

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

固態氧化物燃料電池金屬支撐材料及結構開發

Development of metal supporting material and structure for solid
oxide fuel cell

計畫編號：1062001INER009

受委託機關(構)：國立清華大學材料科學工程學學系

計畫主持人：葉安洲

聯絡電話：(03) 5715131 #33897

E-mail address：yehac@mx.nthu.edu.tw

協同主持人：

研究期程：中華民國 106 年 3 月至 106 年 12 月

研究經費：新臺幣 伍拾陸 萬元

核研所聯絡人員：楊昇府

報告日期：106 年 12 月 26 日

目 錄

目錄.....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫背景與目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	6
一、選擇性雷射熔融.....	6
二、粉末分析.....	7
三、孔隙率量測.....	8
四、通氣率量測.....	9
五、三點彎曲強度測試.....	10
六、氧化增重試驗.....	10
七、面積比電阻量測.....	11
八、Van der Pauw 四點量測.....	12
九、熱膨脹係數量測.....	13
十、高溫銻揮發量測.....	14
參、主要發現與結論.....	15
一、雷射掃描參數設定.....	15
二、微觀結構觀察.....	15
三、孔隙率分析結果.....	18
四、透氣率量測結果.....	18
五、三點彎曲強度量測結果.....	19
六、熱膨脹係數量測結果.....	21
七、氧化增重分析結果.....	22
八、面積比電阻量測結果.....	28
九、高溫銻揮發分析結果.....	30
十、研究總結.....	31
肆、參考文獻.....	32

中文摘要

近年來，由於全球暖化和氣候變遷等環境議題，加上化石能源日益匱乏，發展替代能源已是勢不可擋；而固態氧化物燃料電池(SOFC)具備低汙染、高能源轉換效率的優勢，因此受到國內外相當多業界及學術界單位的重視。另外，積層製造技術(Additive manufacturing technology, AMT)不斷地蓬勃發展且逐漸成熟，被廣泛應用在機械業、模具業、汽機車、航太、醫學工程等領域，可藉由調整適當的參數控制孔洞，在製造多孔材料上有很大的優勢。

本計畫利用雷射積層製造技術，以及使用本實驗室先前所開發的連接板合金材料 CMH-3，評估運用雷射積層技術製做金屬支撐型 SOFC(metal-supported cell, MSC)的多孔金屬基板之可行性，進行雷射參數的調整並探討與孔洞之間關聯性，亦根據不同的雷射參數與合金材料進行透氣率、強度、抗氧化及熱膨脹係數等性質測試，期望將雷射積層製造技術應用於固態氧化物燃料電池的發展上。

Abstract

In the recent years, due to the severe environmental issues such as global warming and climate change, developing alternative energy resources has been an inevitable trend. With low pollution and high energy conversion efficiency, Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) have received more and more attention from both industrial and academic organizations all over the world.

Additive manufacturing technology (AMT) has developed rapidly and become mature to be applied in various fields such as machine industry, aerospace engineering, biomedical engineering and so on. It is simple to gain porous structures selective laser melting (SLM). SLM is capable of fabricating porous structures by increasing the hatch distance.

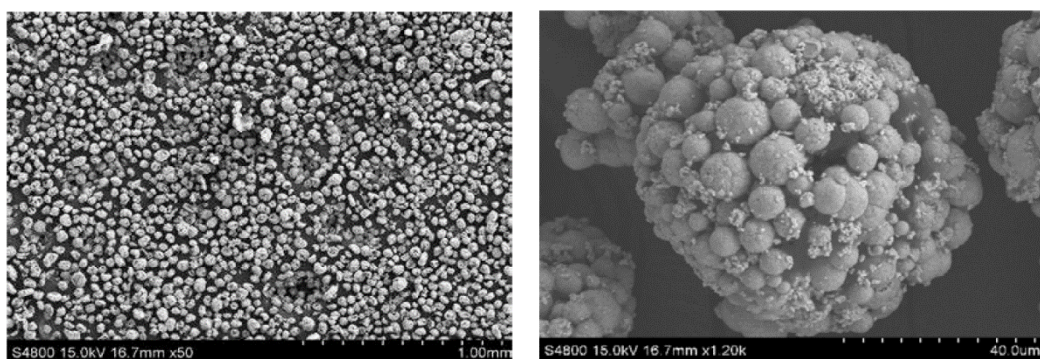
CMH-3 is chosen to produce metallic substrate for metal-supported solid oxide fuel cells by additive manufacturing. The relationships between processing parameters and porosity will be researched, and several tests such as permeability, mechanical strength, oxidation tests, thermal expansion coefficient and so on will be conducted. The aim of this project is to evaluate the feasibility of utilizing additive manufacturing technology in manufacturing SOFC.

壹、計畫背景與目的

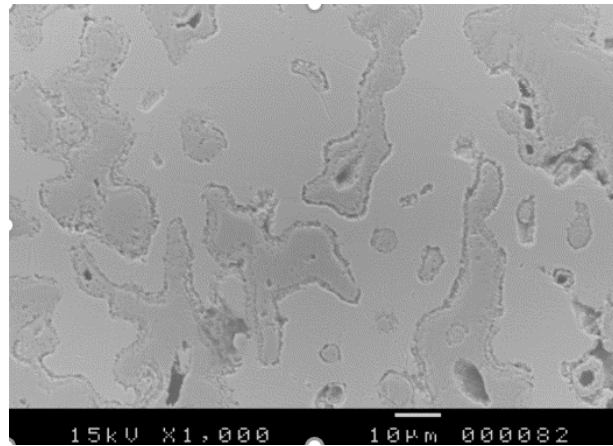
一、計畫背景

目前核研所使用的固態氧化物燃料電池的支撐材料為多孔的鎳鉬基板，其初始材料為三種粒徑大小不同的鎳粉(Ni, d_{50} 12.8 μm)、鉬粉(Mo, d_{50} 6.25 μm)和成孔劑(C, d_{50} 4.92 μm)，經重新噴粉造粒形成鉬含量為 7.5wt%的鎳鉬粉(d_{50} 40.7 μm)，如圖一[1]；鎳鉬粉經過模具壓製成板片狀以及高溫燒結成為金屬支撐型 SOFC(metal-supported cell, MSC)的多孔金屬基板；在 SOFC 的操作溫度 600-800 $^{\circ}\text{C}$ 高溫環境下，鎳鉬基板的孔洞會有氧化物累積堵塞的情況，如圖二。本實驗機將使用連接板材料 CMH-3 製作多孔金屬基板，根據本實驗室先前的研究，可知 CMH-3 的高溫抗氧化能力高；從氧化增重趨勢圖(圖三[2])可知，CMH-3 擁有較低的氧化增重，且觀察其微觀結構(圖四[2])，氧化層主要由(Cr, Mn) $_3\text{O}_4$ 的 spinel 尖晶石與 Cr_2O_3 組成，在試片經過 850 $^{\circ}\text{C}$ -25 小時預氧化，會出現一層連續緻密的 Cr_2O_3 保護層，使 CMH-3 的抗氧化能力更佳。

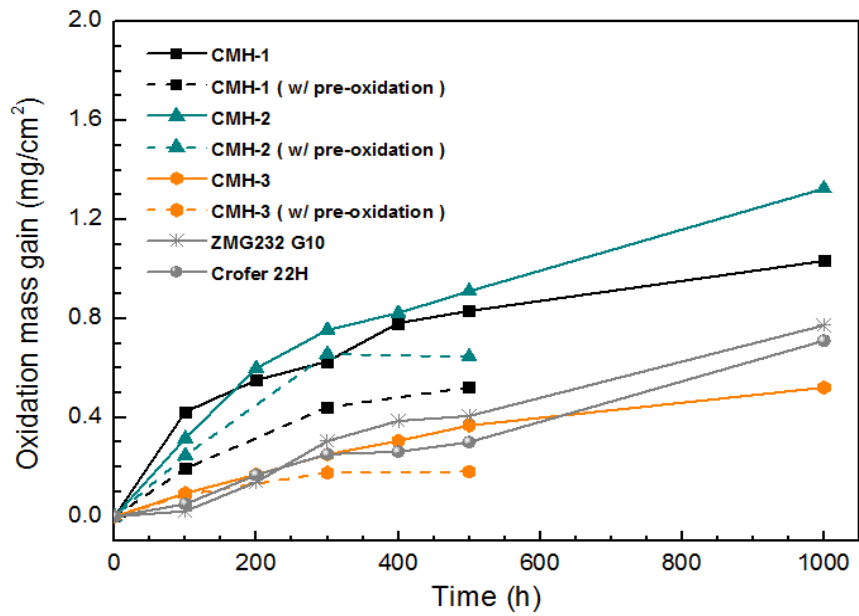
本實驗使用選擇性雷射熔融(Selective Laser Melting, SLM)製做透氣的支撐材料，設定較粉末顆粒大的掃描間距來產生氣體通道，如圖五所示，便能製造出讓氣體流通的透氣基板，以麻時效鋼粉末測試此種方式的可行性，如圖六，成功地做出能夠透氣的結構。



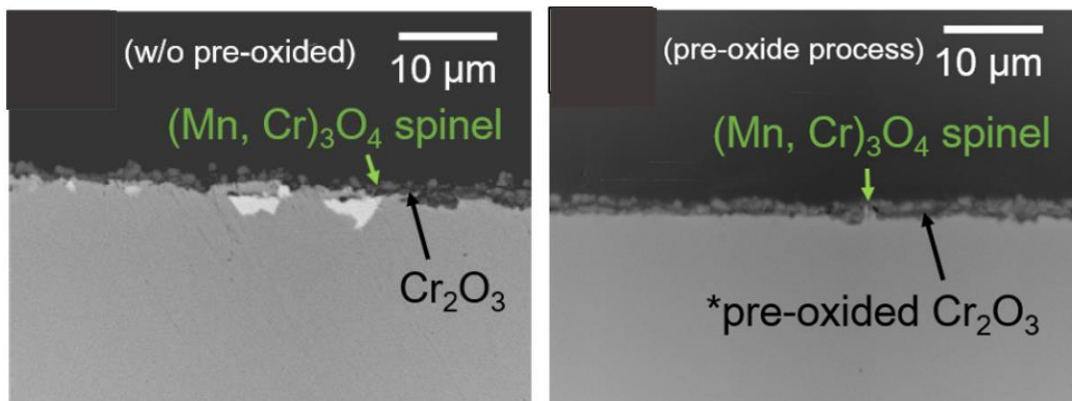
圖一、鎳鉬粉形貌 SEM SEI 影像[1]



