的氣氛下進行加熱，可通



圖 11 真空電弧爐圖



圖 12 X 光繞射分析儀圖

氣體有氫氣、氫氣，氮氣等。

(六) ASR 四點探針

本實驗借用核能研究所之中的 ASR(Area specific resistance)高溫長時間阻抗測試，可以一邊加熱試片，一邊量測試片的電阻，而得到在高溫時試片的電阻。SOFC 的工作溫度為 600°C 至 800°C，本實驗高溫電阻的測量主要測試為 750°C 及 800°C。四點探針的原理為在量測薄片電阻時，在其中兩個探針尖加上固定電流，並同時量測另外兩個探針尖的電壓差值，就可以計算出薄片電阻。一般而言，探針的間隔為 1mm，在室溫一般的使用下，通常會進行四次的量測。

(七) 碳硫分析儀

實驗使用 Horiba EMIA-220V Simultaneous Carbon/Sulfur Analyzer 碳硫分析儀進行，將試片以砂輪切割機切至約 0.5 克重，分析前先將試片以砂紙研磨，再浸入酒精於超音波震盪機中進行清潔，保持試片的乾淨。並加入鎢粉以助燃。在測試前先使用原廠所附的試片加上一公克的助燃鎢粉先燃燒一次做為校正。在測試時載氣（氧氣）經過淨化後，導入燃燒爐（電阻爐或高頻爐），樣品在燃燒爐高溫下通過氧氣氧化，使得樣品中的碳和硫氧化為 CO_2 、 CO 和 SO_2 ，所生成的氧化物通過除塵和除水淨化裝置後被氧氣載入到硫檢測池測定硫。此後，含有 CO_2 、 CO 、 SO_2 和 O_2 的混合氣體一併進入到加熱的催化劑爐中，在催化劑爐中經過催化轉換 $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ ， $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ ，這種混合氣體進入到除硫試劑管後，導入碳檢測池測定碳。殘餘氣體由分析器排放到室外。與此同時，碳和硫的分析結果以 %C 和 %S 的形式顯示在主機的液晶顯示屏上和連接的計算機顯示器上並儲存在計算機裏，以便隨時調出，也可以通過連接的印表機輸出列印。

裝有基本 Windows 介面的電腦可以操作 CS-2000 碳硫分析儀。在分析過程中，為保證分析簡單可靠地執行，儀器可實時顯示工作狀態。樣品分析的燃

燒釋放曲線同時顯示在電腦螢幕上。



圖 13 ASR 電阻測試儀

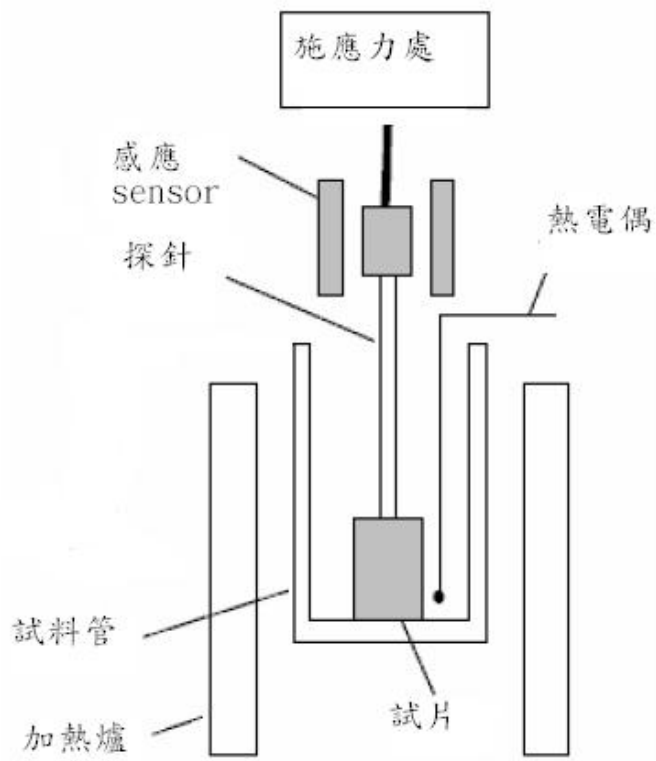


圖 14 TMA 示意圖

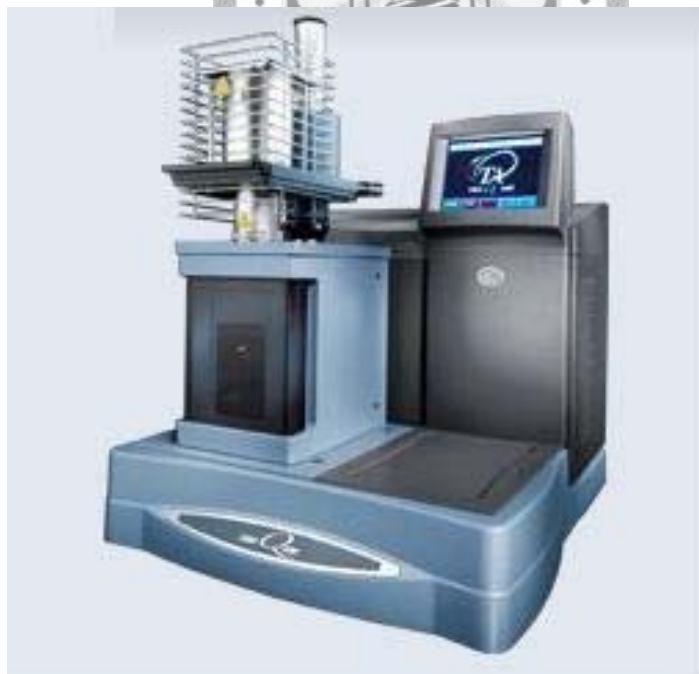


圖 15 TMA 儀器圖

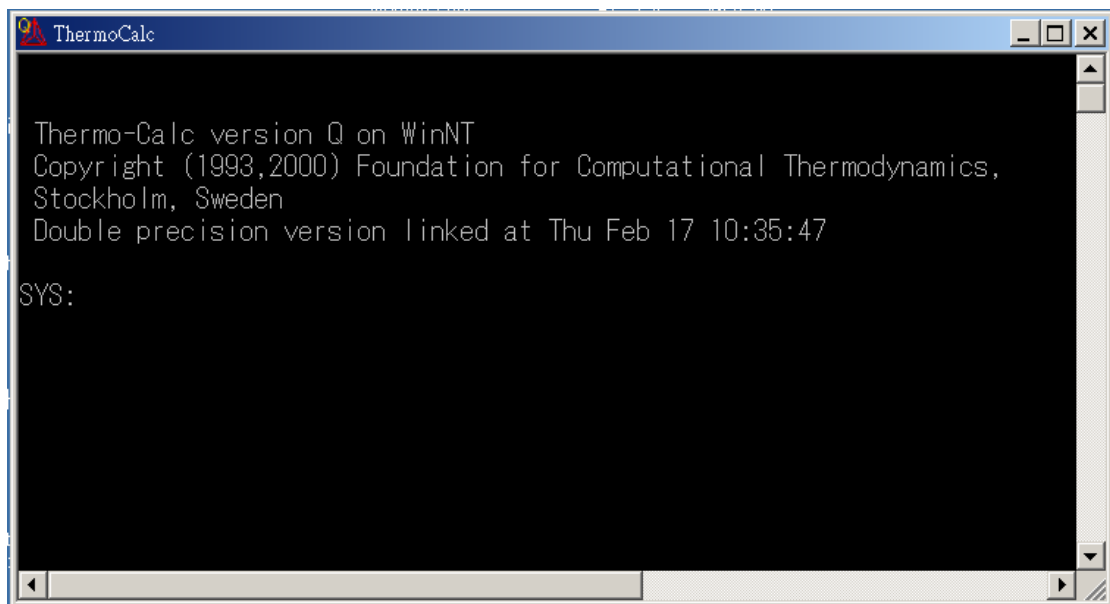


圖 16 Thermo-Calc.軟體 TCCQ 介面

(八) 熱力學軟體 Thermo-Calc

使用專業的熱力學模擬軟體 Thermo-Calc。Thermo-Calc 軟體最初是由瑞典皇家理工學院材料科學與工程系開發出來的，為了更好的開發並推廣熱力學計算與擴散類比軟體，1997 年相關開發人員在瑞典斯德哥爾摩成立 Thermo-Calc Software 公司。

Thermo-Calc Software 開發了許多專業模組來完成專用功能，如數據讀取模組、計算、後處理模組等。用戶界面包括可鍵入命令的命令列介面。所有命令都可採用縮寫形式鍵入。系統同時包含了一些專業模組，用於一些特殊的計算。使用巨集檔案可以保存複雜的命令列，並可以無限制的修改重複使用。並可以建立資料庫這些資料庫通過實驗資料創建。目前，可為多種不同類型的材料提供精確的熱力學數據，這些材料包括鋼鐵、熔渣、水溶液等。並可以根據熱力學數據畫出二元、多元以上的相圖。

四 實驗步驟

(一) 真空電弧爐

- (1) 先用酒精將坩鍋，及管壁擦拭乾淨，並將鎢棒磨尖。
- (2) 將原料放入坩鍋內，並將鈦塊也放入坩鍋另一模內。
- (3) 把腔體關緊後以真空幫浦抽至底，維持五分鐘。
- (4) 將真空幫浦關掉，通入氬氣進腔體，並繼續抽至底，維持五分鐘。此步驟進行兩次後，再通入氬氣進腔體，抽至底後維持十分鐘。
- (5) 通入氬氣進入腔體，氣壓約維持在 40cmHg。
- (6) 打開冷卻水開關，打開電源開關。
- (7) 將鎢棒移至鈦塊上面，將鈦塊徹底熔融至液體狀。
- (8) 把鎢棒移至原料上，將原料均勻融成塊狀後翻面再熔。
- (9) 將步驟(8)重複五遍以後，待 30 分鐘徹底冷卻後取出成品。

(二) 熱膨脹分析(TMA)

- (1) 將熱處理過後的試片以砂輪切割機，與慢速切割機，切成水平塊狀。
- (2) 將裁切過後的試片兩面以#400、#600、#800、#1000 磨亮。
- (3) 將磨亮的試片酒精浸泡後以超音波震盪洗淨。
- (4) 將試片放入 TMA 載台上，使用觸控式螢幕操控，使探針頂住試片。
- (5) 按下 measure 鍵，TMA 機器會直接測量試片的厚度
- (6) 在電腦螢幕上設定升溫曲線，約為每分鐘上升十度，升至 800°C。
- (7) 設定 在加熱時通入的氣體，以及存入檔案的位址及檔名。
- (8) 將保護罩降下以後，使用電腦螢幕啟動 TMA。
- (9) 在溫度降至室溫的時候，將爐子打開，並取出試片。

(三) 碳硫分析儀

- (1) 將熱處理過後的試片以砂輪切割機，切成約 0.5 克的小塊狀。
- (2) 將裁切過後的試片以酒精浸泡後，以超音波震盪洗淨。
- (3) 將原廠附贈的小試片置入碳硫分析儀專用的小坩鍋內，此坩鍋為拋棄式坩鍋。
- (4) 並加入鎢粉約一匙(HORIBA 原廠附贈)，約 1 克。
- (5) 燃燒過後使用電腦程式做為校正，並打開腔體將坩鍋拿出。
- (6) 取出一個新的坩鍋並將試片放在坩鍋內。
- (7) 在加入鎢粉約一匙(HORIBA 原廠附贈)，約 1 克。
- (8) 將坩鍋放入碳硫分析儀後，以電腦控制燃燒時所需的參數，
- (9) 按下電腦中的啟動鈕”RUN”啟動燃燒程序。
- (10) 重複做以上的步驟總共五遍。



第四章 結果與討論

一 熔煉結果

在以真空電弧爐熔煉目標合金以後，在以 EDS 量測合金成分如下。並以碳硫分析儀觀察試片中碳硫的濃度。

表 8 試片中的合金濃度

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
Cr	16.1	16.2	16.1	15.8	16.1	12.1	12.2	11.8	11.9	12.0
Mn	0	0.51	1.1	0	0	0	0.51	1.0	0	0
Ni	0	0	0	0.52	1.0	0	0	0	0.5.1	1.0
C	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
S	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

