

Fe-Cr合金之高溫氧化行為研究

Oxidation behavior of Fe-Cr based alloys in hot air

朱俊霖¹、王建義²、李 雄³

C. L. Chu, J. Y. Wang and Shyong Lee

¹ 中央大學機械學系教授

³ 東華大學材料工程學系副教授

電話:0922129909 e-mail:jenlen.boy@msa.hinet.net

摘要

本研究探討兩種Fe-Cr合金Crofer22與equivalent ZMG23於800°C之氧化行為。研究結果顯示兩種Fe-Cr合金之氧化動力學皆遵守拋物線型定律，且氧化速率隨溫度上升而加快。氧化動力學顯示，Crofer22的氧化速率比equivalent ZMG23低且兩者差0.21個數量級。由分析儀器證實材料表面會生成Cr-O的化合物且氧化層均呈現類似之型態。綜合結果，Crofer22具有較佳抗氧化能力。

關鍵字：固態氧化物燃料電池、連接板、氧化層

Abstract

Two Fe-Cr based alloys were subjected to oxidation treatment in hot air environment for various period of time. The results indicated that the oxidation kinetics of Crofer22 and equivalent ZMG23 followed the parabolic rate law and oxidation rates increased with increasing temperature. Typical oxidation rates of Crofer22 and equivalent ZMG23 with anneal treatment are about 0.43 order of magnitude lower than equivalent ZMG23. Two metallic alloys, containing comparable amount of Cr were

subjected to oxidation treatment in hot air environment (simulating the SOFC cathode atmosphere) for various period of time, by using the oxide scale electron probe micro analyzer (EPMA), scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction, verifying the applicability of the Fe-Cr based alloys for the SOFC interconnect component. In summary, Crofer22 exhibited the better oxidation resistance among between the alloys studied.

Keywords: Solid oxide fuel cell (SOFC); Interconnects; Oxide scales

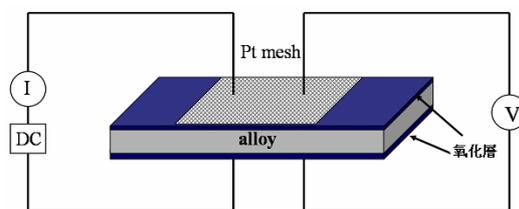
1. 前言

連接板是SOFC最關鍵的元件之一，且在高溫環境下運作，由氧氣和燃料氣氛(主要為氫氣或碳氫化合物)發生化學反應，產生出電能，所以連接板板材的基本要求就是要有好的抗氧化能力，因此在高溫運作狀態下只允許在表面形成一層非常薄的氧化層，即可在長期運作狀態下保持系統發電的穩定性[1]。針對Fe-Cr合金而言，在高溫時，合金含有20wt.% Cr即可明顯降低氧化速率[2-4]。在Chang與Wei的研究中指出在不銹鋼中鉻含量增加25wt.%，則形成Fe-Cr尖晶石結構，使得氧化速率大幅降低，有效阻止氧化反應[5]。Huang等人針對Fe-26Cr-1Mo合金進行800°C、48小時預氧化後的ASR值量測，ASR大約是 $0.015\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，遠低於SOFC應用最低標準 $0.1\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。但若假設氧化層是以拋物線成長，經由換算成1000小時後ASR預測值將達到 $0.2\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，還是無法達到連接板在800°C環境下操作40000小時必須保持 $0.1\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的基本需求[6]。Qu等人針對金屬連接板可能產生的尖晶石，例如 $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4(0.5 \leq x \leq 2.5)$ 、 NiCr_2O_4 和 CoCr_2O_4 ，作詳細的高溫電性。指出在燒結 MnCr_2O_4 與 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}\text{O}_4$ 時，會有大量的 Cr_2O_3 殘留，而燒結 NiCr_2O_4 只有少量 NiO 殘留[7]。本研究採用之二種Fe-Cr合金為由德國的ThyssenKrupp [8]鋼鐵公司所生產之Crofer22及另一種化學性質相似的材料，則是仿造日本的山日ZMG232[9-11]金屬所真空熔煉的稱之equivalent ZMG23來分析，並探討其氧化層的成份與結構，且氧化層厚度和溫度都會影響連接板的導電性質，故將所有氧化後之試片經由X-光繞射儀(XRD)分析表面生成物及逐層研磨方式分析氧化層的組成成份，並配合光學顯微鏡與掃描式電子顯微鏡(SEM)及能量分散式光譜(energy dispersive spectrometer, EDS)，觀察金相與氧化後試片的顯微組織與