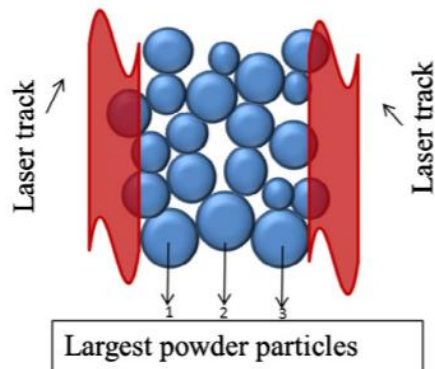
圖二、抗氧化測試後的鎳鉬基板



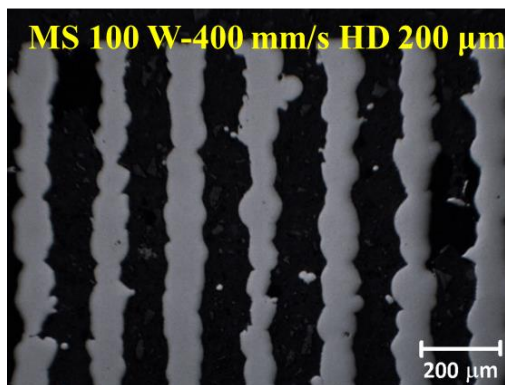
圖三、連接板材料經 800°C-1000 小時的氧化增重趨勢圖[2]



圖四、CMH-3 經 500 小時 800°C 氧化後之 2000x BEI 微觀組織[2]



圖五、SLM 網格結構示意圖[3]



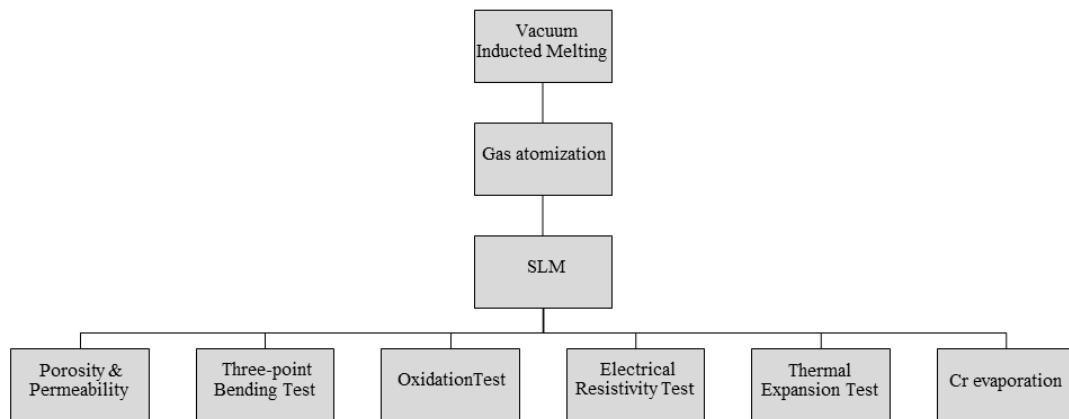
圖六、麻時效鋼粉末之網格結構縱切面

二、計畫目的

此計畫的目的有二：第一，使用抗氧化能力佳的連接板材料 CMH-3 來製作多孔金屬支撐材料，減少孔洞被氧化物堵塞的情況，提升多孔金屬基板的抗氧化能力，有利於固態氧化物燃料電池的發電效率及使用壽命；第二，評估雷射積層技術運用於多孔基板製造的可行性，觀察雷射積層的多孔試片其孔隙率、通氣率、機械強度等等性質，並討論與雷射參數間的關係。

計畫預計達成的技術指標有：透氣率大於 0.5Darcy、在 750°C 下，三點彎曲強度大 60Mpa、40-800°C 熱膨脹係數小於 13ppm/K、恆溫 800 °C 下 500 小時氧化測試，氧化增重小於 1mg/cm²、在 800 °C 下維持 500 小時，面積比電阻小於 10mΩ·cm² 以及低鉻揮發(10 wt.% @800°C, 100 hr., CaO method)。

貳、研究方法與過程



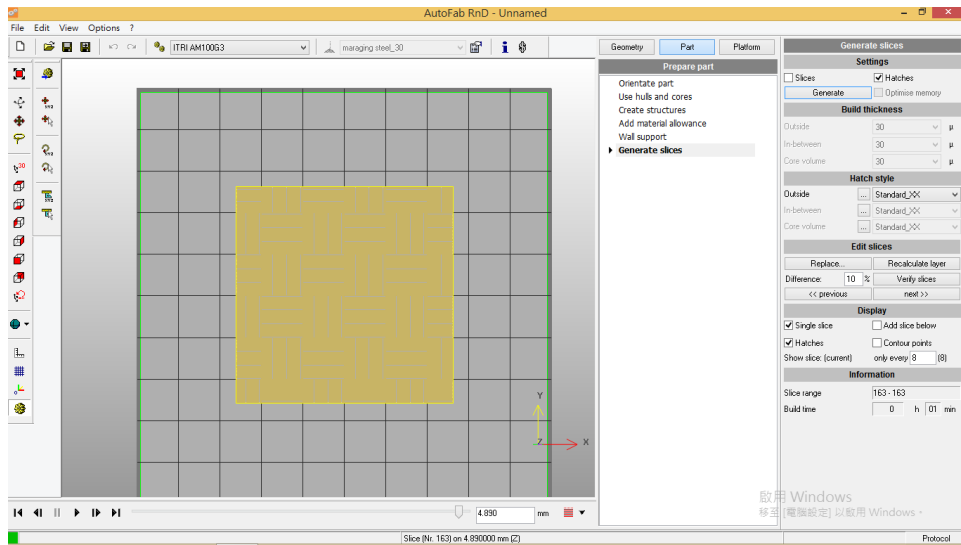
圖七、本研究之實驗流程圖

一、選擇性雷射熔融

圖八為本實驗使用的 AM100G3 雷射積層製造設備，雷射系統使用高功率的光纖雷射，為波長 1070nm 的近紅外不可見光高功率雷射，雷射光大小為 58 μ m。腔體內循環 Ar 作為保護氣氛，能去除腔體內的氧含量以及過濾焊渣，循環氧量設定為 1000ppm。使用 AutoFab 軟體繪製雷射的掃描策略後，如圖九，將檔案匯入雷射積層製造設備的控制電腦並輸入掃描策略所使用的雷射功率和掃描速度，來完成雷射參數的設定。



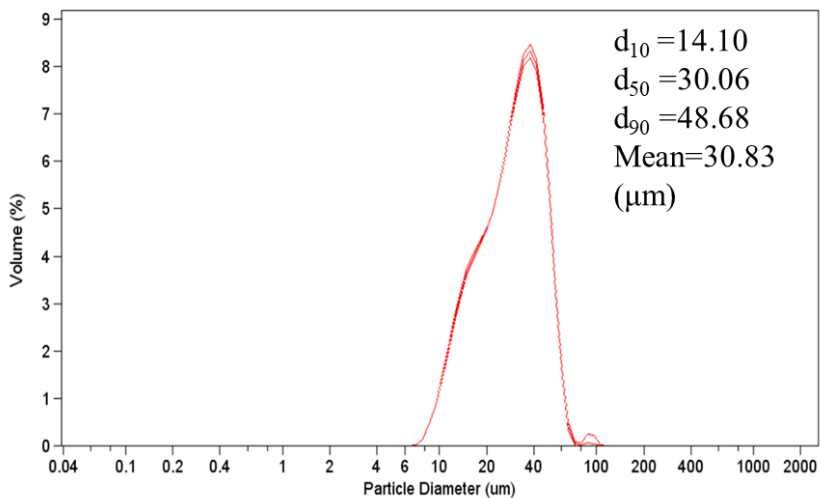
圖八、AM100G3 雷射積層製造設備



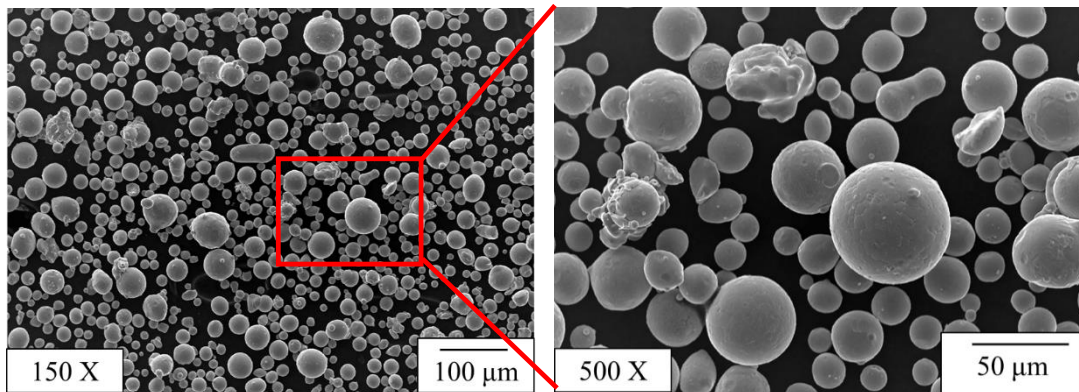
圖九、AutoFab 軟體繪圖

二、粉末分析

本實驗使用的 CMH-3 粉末，其製備方法為利用真空感應熔煉 (Vaccum Induced Melting, VIM) 熔煉出 CMH-3 鑄錠後，再經過氣體霧化法製造出 CMH-3 的金屬粉末。CMH-3 粉末的粒徑分布如圖十，可知其 d_{10} 為 $14.10\mu\text{m}$ 、 d_{50} 為 $30.06\mu\text{m}$ 和 d_{90} 為 $48.68\mu\text{m}$ ，平均粒徑則為 $30.83\mu\text{m}$ ，並以掃描式電子顯微鏡觀察 CMH-3 粉末形貌如圖十一，可知粉末形狀主要為球狀；此外，表一為利用感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES)測得 CMH-3 粉末的組成成分。



圖十、CMH-3 粉末粒徑分佈



圖十一、掃描式電子顯微鏡 150 倍與 500 倍下，CMH-3 粉末形貌

	Fe	Cr	Co	Mn	W	Mo	Cu
wt%	Bal.	19.9	4.98	0.474	0.611	1.48	0.627

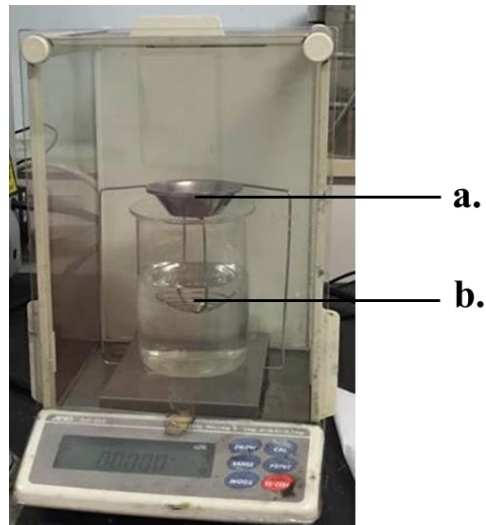
表一、CMH-3 粉末之成分組成

三、孔隙率量測

本實驗使用 ImageJ 軟體和阿基米德法兩種方法來量測試片之孔隙率。試片尺寸為面積 1cmx1cm、厚度 2mm 之正方形板片，並用 SiC 砂紙並將六個面磨至 1200 號，並以丙酮震洗 2 分鐘。用 ImageJ 軟體計算試片橫切面與縱切面之光學顯微鏡照片的孔洞比例，可得試片的總孔隙率；阿基米德法則用來量測試片的開孔之孔隙率，先量測試片的乾重 w_0 ，再將其浸泡至去離子水中，放入真空球抽氣一小時後，取出試片並用擦拭紙去除表面的水，置於圖十二中阿基米德量測器的 a.位置測得試片的擦濕重 w_1 ；最後放置 b.位置完全浸至於去離子中測得試片的濕重 w_2 ，根據公式一，計算出試片的孔隙率。將總孔隙率與開孔率相減可計算得到閉孔率。

$$\text{porosity}(\%) = \frac{w_1 - w_0}{w_1 - w_2}$$

公式一、孔隙率公式



圖十二、阿基米德量測器

四、通氣率量測

本實驗使用儀器 PMI capillary flow porometer 進行通氣率的量測，試片尺寸為面積 5cm×5cm、厚度為 1-1.2mm 的正方形試片，先於碳鋼基板上雷射基層製造面積 5cm×5cm、高度約為 1.65mm 的試片，並於試片表面向下線切 1-1.2mm 的厚度。於試片的一側通入壓力的氮氣，並量測通過基板到達另一側的氣體壓力，根據達西定律(Darcy's law)如公式二， v 為氣體流速、 μ 為氣體黏度、 ΔP 為氣體壓力差、 Δx 為試片厚度，經計算可得材料的通氣率。

$$v = \frac{\kappa \Delta P}{\mu \Delta x}$$

公式二、達西定律(Darcy's law)



