



防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



## SS441 高溫氧化腐蝕起始行為研究 Initial Oxidation Behaviors with High-Temperature Corrosion for SS441

曾惠萍、雍敦元\*

Hui-Ping Tseng, Tung-Yuan Yung\*

### 中文摘要

SS441 金屬基材應用於高溫固態氧化物燃料電池(SOFC)金屬連接板，其工作溫度為 800°C，目前的研究趨勢為降低其操作溫度以利金屬材料與電池材料的長期發電效率。本研究工作將 SS441 以 500、600、700 及 800°C 短時間(10 分鐘)高溫熱處理，實驗藉由 SEM/EDS 分析 SS441 表面氧化物形貌與元素組成成份，XRD 及 ESCA/XPS 分析表面氧化物結晶結構與電化學阻抗法分析初始高溫氧化表面之電化學行為。700~800°C 明顯見到 Mn 元素的擴散，700°C 表面以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為主，部分 Mn 元素擴散至 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，800°C 更多 Mn 元素擴散至表面形成 Mn-Cr 鍵結，為了驗證 Mn 元素的擴散行為，製備了 700°C 持溫 1 小時之試片，由 XPS 分析發現其 Mn 之鍵結強度與 700°C 持溫 10 分鐘之條件相當，顯示 Mn 與 Cr 之鍵結以溫度為主要驅動力。由電化學等效電路模擬推估氧化層增厚阻抗增加，但也同時發現 Mn-Cr 鍵結所形成的 Mn rich 第二氧化層 R<sub>2</sub> 阻抗下降，期間的消長可做為將來不鏽鋼連接板預氧化製程之特性參考。

**關鍵詞：**不鏽鋼 SS441、固態氧化物燃料電池、高溫腐蝕、高溫氧化、電化學阻抗。

### Abstract

SS441 is one of the metallic interconnects for solid oxide fuel cells (SOFC), and the operation temperature is at about 800°C. The one of current research objective is lowering the operation temperature of SOFC for better long-term stability of metallic interconnects and power production ration. In this study, the heat treatment of SS441 were applied at 500°C, 600°C, 700°C and 800°C from 10 minutes. After that, the surface morphology and

收到日期：2017 年 07 月 21 日

修訂日期：2019 年 01 月 07 日

接受日期：2019 年 04 月 25 日

行政院原子能委員會核能研究所

Nuclear Fuels and Materials Division, Institute of Nuclear Energy Research, Atomic Energy Council, Executive Yuan, R.O.C.

\*聯絡作者：tyyung@iner.gov.tw

scale of the SS441 examined by SEM/EDS and the surface crystalline structure characterized with XRD. Also, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) applied on the heat-treated specimens for the electrochemical corrosion study. Apparently, Mn element diffused from substrate into the surface oxide scale at 700°C and 800°C. The compositions of surface oxide scale at 700°C are Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a few amount of Mn element. But at 800°C, which is Mn-Cr chemical bond. In order to demonstrate the diffusion of Mn element, the heat treatment of SS441 were applied at 700°C from 10min and 1 hour, separately. After surface oxide scales analysed with XPS, Mn 2P<sub>3/2</sub> both peaks are at 640.9 eV. The main cause of Mn-Cr bonding is depending on heat-temperature. As the results of EIS fitting for equivalent circuit, the thickness of surface oxide scale is enhanced with temperature increasing. Meanwhile, the second oxide layer of Mn-Cr bonding is Mn-rich composition with lowering R2 resistance value. The resistances of different oxide layers would be future stainless steels pre-oxidation process.

**Keywords:** SS441, SOFC, High Temperature Corrosion, Oxidation, EIS.

## 1. 前言

固態氧化物燃料電池金屬連接板組裝及發電皆需於大於 500°C 之高溫環境<sup>[1-3]</sup>，由於 SS441 預氧化一定時間可使表面形成尖晶石結構 (spinel structure)，進而提升金屬連接板表面比電阻 (ASR) 值<sup>[4-7]</sup>，此項性質為金屬連接板除提供高溫機械穩定性外，另一重要的電流收集與傳導的功能<sup>[8-12]</sup>。針對高溫環境對於不銹鋼表面形成氧化物，經過一定時間會更進一步使內部基材持續氧化與腐蝕發生。由於高溫氧化腐蝕的起始研究較少<sup>[13-15]</sup>，故本所使用高溫金屬材料 SS441 為研究基材，藉由不同溫度短時間高溫氧化，研究分析表面氧化物之結構，化學組態以及電化學阻抗等，以利後續高溫氧化物燃料電池金屬連接板相關製程開發與其他金屬材料的高溫應用。