成份分析。再藉由電子微探儀(EPMA)，檢測氧化物的元素分佈及濃度變化。並量測高溫氧化後的試片於長時間在高溫環境下，探討氧化層與基材間的面積電阻率(Area-specific Resistance, ASR)的變化。

2. 實驗材料與步驟

本研究採用二種Fe-Cr合金Crofer22與equivalent ZMG23，其化學成分分析如表一所示。將試片切割成適當大小(10mm x 10mm x 2mm)，切割後的試片以砂紙研磨至1200號，並利用超音波震盪在含酒精、丙酮及蒸餾水三種不同洗滌液中清洗，吹乾備用。在將其放在高溫爐裡維持在800°C於不同時間，氧化後試片透過精密天平，來推算其氧化速率，氧化後試片將使用分析儀器來觀察其氧化層之顯微組織，並量測在長時間高溫下氧化層與基材之間的接觸電阻。至於ASR量測則是利用4點探針方法量測已氧化後試片之面積電阻率(ASR)，其原理主要是在高溫下對欲量測之試片給一固定DC電流，並同時量測兩端電壓，將試片與白金網固定並施加19MPa力使白金膠、白金網與試片黏合固定，然後放入高溫爐中，並利用4條白金導線與爐外的電流源和電壓計連接，即可求得試片之電阻。試片量測示意圖如圖一所示。



圖一、ASR 量測示意圖

表一 材料成分比例

Alloys	Fe	Ni	Cr	Mn	Si	Mo	V	Cu	Ti	Nb	C
Crofer22	Bal.	0.02	22.57	0.47	0.03	0.01	0.02	0.01	0.06	0.01	0.01
equivalent ZMG232	Bal.	0.3	23.57	0.56	0.16	0.01	0.07	----	----	0.01	0.03

3. 結果與討論

3.1 氧化動力學

高溫氧化的動力學行為取決於生成氧化層的特性，若金屬表面生成均勻氧化層，且金屬/氧化層/氣體界面的反應相當迅速，則氧化速率加快而使氧化層增加，同時擴散距離隨之增加，其氧化速率則符合拋物線定律 (parabolic rate law) [12]，其中，X為氧化層厚度， K_p 為拋物線速率常數， t 為時間，如(3.1) 所式：

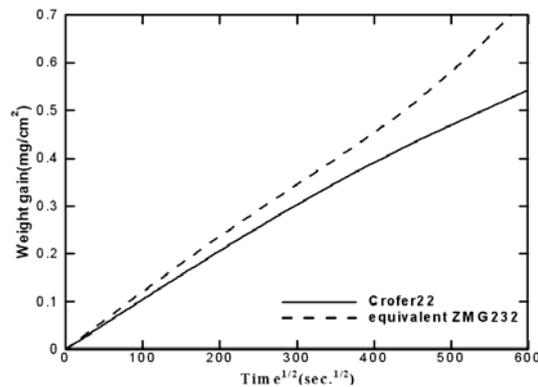
$$X^2 = K_p t \quad (3.1)$$

由上述氧化速率方程式決定的速率常數和溫度的關係並遵守阿瑞尼士(Arrhenius)方程式，如(3.2)式，將此式取自然對數得 $\ln k = \ln k_0 - (RT/Q)$ ，以 $\ln k$ 對 $(1/T)$ 作圖可得線性關係，由直線的斜率即可求得 Q (即反應活化能) 值。

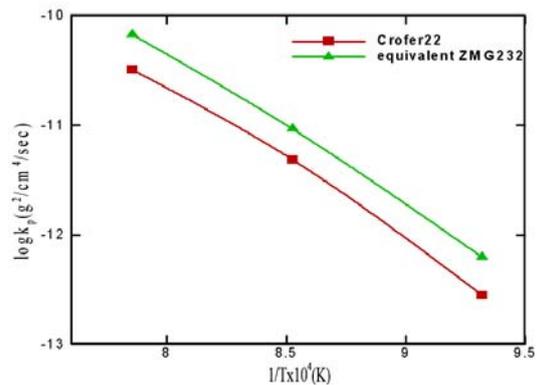
$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \quad (3.2)$$