以 1150°C 的高溫在高溫爐中持溫 12 小時，以達到均質化的效果；在均質化結束之後以砂輪機與慢速切割機將試片切成小塊的水平薄片。以利進行接下來的觀察。

二 試片熱膨脹係數討論

將試片以適當的裁切過後，將試片置入 TMA 中，並以 TMA 在空氣中加溫至 800°C 測量在高溫中熱膨脹的性質。將其結果列於下。

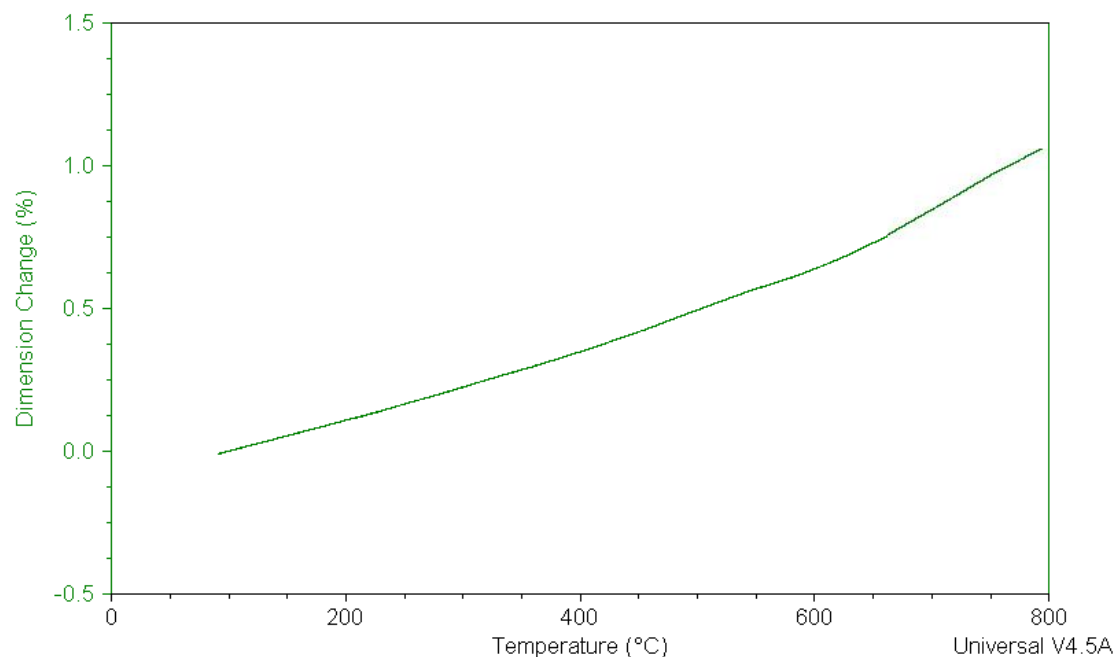


圖 17 成分 Fe-16Cr 的熱膨脹曲線

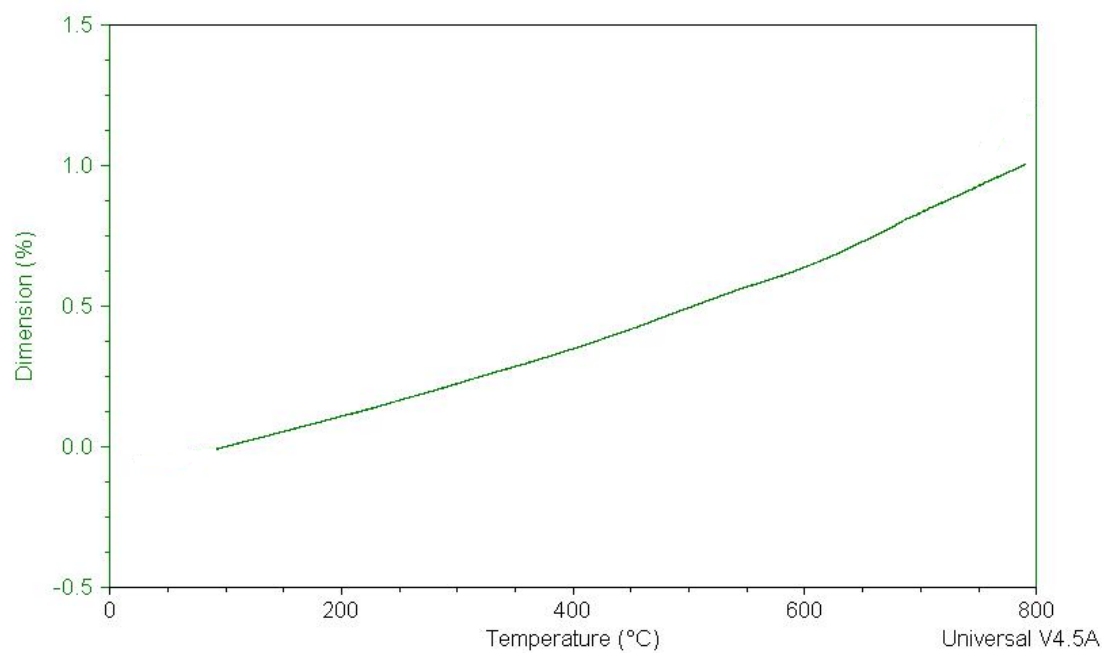


圖 18 Fe-16Cr-0.5Mn 的熱膨脹曲線

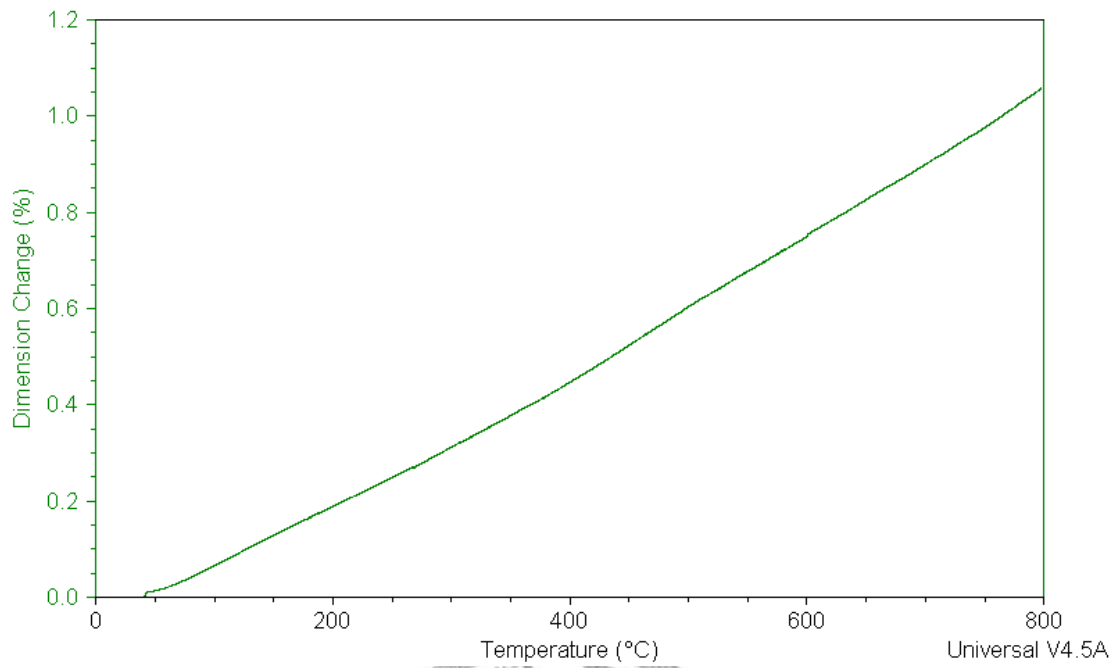


圖 19 Fe-16Cr-1Mn 的熱膨脹曲線

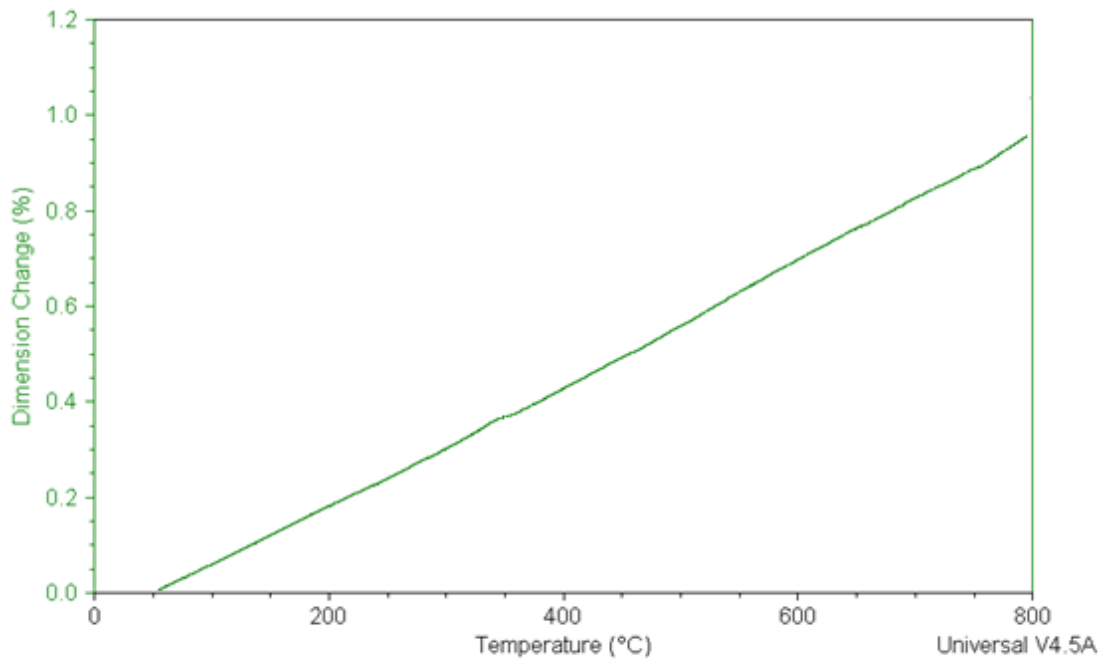


圖 20 Fe-16Cr-0.5Ni 的熱膨脹曲線

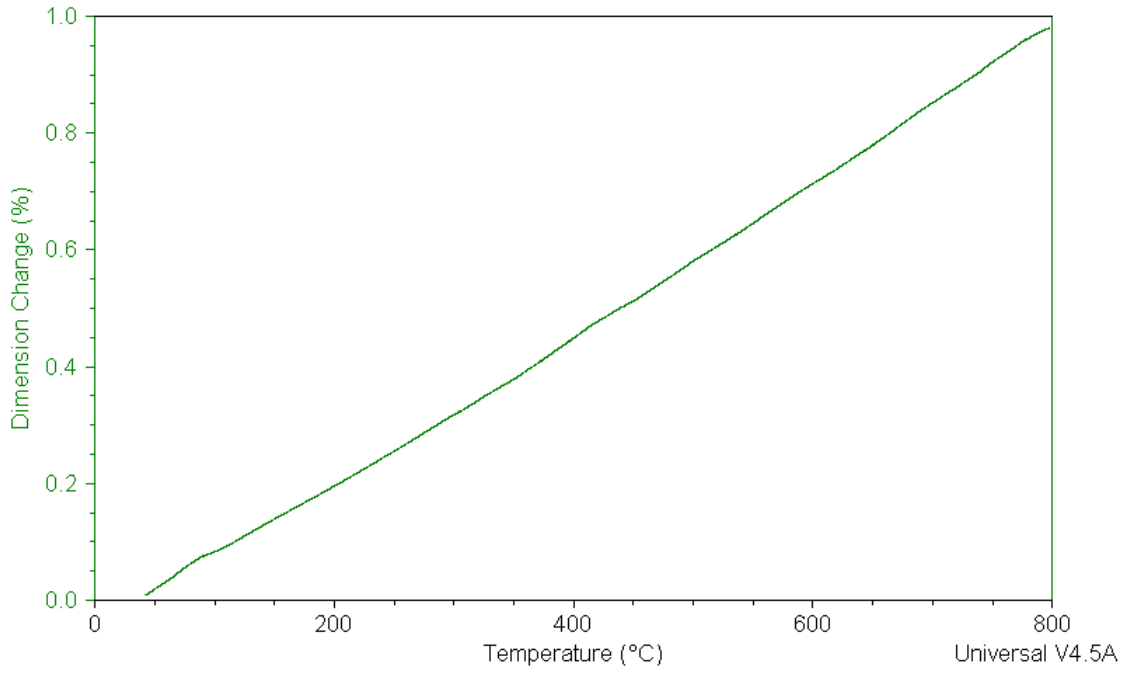


圖 21 Fe-16Cr-1Ni 的熱膨脹曲線

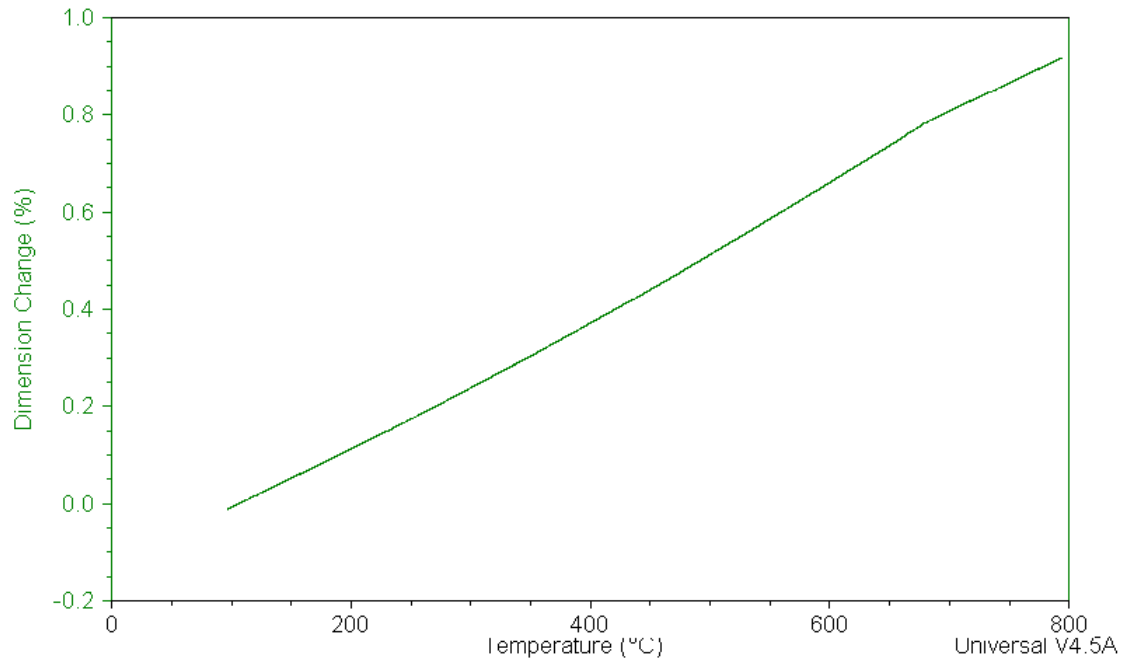


圖 22 Fe-12Cr 的熱膨脹曲線

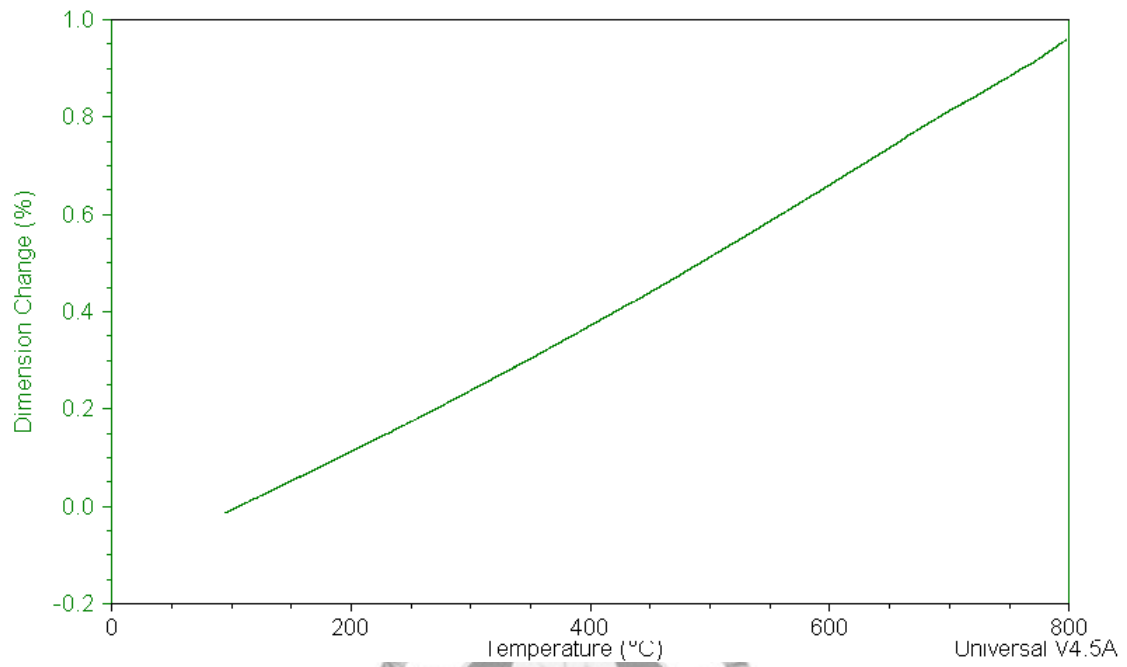


圖 23 Fe-12Cr0.5Mn 的熱膨脹曲線

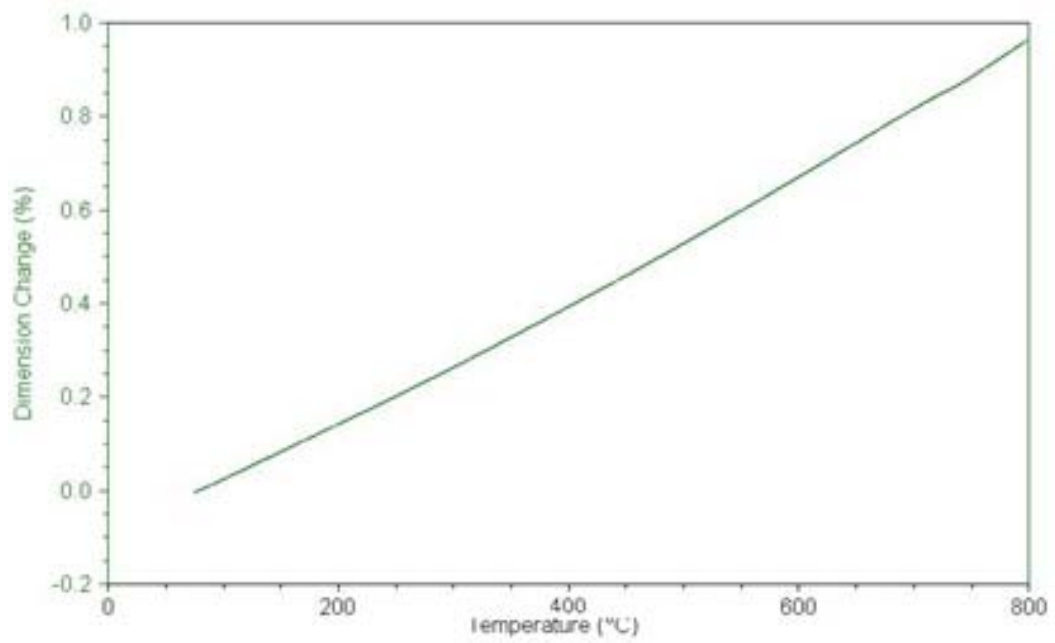
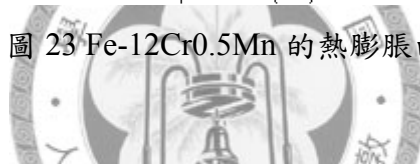