## 2. 實驗方法

### 2.1 SS441 高溫熱處理

SS441 試片皆裁切為 10×10×1 mm，表面經機械拋光，以丙酮與純水清洗三次。乾燥後將樣品放置於氧化鋁坩堝上，以每分鐘 15°C/min 升溫到 500、600、700 及 800°C，持溫 10 分鐘後爐冷降至室溫，熱處理期間爐內通以空氣 2 L/min。

### 2.2 表面/斷面微結構分析與元素成份分析

以共軛焦顯微鏡 (Olympus LEXT OLS 4000) 分析熱處理樣品表面粗糙度，而後以掃描式電子顯微鏡 (SEM, JOEL FEM7160) 進行表面與斷面微結構形貌分析，再以能量損失光譜 (EDS) 分析表面與斷面的元素比例關係。

### 2.3 X 光繞射儀分析

以 Bruker D8 Advance 光譜儀，利用低掠角 (grazing incident angle) 方法，掃描量測範圍 20-85° (2theta)，再以 Bruker EVA 軟體分析表面結晶結構與半定量相 (semi-quantitative method) 比例分析。

### 2.4 微區表面化學電子能譜分析

經熱處理樣品直接利用 ESCALab 250 μ-ESCA/XPS (Thermal, VG. Co.) 進行全圖譜與特定元素化學電子能譜分析。

### 2.5 電化學阻抗分析 (EIS)

所有樣品皆以 BSA, Co. 所提供的平板樣品分析裝置，量測面積約為 78.5mm<sup>2</sup>，量測電解液選用硼酸緩衝溶液 (0.075 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O + 0.3 M

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; pH 8.2), 緩衝液在量測前會先以氮氣除氣 30 分鐘, 每片試片量測前先以緩衝液靜置 1 小時, 待試片充分潤濕後開始量測。以三極法進行電化學分析, 工作電極為熱處理後樣品點焊一直徑 0.2 釐米白金線, Ag/AgCl 飽和參考電極及直徑 0.2mm 白金線為對電極。電化學阻抗參數: 電化學阻抗頻譜掃描電位為開路電位 (Open circuit potential, OCP), 掃描頻率範圍為 10 kHz~0.1 Hz, 輸入交流電的振幅為 10 mV rms, 每個電位量測之間間隔 30 秒, 每個電位的量測時皆約 15 分鐘。

### 3. 結果與討論

#### 3.1 表面與斷面微結構與元素組成

SS441 初始片之元素組成如表一。熱處理後

的 SS441 試片, 經 SEM 分析其表面微結構, 可發現初始的氧化顆粒出現在試片上, 且熱處理的溫度越高, 其顆粒越大數量越多; 以 EDS 分析這些氧化顆粒皆含有 Fe, Cr, Nb 和 O 等元素, 而 Mn 元素僅在 700°C 和 800°C 出現, 分別為原子比例 0.05% 與 0.45%, 如圖一及表二, 顯示 Mn 元素在加熱溫度高於 700°C (含 700°C) 始由基材向表面氧化層擴散。而其斷面微結構可觀察到, 氧化層的厚度與表面粗糙度隨溫度增高而增厚, 粗糙度亦提高, 如圖二所示, 氧化層厚度如表三。另以雷射共軛焦顯微鏡表面粗糙度分析, 其結果如圖三, 顯示隨著熱處理溫度提高, 表面粗糙度提高, 500°C 到 800°C 的粗糙度分別為 20.35±4.23 nm、30.55±7.88 nm、37.27±8.08 nm 以及 47.54±9.87 nm。

表 1 SS441 成份表。

Table 1 Chemical composition of SS441 stainless steel.