圖二為兩種Fe-Cr合金於800°C之氧化動力學，由圖中可知，兩者鋼材的氧化動力學皆遵守拋物線型定律，且氧化速率隨溫度上升而增加。氧化速率常數可由精密天平所量得之增重數據再經由最小平方差之數學模式求取斜率後計算，其結果如圖所示。由圖可知，合金的氧化速率皆隨著溫度上升而增快，其中Crofer22的氧化速率 $4.69 \times 10^{-13} \text{ (g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1})$ 、equivalent ZMG232的氧化速率 $7.54 \times 10^{-13} \text{ (g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1})$ 且兩者差0.21個數量級，而equivalent ZMG232在400^{1/2}時間中，因氧化層不緻密導致其氧化速率變大。圖三 Fe-Cr合金於800~1000°C之氧化反應常數 ($\log K_p$) 與溫度倒數 ($1/T$) 關係圖繪於圖三，且

其顯示性活化能 (apparent activation energy) 如圖三所示，經計算後得知Crofer22與equivalent ZMG232於氧化後之活化能分別為237.3與268.8 KJ/mol。



圖二、Fe-Cr合金於800°C之氧化動力學曲線



圖二、Fe-Cr合金之氧化速率常數與溫度倒數之Arrhenius圖

3.2 Fe-Cr合金之金相顯微組織

圖四為Fe-Cr合金經由不同腐蝕液腐蝕過後之金相組織照片，結果顯示Crofer22與equivalent ZMG23皆為單相肥粒鐵系之合金，其中Crofer22為少見呈現巨大肥粒鐵(Massive ferrite)且具有一些獨特的外觀，且在高溫時，可以有效抗潛變。

3.3 氧化物表面型態與組成分析

圖五為 Crofer22 與 equivalent ZMG23 在 800°C 氧化 200 小時之表面型態，其中 800°C 經過 200hr 空氣氧化後材料表面有晶粒邊界，推測內層與基材相連處有沿晶界氧化發生，將由 EPMA 與 XRD 做驗證，而其中氧化物呈現多角形顆粒狀，其中 EDS 分析(圖六)Crofer22 與 equivalent ZMG23 發現多角形顆粒狀含 Cr(40.53at.%)、O(20.28at.%)、Mn(18.51at.%) 與 Fe(20.68at.%)，equivalent ZMG23 則含 Cr(36.2at.%)、O(16.8at.%) Mn (24.79at.%) 與 Fe (22.21at.%)，可知 Crofer22 與 equivalent ZMG23 兩合金之差異為 Cr 與 Mn 之含量。Crofer22 與 equivalent ZMG23 之表面型態類似，呈現細小之顆粒狀。由圖五可知，兩者的呈現 10~15 μm 大小之 cubic shape 顆粒狀，然 Crofer22 之顆粒大小較 equivalent ZMG23 略小。由圖五(a)與(b)之比較，發現 Crofer22 之表面顆粒沿晶界呈現凸出之現象，此現象與 T.Horita et al[10]等人之觀察結果相似。此為沿晶界優先氧化之結果。

3.4 Fe-Cr合金之截面組織

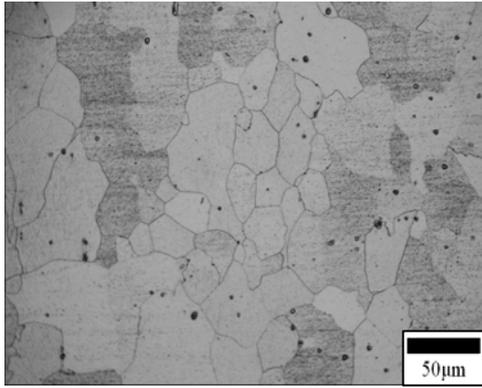
圖七為 Crofer22 經高溫氧化測試(800°C、200 hr)後之截面氧化層的顯微組織圖，由此圖可觀察出其表面介面層結構厚度約為 3~4 μm 且可區分為二層，分別為最外表面層(1)及緻密層(2)；在最外表面層(1)上我們可發現是由許多微小晶粒所組合而成，緻密層(2)與基材界面間連續性佳且無缺陷。由圖中之 EPMA 圖，可知最外表面層(1)為 Fe、Cr、Mn、O 所組成的(Mn,Fe)Cr₂O₄ spinel 相，所以形貌才呈現出晶粒狀如圖五所示；而緻密層(2) 則為緻