圖十三、本實驗使用之通氣率量測儀器 PMI capillary flow porometer

五、三點彎曲強度測試

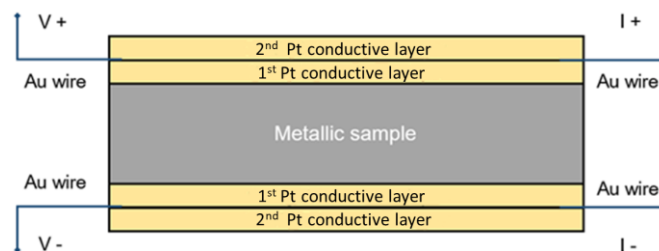
本實驗量測室溫與高溫 750°C 的環境下試片之三點彎曲強度，試片尺寸為面積 $5\text{cm}\times 7\text{cm}$ 、厚度 $1\text{-}1.2\text{mm}$ 的長方形板片；試片放置於兩個具有一定距離的支點之上，於兩支點的中央點十字頭以位移速度 $0.5\text{mm}/\text{min}$ 對試片施予應力，直到試片能承受的應力下降至最大應力值的 5% 或試片斷裂為止。

六、氧化增重試驗

使用雷射積層製造試片 ($1\text{cm}\times 1\text{cm}\times 2\text{mm}$) 進行實驗，將試片的六個面以 SiC 砂紙磨至 1200 號後，以丙酮震洗 2 分鐘後，計算其表面積及量測初始的重量，放入箱型爐中進行 800°C -500 小時的大氣恆溫氧化增重實驗，實驗結束後將試片取出並量測氧化後的重量，觀察材料的氧化增重趨勢和其抗氧化的能力。

七、面積比電阻量測

採用四線式量測法，量測試片尺寸為面積 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 、厚度 2mm 之正方形板片，並用 SiC 砂紙並將六個面磨至 1200 號，並以丙酮震洗 2 分鐘。試片正反兩面先後塗佈耐高溫之導電白金膠，而後放置於高溫爐中烘烤 900°C -2 小時，爐冷至室溫並確認白金膠的燒結狀況，將沾有白金膠的金線對齊黏於試片上下兩面，塗上第二層白金膠烘烤 900°C -2 小時，導電膠燒結固化後即可固定金線，如圖十四。將已備製好的試片放置於箱型爐中升溫至 800°C ，金線拉出爐體外部，使用 Hewlett-Packard 34420A Nano Volt/Micro-Ohm Meter 電性量測儀量測樣品之電阻值，最後換算成面積比電阻值 (Area Specific Resistance, ASR)。



圖十四、面積比電阻量測試片示意圖



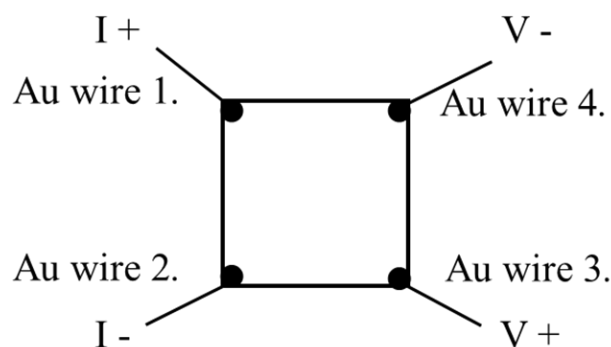
圖十五、本實驗使用之電性量測儀 Hewlett-Packard 34420A

Nano Volt/Micro-Ohm Meter

八、Van der Pauw 四點量測法

使用四線式量測法時，塗於網格式片表面的白金膠容易滲透進網格通道內，且金線黏於試片上下兩面，通道內滲透的白金膠會影響電阻的量測，因此改以 Van der Pauw 四點量測法來量測網格式片的導電性質。

根據文獻[4]、[5]，以 Van der Pauw 四點量測法可計算得到材料的導電率，量測試片尺寸為面積 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 、厚度 2mm 之正方形板片，並用 SiC 砂紙並將六個面磨至 1200 號，並以丙酮震洗 2 分鐘；將金線以白金膠固定於正方形的四個角，並於 900°C 烘烤 2 小時使白金膠固化，其接法如圖十六所示。將已備製好的試片放置於箱型爐中升溫至 800°C ，金線拉出爐體外部，使用 Agilent E3648A Dual Output DC Power Supply 電源供應器，提供一穩定電流並連接金線 1 與金線 2；使用 Agilent 34401A 6.5 Digit Multimeter 萬用電錶連接金線 3 與金線 4 量測其壓差，並根據公式三計算出網格式片的電阻率。在試片大小相同的條件下，面積比電阻與電阻率成正比，藉由四線式量測法以及 van der Pauw 四點量測法測得在 800°C -0hr.時緻密試片之 ASR 與電阻率，以及 van der Pauw 四點量測法測得之網格式片電阻率，以此推算得到網格式片之面積比電阻。



圖十六、Van der Pauw 四點量測法示意圖

$$\rho = \frac{\pi t R_{12,34}}{\ln(2)} = 4.532 t R_{12,34} , R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}}$$

公式三、Van der pauw 法之電阻率公式



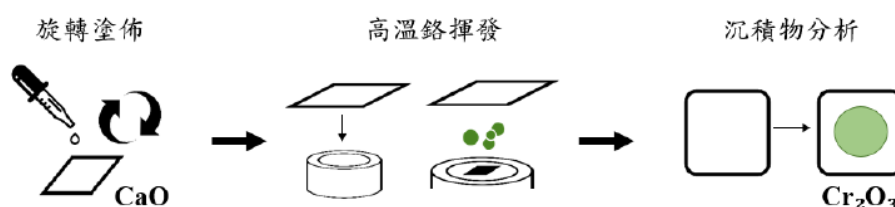
圖十七、Agilent E3648A Dual Output DC Power Supply 電源供應器
(下)及 Agilent 34401A 6.5 Digit Multimeter 萬用電錶(上)

八、熱膨脹係數量測

本實驗使用 NETZSCH DIL 402SE 之熱膨脹儀進行量測。量測試片尺寸為 $4 \times 3 \times 25 \text{mm}^3$ 的長方體，試片的六個面皆以 SiC 砂紙磨至 1200 號，並將試片置於熱膨脹儀中以每分鐘 5°C 的速度升溫至 800°C 且每升溫 2.5°C 紀錄一次數值，由公式 $dL/L_0 = \alpha T$ ，計算出試片的熱膨脹係數 α 。

九、高溫鉻揮發量測

根據先前的實驗[2]，將氧化鈣塗料均勻塗佈於氧化鋁陶瓷墊片上，與揮發的鉻離子反應產生綠色反應物，用以量測材料鉻揮發趨勢。首先調配氧化鈣塗料，將 40g 的氧化鈣粉末、1g 的聚乙烯醇 (PVA)、55 克的去離子水混合後，用 3D 球磨機將此溶液球磨 2 小時，使其能夠混合均勻。接著使用旋轉塗佈機將調配完成的氧化鈣塗料均勻塗佈於氧化鋁陶瓷墊片上，旋轉塗佈參數為 2000 rpm-90 秒，而後放入 60°C 的烘烤箱中烘烤。試片為面積 1cm×1cm、厚度 2mm 之正方形板片，將六個面磨至 2500 號並以丙酮震洗 2 分鐘後烘乾。圓柱坩堝內裝入氧化鋁粉末，試片放置於氧化鋁粉上，使試片表面與陶瓷墊片間的距離固定為 2mm，再將塗有氧化鈣層之陶瓷墊片面朝下，蓋於坩堝開口處，放入高溫爐中加熱至 800°C 並於持溫 15、30 與 100 小時後，各取出一個坩堝進行空冷，紀錄陶瓷墊片的變色狀況並以 EDS 分析反應後之塗佈成分。高溫鉻揮發量測實驗之簡易流程如圖十八。



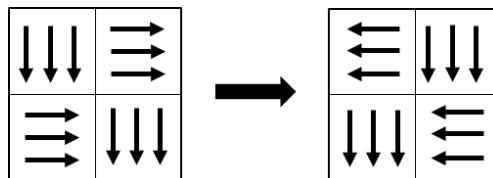
圖十八、本實驗之高溫鉻揮發量測簡易流程圖

參、主要發現與結論

一、雷射掃描參數設定

(一)選擇性雷射熔融之網格結構

網格結構的雷射參數設定為粉層厚度(Layer thickness)30 μm 、雷射功率(Laser power)固定 100W，使用四種不同組合的掃描速度(Scan speed)與掃描間距(Hatch Distance, HD)：600 mm/s- 200 μm 、400 mm/s- 200 μm 、400 mm/s- 175 μm 和 400 mm/s- 150 μm ，掃描策略為棋盤格(chessboard)，格子大小為 1cm \times 1cm，相鄰兩層格子內的掃描路徑旋轉角度 90 $^{\circ}$ ，而每一層之間掃描路徑則旋轉 90 $^{\circ}$ ，掃描策略如圖十九所示。



