



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I878323 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：109124088

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 16 日

(51)Int. Cl. : *H01M8/021 (2016.01)**H01M8/0228 (2016.01)**C22C38/18 (2006.01)**C25D3/04 (2006.01)*

(30)優先權：2019/07/17 丹麥

PA 2019 00882

(71)申請人：丹麥商托普索公司 (丹麥) HALDOR TOPSOE A/S (DK)

丹麥

(72)發明人：諾比 托比亞 荷 NOERBY, TOBIAS HOLT (DK)；高岡 雷爾 KUENGAS, RAINER (EE)；班歐 班吉 彼得 卡斯塔 BLENNOW, BENGT PETER GUSTAV (SE)；羅斯 漢森 傑普 RASS-HANSEN, JEPPE (DK)；黑瑞德 卡森 湯瑪士 HEIREDAL-CLAUSEN, THOMAS (DK)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 104393315A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：3 共 21 頁

(54)名稱

用於固態氧化物電池堆應用的肥粒鐵型鋼互連的鉻升級方法

(57)摘要

本發明提供一種待用於固態氧化物電池堆中之由肥粒鐵型鋼製成的互連件之鉻升級方法，其包含以下步驟：塑形該互連件；在該經塑形互連件之至少一個表面上沉積包含 Cr 之塗層；及在低於 1000°C 之溫度下執行一或多次熱處理，該互連件之該表面附近的所得 Cr 濃度高於塑形之前的該肥粒鐵型鋼中之 Cr 濃度。具體而言，該經塑形互連件之平均 Cr 濃度增加至 26 wt% Cr 或更高。

In a method for chromium upgrading of interconnects made of ferritic steel to be used in solid oxide cell stacks, comprising the steps of shaping the interconnect, depositing a coating comprising Cr on at least one surface of the shaped interconnect and performing one or more thermal treatments at a temperature below 1000°C, the resulting Cr concentration near the surface of the interconnect is higher than the Cr concentration in the ferritic steel before shaping. Specifically, the average Cr concentration of the shaped interconnect is increased to 26 wt% Cr or higher.

指定代表圖：

符號簡單說明：

101:肥粒鐵型不鏽鋼

102:經銻升級之 SOC 互連件

104:經塑形之 SOC 互連件

105:塗層

106:經塗佈之 SOC 互連件

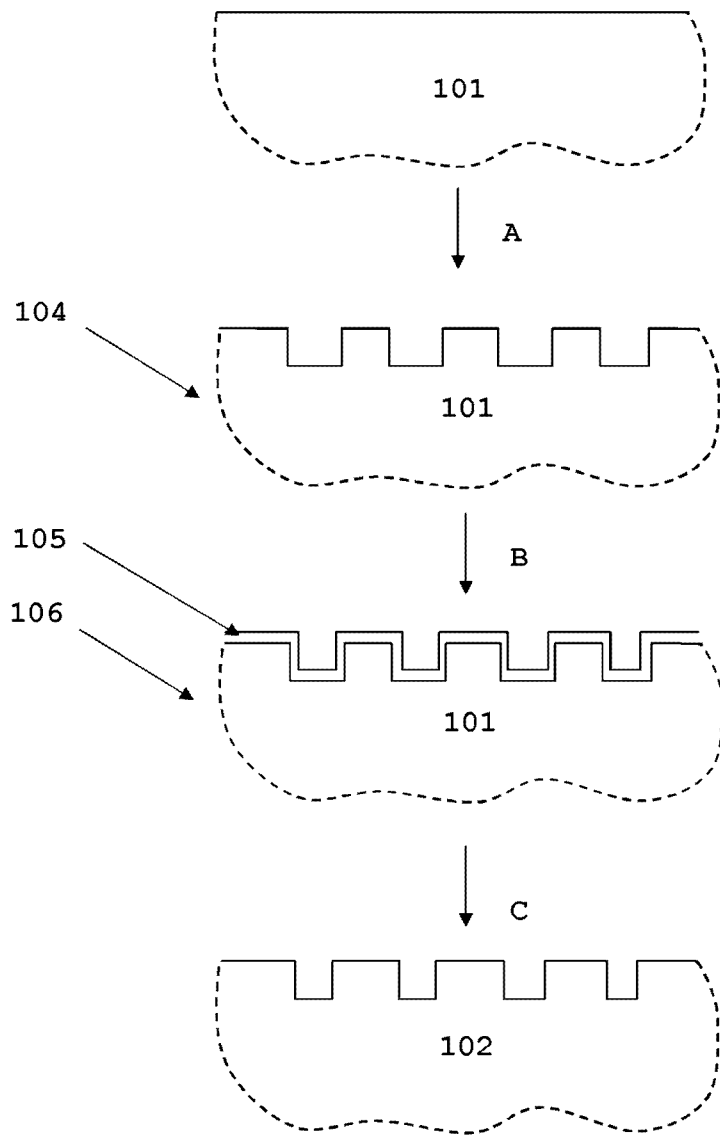


圖1



I878323

【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於固態氧化物電池堆應用的肥粒鐵型鋼互連的鉻升級方法

【英文發明名稱】 A METHOD FOR CHROMIUM UPGRADING OF FERRITIC STEEL INTERCONNECTS FOR SOLID OXIDE CELL STACK APPLICATIONS

【中文】

本發明提供一種待用於固態氧化物電池堆中之由肥粒鐵型鋼製成的互連件之鉻升級方法，其包含以下步驟：塑形該互連件；在該經塑形互連件之至少一個表面上沉積包含Cr之塗層；及在低於1000°C之溫度下執行一或多次熱處理，該互連件之該表面附近的所得Cr濃度高於塑形之前的該肥粒鐵型鋼中之Cr濃度。具體而言，該經塑形互連件之平均Cr濃度增加至26 wt% Cr或更高。

【英文】

In a method for chromium upgrading of interconnects made of ferritic steel to be used in solid oxide cell stacks, comprising the steps of shaping the interconnect, depositing a coating comprising Cr on at least one surface of the shaped interconnect and performing one or more thermal treatments at a temperature below 1000°C, the resulting Cr concentration near the surface of the interconnect is higher than the Cr concentration in the ferritic steel before shaping. Specifically, the average Cr concentration of the shaped interconnect is increased to 26 wt% Cr or higher.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 101:肥粒鐵型不鏽鋼
- 102:經鉻升級之SOC互連件
- 104:經塑形之SOC互連件
- 105:塗層
- 106:經塗佈之SOC互連件