密的 Cr₂O₃ 相所組成。最內層則為 Fe-Cr 基地(matrix)相。

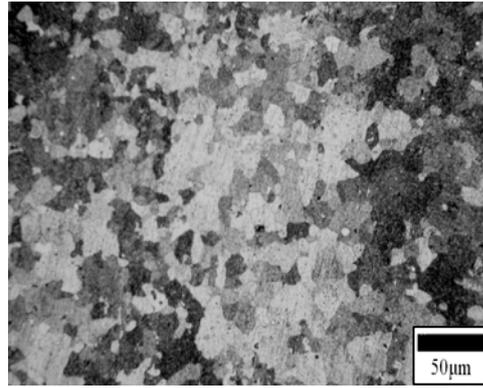
圖八為連接板材 equivalent ZMG232 經高溫氧化測試(800°C、200hr)後之截面氧化層的顯微組織圖，由此圖可觀察出其表面介面層結構厚度為 8 μm 且可分為三層，第一層為多孔層，第二層較為緻密但厚度較薄，第三層則為最外表面層。由圖中之 EPMA 圖，可知最外層(3)為 Cr、Mn、O 之濃縮層，而內層(1、2)餘留孔洞的原因則是因為 Cr、Mn 元素向外擴散與 O 形成 oxide 因而殘留孔洞，此亦即是氧沿孔洞入侵的證據。最外層(3)之 oxide，則由 Fe、Cr、Mn、O 組成，因此推測為(Mn,Fe)Cr₂O₄ 之 spinel 相，而內層(2)則為緻密的 Cr₂O₃ 相，最內層(1)則為含孔洞之 Fe 基地(matrix)相。

3.5 X-Ray繞射分析結果

由 SEM 氧化後表面型態觀察及 EDS 表面組成分析結果可知表面呈現顆粒狀，組成則為不同氧化物所構成。為了鑑定表面氧化物之結構，以 XRD 分析表面相(phase)結構。圖九為 Fe-Cr 合金種不同合金經(800°C、200 hr)氧化後以低角度(low angle)XRD 分析表面之結果。圖九(a)為 Crofer22 經過 XRD 的結果可以看出有 Fe-Cr 在此推測應該是 Substrate，以及(Mn,Fe)Cr₂O₄ 的氧化物產生，而(Mn,Fe)Cr₂O₄ 比 Cr₂O₃ 的電阻低許多，此時連接板之應用有別，而 Cr₂O₃ 在 SEM 之截面組織分析中，呈現較緻密 layer，此對高溫氧化時抵抗有制。圖九(b)為 equivalent ZMG232 之 XRD 分析結果，由圖知大部分也是 Fe-Cr 相與(Mn,Fe)Cr₂O₄ 的氧化物產生時，當 Cr 含量增加，則 Cr₂O₃ 與 spinel 量增加，此時氧化物可抑制氧化層再度的成長具有保護的作用。圖九(b)XRD 分析圖可印證上述之 EPMA 的推測結果，得知 equivalent ZMG232 經過高溫氧化測試(800°C、200 hr)後之材料表面會生成一層 Cr₂O₃ 相及一層(Mn, Fe)Cr₂O₄ spinel 相。

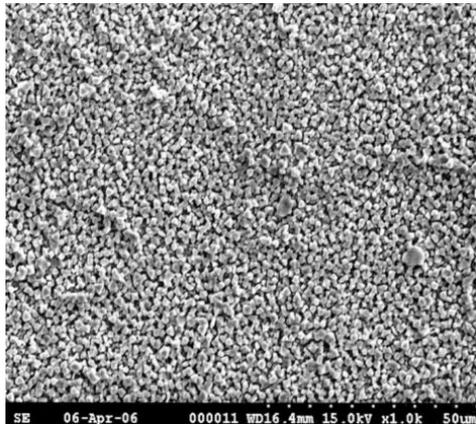


(a)