	Cr	Fe	Mn	Si	Al	Ti	Ni	Nb
SS441	18	Bal.	0.35	≤0.34	≤0.05	0.22	0.3	0.5

Unit: wt.%

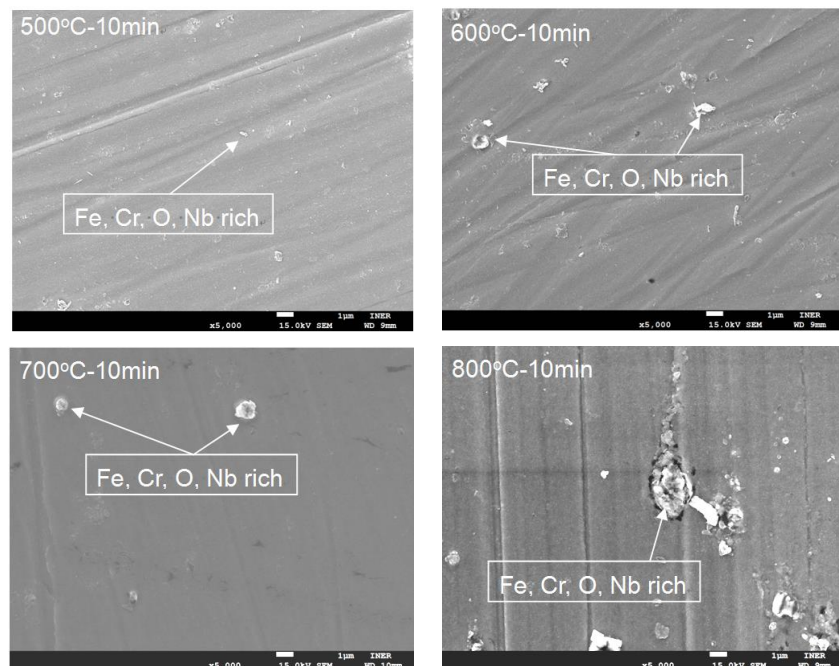


圖 1 SS441 經不同溫度處理的表面微結構。

Figure 1 The surface morphology of different temperatures treatment for SS441.

表 2 電子能量損失光譜高溫氧化 SS441 表面元素分析結果。

Table2 The EDS analysis results of high-temperature oxide-scale of the SS441 surface.

Atomic%	500C-10 min	600C-10 min	700C-10 min	800C-10 min
Fe	63.99	63.69	62.85	69.10
Cr	16.01	15.92	14.70	17.41
Nb	0.39	0.27	0.23	0.39
Mn	-	-	0.04	0.45
O	5.71	6.34	7.70	11.46

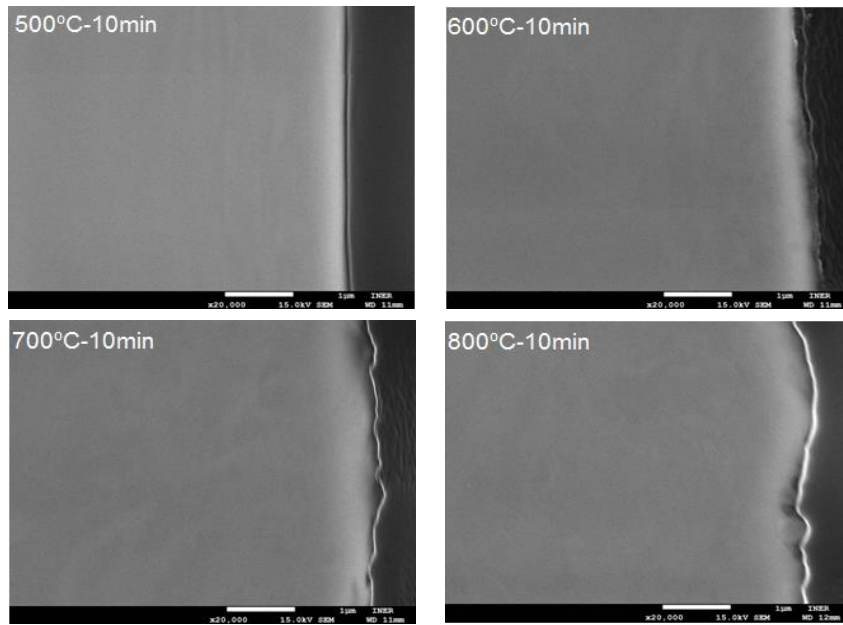


圖 2 SS441 熱處理樣品斷面氧化層微結構形態。

Figure 2 The cross-sectional morphology of after temperature treatment of SS441.