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於固態氧化物電池堆應用的肥粒鐵型鋼互連的鉻升級方法

【英文發明名稱】 A METHOD FOR CHROMIUM UPGRADING OF FERRITIC STEEL INTERCONNECTS FOR SOLID OXIDE CELL STACK APPLICATIONS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於肥粒鐵型鋼材料之鉻升級，更具體而言，係關於待用於固態氧化物電池（solid oxide cell；SOC）堆中之肥粒鐵型鋼互連的鉻升級。

【先前技術】

【0002】 不鏽鋼為具有10.5 wt%之最小Cr含量及1.2 wt%之最大碳含量的鐵合金。

【0003】 不鏽鋼基於其結晶結構分為不同系列：奧氏體、肥粒鐵型、雙相及馬氏體。最大組不鏽鋼為奧氏體。奧氏體不鏽鋼可進一步分為五個子組：Cr-Mn、Cr-Ni、Cr-Ni-Mo、高效能及高溫。最常見奧氏體鋼為Cr-Ni，其含有8至10 wt%之Ni及17至18 wt%之Cr，剩餘為Fe，且通常稱為18-8型不鏽鋼。需要鋼中之Ni來使具有在室溫下保持穩定之面心立方（FCC）晶體結構之奧氏體相（ γ -Fe）穩定。奧氏體等級被分類為無磁的、具有良好可焊性及成形性。

【0004】 肥粒鐵型不鏽鋼為第二最常用組之不鏽鋼且通常被稱為奧氏體鋼之「無鎳」替代物。肥粒鐵型鋼主要含有Fe及Cr，且視應用而定，Cr含量可在廣泛範圍（自10.5至29 wt%）內變化。肥粒鐵型鋼可進一步細分為五個不同組。第1組至第3組具有最廣泛範圍之應用且因此亦具有肥粒鐵型鋼之最大生產量。

第1組至第3組鋼通常被稱為「標準肥粒鐵等級」。第1組具有最低含量之Cr（在10.5至14 wt%範圍內），而第2組至第3組具有範圍為14至18 wt%之Cr。第2組為最廣泛使用之肥粒鐵型不鏽鋼系列。AISI 430為特別廣泛使用之類型的第2組不鏽鋼，其用於許多室內應用已勝過奧氏體替代物AISI 304，在室內應用中抗蝕性不太重要但需要較低價格波動（歸因於無Ni配方）。第3組與第2組的區別在於其含有結合碳及氮兩者從而在所有溫度下留下完整肥粒鐵型晶體結構之額外穩定元素，諸如Ti、Nb及Zr。因此，第3組系列通常展現出比其他組更好之可焊性及抗敏性。第4組具有10.5至18 wt%之Cr且與Mo合金化得到額外抗蝕性。第5組肥粒鐵中高於18 wt%之Cr被合金化或不屬於其他組。典型地，第5組肥粒鐵型鋼具有極高抗蝕性但可焊性低，且其亦對脆化敏感。具有高Cr及Mo之第5組中之等級被稱為「超級肥粒鐵」且經設計以替換應用中之鈦，其中腐蝕被視為極度腐蝕。肥粒鐵型不鏽鋼具有體心立方（BCC）晶體結構（ α -Fe），具有磁性，且與奧氏體鋼相比熱膨脹係數較低。

【0005】 雙相為不鏽鋼之另一組。雙相鋼基本上為具有約50%肥粒鐵及50%奧氏體之大致相位平衡的肥粒鐵相與奧氏體相之混合物。藉由高Cr含量（20.1至25.4 wt%之Cr）但相對低之Ni含量（1.4至7 wt%之Ni）來界定雙相不鏽鋼之特徵。在雙相鋼中，組合來自奧氏體鋼及肥粒鐵型鋼兩者之許多有利特性。歸因於肥粒鐵含量，雙相等級具有磁性。

【0006】 馬氏體不鏽鋼為最小組不鏽鋼。馬氏體鋼典型地含有12至17 wt%之Cr及在0至5 wt%範圍內之Ni。合金組成物與淬滅期間之高冷卻速率的組合將微觀結構轉換為具有體心四方（BCT）晶體結構之馬氏體。馬氏體鋼係可硬化的且具有磁性。

【0007】 固態氧化物電池（SOC）可充當固態氧化物燃料電池（solid oxide fuel cell；SOFC）、固態氧化物電解電池（solid oxide electrolysis cell；SOEC）或

可逆地操作，亦即在SOFC與SOEC模式之間切換。

【0008】 固態氧化物燃料電池包含氧離子導電電解質、還原氧之氧電極（陰極）及氧化燃料（例如氫、甲烷或天然氣）之燃料電極（陽極）。SOFC中之總反應係所使用燃料與氧發生電化學反應以產生電力、熱量及氧化物質。若將氫用作燃料，則氧化物質為水；若將一氧化碳用作燃料，則氧化物質為二氧化碳；且若將烴類用作燃料，則氧化物質為水與二氧化碳之混合物。

【0009】 固態氧化物電解電池包含氧離子導電電解質、憑藉外部施加之電場來還原氧化物質（例如水或二氧化碳或兩者）之燃料電極（陰極）及將氧離子氧化為分子氧之氧電極（陽極）。SOEC中之總反應係使用電力及熱量將氧化物質以電化學方式轉化為還原物質。若注入堆內之氧化物質為水，則在燃料電極上形成氫。若氧化物質為二氧化碳，則在燃料電極上形成一氧化碳。若氧化物質為水與二氧化碳之混合物，則產生一氧化碳與氫之混合物（亦稱為合成氣體）。

【0010】 SOC在約500°C至約1100°C之溫度範圍下操作。需要較高操作溫度以充分確保電解質中之高氧離子導電率。用於SOC之常用電解質材料包括（但不限於）氧化釷穩定氧化鋯（yttria-stabilized zirconia；YSZ）及氧化釷摻雜氧化鈾（gadolinia-doped ceria；CGO）。