圖十九、網格掃描策略示意圖

(二)選擇性雷射熔融之緻密結構

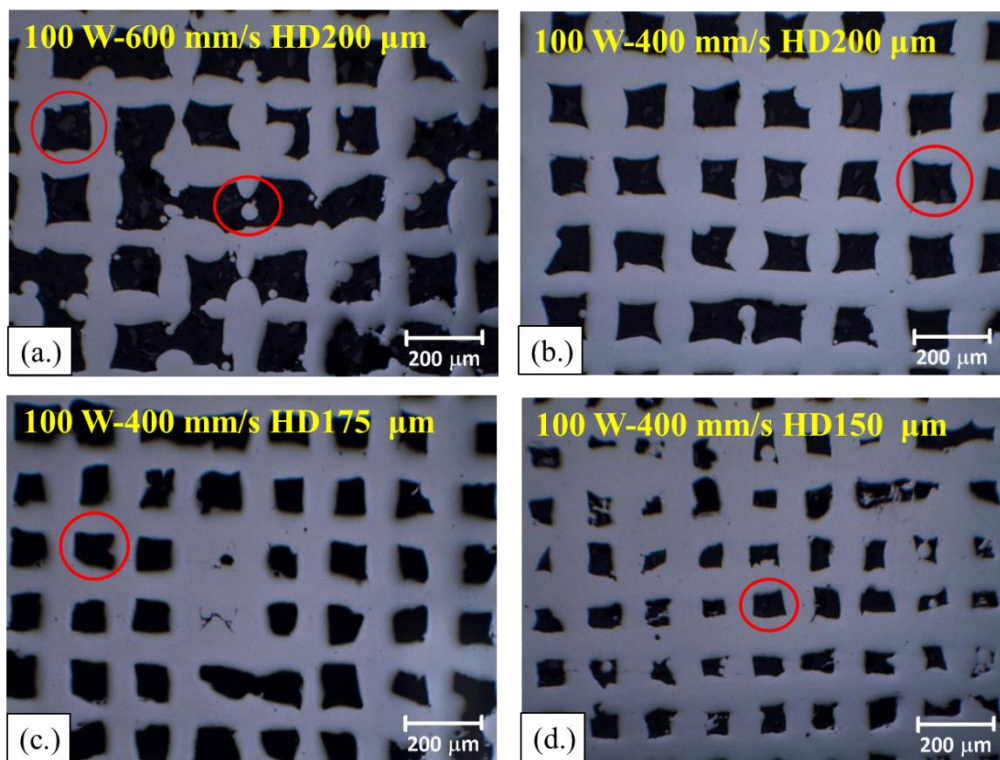
雷射積層 CMH-3 的緻密結構，用於測試 CMH-3 在雷射熔融後的抗氧化力、面積比電阻與鉻揮發等材料性質，並與 CMH-3 網格結構的材料性質比較。緻密結構的雷射參數如下：雷射瓦數為 80W、掃描速度 200mm/s、粉層厚度 30 μm ，掃描策略為棋盤格(chessboard)，格子大小為 2mm \times 2mm，每一層之間掃描路徑旋轉 0 $^{\circ}$ 。

二、微觀結構觀察

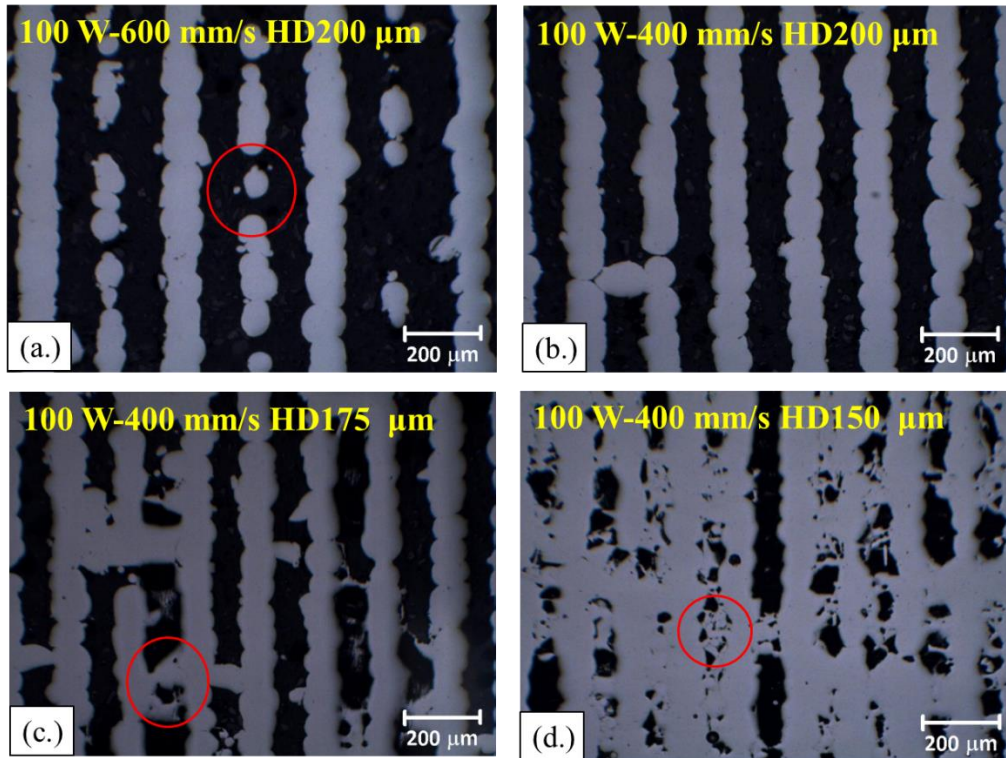
(一)網格結構觀察結果

使用前面所描述的雷射參數積層製造網格，並於光學顯微鏡 50 倍下觀察其微觀結構。圖二十為網格結構之橫切面、圖二十一為縱切面，可以發現為當掃描速度為 600 mm/s 時，因為較快的掃描速度給予的雷射能量較少，造成不連續的熔融軌跡，如圖二十(a.)的中間紅

色圓圈處所標示，而稍慢的掃描速度 400 mm/s 則能夠產生連續的熔融軌跡產生；當固定掃描速度為 400 mm/s 時，隨著掃描間距減少，網格通道的尺寸也會縮小，觀察圖二十中方形孔邊長尺寸：當掃描間距為 200 μm 時，孔洞大小約為 114.47 μm ；當掃描間距為 175 μm 時，孔洞大小約為 98.68 μm ；而掃描間距縮小為 150 μm 時，孔洞大小降為 76.31 μm 。此外，從圖二十一中也可發現當掃描間距為 200 μm 時，很容易觀察到暢通的通道，然而當掃描間距減少為 175 μm 和 150 μm 時，通道內出現受阻擋的現象，如圖二十一(c.)和(d.)的紅色圓圈所標示，相關文獻中[6]提到雷射過程中會產生粉末噴濺和熔渣，推斷為通道受堵塞的原因，且掃描間距越小、通道越窄，受到噴濺和熔渣的影響越嚴重。



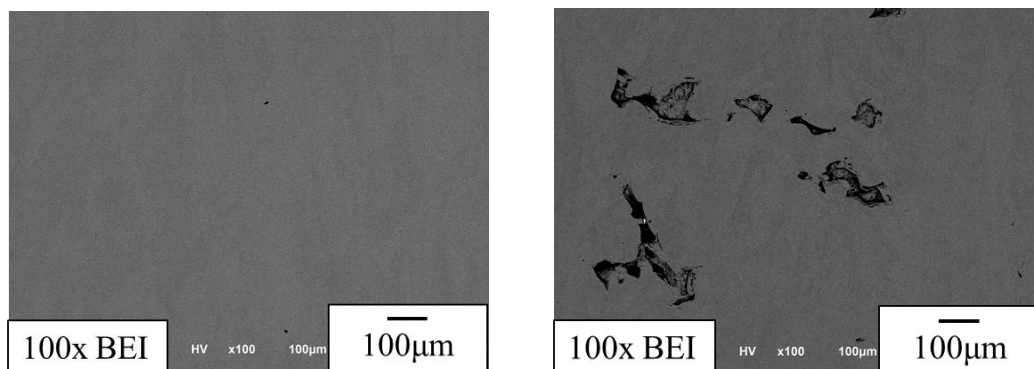
圖二十、光學顯微鏡 50 倍下，不同雷射參數的網格結構橫切面。雷射瓦數、掃描速度和掃描間距分別為(a.)100W, 600mm/s, 200 μm (b.)100W, 400mm/s, 200 μm (c.)100W, 400mm/s, 175 μm (d.)100W, 400mm/s, 150 μm



圖二十一、光學顯微鏡 50 倍，不同雷射參數的網格結構縱切面。雷射瓦數、掃描速度和掃描間距分別為(a.)100W, 600mm/s, 200 μ m (b.)100W, 400mm/s, 200 μ m (c.)100W, 400mm/s, 175 μ m (d.)100W, 400mm/s, 150 μ m

(二)緻密結構觀察結果

根據雷射瓦數 80W、掃描速度 200mm/s 的參數雷射積層緻密試片，並於掃描式電子顯微鏡下觀察試片的縱切面，圖二十二為緻密試片的 BEI 影像，在此參數下試片主要是緻密的情況，但仍有少部分焊接不完全的缺陷產生。



圖二十二、掃描式電子顯微鏡 100 倍，CMH-3 緻密試片 BEI 影像

三、孔隙率分析結果

使用 ImageJ 軟體與阿基米德法，得到不同參數的網格結構之孔隙率如表二所示，可以發現在相同雷射瓦數與掃描速度下，如 100W-400mm/s，較大的掃描間距有較高的總孔隙率和開孔率，在間距為 150 μ m、175 μ m、200 μ m 的條件下，總孔隙率分別為 18.05%、35.21% 和 45.10%，開孔率則分別為 11.51%、30.47%和 41.97%；當雷射瓦數與掃描間距相同的情況下，如 100W-200 μ m，較快的掃描速度亦可得到較大的總孔隙率與開孔率，當速度增為 600mm/s 時，總孔隙率增加為 48.35%，而開孔率為 47.66%。

觀察閉孔率的數值變化趨勢，可以發現隨著掃描間距變小，網格結構的閉孔率亦增加，在間距為 200 μ m、175 μ m、150 μ m 的條件下，閉孔率分別為 3.13%、4.74%和 6.54%，掃描速度 600mm/s、間距 200 μ m 有最小的閉孔率 0.69%；推測閉孔率與通道受到噴濺和熔渣阻擋有關，當掃描間距變小、通道變窄，通道受到噴濺和熔渣阻擋的影響越嚴重，因此有較高的閉孔率。

四、透氣率量測結果

根據網格參數積層製造面積 5cm \times 5cm 的 CMH-3 網格基板，且每片網格基板上會燒結兩層雷射參數為 65W-500mm/s、掃描間距 60 μ m、粉層厚度 30 μ m 之燒結層做表面處理，有助於後續噴塗功能層於多孔網格基板上。從表二可知，當掃描間距固定為 200 μ m，400mm/s 與 600 mm/s 皆有相當大的通氣率，分別為 64 Darcy、66 Darcy，但較快的掃描速度仍有較大的通氣率；當掃描速度固定為 400 mm/s，掃描間距降低為 175 μ m、150 μ m，通氣率亦減少為 28 Darcy 和 2 Darcy，但四種網格基板皆有大於 0.5Darcy 的通氣率。另外，對應相同參數的透氣率與孔隙率可以發現，擁有較高開孔率和總孔隙率的網格基板，其透氣率亦較高，可知透氣率與開孔率和總孔隙率為之正相關。

雷射參數	HD150 μ m (100W-400mm/s)	HD175 μ m (100W-400mm/s)	HD200 μ m (100W-400mm/s)	HD200 μ m (100W-600mm/s)
總孔隙率	18.05 %	35.21 %	45.10 %	48.35 %
開孔率	11.51 %	30.47 %	41.97 %	47.66 %
閉孔率	6.54 %	4.74 %	3.13 %	0.69 %
透氣率	2 Darcy	28 Darcy	64 Darcy	66 Darcy