圖 24 Fe-12Cr-1Mn 的熱膨脹曲線

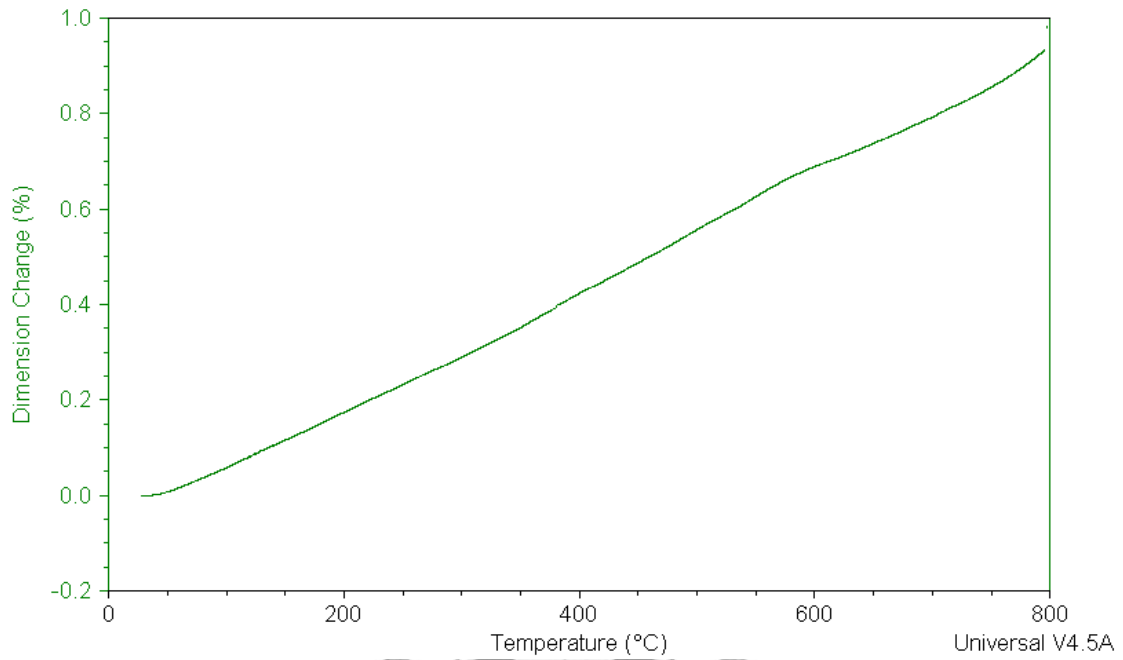


圖 25 Fe-12Cr-0.5Ni 的熱膨脹曲線

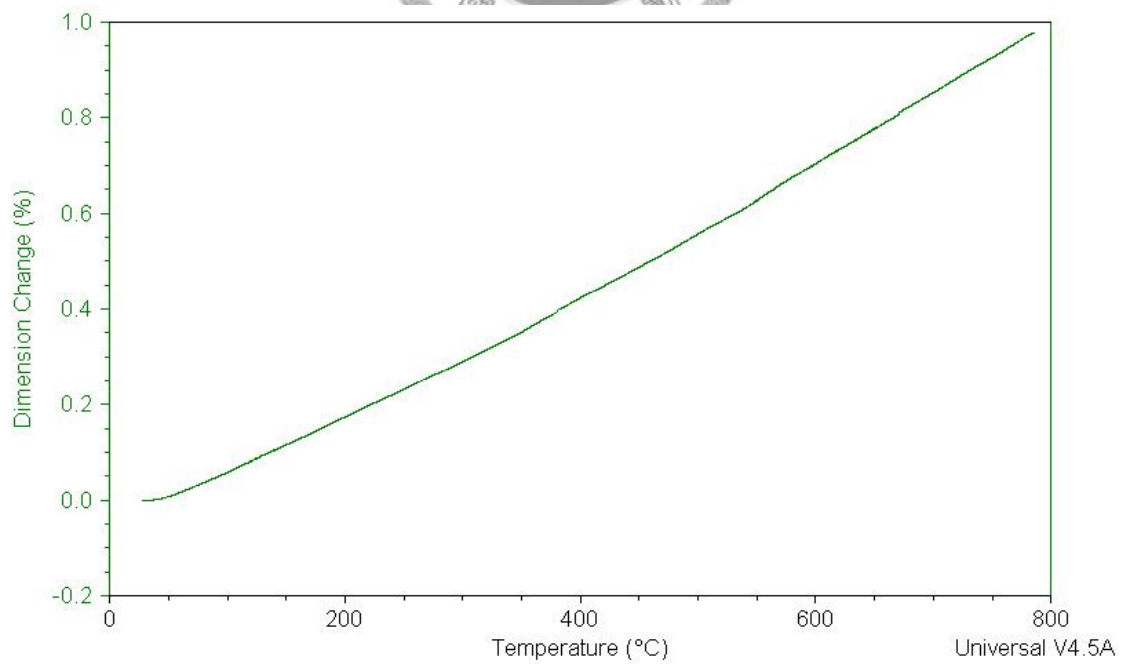


圖 26 Fe-12Cr-1Ni 的熱膨脹曲線



並換算為 CTE(Coefficient of thermal expansion)對溫度的關係，藉以與其他的電池元件作為比較；並可了解在溫度上升的同時熱膨脹係數的變化。以 100°C 做為一區間觀察由 100°C 至 800°C 間熱膨脹係數的變化情形。