【0011】 在SOC堆中，各自包括燃料電極、電解質、氧電極及視情況存在之額外層之複數個電池係藉由在每一對電池之間插入互連板（或「互連件」或「互連器」）串聯連接。互連件之作用係提供一個電池與下一個電池的電接觸，以幫助氣體在整個電池中分佈且在一些設計中避免陽極與陰極隔室之間的氣體混合。

【0012】 互連件可由陶瓷材料（諸如摻雜釷或釷鉻鐵礦）製成，或其可由金屬（諸如不鏽鋼）製成。金屬互連件優於陶瓷互連件之優點包括：1）較低材料及製造成本、2）塑形更容易及不太複雜、3）較高電導率及熱導率、4）延展

性。因此，對於在低於850°C之溫度下操作的SOC，金屬互連件係較佳的。

【0013】 適用於金屬SOC互連件之材料需要在較高操作溫度下對供應至氧電極及燃料電極兩者之氣體具有抗氧化性，且其亦必須展現出與電池之陶瓷組件的熱膨脹係數（CTE）相匹配的CTE。此外，在高溫下形成於鋼表面上之保護性氧化物障壁多為導電的。鑒於此等要求，形成氧化鉻表面層之肥粒鐵型合金（例如氧化鉻形成肥粒鐵型鋼）特別適用作SOC堆應用中之互連件。此類高鉻肥粒鐵型鋼之實例包括（但不限於）AISI 441、AISI 444、AISI 430、AISI 446、Crofer 22H、Crofer 22APU、ZMG G10、E-brite、Plansee ITM等。用於金屬SOC互連件之其他材料包括Plansee CFY（基於<95 wt%之Cr、5 wt%之Fe及Y的合金）。

【0014】 舉例而言，US 6.936.217 B2描述一種由氧化鉻形成鐵合金組成之高溫材料，包括：a) 12至28 wt%之Cr；b) 0.01至0.4 wt%之La；c) 0.2至1.0 wt%之Mn；d) 0.05至0.4 wt%之Ti；e) 小於0.2 wt%之Si；f) 小於0.2 wt%之Al，其中在700°C至950°C之溫度下，高溫材料能夠形成 MnCr_2O_4 尖晶石相。以上描述所涵蓋之肥粒鐵型不鏽鋼已經以商標名Crofer 22APU出售。20°C與800°C之間的Crofer 22APU之CTE為11.9 ppm K⁻¹。

【0015】 屬於本申請人之WO 2008/013498 A1涉及一種肥粒鐵型鉻不鏽鋼，其包含：a) 20至25 wt%之Cr；b) 0.5至2 wt%之Mo；c) 0.3至1.5 wt%之Nb；d) 最多0.1 wt%之C；e) 最多0.6 wt%之Mn；f) 最多2 wt%之Ni；g) 最多0.5 wt%之Ti；h) 最多0.5 wt%之Zr；i) 最多0.1 wt%之Al；j) 最多0.07 wt%之N；k) 最多0.3 wt%之稀土金屬；l) 剩餘為Fe及通常出現之雜質，其中Zr+Ti之含量為至少0.20 wt%。此外，最佳具體實例為以下具有近似組成（以重量百分比計）之鋼：Si-0.2、Mn-0.3、Cr-22、Mo-1、Nb-0.4、Zr-0.3、Ti-0.05、剩餘為Fe及通常出現之雜質。歸因於形成於材料表面上之氧化物的良好黏著力，及在750°C下在空氣中測試與(La,Sr)MnO₃板接觸時之低電接觸電阻，所述鋼適用作諸如固態氧化物燃

料電池之燃料電池中之互連件。

【0016】 肥粒鐵型不鏽鋼之腐蝕速率極其依賴於鋼中之Cr含量。舉例而言，I. G. Wight金屬手冊 (Metals Handbook)，第9版，第13卷，腐蝕 (Corrosion) (1987) 教示隨著合金中之Cr含量自0增加至20 wt%之Cr，Fe-Cr合金中腐蝕之拋物線速率常數在1000°C下降低超過四個數量級。在低於約28 wt%之Cr含量下，形成於合金表面上之氧化鐵皮 (oxide scale) 由Fe或Fe-Cr混合氧化物之層組成，導致對鋼的保護不完全。在高於約28 wt%之Cr含量下，形成於合金表面上之氧化鐵皮由純及連續的Cr氧化物組成，從而提供對鋼的更完全保護 (亦即腐蝕速率最低)。因此，對於SOC應用，需要使用具有高於28 wt%之Cr含量之肥粒鐵型不鏽鋼。在低於1000°C之溫度下操作SOC堆時，略微較低之Cr含量 (例如26 wt%) 可能足夠。不幸地，最廣泛使用之肥粒鐵型鋼中的Cr含量過低而不足以承受SOC條件下之長時間暴露。

【0017】 通常使用高溫抗氧化塗層來解決關於用於SOC互連件之第1組至第3組肥粒鐵型不鏽鋼 (17至18 wt%) 之實施方案的問題。舉例而言，J. G. Grolig等人在電源學報 (Journal of Power Sources), 248 (2014) 1007-1013中表明：在水含量為3%的空氣中暴露於850°C之SOFC陰極條件下時，具有17.83 wt%之鉻含量的AISI 441之腐蝕速率可藉由包含鈾或釷之保護塗層或藉由鈾或釷與鈷合併之雙層塗層來降低。塗層係藉由物理氣相沉積塗覆。此類塗層之主要缺點在於，在塗層受到破環 (例如歸因於疵點、裂紋、小孔、不佳黏著力等) 之情況下，其不提供腐蝕保護。若塗層失效，則鋼將最有可能由於低Cr量而經受重鐵氧化，使得SOC堆失效。此外，塗佈之後塑形鋼會損害塗層之保形性，導致腐蝕保護不完全。

【0018】 Fe-Cr合金之熱膨脹係數 (CTE) 亦依賴於合金之Cr含量。一般而言，合金之CTE隨著Cr含量增加而減小。舉例而言，在25°C與727°C之間量測的