表 3 氧化層厚度。

Table 3 The thickness of oxide scales.

Oxide Thickness	nm	error
500C-10 min	23.86	2.18
600C-10 min	36.65	4.80
700C-10 min	42.58	6.10
800C-10 min	45.47	8.90

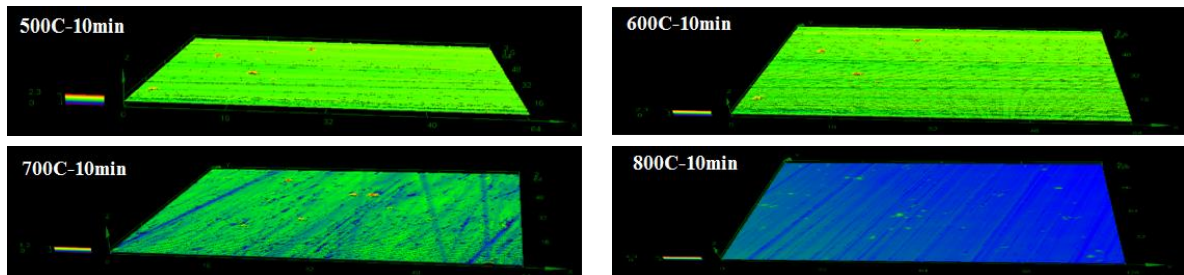


圖 3 不同溫度熱處理樣品雷射共軛焦顯微鏡表面粗糙度。

Figure 3 The roughness of heat-treatment specimens with LSCM.

### 3.2 表面氧化結晶物

以 XRD 低掠角方法分析 SS441 的表面氧化層，可得如圖四結果：其中有三個明顯的結晶峰訊號，經 Bruker EVA 分析軟體比對分析，可得如表四結果，文獻上推斷此三結晶峰為  $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  的訊號，以最高強度峰之半高寬值，利用 Scherrer 方程式可得不同溫度的尖晶石晶粒大小，31.80, 39.84, 41.71 與 47.79 nm 個別對應於 500°C, 600°C, 700°C 及 800°C 熱處理的 SS441 表面結晶顆粒大小。利用 EVA 軟體的半定量法與 PDF 資料庫內的結晶資料可以說明表面氧化物是相對複雜的組成，以現有的資訊而言可得表五結果，可以見得，鐵鉻與鐵錳結晶比例隨熱處理溫度增加而提高。

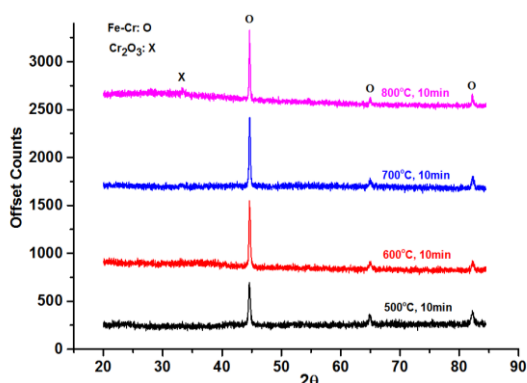


圖 4 低掠角 X 光繞射分析表面結晶結構。  
Figure 4 The grating incident angle XRD analysis of specimens.

表 4 光繞射光譜分析結果。

Table 4 The XRD results for all treatment specimens.

Entry	Peak position (2 $\theta$ )	FWHM	$\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ Size (nm)
SS441	44.65°	0.332°	-
500°C-10 min	44.61°	0.360°	31.80
600°C-10 min	44.65°	0.295°	39.84
700°C-10 min	44.65°	0.283°	41.71
800°C-10 min	44.64°	0.244°	47.79