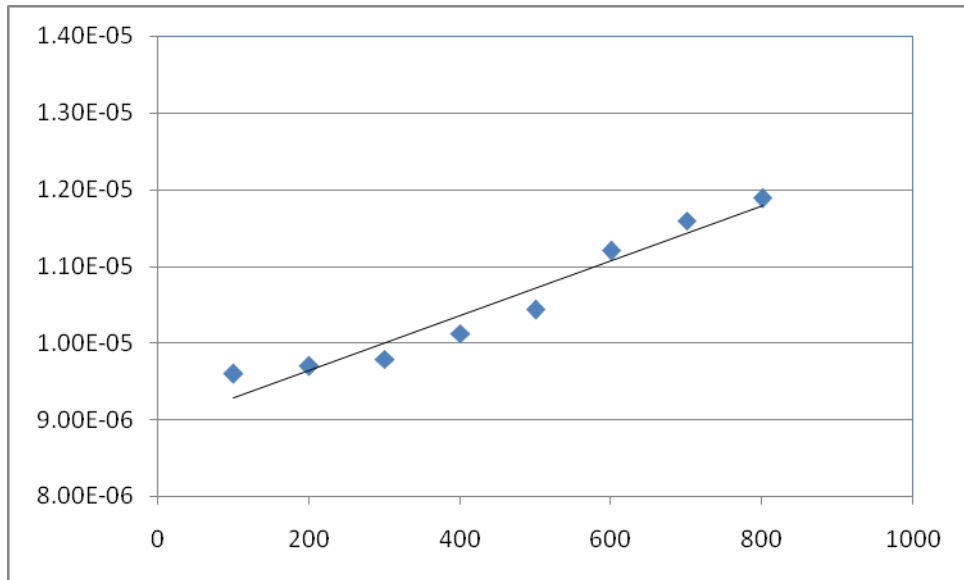


圖 27 Fe-16Cr 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖

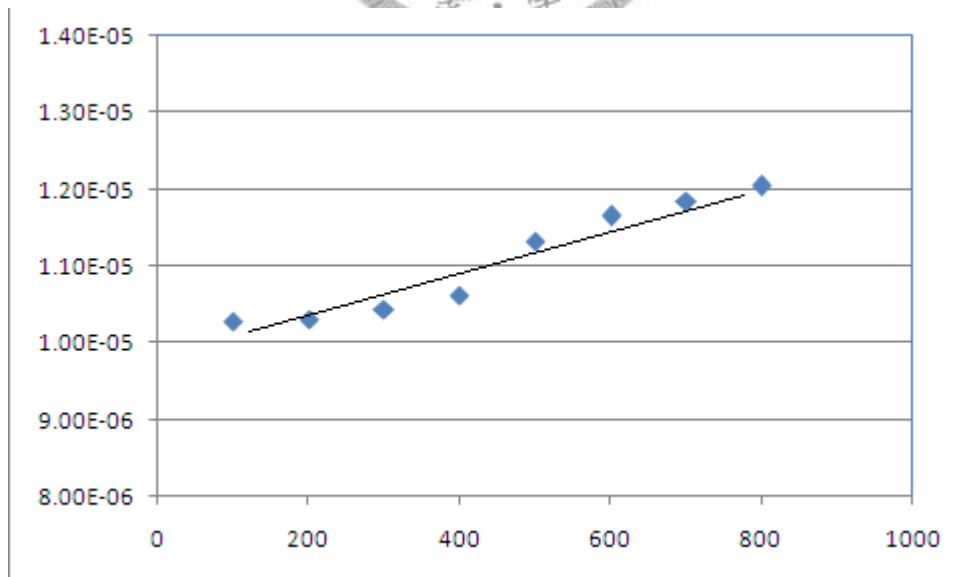


圖 28 Fe-16Cr-0.5Mn 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖

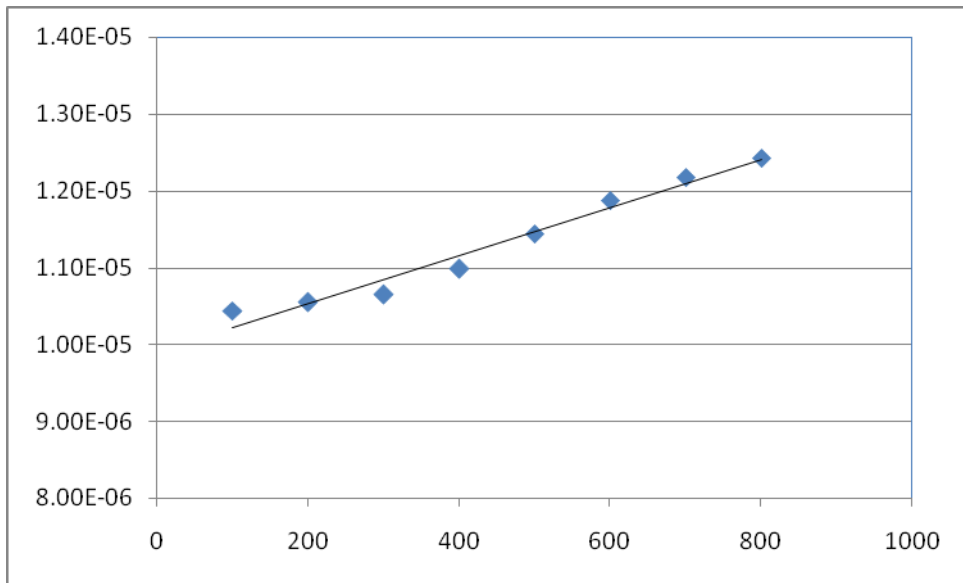


圖 29 Fe-16Cr-1Mn 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖

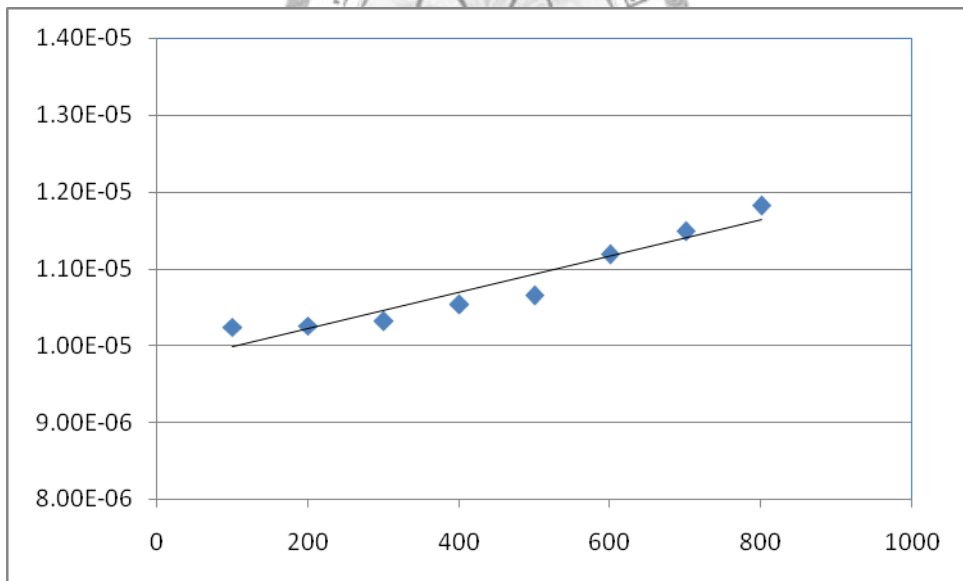


圖 30 Fe-16Cr-0.5Ni 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖

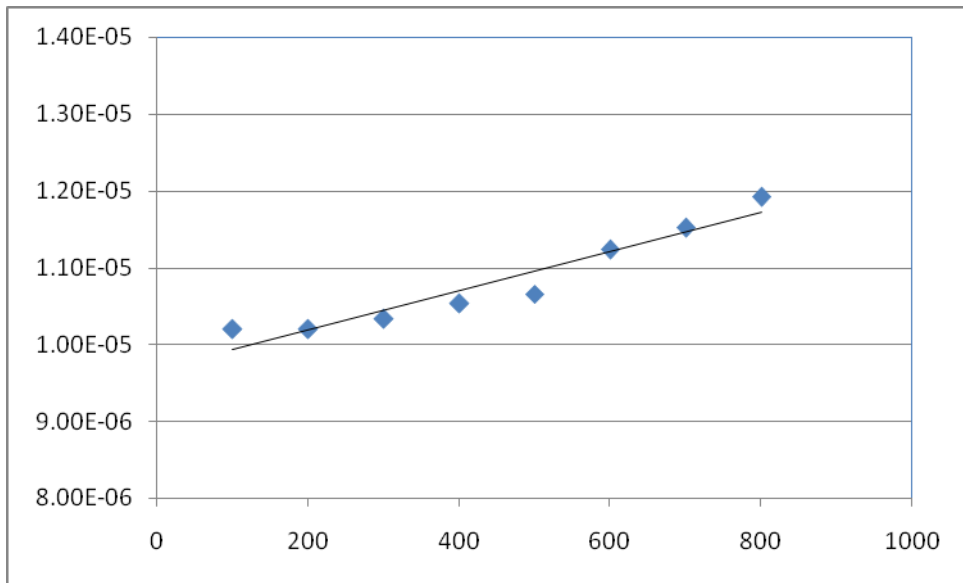


圖 31 Fe-16Cr-1Ni 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖

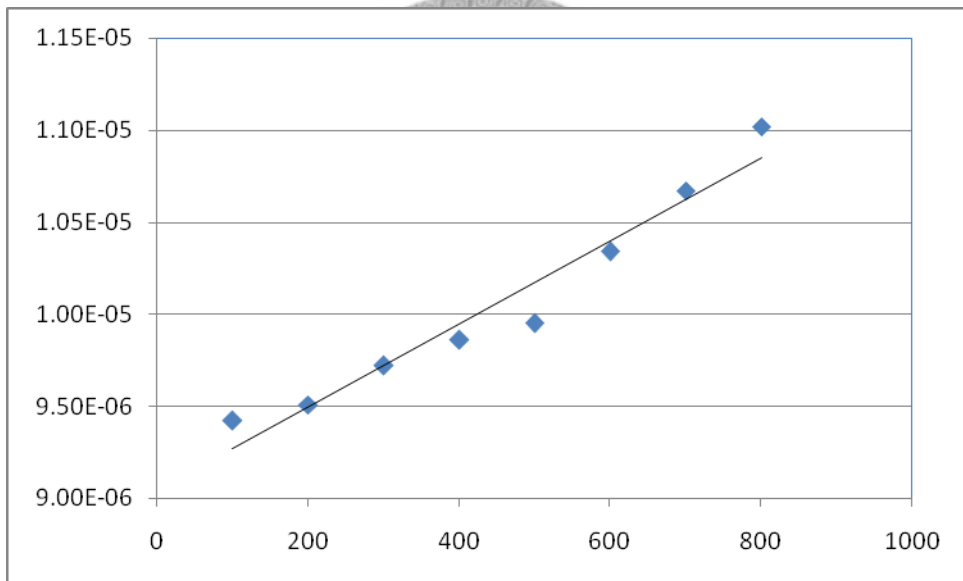


圖 32 Fe-12Cr 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖

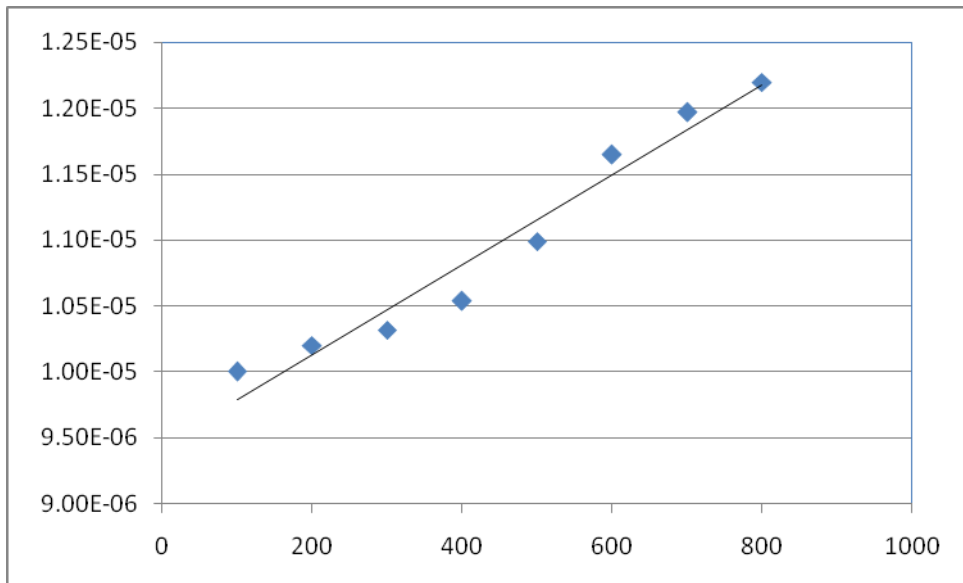


圖 33 Fe-12Cr-0.5Mn 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖

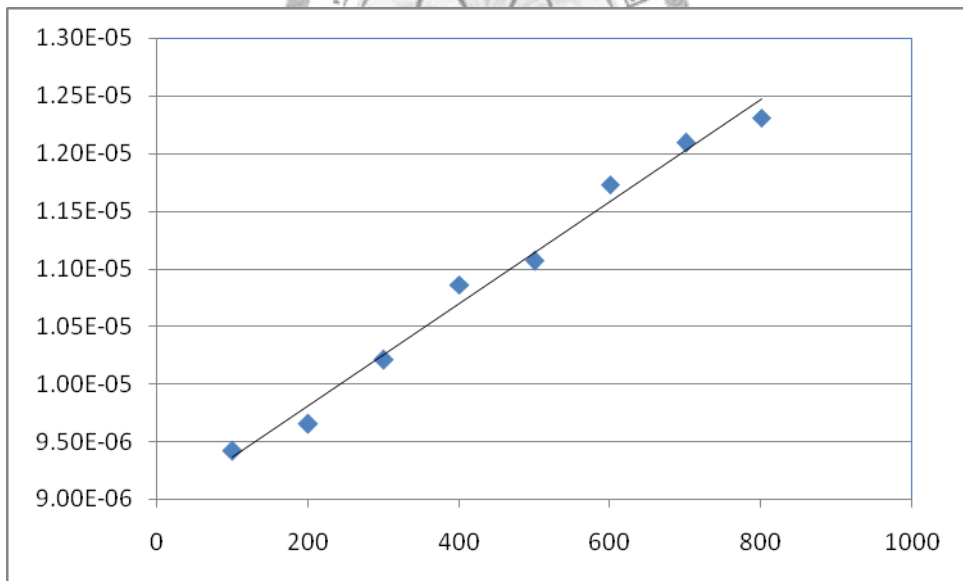


圖 34 Fe-12Cr-1Mn 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖

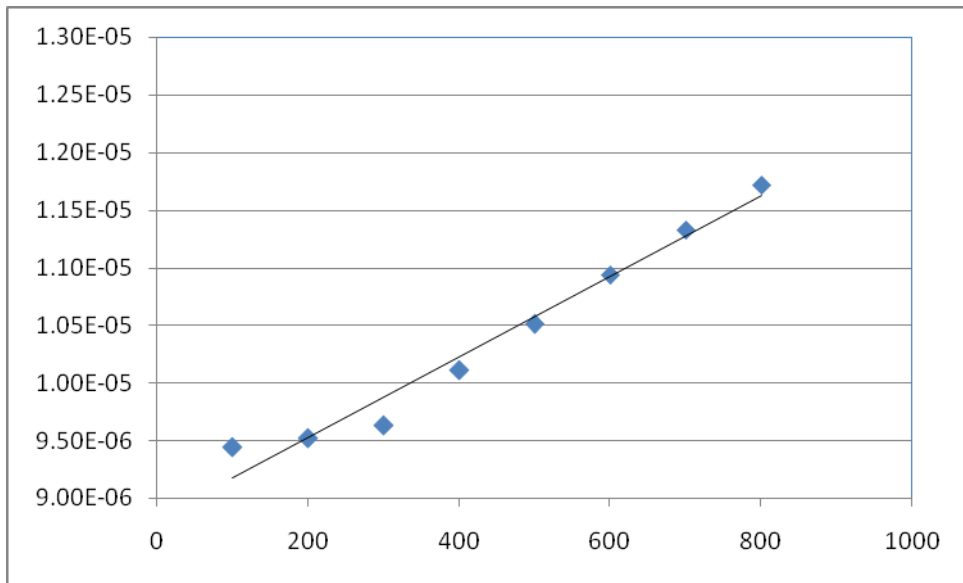


圖 35 Fe-12Cr-0.5Ni 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖

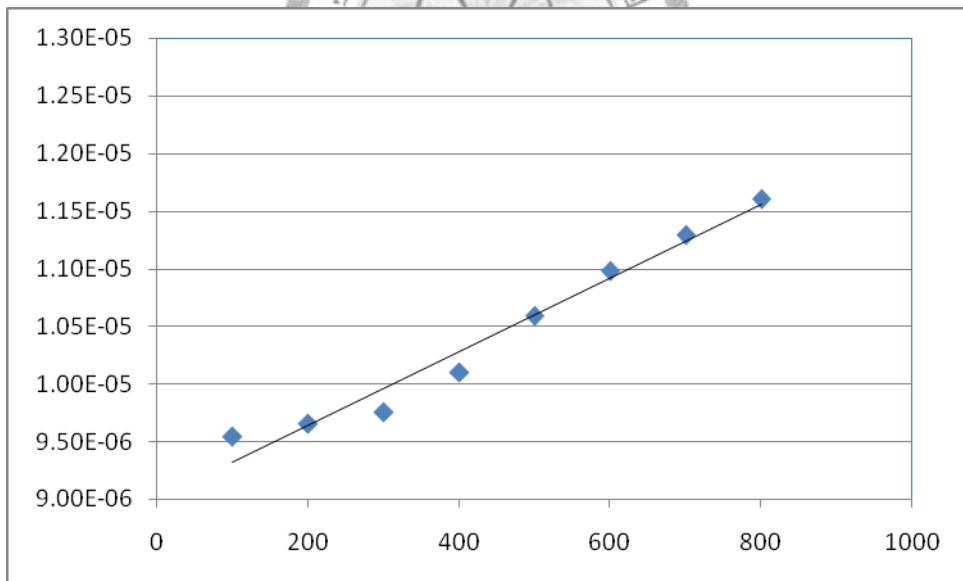


圖 36 Fe-12Cr-1Ni 的熱膨脹係數對溫度的趨勢圖

表 9 Fe-16Cr 系合金添加不同成分時熱膨脹係數與 YSZ[27]之關係

	500°C	600°C	700°C	800°C
YSZ	9.20	9.42	9.61	9.79
與 YSZ 相比之差				
Fe-16Cr	1.23	1.78	1.98	2.10
Fe-16Cr-0.5Mn	2.12	2.23	2.24	2.25
Fe-16Cr-1Mn	2.24	2.46	2.57	2.67
Fe-16Cr-0.5Ni	1.45	1.76	1.87	2.03
Fe-16Cr1Ni	1.46	1.81	1.91	2.13

單位 $10^{-6}/K$

根據圖 27 至圖 31 與表 9 的結果，並比照 M.Han et al.[27]等所測量的 YSZ 熱膨脹係數，發現金屬在添加入微量元素後熱膨脹係數會變得較不穩定，也普遍的提高熱膨脹係數。並可以由前圖 27 至圖 31 可以觀察的到在熱膨脹係數方面，添加錳會使得熱膨脹係數變大，而且在熱膨脹係數會較單純的鐵鉻二元合金受溫度影響較大，當微量元素添加約 0.5wt%的錳時、熱膨脹係數在較低溫(200°C-400°C)時，大約為 8×10^{-6} 至 1×10^{-5} 左右，而在較高溫(500-800°C)時熱膨脹係數便增加到了 1.2×10^{-5} 。整體升溫至 800°C 的體積增加了原體積的 1.1%。若增加錳濃度至 1wt%，則在溫度高於 300°C 後，熱膨脹係數便大約升至 1.2×10^{-5} 。若改變微量元素為鎳，則在熱膨脹係數隨著溫度改變較為穩定，熱膨脹係數值也低於添加錳的系列合金；在 Fe-16Cr 合金中若鎳濃度為 5wt%，則熱膨脹係數大約維持在 1.1×10^{-5} 至 1.2×10^{-5} 附近，體積膨脹量為原體積的 1.1%。若增加鎳濃度至 1wt%，則熱膨脹係數在低溫區域(200°C 以下)約為 1×10^{-5} ，在升溫的過程中熱膨脹係數也逐漸升高，最後約升至 1.2×10^{-5} 。由表 9 可得知在受熱體積膨脹的情形下，Fe-16Cr-0.5Ni 是本次實驗 Fe-16Cr 合金中最接近 SOFC 電解質 YSZ 的合金。

表 10 Fe-12Cr 系合金添加不同成分時熱膨脹係數與 YSZ[27]之關係

	500°C	600°C	700°C	800°C
YSZ	9.20	9.42	9.61	9.79
與 YSZ 相比之差				
Fe-12Cr	0.75	0.92	1.06	1.23
Fe-12Cr-0.5Mn	1.79	2.23	2.36	2.41
Fe-12Cr-1Mn	1.87	2.31	2.48	2.52
Fe-12Cr-0.5Ni	1.31	1.52	1.72	1.93
Fe-12Cr1Ni	1.39	1.56	1.68	1.81

單位 $10^{-6}/K$

以 Fe-12Cr 系合金與 YSZ 在熱膨脹性質上的比較，可以由表 10 所示，在 Fe-12Cr 上比 Fe-16Cr 更能貼近 YSZ 的體積變化，受熱膨脹的體積比例也較小，約為原體積的 0.9%。添加微量元素錳 0.5wt% 改變之後，如同 Fe-16Cr 合金一般，加入了錳使得熱膨脹係數稍為增加，熱膨脹係數大約維持在 1.1×10^{-5} 。若增加錳濃度至 1wt%，則 Fe-12Cr-1Mn 的熱膨脹係數並沒有增加，而維持在 1.0×10^{-5} 至 1.2×10^{-5} 間。若改變添加元素為鎳，在 Fe-12Cr 合金中添加 0.5wt% 的鎳將會稍微增加熱膨脹性質，與 Fe-12Cr 合金相比增加幅度非常的小，熱膨脹係數在 600°C 至 800°C 時約為 1×10^{-5} 。這是在本實驗中，添加微量合金元素的三元合金中，熱膨脹係數與 SOFC 電解質 YSZ 最接近的一組實驗合金；若鎳濃度增加至 1wt%，則熱膨脹係數略為增加了 1×10^{-6} ，在 600°C 至 800°C 間，也就是一般燃料電池運轉時的溫度中，保持著 1.1×10^{-6} 的熱膨脹係數。可見不管是在 Fe-12Cr 系統中或是 Fe-16Cr 系統中，鉻濃度上升會增加熱膨脹係數。而在固定的 Fe-Cr 合金中添加鎳則會略為增加熱膨脹係數，但變化與單純的 Fe-Cr 二元合金相近。而在 Fe-Cr 二元合金中添加錳，則熱膨脹係數都會增加。與單純的 Fe-Cr 二元合金