AISI 430 (16至18 wt%之Cr) 之CTE為12.94 ppm/K。在20°C與800°C之間量測的Crofer 22 APU (20至24 wt%之Cr) 之CTE為11.9 ppm/K。在室溫與800°C之間量測的Plansee ITM (26 wt%之Cr) 之CTE為11.6 ppm/K。在室溫與800°C之間量測的CFY (95 wt% Cr) 之CTE為10.5 ppm/K。與SOC中40 vol% Ni - 60 vol% 8YSZ (8 mol% 氧化釷穩定氧化鋯) 支撐層之CTE相匹配的最佳CTE值將為12.5 ppm/K (F. Tietz, Ionics, 5 (1999) 129)。

【0019】 製造中對金屬之塑形可分為兩種主要類別：材料保留製程及材料移除製程。材料保留製程通常歸類為成形製程或變形製程且係其中材料在形狀創造過程中經歷塑性變形之製程。可成形性係在材料保留製程類別中金屬製造常用之術語。術語「可成形性」描述金屬經歷塑性變形成為所要形狀而不損壞工件之能力。塑性變形期間之損壞之實例包括撕裂或斷裂形成。成形製程之實例為(但不限於)：衝壓、鍛造、滾軋、擠壓、滾軋成形及液壓成形。藉由將材料自工件移除來塑形金屬且最常被稱為加工的製程來解釋材料移除製程。加工包括多種不同製程且分為三種不同類別：機械、化學及熱加工。在機械加工中，工具係藉由剪切或藉由磨損來移除材料。化學加工及或電化學加工被定義為藉由自工件中蝕刻掉材料來移除材料以獲得所要形狀之製程。熱加工通常使用電能以自工件中蒸發掉材料。術語「可加工性」因此為極廣泛的，因為其覆蓋許多不同製程。然而，術語之含義係將材料自工件移除之能力。

【0020】 舉例而言，屬於本申請人之US 8.663.863 B2描述一種用於由具有突起接觸區之金屬薄片製成之燃料電池的互連件。突起可藉由經任何已知製程(諸如衝壓、按壓、碾磨、深拉及其類似者) 塑形金屬薄片製成。

【0021】 US 7.718.295 B2描述一種涉及藉由蝕刻來塑形用於固態氧化物燃料電池之互連件之方法。適合之製程包括光化學及電化學蝕刻及雷射切割等等。

【0022】 在US 9.472.816 B2中，粉末冶金模製部件由95重量%之Cr與5重量%之FeY母合金（包含0.5重量%之Y之合金）組成的粉末製成。將1重量%之助壓劑（蠟）添加至此粉末批料。隨後，將粉末批料在滾筒混合器中混合15分鐘。使用按壓工具將粉末壓實，出於脫蠟之目的，在連續帶式鍋爐中將該經壓實粉末在氫氣氛圍中在1100°C下預燒結20分鐘。此後出於進一步壓實及合金成形之目的將該組分在氫氣氛圍中在1400°C下高溫燒結7小時。此後將該組分在950°C下預氧化10至30小時，以便封閉可存在之殘留孔隙，達到一定程度以致於材料滲透率足夠低。最後，藉由噴砂製程使組件表面在所有側面上均不含氧化層。所述實例涉及許多高溫燒結步驟（一些步驟在氫氣氛圍中進行），且進一步涉及使用具有嚴格粒度及形狀要求之金屬粉末，使得製程極昂貴。此外，經由粉末冶金所產生之互連板的大小受模具之大小及按壓機之按壓力限制。

【0023】 US 2008/0269495 A1描述一種用於產生用於燃料電池堆之金屬互連件之方法，其包括提供薄片金屬板料及藉由塑性模製製程形成薄片金屬板料。該方法之主要缺點在於，需要極高按壓力（1000 kN/cm²或10000巴）以壓印薄片金屬板，其嚴格地限制可使用該方法產生之互連板之大小。

【0024】 一般而言，肥粒鐵型不鏽鋼之可成形性隨著鋼中Cr含量增加而減小。舉例而言，不鏽鋼選材及使用設計指南（Design Guidelines for the Selection for Use of Stainless Steel）（鎳開發研究所（Nickel Development Institute），第9014號系列設計師手冊（A Designers' handbook Series No. 9014））教示：AISI 430鋼（16至18 wt%之Cr）在易於壓模印、壓印及滾軋成形方面被評為「極好」，而AISI 446鋼（23至27 wt%之Cr）被評為「良好」。AISI 430鋼在易於冷鍛及旋轉方面進一步被評為「極好」，而AISI 446鋼被評為「一般」。

【0025】 可使用若干不同參數來定量描述鋼中可成形性之不同態樣。所使用之參數包括（但不限於）加工硬化指數、抗拉強度與屈服強度之比、總伸長率、

均一伸長率及 r 值。加工硬化指數描述鋼之可伸展性，總伸長率界定鋼之可彎曲性的特徵，均一伸長率與鋼之薄片伸展能力相關，且 r 值與鋼之深拉能力相關。舉例而言，AISI 430鋼（16至18 wt%之Cr）之伸長率（ A_5 ） ≥ 20 至28%，而AISI 446鋼（23至27 wt% 之Cr）之伸長率（ A_5 ） $\geq 10\%$ ，指示可成形性隨著Cr含量增加而減小。

【0026】 舉例而言，US 2016/0281184 A1係關於具有極好腐蝕特性及薄片成形特性之肥粒鐵型不鏽鋼。鋼含有20至24 wt%之Cr且具有17.0%與19.1%之間的均一伸長率（ A_g ）及1.81與2.55之間的 r 值。

【0027】 按壓成形性且可操作性極好的肥粒鐵型不鏽鋼薄片描述於EP 1 452 616 B1中。此鋼片中之Cr含量為10至19 wt%，且該鋼片在一或兩個表面上具有一或多個潤滑薄膜。該發明之主要缺點在於：由於Cr含量低，鋼在SOC條件下未能提供足夠好的腐蝕保護。

【0028】 因此，對於SOC應用，需要使用具有以下特性之不鏽鋼：1）在還原及氧化氛圍中之高抗氧化性；2）與SOC之熱膨脹係數（CTE）相匹配的CTE；3）形成導電氧化鐵皮之能力；4）易於成形性或加工性；5）低成本；及6）可廣泛獲得性（亦即大範圍之供應商）。