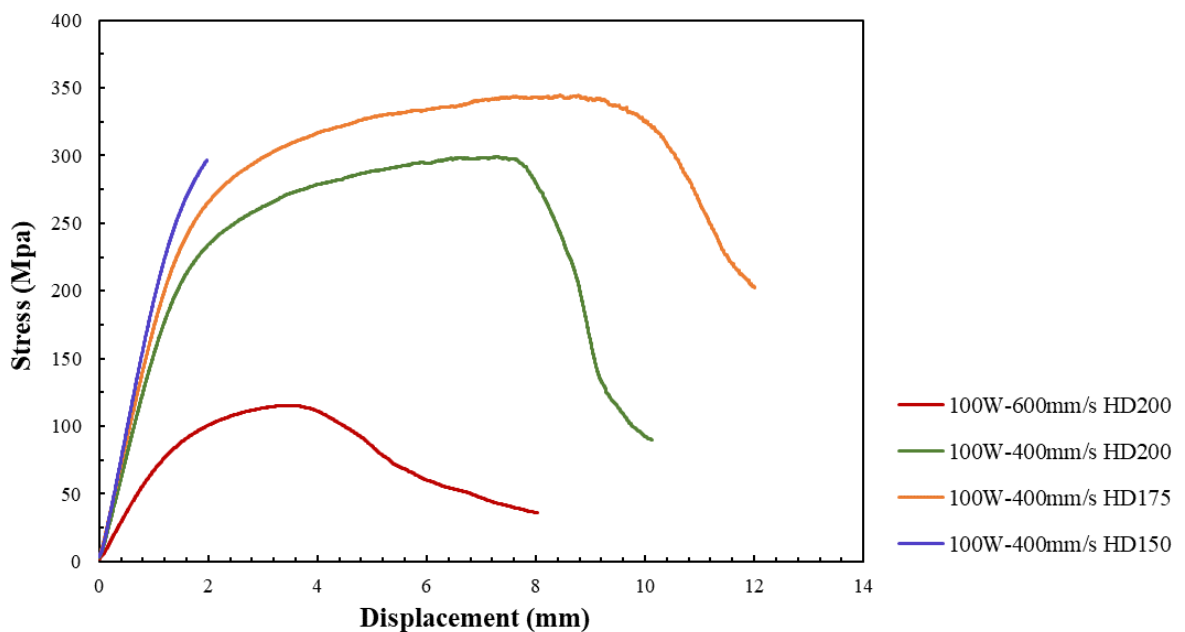
表二、不同網格參數與其對應之孔隙率和透氣率

五、三點彎曲強度量測結果

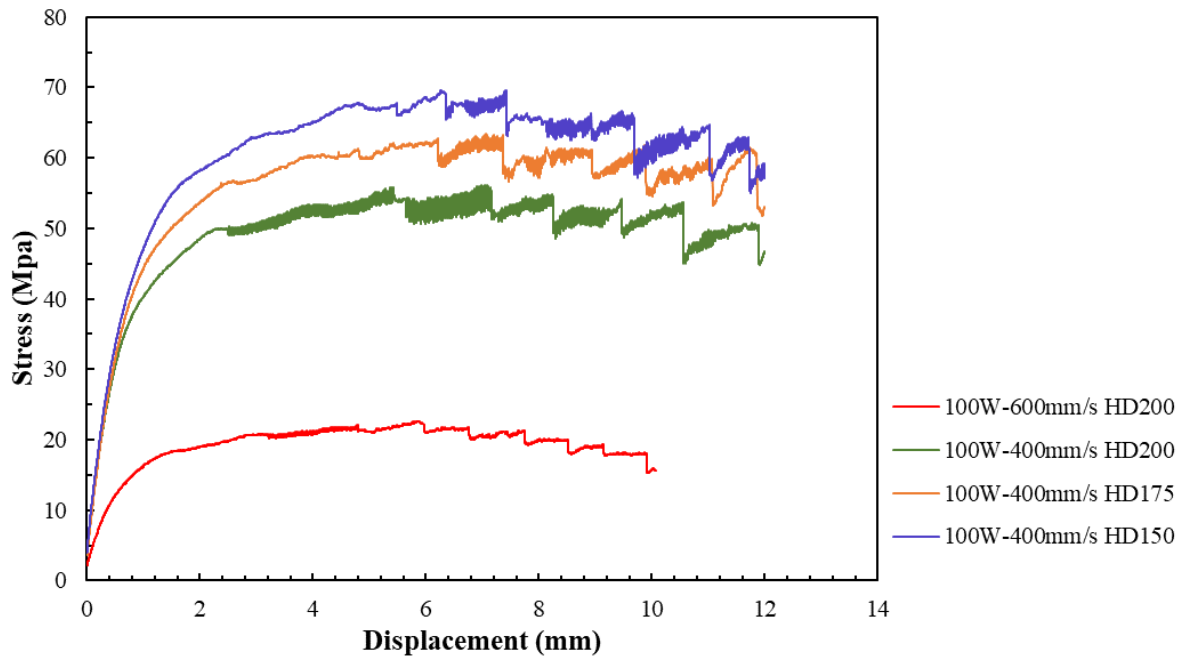
使用四種不同條件之網格參數，積層製造面積 5cm \times 7cm 的網格試片，且每片網格試片上亦燒結兩層 65W-500mm/s、掃描間距 60 μ m、粉層厚度 30 μ m 之燒結層做表面處理。圖二十三為在室溫下量測的不同參數網格試片之三點彎曲強度曲線；當雷射條件為掃描速度 600mm/s、間距 200 μ m，三點彎曲強度為 114.98Mpa，此時對應到的位移量為 3.54mm，而試片在位移量為 8.03mm 時斷裂。當掃描速度降為 400mm/s、間距維持為 200 μ m，此時位移量為 7.28mm 有最大的強度 299.50Mpa，而當位移量大於 7.56mm 時，曲線出現大幅度地衰減，此點所對應到的強度為 297.25Mpa，而試片在位移量為 10.12mm 時斷裂。維持掃描速度為 400 mm/s、掃描間距縮為 175 μ m，網格試片在位移量為 8.78mm 時有最大的強度 344.40Mpa，並在位移量為 12.02mm 時斷裂，而曲線則在位移量為 9.53mm 時開始出現大幅下降，此時相應的強度為 337.16Mpa。此外，掃描速度 400 mm/s、間距 150 μ m 條件的網格試片，在室溫下強度已達儀器上限且無斷裂，因此曲線沒有完成。從圖二十三的結果對應網格參數的孔隙率和通氣率可以發現，有較低總孔隙率和透氣率之試片，其三點彎曲強度較高，且斷裂時的位移量也較大。

圖二十四為在高溫 750 $^{\circ}$ C 下，四種網格試片的三點彎曲強度曲線；

雷射條件為掃描速度 600mm/s、間距 200 μ m 的網格試片，三點彎曲強度為 22.68Mpa，其所對應的位移量為 5.87mm，並於位移量為 10.07mm 時斷裂；當條件變為掃描速度 400mm/s、間距 200 μ m 時，試片的三點彎曲強度增為 56.18Mpa，此時的位移量為 7.08mm，並於位移量為 11.99mm 時斷裂；維持掃描速度 400mm/s、間距降為 175 μ m 時，網格試片在位移量為 7.21mm 時有最大的強度 63.29Mpa，試片斷裂時的位移量亦為 11.99mm，當掃描間距繼續降為 150 μ m 時，試片的三點彎曲強度增加為 69.41Mpa，此時的位移量為 6.32mm，試片則於位移量為 12.00mm 時斷裂。從圖二十四中亦可發現總孔隙率越大、透氣率月大的網格試片，其強度越低；此外，掃描速度為 400mm/s 的三種網格試片，其試片斷裂時的位移量皆約為 12.00mm。



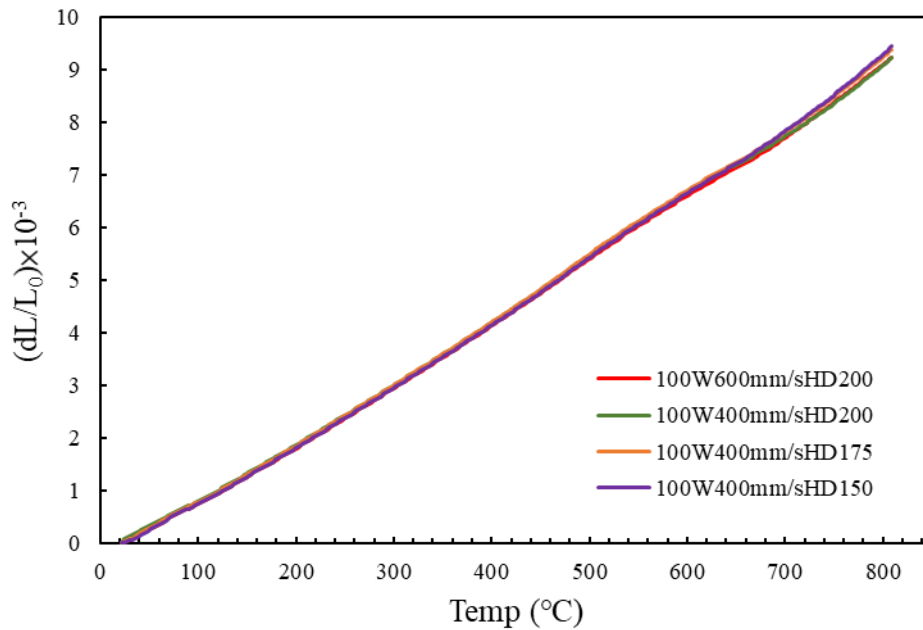
圖二十三、在室溫下，不同雷射條件之網格試片三點彎曲強度曲線



圖二十四、在高溫 750°C 下，不同雷射條件之網格式片三點彎曲強度曲線

六、熱膨脹係數量測結果

四種不同雷射條件之網格式片之熱膨脹係數量測結果如圖二十五所示，可以發現四條曲線在此溫度區間皆呈線性上升，且幾乎重疊，無隨著雷射參數不同而變化的趨勢；經過計算後，掃描速度 600mm/s 間距 200 μ m、掃描速度 400mm/s 間距 200 μ m、掃描速度 400mm/s 間距 175 μ m 以及掃描速度 400mm/s 間距 150 μ m 四種條件的熱膨脹係數分別為 11.78ppm/K、11.72ppm/K、11.91ppm/K 和 11.98ppm/K，可知四種試片有接近的熱膨脹係數。