相比，在 Fe-12Cr 系統內，含有錳的合金在 SOFC 工作溫度範圍內熱膨脹係數與單純的二元合金最大的差為 2×10^{-6} ；而在 Fe-16Cr 系統內，含有錳的合金在相同的溫度區間內熱膨脹係數與單純的二元合金最大的差為 4×10^{-6} 。



三 微結構觀察

(一)金相觀察

以光學顯微鏡觀察本實驗的所有試片，並將照片列於其下。由下圖 37-46 可以發現，在合金經過 1150°C 的均質化熱處理，並持續 12 個小時之後，合金中維持著單一相的寬大晶粒，由於溶質成分極少析出，晶界變得不明顯，尤其是在電子顯微鏡下，將不容易觀察到晶粒的狀況。由於析出在晶界的析出物非常少，蝕刻時間也必須要拉長，以至於在晶粒內部出現了一些小坑洞。已由電子顯微鏡背像散射得到小坑洞並非析出物，而是由於蝕刻過久而產生的小洞。

高溫均質化的影響除了將析出物減少之外，也將所得的晶粒變成非常大，由光學顯微鏡照片可發現三晶界處交點角度都接近 120°，表示晶粒成長已進入後期，晶粒直徑約可達到數厘米等級，並在晶粒上面可以發現有少許鉻的氧化物析出，並經由 Linescan 確定成分。並在鉻含量較低的成分中清楚的看見 BCC 分成兩相，此結構也從後面的相圖以及 X 光繞射圖形中獲得證實；不同的 BCC 相經由濃度上的差異而在均勻成分中表現出來。



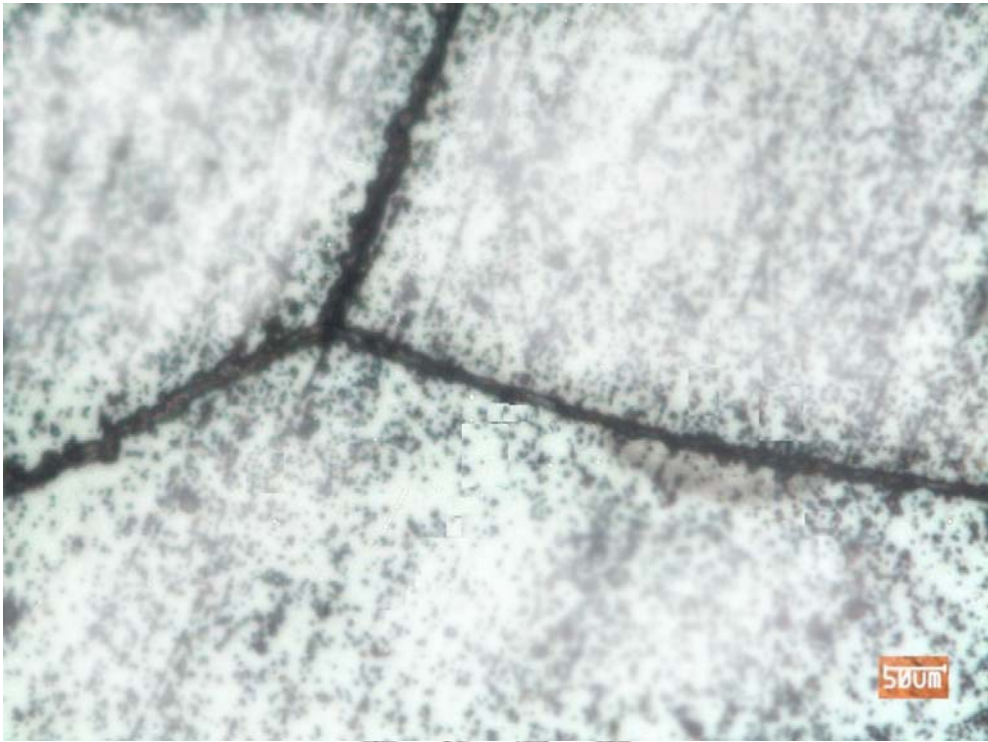


圖 37 Fe-16Cr 的金相

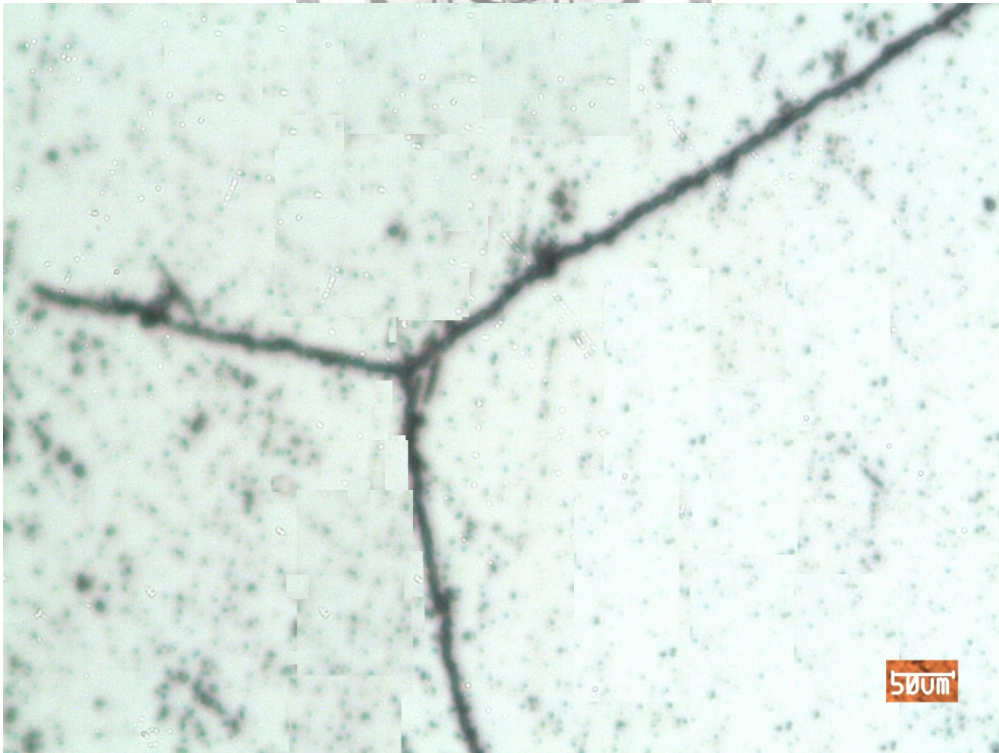


圖 38 Fe-16Cr-0.5Mn 的金相

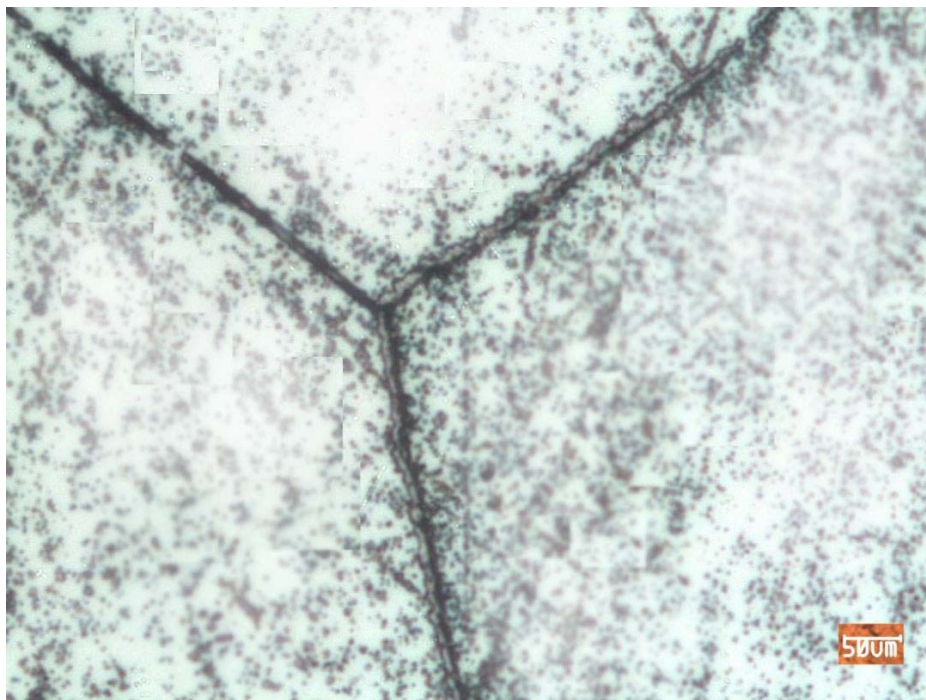


圖 39 Fe-16Cr-1Mn 的金相

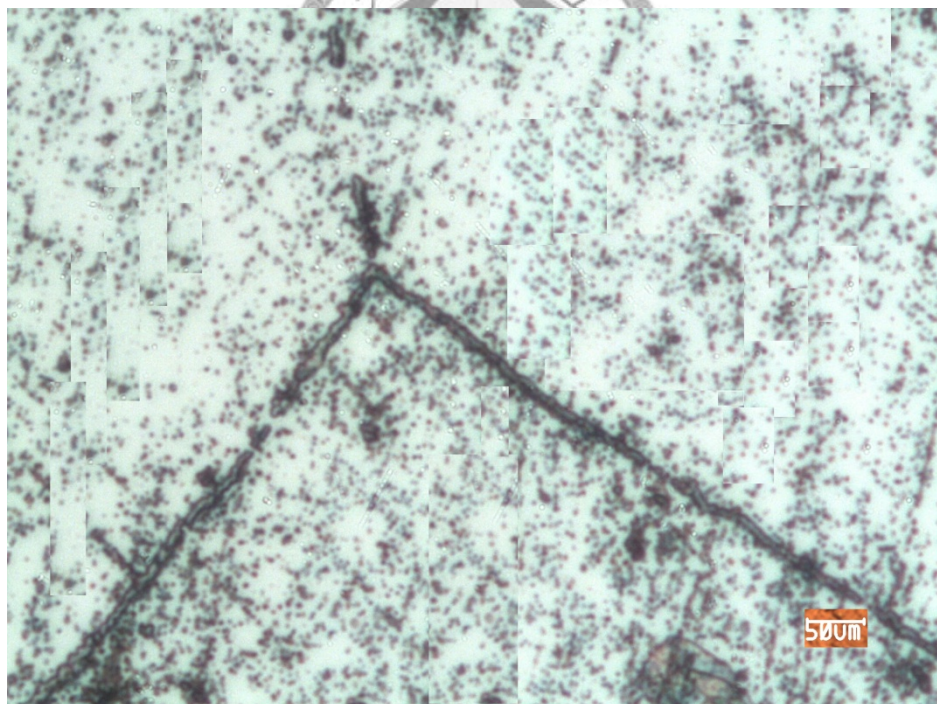


圖 40 Fe-16Cr-0.5Ni 的金相

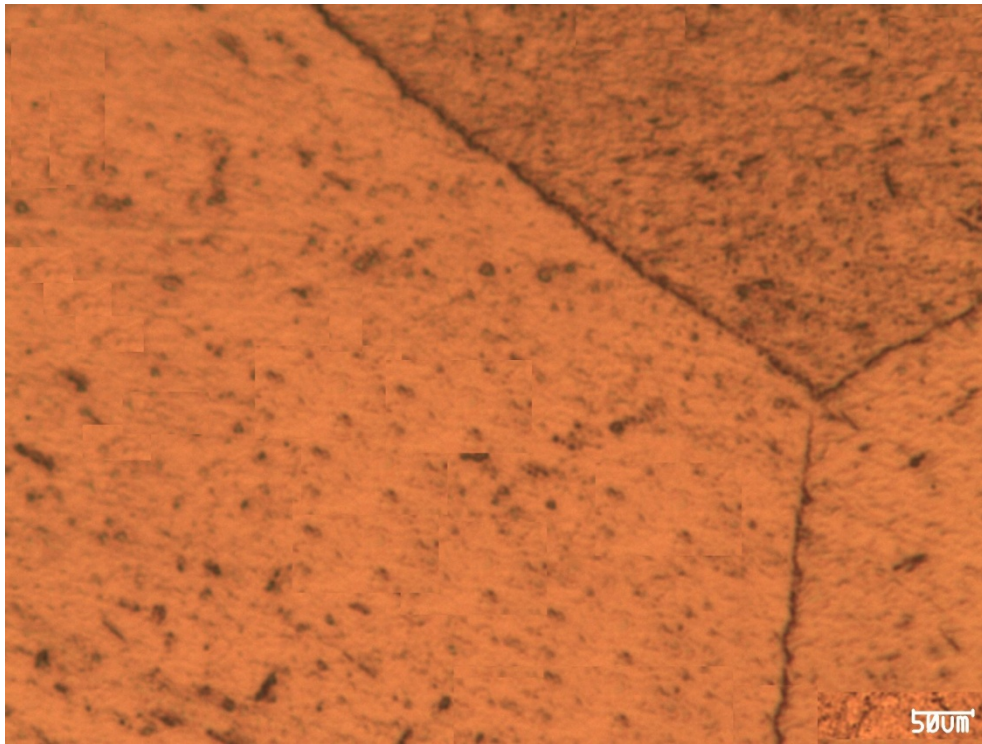
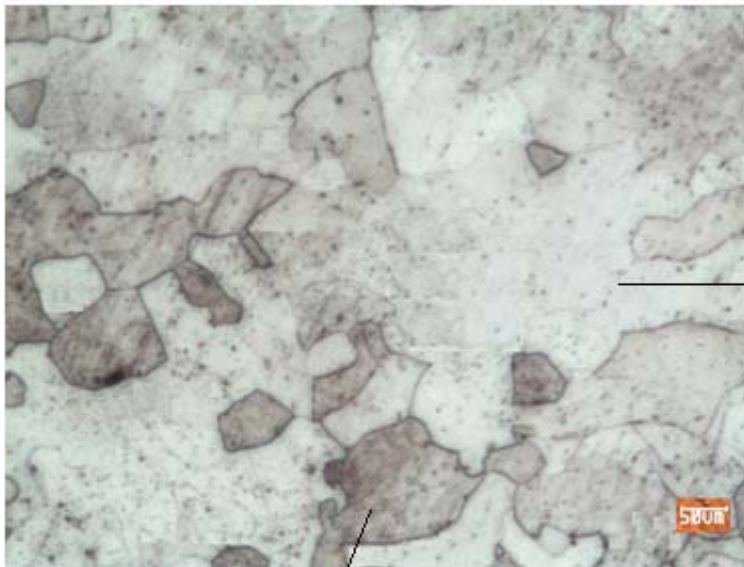