【0029】 專門為SOC應用開發之肥粒鐵型不鏽鋼（諸如Plansee ITM（26 wt%之Cr））由於其高Cr含量而提供極好抗氧化性。ITM鋼進一步形成基於Cr氧化物之鐵皮，其與基於氧化鋁或基於二氧化矽之鐵皮相比更導電。高Cr鋼之主要缺點與對材料進行塑形的困難有關：例如，經由粉末冶金來製造由Plansee ITM製成之互連件。歸因於昂貴之塑形製程及此等鋼之低生產量，由此類鋼製成之互連件極昂貴。此外，鋼之可獲得性受到限制係一個問題。最後，此類鋼之CTE並非為最佳的：Plansee ITM之CTE為11.6 ppm/K，而與SOC中使用的40 vol% Ni - 60 vol% 8YSZ的CTE相匹配之最佳CTE值將為12.5 ppm/K（F. Tietz, Ionics, 5

(1999) 129)。

【0030】 另一方面，諸如第2組肥粒鐵型不鏽鋼之標準肥粒鐵型不鏽鋼易於塑形、可廣泛獲得、大量且便宜地生產，但具有較低之Cr含量（對於AISI 430，具有16至18 wt%之Cr）。較低之Cr含量使得材料的抗蝕性較差，其又將SOC堆之壽命降低至不可接受的低水準。常用的肥粒鐵型不鏽鋼之CTE有所不同，但AISI 430（例如）具有12.94 ppm/K之CTE，亦即，略微過高而不能理想地與40 vol% Ni - 60 vol% 8YSZ的CTE相匹配。

【0031】 因此，本發明之目標係提供一種用於製備金屬SOC互連件之方法，其將標準肥粒鐵型不鏽鋼之益處（亦即低成本、可廣泛獲得性、易於塑形）與極好抗氧化性相結合。本發明之另一目標係提供一種待用於固態氧化物電池堆中之肥粒鐵型鋼互連件，其成本低、可廣泛獲得、易於塑形且具有極好抗氧化性。

【發明內容】

【0032】 根據本發明，藉由一種待用於固態氧化物電池堆中之由肥粒鐵型鋼製成的互連件之鉻升級方法達成目標，該方法包含以下步驟

- 塑形互連件，
- 在經塑形互連件之至少一個表面上沉積包含Cr之塗層，及
- 在低於1000°C之溫度下執行一或多次熱處理，

其中該互連件之表面附近的所得Cr濃度高於塑形之前的肥粒鐵型鋼中之Cr濃度。

【圖式簡單說明】

【0033】 下文將參考圖式更詳細地解釋本發明。

[圖1]為根據本發明之一個具體實例的方法之示意性說明，其中可將沉積步驟之特徵界定為硬鉻電鍍。

[圖2]為根據本發明之一個具體實例的方法之示意性說明，其中可將沉積步驟之特徵界定為鉻化製程。

[圖3]為展示鉻升級之後的Crofer 22 APU板表面附近之Fe及Cr含量之曲線圖。

【實施方式】

【0034】 此處，術語「鉻升級」係指增加材料中Cr含量之手段。術語「互連件之塑形」係指將互連件形成或加工為所要形狀。術語「經塑形互連件」係指已形成或加工為所要形狀之互連件。

【0035】 有利地，經塑形互連件之平均Cr濃度增加至26 wt% Cr或更高。

【0036】 有利地，肥粒鐵型鋼為第1組肥粒鐵型鋼、第2組肥粒鐵型鋼、第3組肥粒鐵型鋼、第4組肥粒鐵型鋼或以下鋼中之一者：Crofer22APU、Crofer22H或ZMG G10。

【0037】 有利地，肥粒鐵型鋼為第2組肥粒鐵型鋼，諸如AISI 430。

【0038】 因此，本發明之方法使得SOC互連件由例如低成本、易於塑形、可廣泛獲得之肥粒鐵型不鏽鋼製成，同時達成形極好抗蝕性。此係藉由首先將互連件塑形為所要形狀，從而利用具有相對較低Cr含量的鋼之易塑性來達成。塑形之後增加經塑形互連件之Cr含量，從而利用具有相對較高Cr含量的鋼之較高抗蝕性。肥粒鐵呈現極高鉻溶解度及極低碳含量，且因此關於使用本發明之方法增加Cr含量，溶解度及碳化物形成均沒有問題。

【0039】 有利地，可將沉積步驟之特徵界定為硬鉻電鍍。

【0040】 用於鉻電鍍之方法可分為以下兩種類別：硬鉻電鍍及亮鉻電鍍。

硬鉻電鍍及亮鉻電鍍之間的主要差異（對應用而言很重要）係塗層之層厚度。硬鉻電鍍提供厚度在1至1000 μm 之間變化的相對較厚塗層，且出於技術之目的，其大部分用作抗磨及抗蝕塗層。亮鉻電鍍提供在0.25至1 μm 範圍內之層厚度，且因此出於裝飾之目的，其大部分用以改良表面外觀。術語「技術性硬鉻」及「裝飾性亮鉻」亦常用以描述塗層之間的差異。將兩個鉻電鍍製程進行細分而不管其在電鍍浴組成中之類似性。原則上，習知經硫酸鹽催化之鉻電解質的組成非常接近，使得其可用於對硬鉻塗層及亮鉻塗層兩者進行電鍍（參見下表1）。兩種浴組成之間的主要差異在於，硬鉻電鍍可在更高電流密度下操作，使得沉積速率與亮鉻電鍍製程相比更快。

【0041】 表1. 基於傳統硫酸催化製程之硬鉻電鍍浴及亮鉻電鍍浴之組成。

	硬鉻	亮鉻
CrO ₃ [g/L]	250	400
H ₂ SO ₄ [g/L]	2.5	4.0
電流密度 [A/dm ²]	15至70	10至20
溫度°C	45至60	35至45

【0042】 亦稱為標準100:1硫酸鹽浴（亦即，三氧化鉻與硫酸鹽之間的比率分別為100:1）的習知硫酸鹽催化製程係歷史上用以對鉻進行電鍍之最普遍的浴。然而，鉻在不存在一或多種催化劑的情況下不能自六價鉻（Cr(VI)）還原成其金屬狀態（Cr）的事實推動了行業發展，進一步使所用於硬鉻製程中之催化劑達到最佳。此催化劑發展不僅已使電鍍浴具有更高電流效率，而且已改良硬鉻塗層之特性。此類經改良特性之實例具有更高硬度、更多無裂紋沉積以及低基板蝕刻。