\*Scherrer equation:  $t = kl / \text{FWHM} \cos(\theta)$

### 3.3 表面電子化學能譜

圖五為熱處理樣品之氧化層微區化學電子組態(XPS)，所有光譜都用 C 1s 標準能量值 284.8eV 進行能量校正，全圖譜可以看出各樣品表面上皆對應 Mn, Cr, O, Fe, C 的峰值，其中 C 為 XPS 腔體中之 C-H 或 C-C 鍵結，來為可能為試樣表面或腔體中之汙染物。700°C 及 800°C 熱處理試片於圖 5b 主峰 Cr 2p<sub>3/2</sub> EB576.6 eV 及 Cr 2p<sub>1/2</sub> BE586.3 eV 分別出現峰值，此兩峰值推論為 Cr<sup>3+</sup>之鍵結能，其組成可能為 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>；800°C 熱處理試片於圖 5c 主峰 Mn 2p<sub>3/2</sub> EB640.9 eV 及 Mn 2p<sub>1/2</sub> BE652.3 eV 分別出現峰值，此兩峰值推論為 Mn<sup>2+</sup>之鍵結能，推測其可能為 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 之組成，700°C 熱處理試片由錳之電子組態(圖 5c)此兩峰值有強度卻弱，此可說明 700°C 以前以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為主，700°C 主要仍為 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為主，部分 Mn 元素擴散至 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成 Mn-Cr 鍵結，800°C 更多 Mn 元素擴散至表面形成 Fe(Mn, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。另為了驗證 Mn 元素的擴散行為，製備了 700°C 持溫 1 小時之試片，由 XPS 分析發現其 Mn 之鍵結強度(圖 5c)與 700°C 持溫 10 分鐘之條件相當，顯示 Mn 與 Cr 之鍵結以溫度為主要驅動力，溫度不足即便拉長時間，或許可使 Mn 與 Cr 鍵結但不明顯。上述之結果亦與 EDS 分析數據相吻合。

表 5 Bruker-EVA 軟體半定量法分析氧化層所含結晶結構比例。

Table 5 Crystalline Composition from SS441 Surface with Semi-Quantitative Method by Bruker EVA software.

熱處理時間/結晶結構	Fe	Fe-Cr	Fe <sub>19</sub> Mn
500°C-10 min	48.4%	39.0%	12.5%
600 °C-10 min	9.2%	69.3%	21.5%
700 °C-10 min	15.8%	62.9%	21.3%
800 °C-10 min	16.6%	60.1%	23.3%