圖 41 Fe-16Cr-1Ni 的金相



BCCA2
#2

BCCA2

圖 42 Fe-12Cr 的金相

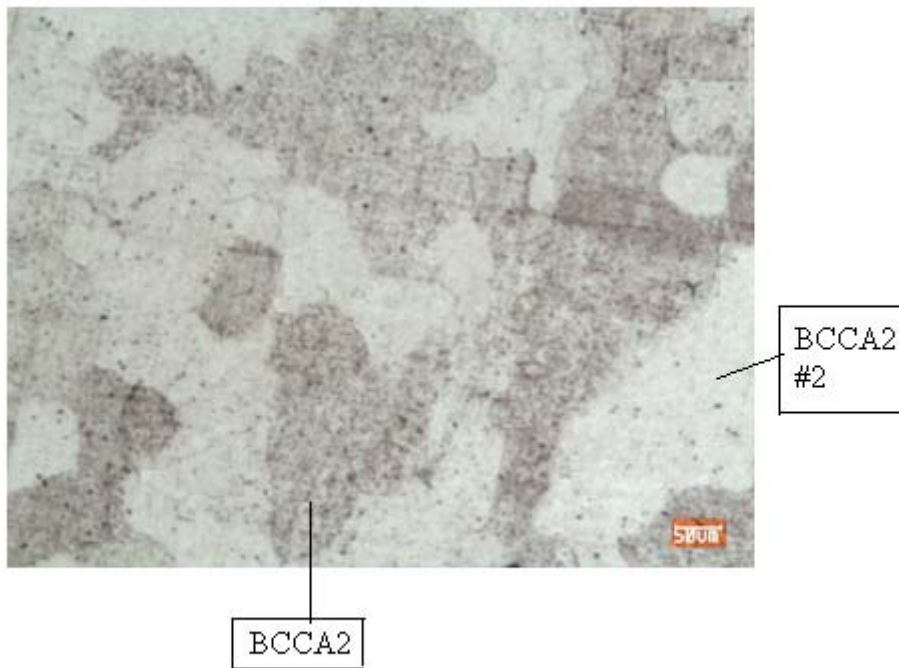


圖 43 Fe-12Cr-0.5Mn 的金相

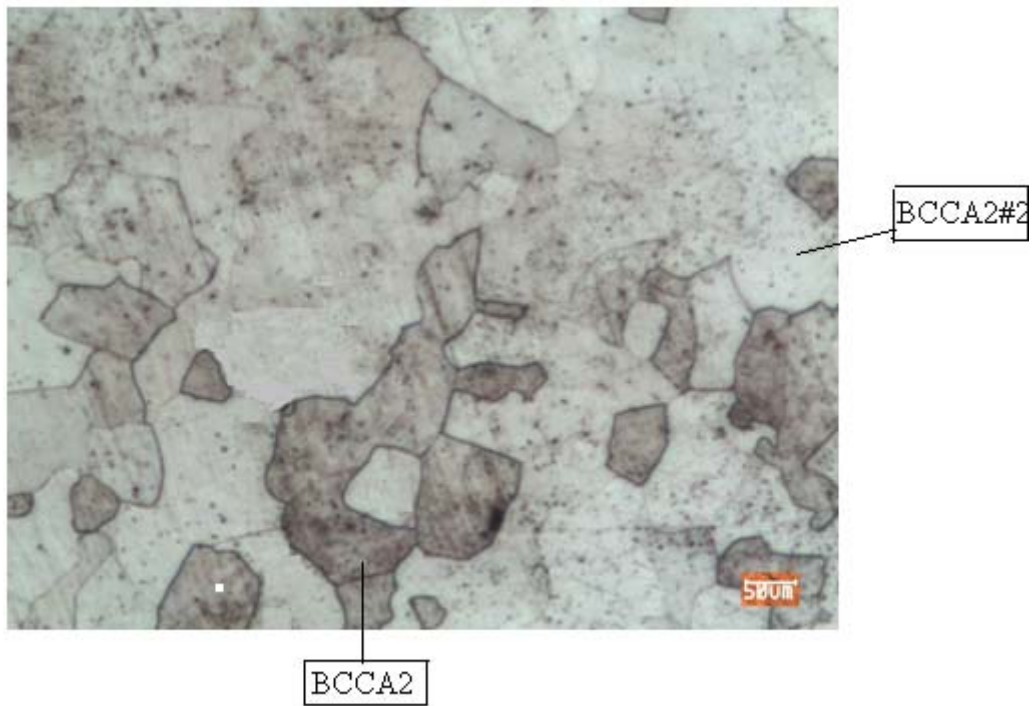


圖 44 Fe-12Cr-1Mn 的金相

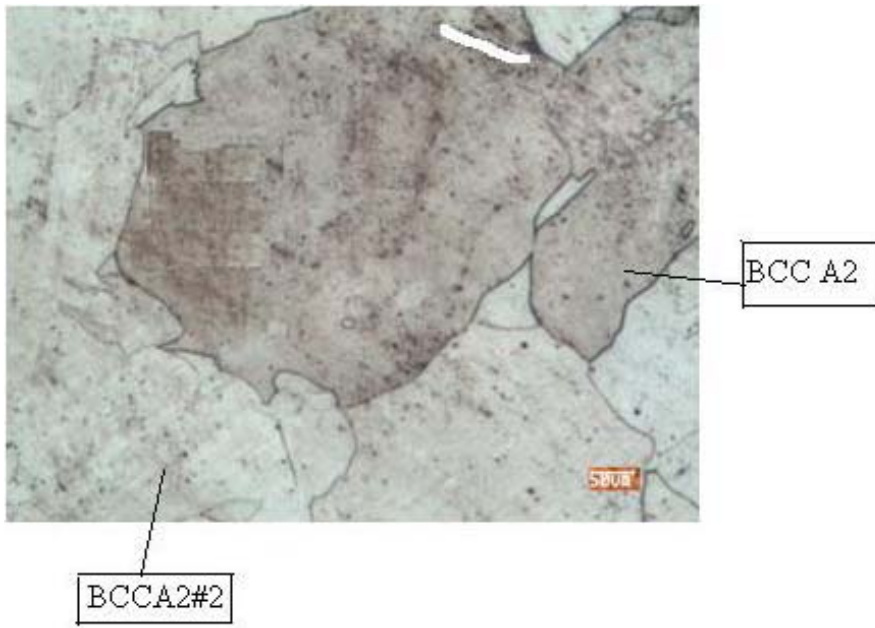


圖 45 Fe-12Cr-0.5Ni 的金相

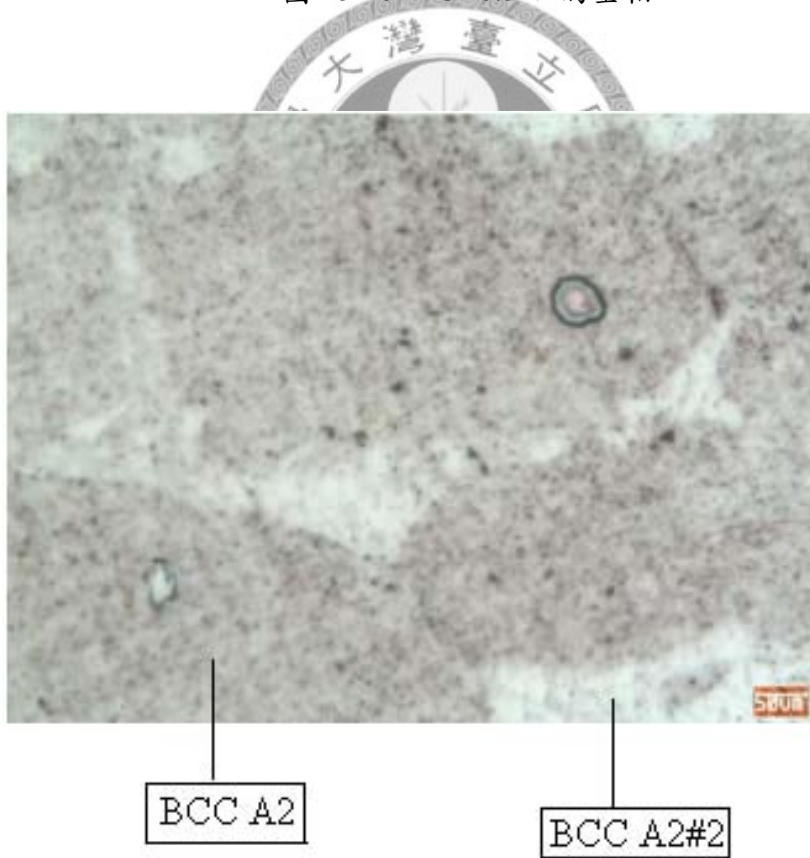


圖 46 Fe-12Cr-1Ni 的金相

(二)X-ray 繞射分析

經由 X-ray 繞射分析可進一步確定本試驗試片中常溫的相，在實驗前由 Thermo-Calc 畫出相圖(圖 47)，可以了解在 800 度以內 Fe-Cr-Mn 應該是形成 BCC 相，Y.Murata et al.[37]也以實驗證實在 973 度時，本實驗範圍的鐵-鉻-錳合金為 BCC 結構。又在 X 光繞射圖形及相圖中可以發現，試片的結構為 BCC 結構，在室溫時形成兩種不同的 BCC 相，隨著溫度的升高，試片結構逐漸轉變成為單一的 BCC 相，X 光繞射圖形見下圖 49-58。

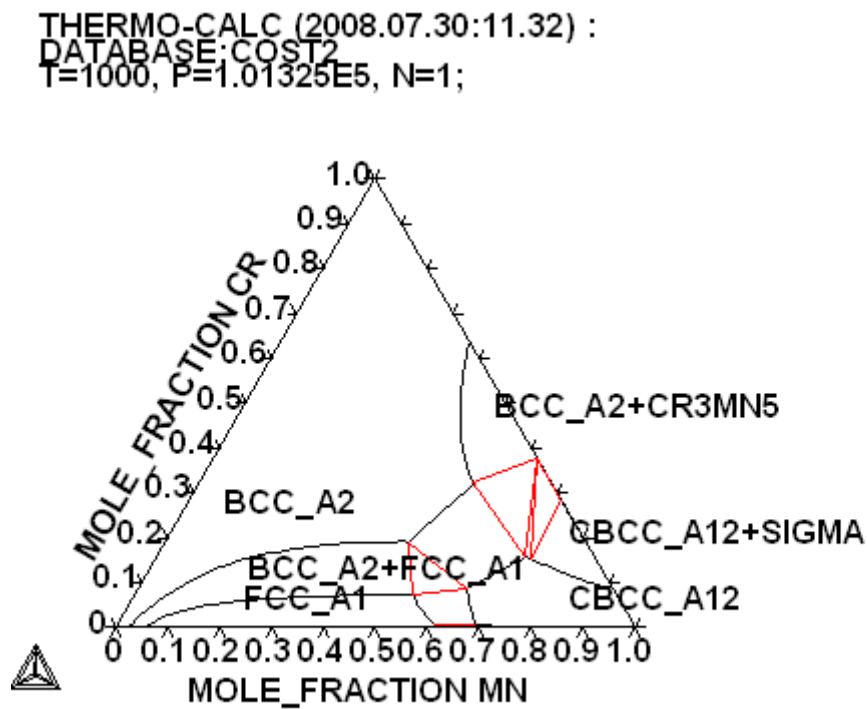


圖 47 Fe-Cr-Mn 在 1000K 時相圖

THERMO-CALC (2008.07.30:11.33) :
 DATABASE: COST2
 T=1000, P=1.01325E5, N=1;