【0043】 硬鉻電解質之行業標準已如上文所提及發展且現今細分為下表2中所列之三個不同組。所有電解質係基於三氧化鉻及硫酸鹽。

【0044】 表2. 現今由硬鉻電鍍行業使用之硬鉻製程之優勢組之描述。

	第1組	第2組	第3組
描述	習知	無蝕刻、高效	氟基（混合催化劑）
催化劑	硫酸	含有非鹵化物（諸如硫酸鹽）與有機磺酸之組合	氫氟酸（HF）、六氟矽酸（ H_2SiF_6 ），其中硫酸鹽與氟化物充當催化劑

【0045】 有利地，藉由硬鉻電鍍在經塑形互連件上沉積之塗層的厚度為至少1微米且小於1毫米。

【0046】 有利地，可將沉積步驟之特徵界定為鉻化製程。

【0047】 鉻化係涉及藉助於擴散使鐵合金（主要係鋼）為鉻飽和之熱化學製程。進行鉻化係為了延長在高達900°C之溫度下暴露於磨損及腐蝕（包括氣體腐蝕）的工具與組件之使用壽命。鉻化涉及源金屬粉末（在此情況下為Cr）、活化劑（例如鹵化物）及稀釋劑（防止所封裝之粉末顆粒一起燒結之惰性粉末，諸如 Al_2O_3 ），且該方法通常被稱為「粉末填充燒成法（pack cementation）」。第1組至第3組肥粒鐵型鋼具有極低碳含量且藉由高Cr溶解度來界定其特徵，因此鉻化製程尤其有利於金屬Cr擴散至肥粒鐵型結晶結構內。活化劑使界面保持不含氧化物且使源金屬擴散。鉻化根據其應用歸類為兩種類型：防腐蝕及表面硬化。

【0048】 在US 6.387.194 B1中，描述一種用於鉻化400系列，特別是430不鏽鋼組件之製程。亦描述一種用於該製程之擴散塗層組成物。

【0049】 有利地，互連件之塑形係藉由成形進行。

【0050】 有利地，成形係藉由衝壓、按壓、鍛造、滾軋、壓模印、壓印、擠壓、滾軋成形、液壓成形或深拉進行。

【0051】 有利地，用以形成互連件之按壓力小於500巴且較佳地小於200巴。

【0052】 有利地，互連件之塑形係藉由加工進行。

【0053】 有利地，加工係藉由打孔、碾磨、光化學蝕刻、電化學蝕刻、乾式蝕刻或雷射切割進行。

【0054】 有利地，鉻升級之後互連件之熱膨脹係數高於12 ppm/K，但低於13 ppm/K。

【0055】 由此，本發明之方法使得待由例如具有相對低之鉻含量的肥粒鐵型不鏽鋼（諸如AISI 430）製成之SOC互連件，其CTE高於約12.5 ppm/K之最佳值，且本發明之方法藉由鉻升級將鋼之CTE減小至更接近最佳值。

圖式詳細說明

【0056】 圖1說明本發明之一個可能的具體實例。首先將肥粒鐵型不鏽鋼（101）塑形（製程A）為經塑形之SOC互連件（104）。此後，藉由硬鉻電鍍（製程B）在經塑形互連件（104）之至少一個表面上沉積包含Cr之塗層（105），由此獲得經塗佈之SOC互連件（106）。隨後，在低於1000°C之溫度下執行一或多次熱處理（製程C），由此獲得經鉻升級之SOC互連件（102）。經鉻升級之互連件（102）之表面附近的所得Cr濃度高於塑形之前的肥粒鐵型鋼（101）中之Cr濃度。

【0057】 圖2說明本發明之一個可能的具體實例。首先將肥粒鐵型不鏽鋼（101）塑形（製程A）為經塑形之SOC互連件（104）。此後，藉由鉻化製程（製程D）在經塑形互連件（104）之至少一個表面上沉積包含Cr之塗層（107），由此獲得經塗佈之SOC互連件（108）。隨後，在低於1000°C之溫度下執行一或多次熱處理（製程E），由此獲得經鉻升級之SOC互連件（103）。經鉻升級之互連件（103）之表面附近的所得Cr濃度高於塑形之前的肥粒鐵型鋼（101）中之Cr濃度。

【0058】 圖3展示鉻升級之後的Crofer 22 APU薄片之表面附近的Fe及Cr含量。藉由能量色散X射線光譜儀（energy-dispersive X-ray spectroscopy；EDX）點分析來測定元素組成，該點分析係在鉻升級之後的Crofer 22 APU薄片之橫截面的各種深度（亦即，距薄片表面之距離（在圖3中表示為「X」））下執行。鋼中之Cr及Fe含量係以wt%（在圖3中表示為「%」）的單位表示。原始Crofer 22 APU薄

片具有300微米之厚度及22 wt%之鉻含量。基於EDX資料，在藉由鉻化製程（製程D）及熱處理（製程E）進行鉻升級之後，經鉻升級之金屬薄片之表面附近的鉻濃度高於塑形之前的肥粒鐵型鋼（101）中之Cr濃度。更具體而言，至距薄片表面之深度約25微米處，鋼中之Cr含量 ≥ 26 wt%。

【符號說明】

【0059】

101:肥粒鐵型不鏽鋼

102:經鉻升級之SOC互連件

103:經鉻升級之SOC互連件

104:經塑形之SOC互連件

105:塗層

106:經塗佈之SOC互連件

107:塗層

108:經塗佈之SOC互連件

A:製程A

B:製程B

C:製程C

D:製程D

E:製程E

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種待用於固態氧化物電池堆中之由肥粒鐵型鋼製成的互連件之鉻升級方法，其包含以下步驟