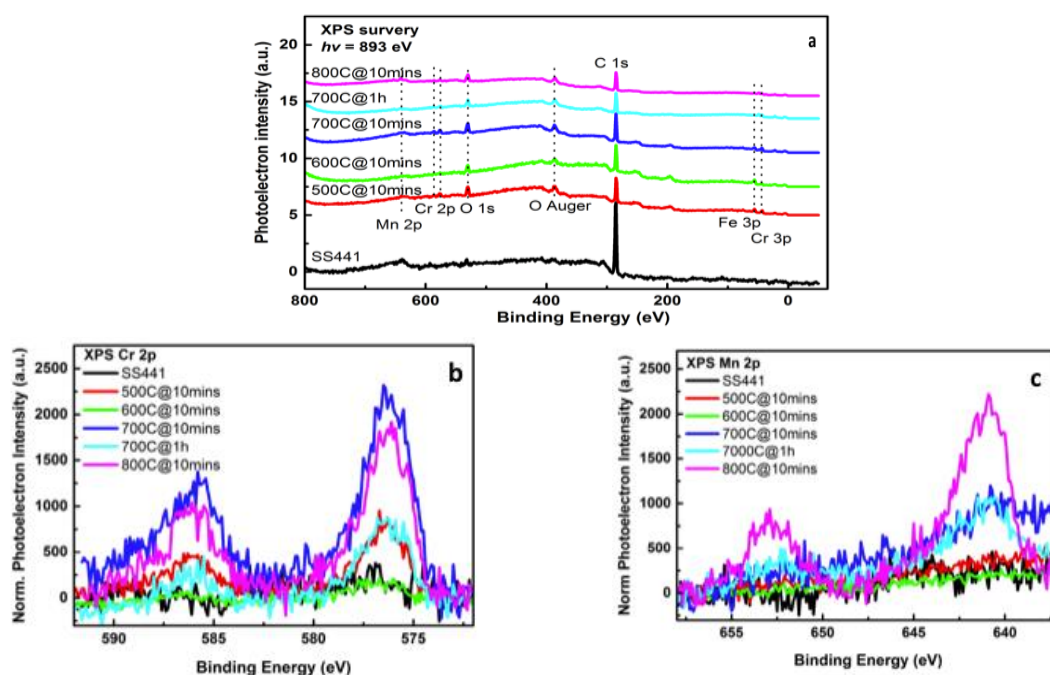


圖 5 熱處理樣品表面氧化層微區化學電子組態，(a)所有熱處理樣品全圖譜 (b)針對鉻 2p 電子組態分析 (c) 針對錳 2p 電子組態分析。

Figure 5 The XPS analysis of the oxide scales of heat-treatment SS441 specimens (a) the full-range spectrum of all samples (b) Cr 2p spectrum (c) Mn 2p spectrum.

### 3.4 電化學阻抗分析結果

電化學阻抗分析數據分別以 Nyquist 圖及 Bode 圖呈現(圖六 a, b)，Nyquist 圖中 Z'與-Z''分別為實軸與虛軸，其中當虛部為零，即頻率無限大時，X 軸的截距即為該電解液(硼酸緩衝液)的溶液阻抗 R<sub>s</sub>，此溶液的阻抗約為 170~1460 Ω；由文獻<sup>[16]</sup>得知在中高頻區若出現兩個半圓的應答，其第一個半圓(較高頻區)為電雙容所貢獻，而第二個半圓(較低頻區)為介面上進行電荷轉移所造成

的阻抗，Nyquist 圖並未出現明顯的兩個半圓，僅出現類似半圓的下凹曲線，代表其表面的氧化層很薄，我們於 SEM 斷面及 XPS 又能看見氧化層之存在，參考以前數據通常 SS441 氧化層具有內外兩組成之氧化層，因此我們為了分析不鏽鋼之初使氧化行為，假設了圖六 c 之等效電路。本研究參考文獻導入常相位元件(Constant Phase Element, CPE)<sup>[17,18]</sup>建立等效電路模型，以分析電化學阻抗頻譜，CPE 是材料與電化學領域為了修

飾介面的電容效應而假設的元件。模擬結果如表六，其中 500、600°C 試片無法以圖六 c 表示，故另以  $R_s[(C_1R_1)(CPE_1R_2)]$  等效電路模型計算， $R_1$  為氧化層阻抗， $R_2$  為電雙層阻抗，在此兩試片中氧化層之阻抗約為  $4.58 \times 10^3 \Omega$ 、 $9.18 \times 10^3 \Omega$ ，隨溫度增加，氧化層厚度由 23.8 nm 增加到 36.7 nm，因此阻抗增加，由 EDS 及 XPS 判斷氧化層之主結構為  $Cr_2O_3$ ，此兩數值與文獻提到 800°C 下塊材  $Cr_2O_3$  阻抗  $1.3 \times 10^4 \Omega \cdot cm^{[19]}$  略有差異，因量測方法及溫度各不相同所致，但由此可判斷此數值應落在合理範圍內。其他兩個條件以  $R_s[C_1(R_1(CPE_1R_2))(CPE_2R_3)]$  等效電路模型計算， $R_1$ 、 $R_2$  為氧化層阻抗， $(CPE_2R_3)$  為電雙層，模擬結果  $R_1$  分別為  $1.02 \times 10^3 \Omega$ 、 $2.51 \times 10^3 \Omega$  及  $R_2$  分別為  $2.36 \times 10^3 \Omega$ 、 $2.05 \times 10^3 \Omega$ ，隨溫度上升  $R_1$  增加  $R_2$  減少，代表一方面氧化層增厚阻抗提升，但伴隨著 Mn 離子由內向表面擴散進而與 Cr 產生鍵結，有助於降低阻

抗，故  $R_2$  呈現下降趨勢，由電化學數據推斷此系統中，氧化層增厚之阻抗提升速率較 Mn-Cr 化合物伴隨之效應明顯。

#### 4. 結論

本研究以 SS441 討論其高溫氧化腐蝕起始行為，經 SEM、LCMS、XRD 分析顯示隨著熱處理溫度的增加 500°C 到 800°C，氧化層表面粗糙度與厚度也因而增加與增厚，而表面的結晶粒徑也隨溫度增高而成長。透過 ESCA/XPS、EDS 及電化學等效電路分析，隨著熱處理溫度的增加錳鉻比例會有一定程度消長，700~800°C 明顯見到 Mn 元素的擴散，800°C 確認 Mn-Cr 鍵結，由電化學分析進一步釐清氧化層增厚阻抗增加，但也同時發現 Mn-Cr 鍵結所形成的 Mn rich 第二氧化層  $R_2$  阻抗下降，期間的消長可做為將來不鏽鋼連接板預氧化製程之特性參考。