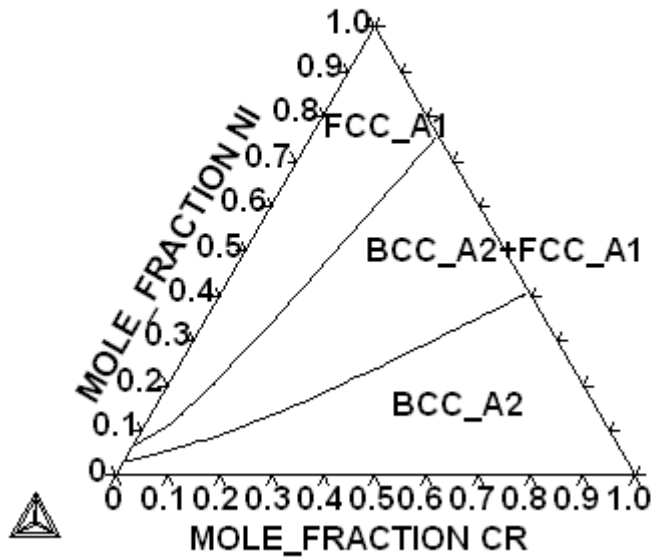


圖 48 Fe-Cr-Ni 在 1000K 時相圖

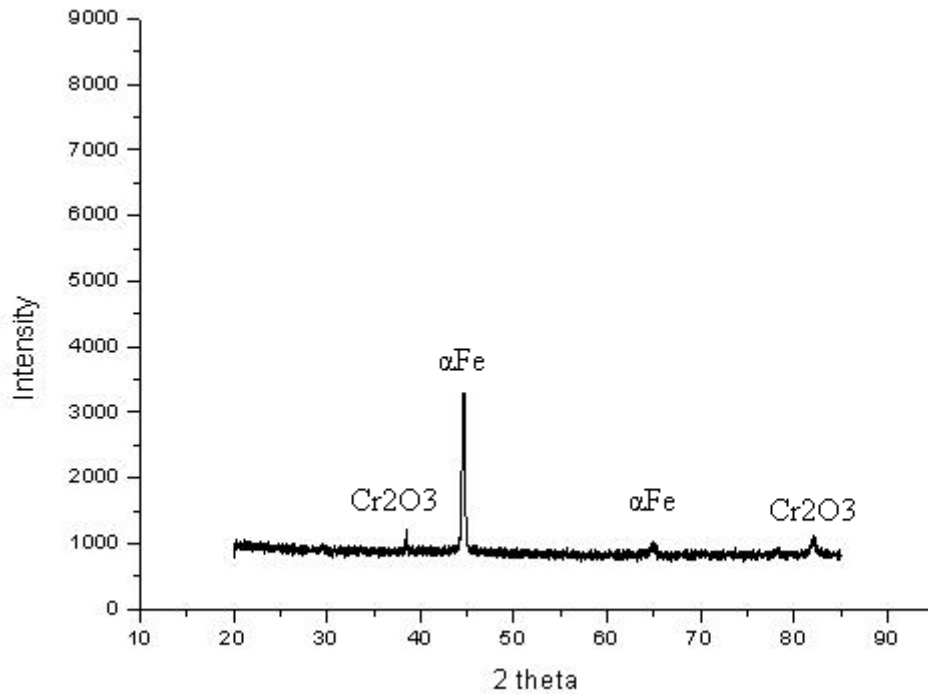


圖 49 Fe-16Cr 的 xray 繞射圖形

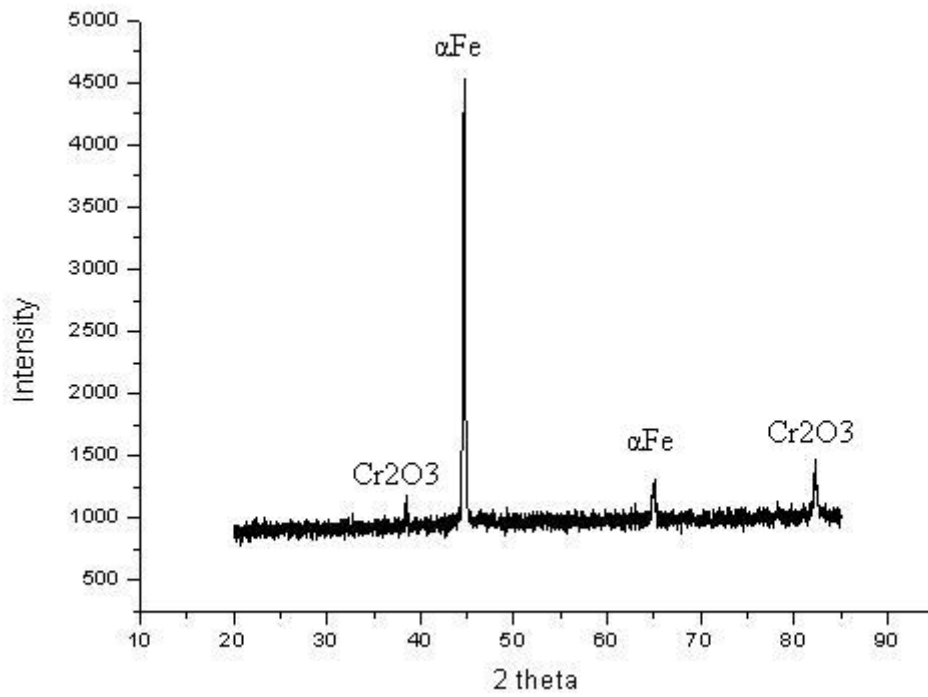


圖 50 Fe-16Cr-0.5Mn 的 Xray 繞射圖形

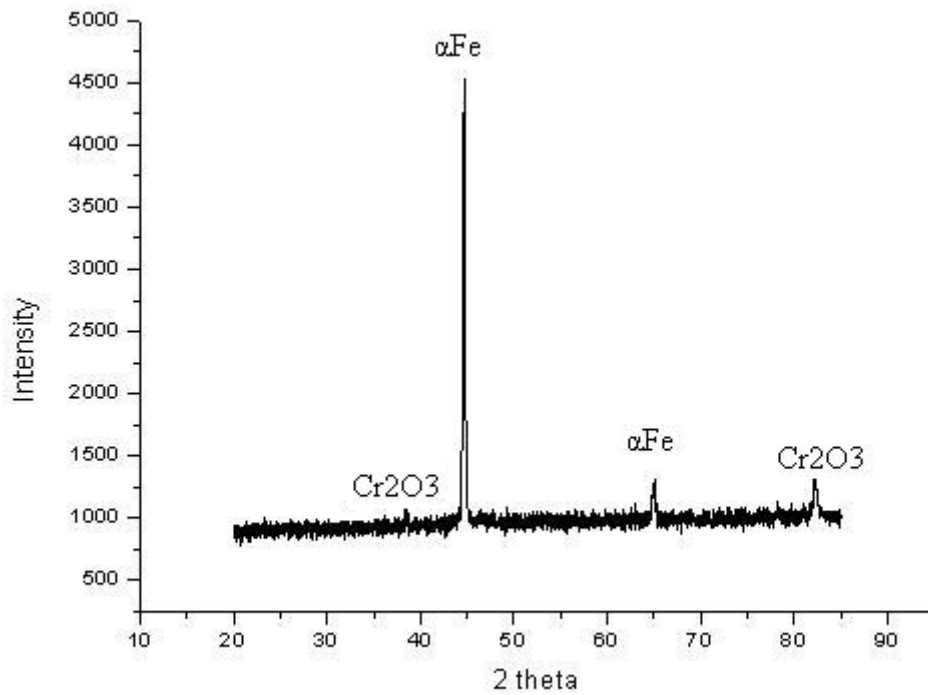


圖 51 Fe-16Cr-1Mn 的 Xray 繞射圖形

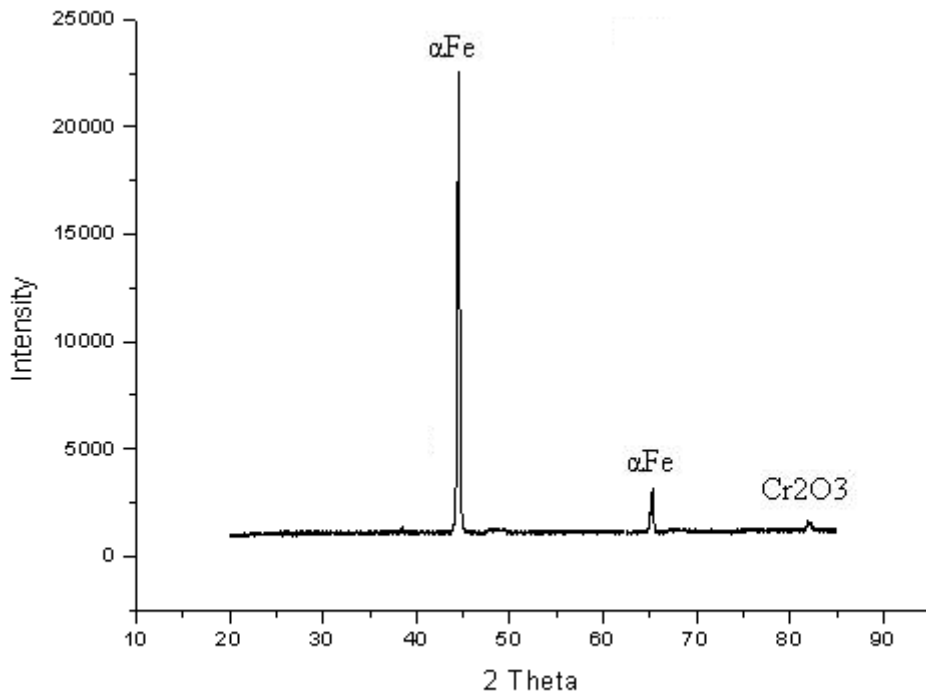


圖 52 Fe-16Cr-0.5Ni 的 X-ray 繞射圖形

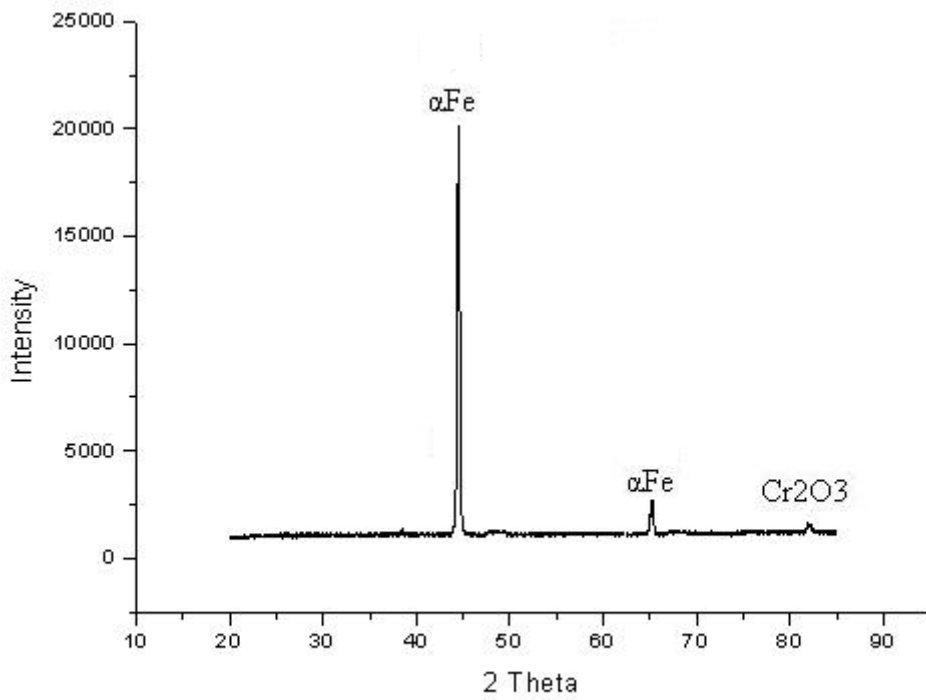


圖 53 Fe-16Cr-1Ni 的 X-ray 繞射圖形

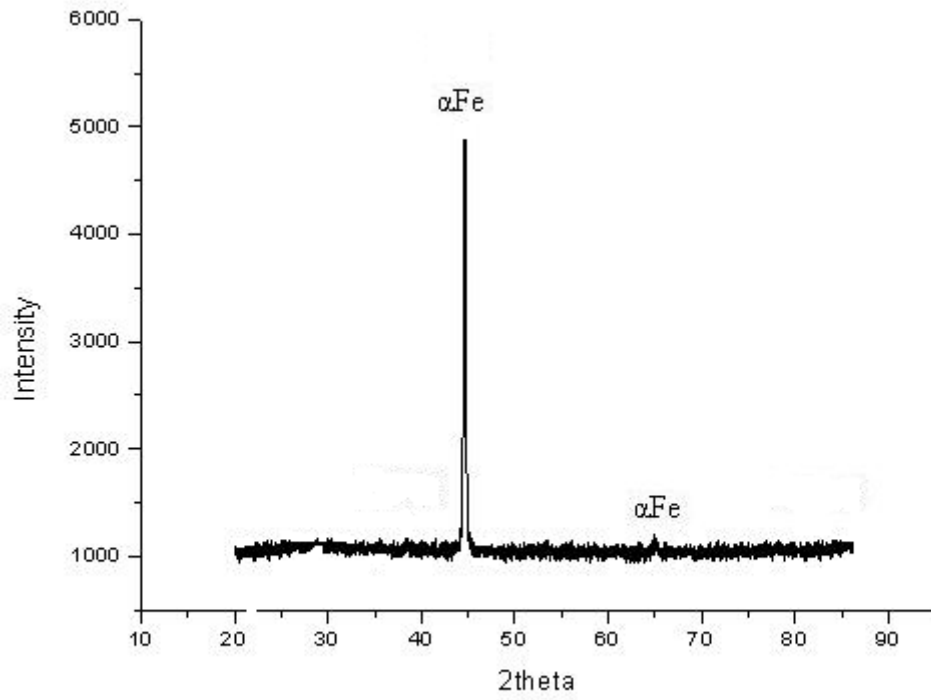


圖 54 Fe-12Cr 的 X-ray 繞射圖形

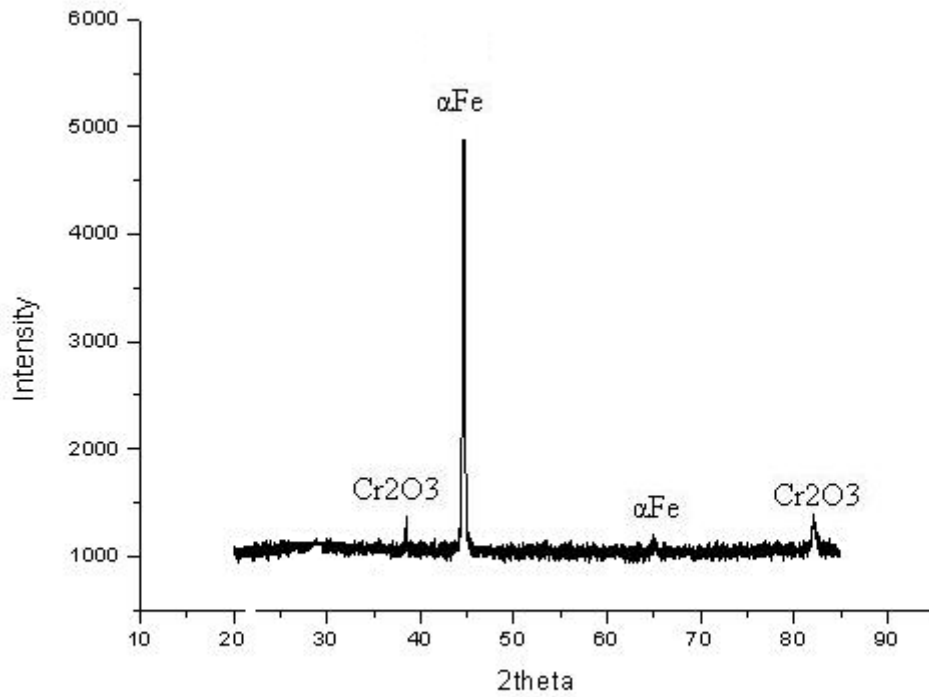


圖 55 Fe-12Cr-0.5Mn 的 X-ray 繞射圖形

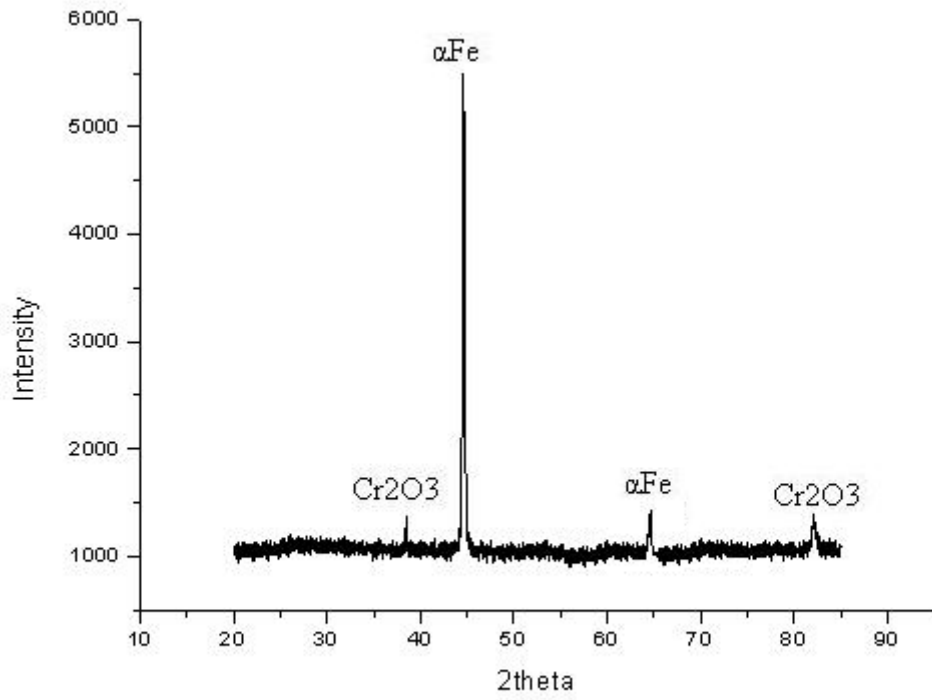


圖 56 Fe-12Cr-1Mn 的 X-ray 繞射圖形

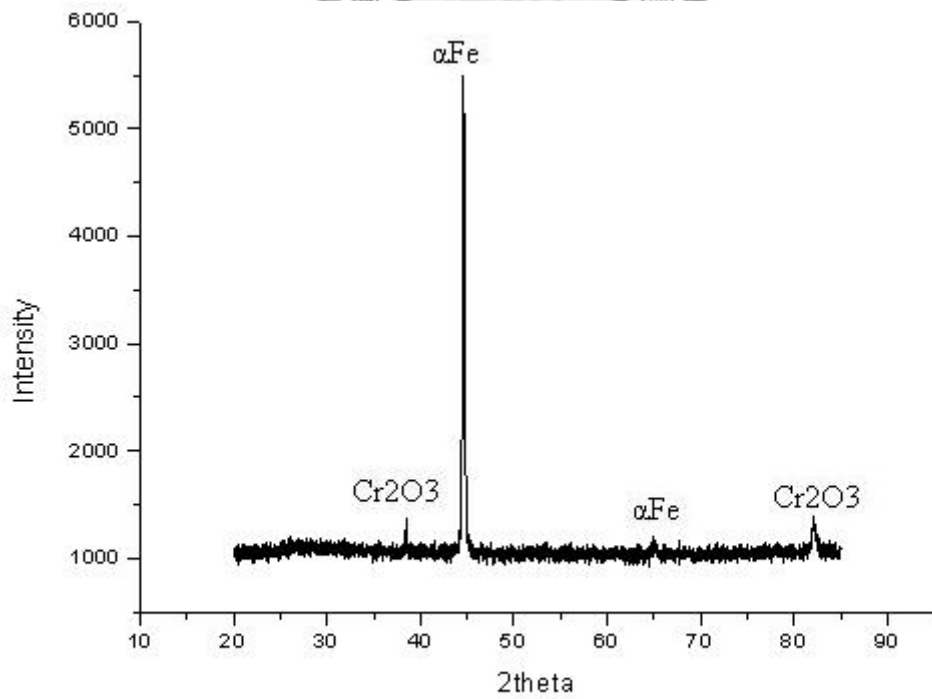


圖 57 Fe-12Cr-0.5Ni 的 X-ray 繞射圖形

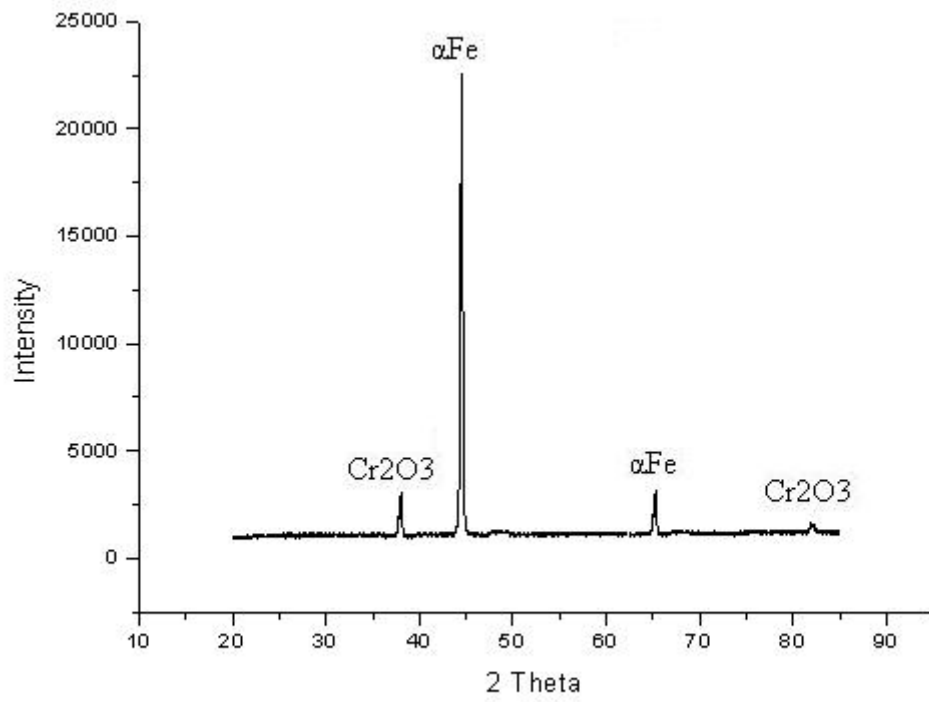


圖 58 Fe-12Cr-1Ni 的 X-ray 繞射圖形



四 電阻測試

表 11 本實驗各種合金與電阻的關係

Composition	750°C	800°C	Composition	750°C	800°C
Fe-16Cr	3.9323	2.678	Fe-12Cr	7.0602	3.103
Fe-16Cr-0.5Mn	2.5302	1.3268	Fe-12Cr-0.5Mn	4.8139	3.3014
Fe-16Cr-1Mn	2.159	1.2101	Fe-12Cr-1Mn	3.7476	2.582
Fe-16Cr-0.5Ni	6.349	4.4503	Fe-12Cr-0.5Ni	6.2629	5.265
Fe-16Cr-1Ni	7.1209	5.12	Fe-12Cr-1Ni	7.972	7.125

單位 mohm-cm²

根據電阻測試可以發現，電阻受合金添加微量金屬影響，會有不同的變化。添加鎳的合金會有電阻上升的趨勢，而添加錳的合金會有電阻減少的趨勢。這可能是因為在高溫時錳受熱形成 $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ 及 Mn_2O_3 的氧化物。此二氧化物都是電阻較氧化鉻為低，又能在合金外面形成一層保護膜防止鉻往外擴散，故添加了錳會使合金傾向於減少電阻[28]。

根據表四，若合金中含有鎳，有機會形成電阻比 $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ 還低的氧化鎳。但加入鎳卻使得合金電阻上升。這可能有兩種原因：其一是在高溫時，根據 S.J.Geng et al.[30]所言，氧化鎳會有生成不均的問題，這可能形成表面雖有部分的氧化鎳，但其餘部分卻還是高電阻的氧化鉻，在這情形下鉻會向外揮發，並在氧化鎳外層在形成一層氧化鉻，以降低了電阻。

此外，根據 Ellingham Diagram，如圖 59，在 800°C 時 NiO 的 Standard Gibbs Free Energy 為約 -340KJ/mol 比鉻和錳形成氧化物不易，故比錳慢生成氧化物，不利於形成保護鉻的保護膜，使得氧化鉻生成增加，電阻下降。

然而一般商用合金在高溫的電阻，如 Crofer22，在 800°C 時，低至 1 mohm-cm²，可見就算是本實驗中電阻最低的 Fe-16Cr-1Mn 都尚未能達到這樣的要求。在一般的商用合金中，常會添加一些有利於電導的元素，例如鈦或者是鎳

等元素，若欲改善此合金性質可能需嘗試以 Fe-16Cr-1Mn 合金添加有利於電導的元素，以利更進一步的研究。



五 結論

(一) 以 Fe-12Cr 系列與 Fe-16Cr 系列合金做為熱膨脹係數的比較，可以發現添加錳的成分熱膨脹性質較易增加，比單純添加鎳的成分容易增加。鉻含量的增加也會影響熱膨脹性質，在本實驗中，在 SOFC 工作溫度範圍內，熱膨脹係數最能夠貼近電解質 YSZ 的是 Fe-12Cr-0.5Ni 的成分。

(二) 在經過 1150°C，12 個小時的回火後，可以發現試片的晶粒變的十分粗大，約有數個厘米級，晶粒成長進入後期，三晶界呈約 120°；晶粒內有少許的氧化鉻出現。並在溶質較少的合金中可以清楚的發現雙 BCC 相不互溶的出現在金相中

(三) 在電阻測試中，可以發現添加錳的成分熱膨脹性質都比平常不添加錳的成分為低，又添加鎳與合金電阻呈反相關的關係，原因是氧化物的電阻以及形成的能量。也與氧化鎳不易全面覆蓋在合金外層有關。

(四) 在本實驗的十種合金中，Fe-12Cr-1Mn，具有與 Fe-16Cr-Mn 系列相比較接近的電阻，而熱膨脹係數也較 Fe-16Cr-Mn 系列適合 YSZ，為本實驗最適合做為 SOFC 連接器的材料。

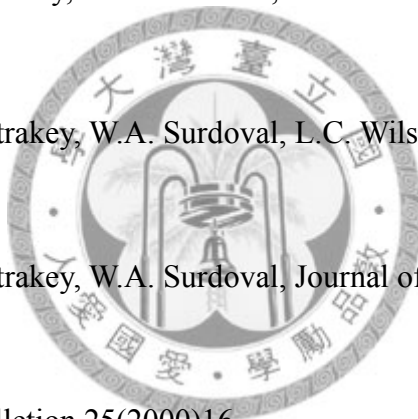


六 參考

- [1] O Yamamoto. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15~16): 2423~2435.
- [2] Fuel Cell Handbook, EG&G Technical Services, undercontract number DEAM26-99FT40575 with US Department of Energy, 7th ed., National Energy Technology Laboratory(2004)(Chapter 7)
- [3] E Ivers-Tiffée, A Weber, D Herbristrit. *Journal of European Ceramic Society*, 2001(10~11): 1805~1811.
- [4] 黃莎華, 劉之景, 王克逸:”燃料電池開發現狀及其發展趨勢”, *化學通報* (2004) 第 67 卷
- [5] J.Larminie, A.Dicks. “Fuel Cell system Explained”, 1th edition. John Wiley & Sons, Inc., England. 2000
- [6] 許夢舫, “以鈣鈦礦 (Perovskite) 結構之材料製作固態氧化物燃料電池 (SOFC)” 4-18, 國立清華大學
- [7] M. Dokiya, “SOFC system and technology”, *Solid State Ionics* 152– 153 (2002) 383– 392
- [8]. C. Singhal, in: O. Yamamoto, et al. (Eds.), *Proc. of Intl. Symp. Fuel Cells for Vehicles*, Nagoya, The Electrochem. Soc, Japan, Nov. 2000, pp. 26– 36.
- [9] 劉硯鈞, “基因演算法在固態氧化物燃料電池/微渦輪混成系統控制參數最佳化設計”, 5-9, 國立清華大學
- [10] B.C. Church , T.H. Sanders, R.F. Speyer, J.K. Cochran:” Thermal expansion matching and oxidation resistance of Fe–Ni–Cr interconnect alloys”, *Materials Science and Engineering A* 452–453 (2007) 334–340