- 塑形該互連件，
- 在該經塑形互連件之至少一個表面上沉積包含Cr之塗層，
- 在低於1000°C之溫度下執行一或多次熱處理，

從而得到經鉻升級之互連件，

其中該經鉻升級之互連件之該表面附近的所得Cr濃度高於塑形之前的該肥粒鐵型鋼中之Cr濃度。

【請求項2】如請求項1之方法，其中該經鉻升級之互連件之至距薄片表面之深度約25微米處，平均Cr濃度增加至26 wt% Cr或更高。

【請求項3】如請求項1或2之方法，其中該肥粒鐵型鋼為第1組肥粒鐵型鋼、第2組肥粒鐵型鋼、第3組肥粒鐵型鋼、第4組肥粒鐵型鋼或以下鋼中之一者：Crofer22APU、Crofer22H、ZMG G10。

【請求項4】如請求項3之方法，其中該肥粒鐵型鋼為第2組肥粒鐵型鋼。

【請求項5】如請求項3之方法，其中該肥粒鐵型鋼為AISI 430。

【請求項6】如請求項1或2之方法，其中可將該沉積步驟之特徵界定為硬鉻電鍍。

【請求項7】如請求項6之方法，其中該經沉積塗層之厚度為至少1微米且小於1毫米。

【請求項8】如請求項1或2之方法，其中該沉積步驟之特徵經界定為鉻化製程。

【請求項9】如請求項1或2之方法，其中該互連件之該塑形係藉由成形進行。