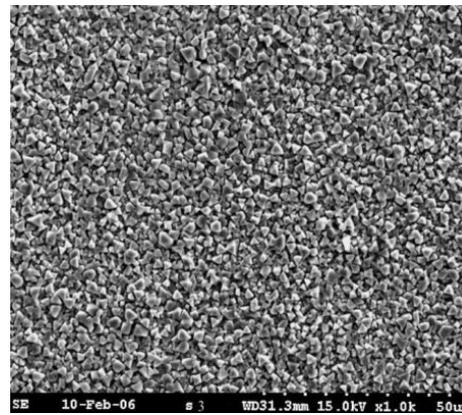


(b)

圖四、Fe-Cr 合金相組織 (a)Crofer22 與(b)equivalent ZMG232

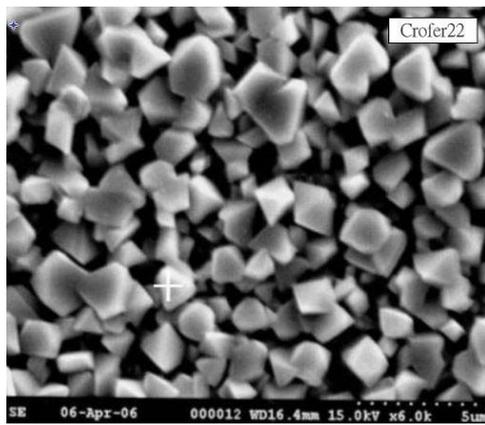


(a)

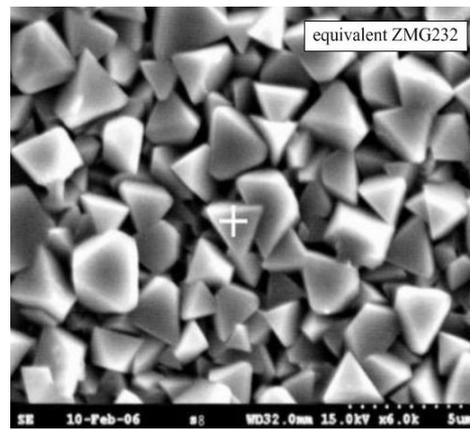


(b)

圖五、Fe-Cr 合金之 800 °C、200hr 表面氧化狀態：(a)Crofer22 與(b)equivalent ZMG232



(a)

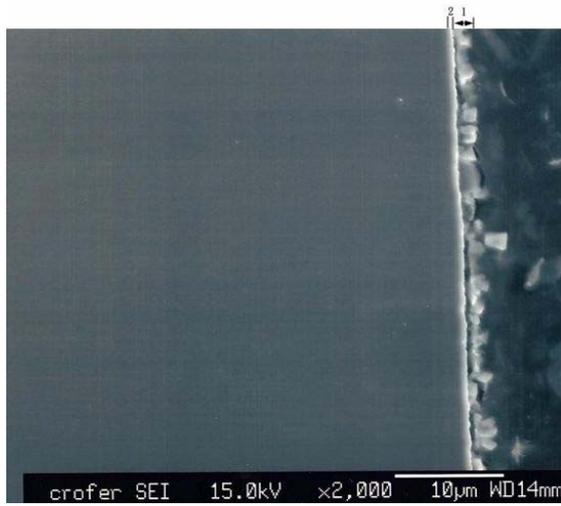


(b)

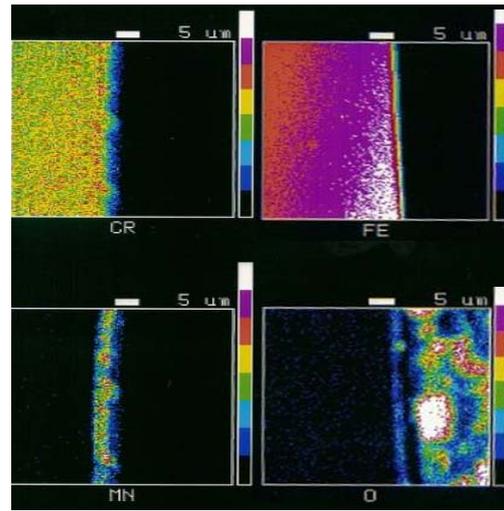
Element	O	Cr	Fe	Mn
at%	20.28	40.53	20.68	18.51