- [11] R. E. Williford, T. R. Armstrong: “Chemical and Thermal Expansion of Calcium-Doped Lanthanum Chromite”, *Journal of Solid State Chemistry* S149, (2000)

320-326

- [12] S. de Souza, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, *Solid State Ionics* 98 (1997) 57.
- [13] S. de Souza, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L35
- [14] H. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* 116(1994)3801
- [15] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *Mat.Res.Bull.*38(2003)957-972.
- [16] M. Feng, J.B. Goodenough, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* T31 (1994) 663
- [17] P. Huang, A. Petric, *J. Electrochem. Soc.* 143 (5) (1996) 1644.
- [18] K.Q. Huang, R. Tichy, J.B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2565.
- [19] M.C. Williams, J.P. Strakey, W.A. Surdoval, *Journal of Power sources* 143(2005)101-196
- [20] M.C. Williams, J.P. Strakey, W.A. Surdoval, L.C. Wilson, *Solid State Ionics* 177(2006) 2039-2044
- [21] M.C. Williams, J.P. Strakey, W.A. Surdoval, *Journal of Power source* 159 (2006)1241-1247
- [22] .C. Singhai, *MRS Bulletin* 25(2000)16
- [23] S.P. Simner, M.D. Anderson, G.-G. Xia, Z. Yang, L.R. Pederson, J.W. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* 152 (4) (2005) A740.
- [24] M.C. Tucker, H. Kurokawa, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, S.J. Visco, *J. Power Sources* 160 (2006) 130.
- [25] M. Kumpelt, T. Kaun, T.A. Cruse, M. Hash, *SECA Annual Workshop*, May 11–13, 2004 , available at <http://www.seca.doe.gov>.
- [26] N. H. Menzler, D. Sebolda, M. Zahid, S. M. Gross, T. Koppitz:” Interaction of metallic SOFC interconnect materials with glass–ceramic sealant in various atmospheres”, *Journal of Power Sources* 152 (2005) 156–167



- [27] M. Han, S. Peng, Z. Wang, Z. Yang, X.Chen :”Properties of Fe–Cr based alloys as interconnects in a solid oxide fuel cell”, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 278–283
- [28] Shujiang Geng, Jiahong Zhu:”Promising alloys for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnect application” *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1009–1016
- [29]P.D. Jablonski, D.E. Alman:”Oxidation resistance of novel ferritic stainless steels alloyed with titanium for SOFC interconnect applications”, *Journal of Power Sources* 180(2008)433-439
- [30] S.J. Geng, J.H. Zhu, Z.G. Lu:” Evaluation of Haynes 242 alloy as SOFC interconnect material”, *Solid State Ionics* 177 (2006) 559 – 568
- [31] B.C. Church, T.H. Sanders Jr., R.F. Speyer, J.K. Cochran:” Interconnect thermal expansion matching to solid oxide fuel cells”, *Journal of Material Science* 40(18) (2005) 4893.
- [32] B.C. Church , T.H. Sanders, R.F. Speyer, J.K. Cochran:” Thermal expansion matching and oxidation resistance of Fe–Ni–Cr interconnect alloys”, *Materials Science and Engineering A* 452–453 (2007) 334–340
- [33]陳俊銘:” 固態氧化物燃料電池連接板之氧化行為與電阻測試”,國立中央大學
- [34]Metal Handbook 9th ed,Vol.3,ASM,1980
- [35]D.J.Dyson ,B.Holmes:”Effect of Alloying Addition on the lattice Parameter of Austenite”,*Journal of the Iron and Steel Institute*(1970) May 469-474
- [36]E.Folkhard:”Welding Metallurgy of stainless steel”, Springer-Verlag Wien 1988
- [37] Yoshinori Murata, Kazuhiro Koyama, Yoshihisa Matsumoto, Asahiko Moringa, NatsuOyukawa:” Equilibrium Phase Diagram of Fe-Cr-Mn Ternary System”,*ISIJ International* Vol.30,No.11(1990) pp927-936

[38] 陳誦英,王峰雲,鄭淑芬:”固體氧化物燃料電池 (SOFC) 研究進展和發展動態”,財團法人中技社

[39] H. Kurokawa, K. Kawamura, T. Maruyama:” Oxidation behavior of Fe-16Cr alloy interconnect for SOFC under hydrogen potential gradient”, Solid State Ionics 168 (2004) 13-21