圖二十五、室溫至 800°C 下四種不同參數網格式片之 CTE 趨勢

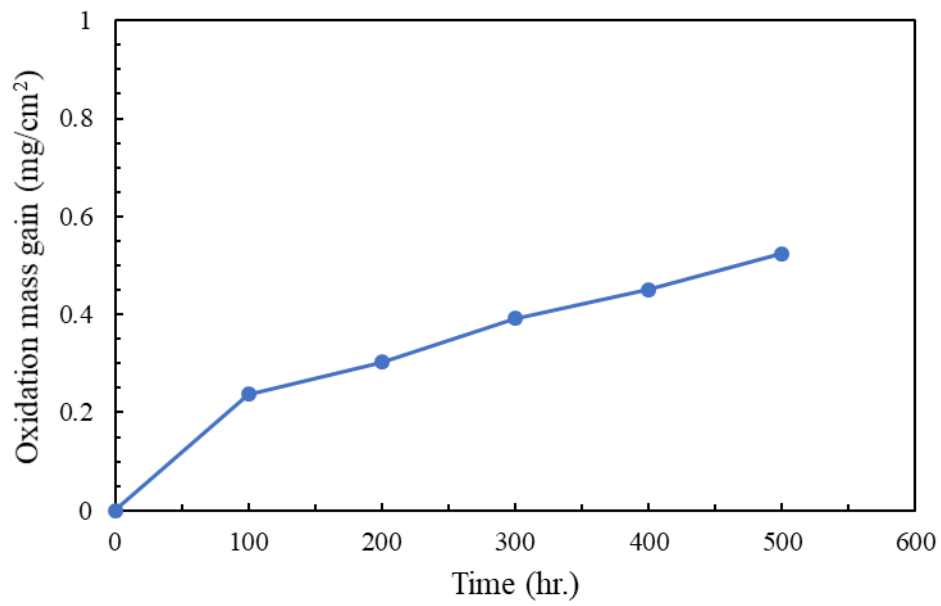
七、氧化增重分析結果

在 800°C 下量測雷射熔融緻密試片之氧化增重趨勢，如圖二十六所示，試片經過 100、200、300、400、500 小時的氧化後，其氧化增重分別為 0.24 mg/cm²、0.30 mg/cm²、0.39 mg/cm²、0.45 mg/cm²、0.52 mg/cm²。並根據公式 $(\Delta m/A)^2 = K_p''t + C$ ，計算出 K_p'' 值 (Parabolic growth rate)，其 K_p'' 值為 1.49×10^{-13} 。經過 800°C 500 小時的氧化試驗後，試片的表面與縱切面在 2000 倍下的 SEI 影像如圖二十七，從圖二十七(a.)中可以看到試片表面佈滿許多 (Mn,Cr)₃O₄ 尖晶石，且觀察氧化層如圖二十七(b.)，其厚度約為 3 μm。圖二十八為比較試片經過 500 小時氧化前後，試片表面氧化物的 XRD 圖譜，氧化後的試片可以觀察到 (Mn,Cr)₃O₄ 尖晶石與 Cr₂O₃ 的繞射峰。此外，觀察 500 小時氧化試片縱切面的 EDS 面掃分析結果如圖二十九，明顯地看出 Cr 和 Mn 元素在試片表面形成氧化層的分布，且可知氧化層主要由較內部的 Cr₂O₃ 和較外部的 (Mn,Cr)₃O₄ 尖晶石組成。

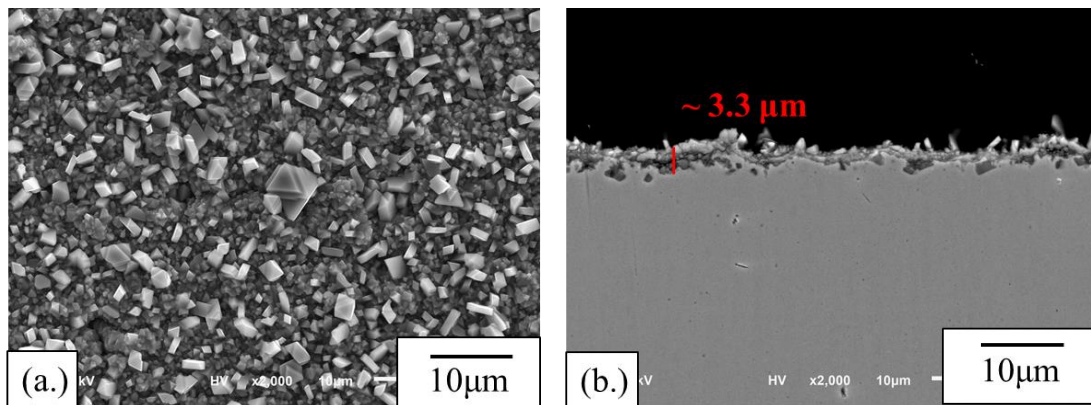
兩種不同雷射參數的網格式片經過 800°C 五百小時之氧化增重趨勢如圖三十所示，經過 100、200、300、400、500 小時的氧化後，

掃描間距 150 μm 的網格試片氧化增重分別為 2.23 mg/cm²、3.77 mg/cm²、5.61 mg/cm²、6.23 mg/cm²、7.90 mg/cm²，Kp'' 值為 3.42×10^{-11} g²/cm⁴s；而掃描間距 175 μm 的網格試片氧化增重分別則為 1.63 mg/cm²、2.94 mg/cm²、3.27 mg/cm²、4.40 mg/cm²、4.69 mg/cm²，Kp'' 值則為 1.29×10^{-11} g²/cm⁴s，由圖三十中曲線可知網格試片氧化增重數值皆大於緻密試片，且掃描間距 150 μm 的試片有較 175 μm 高的氧化增重。

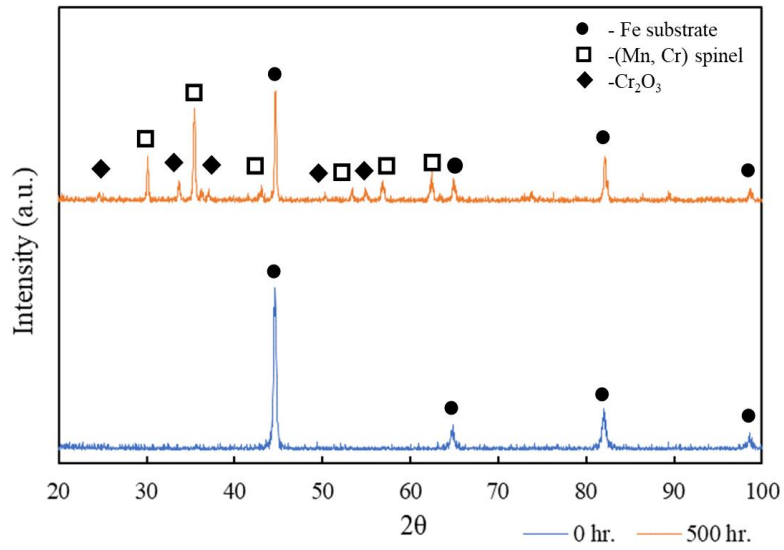
觀察經過 800°C-500 小時氧化測試後試片的表面情況，如圖三十一，可看到試片表面佈滿錳鉻尖晶石，且從圖三十一(c.)和(d.)可發現在孔洞的周圍有錳鉻尖晶石較少的現象。此外，觀察網格試片氧化後的試片縱切面，如圖三十二，發現除了氧化鉻與錳鉻尖晶石的保護層外，氣體通道內有氧化鐵的生成，從圖三十二(a.)-(c.)可觀察到，當間距為 150 μm 的網格試片在經過 200 小時的氧化後，通道內的氧化物較少，隨著氧化時間增加，如 300 小時，通道內的氧化物明顯增多，當氧化時間為 500 小時時，通道內的氧化物最多。此外，比較相同氧化時間、不同掃描間距的網格試片，如圖三十二(b.)和(e.)、(c.)和(f.)可知，網格試片在掃描間距為 150 μm 時，有較掃描間距 175 μm 多的氧化鐵生成；使用 EDS 面掃分析通道內生成氧化鐵的部分，如圖三十三所示，發現通道內的噴濺其鉻分布較兩側通道壁低，因此推測氧化鐵的生成與通道內的殘留噴濺有關，因為噴濺無法生成足夠緻密的氧化鉻保護層造成噴濺內部鐵氧化而生成氧化鐵。