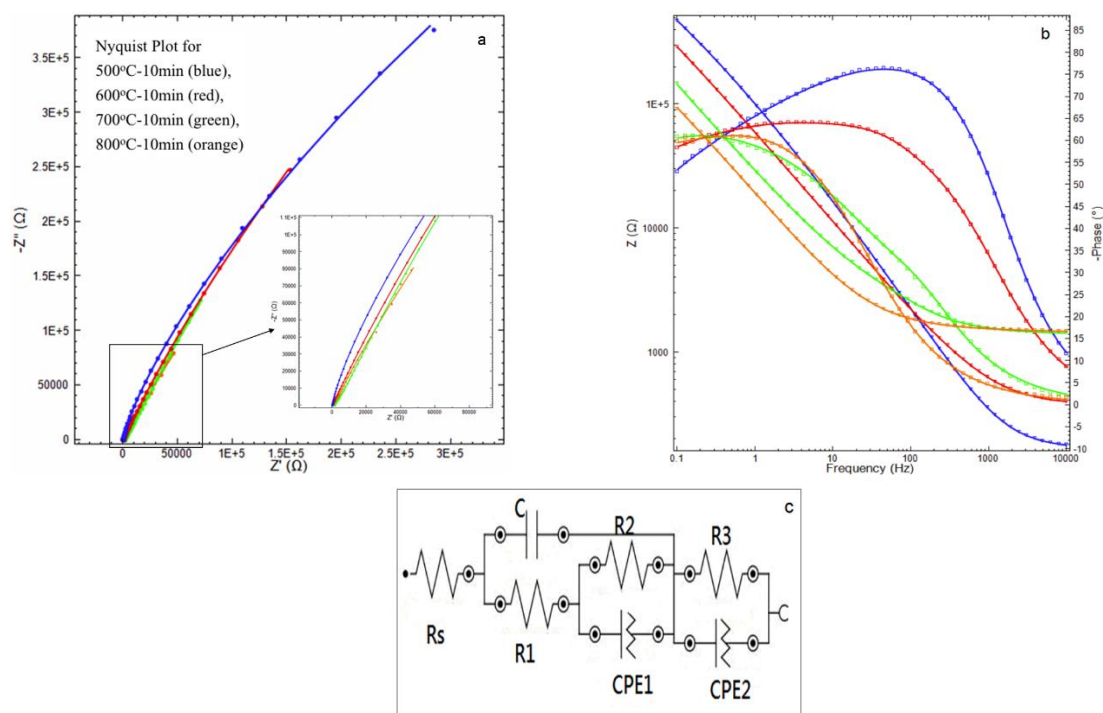


圖 6 電化學阻抗分析(a)Nyquist 圖 (b)Bode 圖 (c)模擬比對用等效電路。  
Figure 6 The EIS analysis (a) Nyquist plot (b) Bode plot (c) simulation equivalent-circuit.

表 6 電化學阻抗擬合分析參數。

Table 6 The simulation parameters for EIS analysis results.

	$R_s \times 10^3$	$R_1 \times 10^3$	C	$R_2 \times 10^3$	CPE <sub>1</sub>	$R_3 \times 10^6$	CPE <sub>2</sub>
500°C-10 min	0.17	4.58	0.79	2.96	2.25	-	-
600°C-10 min	0.37	9.18	1.01	4.56	3.83	-	-
700°C-10 min	1.39	1.02	2.23	2.36	21.90	0.73	14.80
800°C-10 min	1.46	2.51	4.45	2.05	76.60	1.10	11.30

$R_s, R_1, R_2, R_3$ 的單位為  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  ; C 的單位為 mF, CPE<sub>1</sub>, CPE<sub>2</sub>的單位為  $S_n \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  。