Element	O	Cr	Fe	Mn
at%	16.80	36.20	22.21	24.79

圖六、Crofer22 與 equivalent ZMG232 之表面型態與成分分析

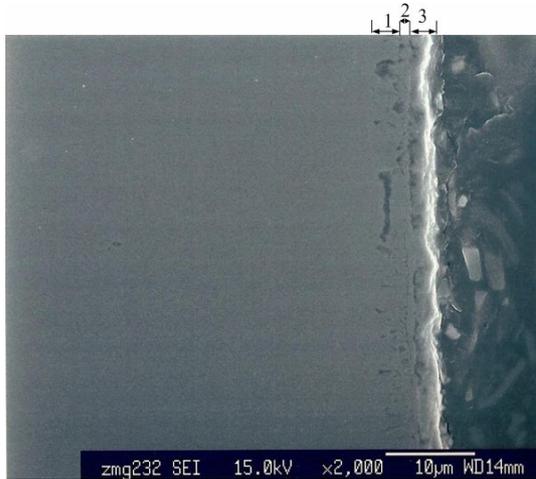


(a)

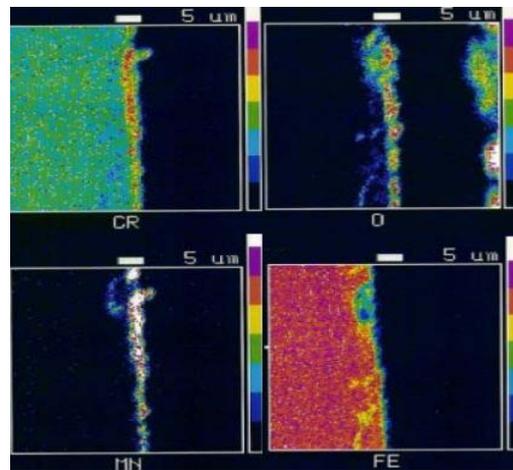


(b)

圖七、Crofer22 於 800°C 氧化 200hr 橫截面：(b)為(a)之 EPMA

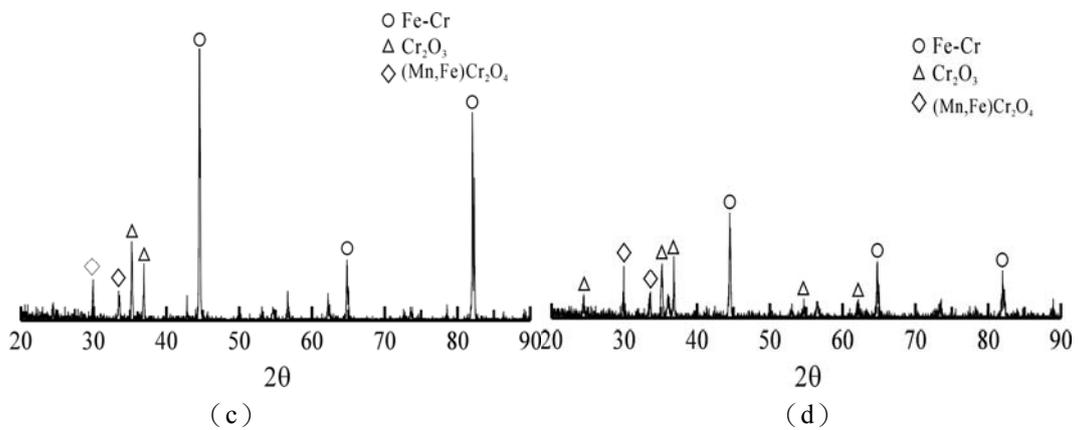


(a)



(b)