【請求項10】如請求項9之方法，其中該成形係藉由衝壓、按壓、鍛造、滾

軋、壓模印、壓印、擠壓、滾軋成形、液壓成形或深拉進行。

【請求項11】如請求項9之方法，其中用於形成該互連件之按壓力小於500巴。

【請求項12】如請求項9之方法，其中用於形成該互連件之按壓力小於200巴。

【請求項13】如請求項1或2之方法，其中該互連件之該塑形係藉由加工進行。

【請求項14】如請求項13之方法，其中該加工係藉由打孔、碾磨、光化學蝕刻、電化學蝕刻、乾式蝕刻或雷射切割進行。

【請求項15】如請求項1或2之方法，其中銻升級之後的該互連件之熱膨脹係數高於12 ppm/K但低於13 ppm/K。

【請求項16】一種待用於固態氧化物電池堆中之肥粒鐵型鋼互連件，其中該互連件係藉由如請求項1至15中任一項之方法製備。

【發明圖式】

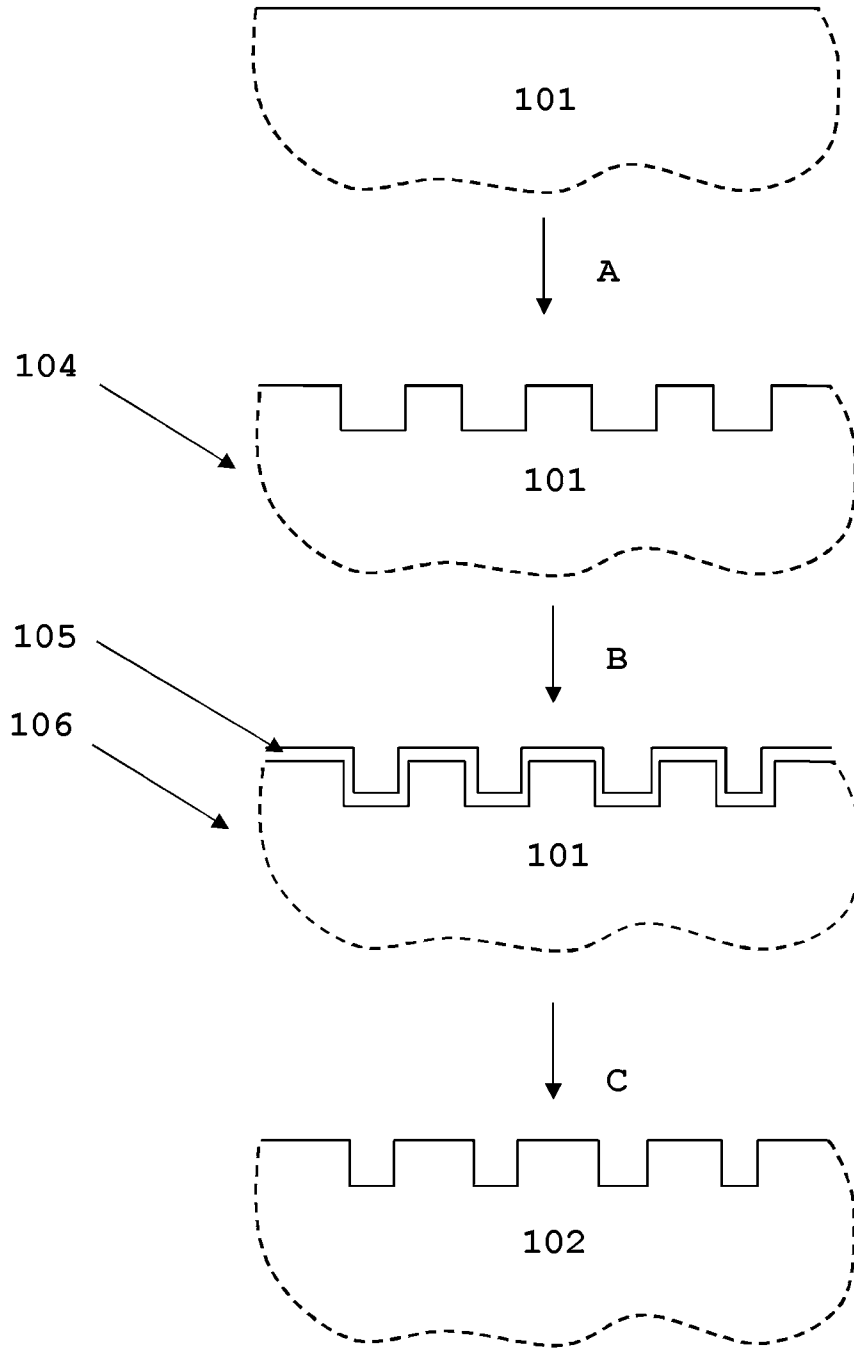


圖1

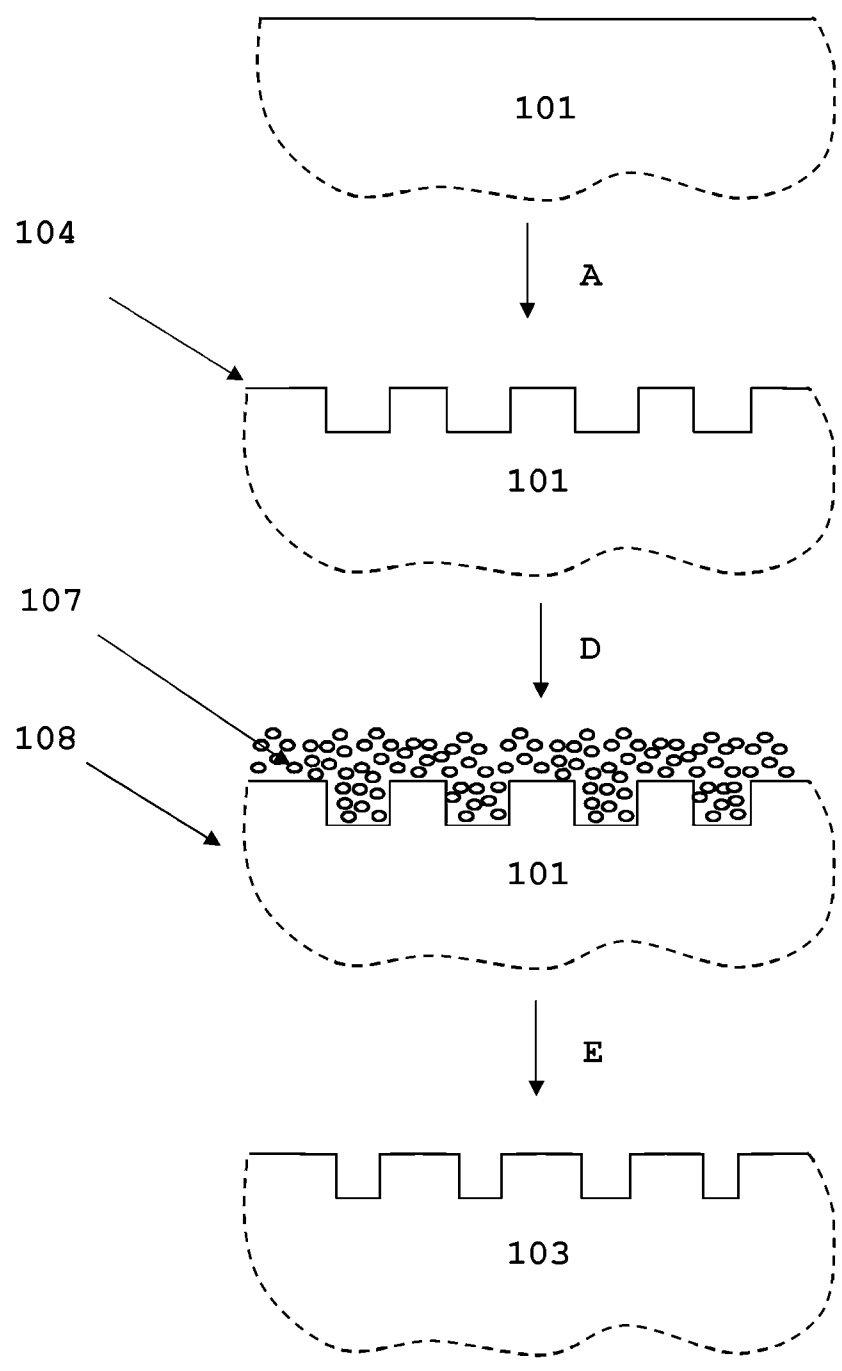


圖2

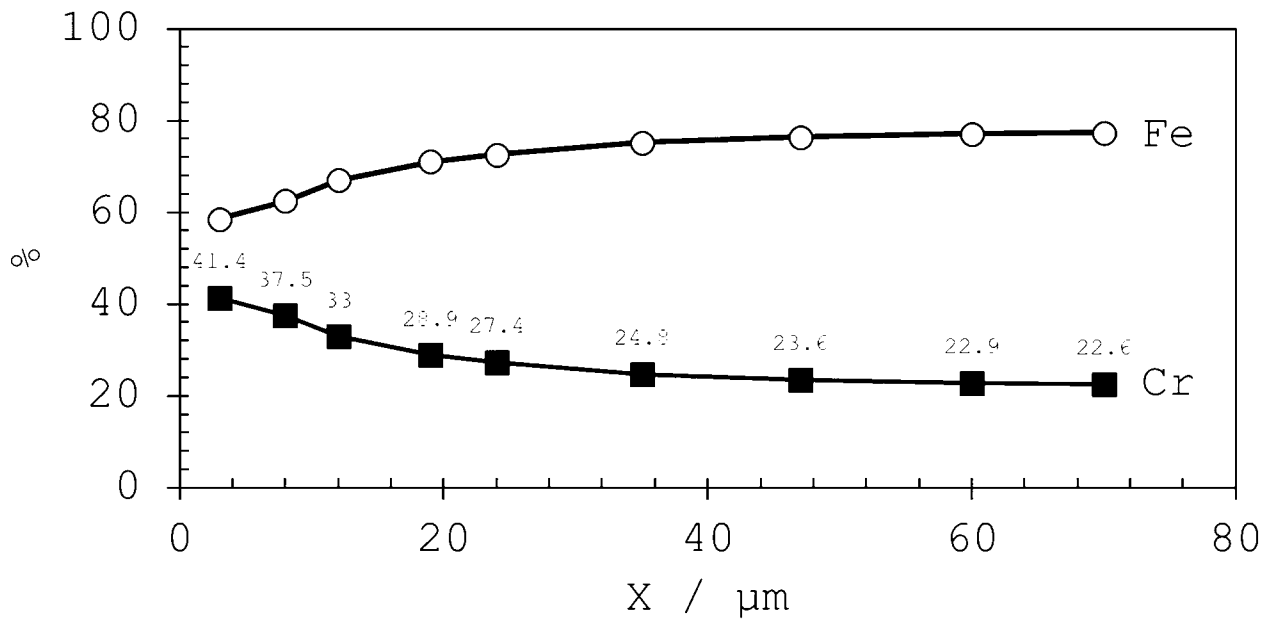


圖3