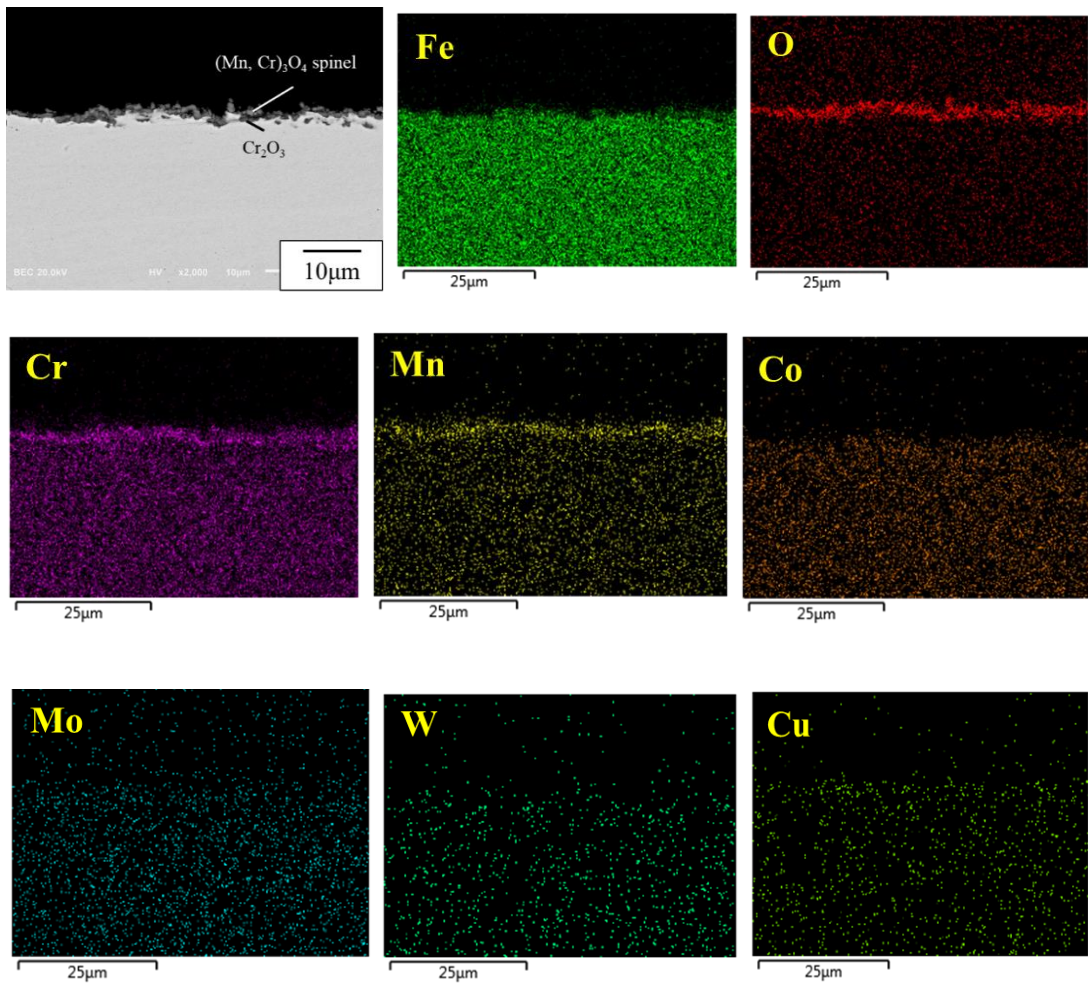
圖二十六、800°C-500hr, CMH-3 雷射熔融緻密試片之氧化增重趨勢



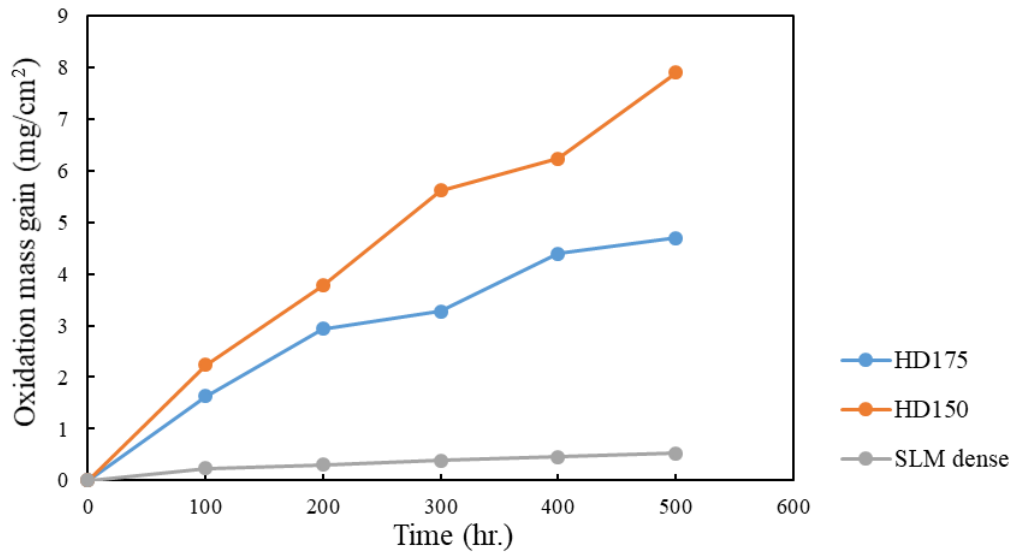
圖二十七、經過 500 小時 800°C 氧化試驗，緻密試片 SEM SEI 影像
(a.) 試片表面氧化物 (b.) 試片橫切面



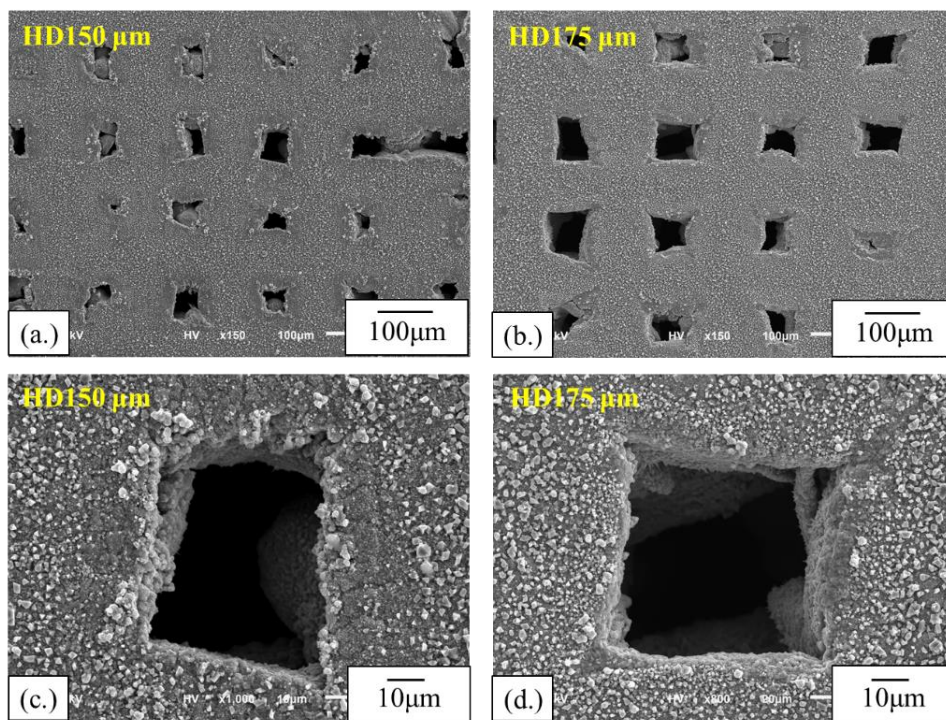
圖二十八、500 小時 800°C 氧化試驗前後，緻密試片的 XRD pattern



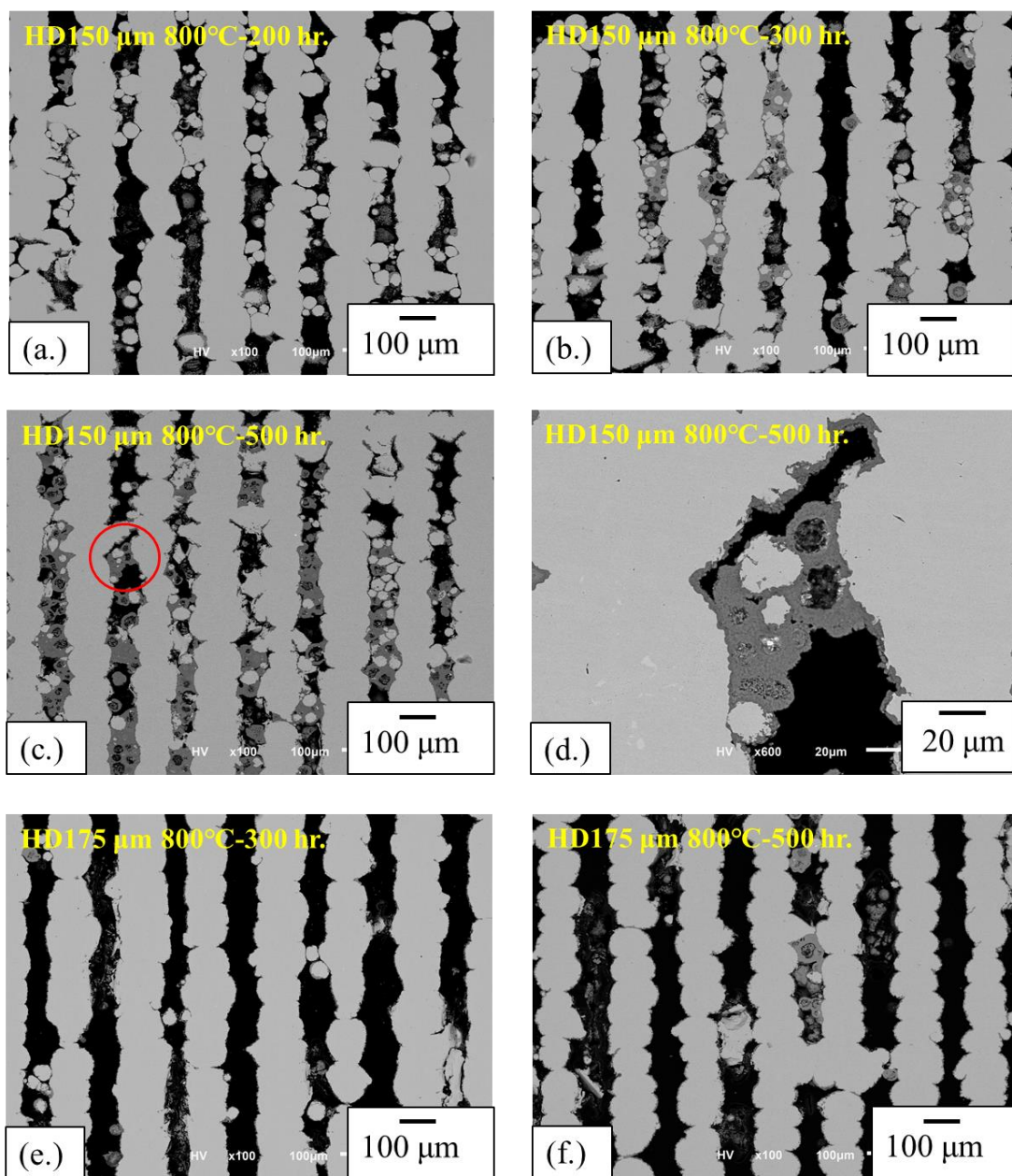
圖二十九、500 小時 800°C 氧化後，緻密試片的 EDS mapping 結果



圖三十、CMH3 網格與緻密試片之 800°C-500 小時氧化增重趨勢圖



圖三十一、經過 500 小時 800°C 氧化試驗，網格試片表面 SEI 影像
 (a.) 150 倍下，掃描間距 150μm (b.) 150 倍下，掃描間距 175μm
 (c.) 1000 倍下，掃描間距 150μm (d.) 1000 倍下，掃描間距 175μm



圖三十二、800°C 氧化試驗、不同持溫時間後，網格試片縱切面

BEI 影像 (a.) 100 倍下，掃描間距 150 μm 、持溫 200 小時

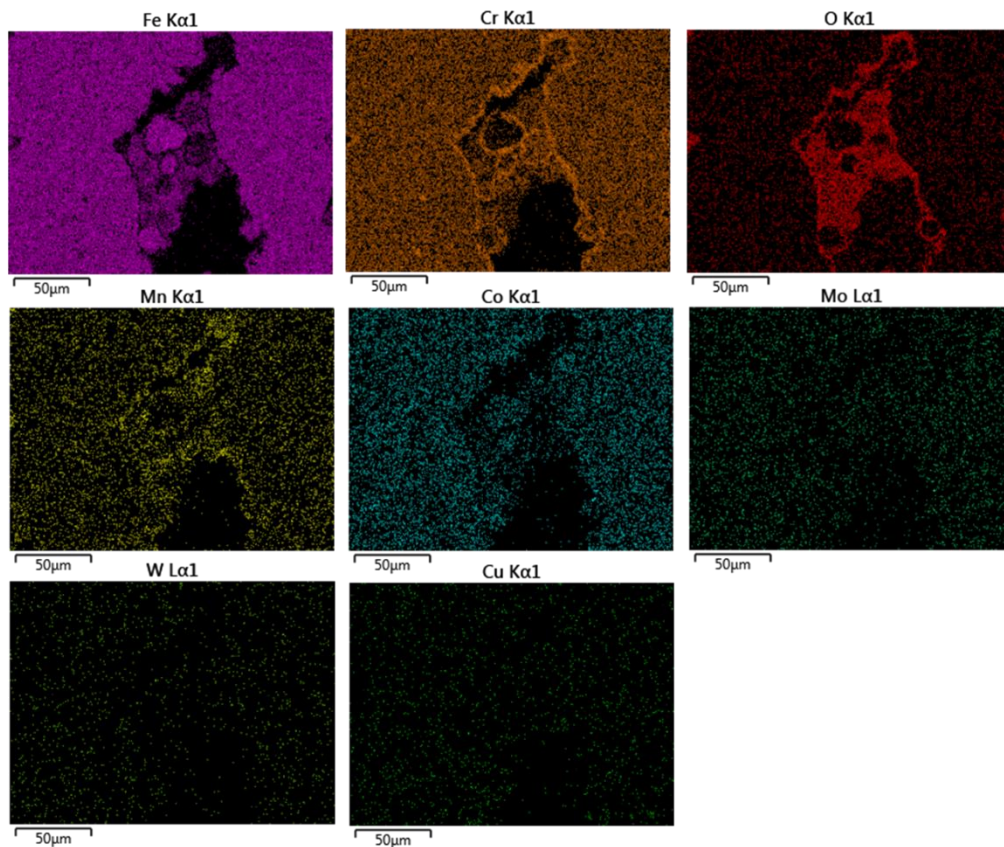
(b.) 100 倍下，掃描間距 150 μm 、持溫 300 小時

(c.) 100 倍下，掃描間距 150 μm 、持溫 500 小時

(d.) 600 倍下，掃描間距 150 μm 、持溫 500 小時(圖(c.)紅圈處)