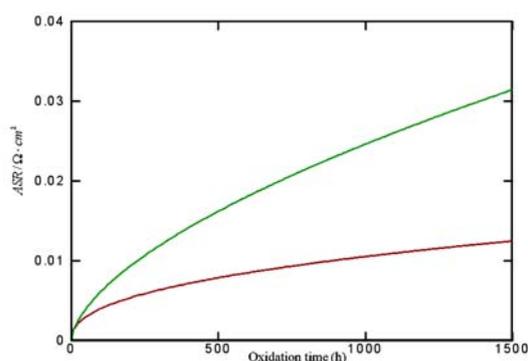
圖八、equivalent ZMG232 於 800°C 氧化 200hr 橫截面：(b)為(a)之 EPMA



圖九、800°C 氧化 200hr 之 XRD 分析表面：(a)Crofer22 (b) equivalent ZMG232

3.6 ASR 電阻測試

圖十為為經氧化的 Crofer22 與 equivalent ZMG23, 在 800°C 進行 1500 小時電阻量測。由圖可知隨氧化時間增加, 電阻增加, 主要是因為氧化層增加所致。初期之電阻增加較快, 係因為氧化物生成所致, 而時間越長電阻呈現穩定值, 顯示氧化層之成長也趨於飽和值。其結果顯示整各實驗過程, equivalent ZMG23 的 ASR 高於 Crofer22。其兩者 Fe-Cr 合金以類似於拋物線速率增加, 顯示其氧化層厚度已拋物線率成長。相對地, Crofer22 以穩定且緩慢的變化圖速率增加, 與穩定的(Mn, Fe) Cr₂O₄ spinl 及 Cr₂O₃ 生成有關, 而 equivalent ZMG23 因氧沿孔洞入侵 Fe 基地(matrix), 其 ASR 測的電阻高出許多。



圖十、在長時間高溫之 ASR 量測值與時間的

4. 結論

兩種 Fe-Cr 合金原材在 800°C 空氣中氧化動力學皆遵守拋物線型定律, 氧化速率皆隨溫度的上升而增加, 其中, 以 Crofer22 最佳且比 equivalent ZMG232 相差 0.43 數量級。合金氧化後的生成物因合金成份差異不大, 其中 Crofer22 與 equivalent ZMG232 在 800°C 時, 外層主要生成(Mn,Fe)Cr₂O₄, 內層則為 Cr₂O₃。Crofer22 於 800°C 長時間電阻量測, ASR 分為兩個階段: 第一階段為 Cr₂O₃ 的成長, ASR 以較快速率增加。第二階段為(Mn,Fe)Cr₂O₄ 的轉換及 Cr₂O₃ 的二價陽離子摻雜效應, 氧化皮膜厚度以拋物線速率增加, ASR 也以類似拋物線速率增加。

誌謝

本文感謝國科會(計畫編號NSC 96-2623-7-008 -008 -NU)的資助, 使得本研究計畫得以順利進行。

參考文獻

- [1]. J. W. Fergus, *Materials Science and Engineering A* 397 271–283 (2005).
- [2]. B. Chattopadhyay and G. C. Wood, *Oxidation of Metals*, Vol. 2 373 (1970).
- [3]. B. Chattopadhyay and G. C. Wood, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 117 1163 (1970).
- [4]. C. E. Birchenall, in: *Oxidation of Metals and Alloys*, American Society for Metals Park, OH, 177 (1971).
- [5]. Y. N. Chang and F. I. Wei, *Journal of Materials Science*, Vol. 24 14 (1989).
- [6]. K. Huang, P. Y. Hou and J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, Vol. 129, 237-250 (2000).
- [7]. W. Qu, L. Jian, J. M. Hill and D. G. Ivey, *Journal of Power Sources*, vol. 153, 114-124 (2006).
- [8]. Z. Yang, G. Xia, P. Singh, and J. W. Stevenson, *Solid State Ionics* 176 1495 – 1503 (2005).
- [9]. W. J. Quadackers, J. Pirón-Abellán, and V. Shemet, *Materials Research*, Vol. 7, No. 1, 203-208 (2004).
- [10]. T. Horita, Y. Xiong, H. Kishimoto, K. Yamaji, N. Sakai, and H. Yokokawa, *Journal of Power Sources* 131293–298 (2004).
- [11]. T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, and H. Yokokawa, *Journal of Power Sources* 118 35–43 (2003).
- [12]. C. Wagner, *Z. Physik Chem.*, Vol. 21 25 (1993)