## 參考文獻

- [1] “Life Cycle Assessment of Fuel Cell-based APUs”, F. Baratto and U.M. Diwekar, *J. Power Sources*, 139 (2005) pp.188-196.
- [2] “Solid Oxide Fuel Cell Technology Features and Applications”, N. Minh, *Solid State Ionics*, 174 (2004) pp.271-277.
- [3] “Energy and Carbon Payback Times for Solid Oxide Fuel Cell Based Domestic CHP”, I. Staffell, A. Ingram, and K. Kendall, *S Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) pp.2509-2523.
- [4] T.D. Hall, H. McCrabb, J. Wu, H. Zhang, X. Liu, and J. Taylor, “Electrodeposition of CoMn onto Stainless Steels Interconnects for Increased Lifetimes in SOFCs”, *Solid Oxide Fuel Cells 12 (SOFC XII)*, Ed. by S. C. Singhal and K. Eguchi, 2011, Vol. 1, pp.2489-2502.
- [5] “Coated Stainless Steel 441 as Interconnect Material for Solid Oxide Fuel Cells: Oxidation Performance and Chromium Evaporation”, J.G. Grolig, J. Froitzheim, and J.-E. Svensson, *J. Power Sources*, 248 (2014) pp.1007-1013.
- [6] “Characterization of Iron-based Alloy Interconnects for Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, K. Huang, *Solid State Ionics*, 129 (2000) pp.237-250.
- [7] “Life Prediction of Coated and Uncoated Metallic Interconnect for Solid Oxide Fuel Cell Applications”, W.N. Liu, X. Sun, E. Stephens, and M.A. Khaleel, *J. Power Sources*, 189 (2009) pp.1044-1050.
- [8] P. Kofstad, in: *High Temperature Corrosion (Elsevier Applied Science, New York, USA, 1988)* pp.354.
- [9] “Chromium Deposition and Poisoning of Cathodes of Solid Oxide Fuel Cells, a Review”, S.P. Jiang and X. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) pp.505-531.
- [10] “Methods to Quantify Reactive Chromium Vaporization from Solid Oxide Fuel Cell Interconnects”, C. Key, J. Eziashi, J. Froitzheim, R. Amendola, R. Smith, and P. Gannon, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) pp.C373-C381.
- [11] “The Influence of Cr Evaporation on Long Term Cr Depletion Rates in Ferritic Stainless Steels”, R. Sachitanand, J.-E. Svensson, and J. Froitzheim, *Oxid. Met.*, 84, (2015) pp.241-257.
- [12] “Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High-temperature Oxidation of 304L; Effect of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation”, H. Asteman, J.-E. Svensson, M. Norell, and L.-G. Johansson, *Oxid. Met.*, 54 (2000) pp.11-26.



- [13] “Oxidation Behavior of Ferritic Stainless Steels under SOFC Interconnect Exposure Conditions”, Z. Yang, M.S. Walker, P. Singh, J.W. Stevenson, and T. Norby, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) B669.
- [14] “Effects of Water Vapor on Oxidation Behavior of Ferritic Stainless Steels under Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Exposure Conditions”, Z. Yang, G. Xia, P. Singh, and J.W. Stevenson, *Solid State Ionics*, 176 (2005) pp.1495-1503.
- [15] “Oxidation Behavior of Stainless Steel 430 and 441 at 800°C in Single (Air/Air) and Dual Atmosphere (Air/Hydrogen) Exposures”, J. Rufner, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) pp.1392-1398.
- [16] “Characteristic of  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_3$  Coating on Crofer22APU Used as Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell”, S. S. Pyo, S. B. Lee, T. H. Lim, R. H. Song, D. R. Shin, S. H. Hyun, and Y. S. Yoo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) pp.1868-1881.
- [17] “Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter  $Y_0$  into a Capacitance”, C. H. Hsu and F. Mansfeld, *Corrosion*, 57 (2001) pp.747-748.
- [18] “Comparison of the Semiconductive Properties of Sputter-deposited Iron Oxides with the Passive Film on Iron”, T. Buchler, P. Schmuki and H. Bohni, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) pp.378-385.
- [19] Anil V. Virkar and Diane M. England, “Solid Oxide Fuel Cell Interconnector,” US Patent US6054231A, 2000.