(e.) 100 倍下，掃描間距 175 μm 、持溫 300 小時

(f.) 100 倍下，掃描間距 175 μm 、持溫 500 小時



圖三十三、圖三十二(d.)之 EDS 面掃分析元素分布

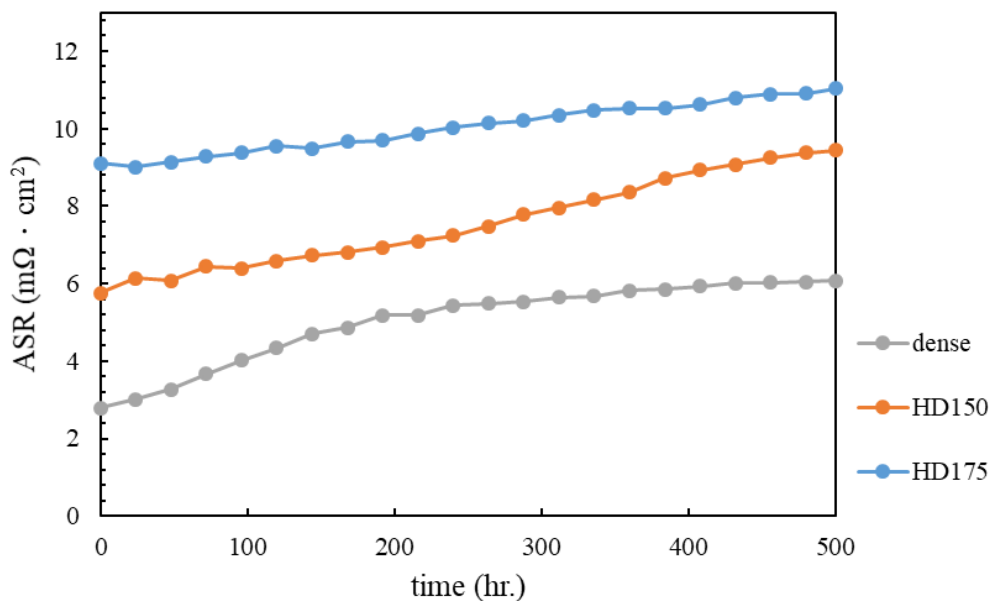
八、面積比電阻量測結果

於 800°C 下，使用四線式量測法量測 CMH-3 緻密試片之面積比電阻，以及使用 Van der Pauw 四點量測法量測 CMH-3 網格式試片之電阻率並經計算得其面積比電阻值，如圖三十四為緻密室片與網格式試片經過 800°C 五百小時後的 ASR 趨勢。緻密試片一升溫至 800°C 時，最初的面積比電阻值為 $2.78\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，隨著持溫時間增加至 192 小時，ASR 數值增為 $5.18\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，當持溫時間為 360 小時，面積比電阻上升為 $5.82\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，經過高溫 500 小時後，電阻上升至 $6.07\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，從曲線可發現隨著時間增加，ASR 數值的成長有漸緩的趨勢面積比電阻成長有漸緩的趨勢。

CMH-3 掃描間距為 $150\mu\text{m}$ 之網格式試片，當試片一升溫至 800°C 時面積比電阻值為 $5.76\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，當持溫時間為 192 小時，ASR 數

值增加為 $6.93 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，試片繼續持溫 360 小時，此時電阻上升為 $8.35 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，經過 800°C 500 小時，面積比電阻增為 $9.44 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，觀察曲線變化趨勢，可以發現電阻隨著持溫時間不斷上升，且電阻增加幅度有變大的趨勢。

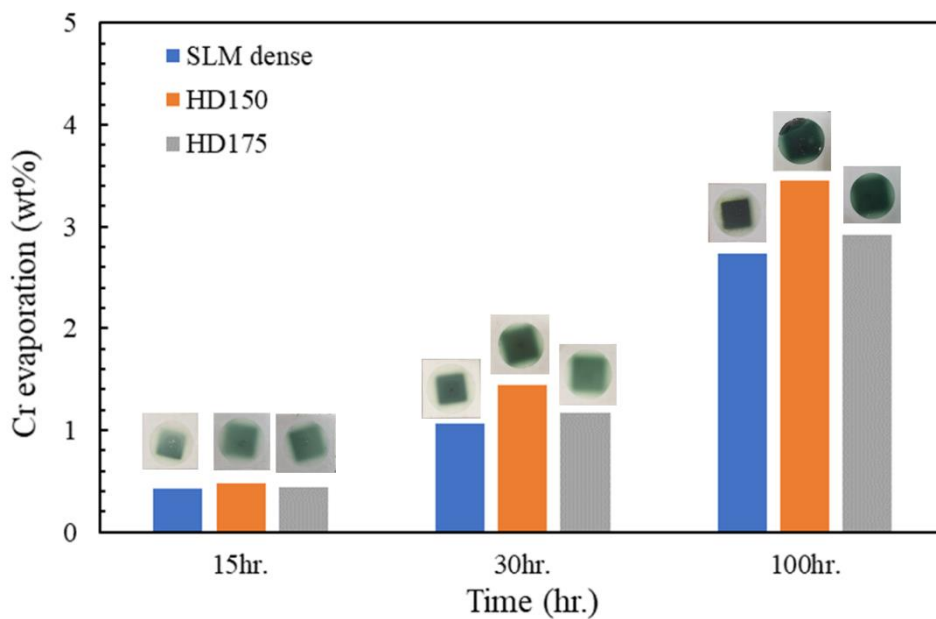
掃描間距為 $175\mu\text{m}$ 之網格式片，其孔隙率最大，因此有最大的電阻數值，試片剛升溫至 800°C 時面積比電阻值為 $9.10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，當持溫時間為 192 小時，ASR 數值增加為 $9.70 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，繼續持溫 360 小時電阻上升為 $10.53 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，而當試片經過 800°C 500 小時後，此時 ASR 為 $11.03 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，觀察其 ASR 曲線變化趨勢，可以發現掃描間距 $175\mu\text{m}$ 網格式片，隨著持溫時間有較穩定的成長趨勢。



圖三十四、CMH-3 緻密試片與網格式片，經過 800°C -500 小時 ASR 隨時間變化之趨勢

九、高溫鉻揮發分析結果

於 800°C 下，CMH-3 緻密試片與網格試片分別不同持溫條件下，鉻揮發測試結果如圖三十五，觀察反應後的陶瓷墊片，可以發現持溫時間越久，反應物顏色越深；將反應物從陶瓷墊片上刮下，並以 EDS 分析反應物的鉻含量，從圖三十五可知，SLM 緻密試片、掃描間距 150 μm 和 175 μm 的網格試片，在 800°C 持溫 15 小時，鉻揮發量分別為 0.43、0.48、0.44 wt%；當持溫 30 小時，鉻揮發量分別為 1.07、1.45、1.17 wt%；當持溫時間為 100 小時，鉻揮發量則分別為 2.73、3.46、2.92 wt%；可知網格試片有較緻密試片高的鉻揮發量，且網格試片掃描間距 150 μm 有較掃描間距 175 μm 高的鉻揮發量。



圖三十五、CMH3 緻密試片與網格試片鉻揮發測試結果

九、研究總結

綜合上述實驗結果，本研究設計四種不同雷射條件的 CMH-3 網格結構，其中雷射條件 100W-400 mm/s、掃描間距 175 μ m 和 150 μ m 的兩種參數，能夠積層製造出具有足夠透氣率(大於 0.5 Darcy)、高強度(750 $^{\circ}$ C 三點彎曲強度大於 60Mpa)且熱膨脹係數小於 13ppm/K 的 CMH-3 網格基板，證實雷射積層製造技術應用於固態氧化物燃料電池金屬支撐材料的可行性。

探討雷射熔融之 CMH-3 緻密試片及掃描間距 150 μ m 與 175 μ m 兩種網格試片，在高溫 800 $^{\circ}$ C 下其抗氧化能力、面積比電阻與低鉻揮發的性質；經過 800 $^{\circ}$ C 500 小時的抗氧化測試，緻密試片、間距 150 μ m 與 175 μ m 網格試片的氧化增重為 0.52 mg/cm²、7.90 mg/cm²、4.69 mg/cm²，緻密試片有很好的抗氧化能力，網格試片因內部有許多表面積與空氣接觸，因此氧化增重較大，且在間距 150 μ m 網格試片內發現許多氧化鐵的生成與通道內的粉末噴濺有關。面積比電阻的量測結果，在經過 800 $^{\circ}$ C 500 小時後，緻密試片、間距 150 μ m 與 175 μ m 網格試片電阻值分別為 6.07 m Ω ·cm²、9.44 m Ω ·cm²、11.03 m Ω ·cm²。另外，在 800 $^{\circ}$ C 持溫 100 小時後，緻密試片、間距 150 μ m 與 175 μ m 網格試片的鉻揮發量分別為 2.73 wt%、3.46 wt%、2.92 wt%，可知三種結構都有相當低的鉻揮發量。

肆、參考文獻

1. S.F.Yung, Z.Y.J.Shie, C.H.Tsai, C.L.Chang, T.J.Huang, R.Y.Lee, Ni-Mo porous alloy fabricated as supporting component for metal-supported solid oxide fuel cell and cell performance, ECS Transaction, 68(1)1849-1855(2015)
2. C. M. Hsu, A.C. Yeh, W. J. Shong, C. K. Liu. Development of advanced metallic alloys for solid oxide fuel cell interconnector application. Journal of Alloys and Compounds 656 (2016) 903-911
3. S. Zhang, Q. Wei, L. Cheng, Suo Li, Y. Shi. Effects of scan line spacing on pore characteristics and mechanical properties of porous Ti6Al4V implants fabricated by selective laser melting. Material and Design 63(2014) 185-193
4. S. Molin, B. Kusz, M. Gazda, P. Jasinski. Evaluation of porous 430L stainless steel for SOFC operation at intermediate temperatures. Journal of Power Sources 181 (2008) 31-37
5. Dieter K. Schroder. Semiconductor material and device characterization. Second edition. Page 14-16
6. Alexander Ladewig, Georg Schlick, Maximilian Fisser, Volker Schulze, Uwe Glatzel, Influence of the shielding gas flow on the removal of process by-products in the selective laser melting process, Additive manufacturing 10 (2016) 1-9