

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

旋轉電極粉末陽極支撐材之研究

The study of property of anode support substrate of SOFC prepared by rotating electrode powder making process(REP).

計畫編號：1012001INER038

受委託機關(構)：國立台灣大學嚴慶齡工業發展基金會合設工業研究中心

計畫主持人：連雙喜

聯絡電話：(公) 02-33661618 (宅) 02-23923308

E-mail address：lian@ntu.edu.tw

核研所聯絡人員：熊惟甲

報告日期：101 年 11 月 29 日

## 目錄

表目錄.....	III
圖目錄.....	IV
中文摘要.....	1
ABSTRACT.....	2
<b>壹、計畫緣起與目的</b> .....	<b>3</b>
一、研究背景與計畫目的.....	3
二、文獻回顧.....	6
(一) SOFC 陽極支撐材須具備的條件.....	6
(二) 旋轉電極理論.....	7
(三) 旋轉電極製粉特性.....	10
<b>貳、研究方法與過程</b> .....	<b>12</b>
一、電極棒材的選擇.....	12
二、旋轉電極粉末製作.....	13
三、粉末壓胚燒結.....	14
四、合金性質分析.....	16
五、高溫氧化實驗.....	16
<b>參、主要發現與結論</b> .....	<b>17</b>
一、旋轉電極法粉末製作.....	17
二、燒結結果.....	18
三、高溫氧化實驗.....	24
四、維氏硬度實驗.....	25
<b>肆、結語</b> .....	<b>26</b>
<b>伍、參考文獻</b> .....	<b>27</b>

## 表目錄

表 1 ss430-Cu 雙層粉粒徑分佈 .....	17
表 2 不同成份粉末燒結硬度實驗結果.....	24

## 圖目錄

圖 1 旋轉電極法機制示意圖(i).....	7
圖 2 旋轉電極法機制示意圖(ii).....	9
圖 3 旋轉電極示意圖 .....	13
圖 4 旋轉電極儀器照片 .....	13
圖 5 ss430-Cu 雙層粉末粒徑分布.....	18
圖 6 ss430-Cu 雙層合金粉內外層成份分析 .....	18
圖 7 ss430 細粉以 60kg/cm <sup>2</sup> 壓胚燒結而成 OM 圖 .....	20
圖 8 ss430 細粉以 50kg/cm <sup>2</sup> 壓胚燒結而成 OM 圖 .....	20
圖 9 ss430-Cu 雙層粉 20%(<500um)+ss430 細粉以 40kg/cm <sup>2</sup> 壓胚燒結.....	20
圖 10 ss430-Cu 雙層粉 40%(<500um)+ss430 細粉以 40kg/cm <sup>2</sup> 壓胚燒結.....	21
圖 11 ss430-Cu 雙層粉 20%(<100um) + ss430 細粉以 40kg/cm <sup>2</sup> 壓胚燒結 OM 圖 .....	21
圖 12 ss430-Cu 雙層粉 40%(<100um) + ss430 細粉以 40kg/cm <sup>2</sup> 壓胚燒結 OM 圖 .....	22
圖 13 ss430-Cu 雙層粉 20%(<100um) + ss430 細粉以 40kg/cm <sup>2</sup> 壓胚燒結 SEM 圖 .....	22
圖 14 ss430-Cu 雙層粉 40%(<100um) + ss430 細粉以 40kg/cm <sup>2</sup> 壓胚燒結 SEM 圖 .....	23
圖 15 ss430-Cu 雙層粉 20% + Fe18Cr 混和細粉以 60kg/cm <sup>2</sup> 壓胚燒結 OM 圖.....	23
圖 16 ss430-Cu 雙層粉 40% + Fe18Cr 混和細粉以 60kg/cm <sup>2</sup> 壓胚燒結 OM 圖.....	24
圖 17 ss430 粉末高溫氧化增重圖.....	24



## 中文摘要

傳統固態氧化物燃料電池(SOFC)是以 Ni-YSZ 複合材料作為陽極支撐，其缺點在於 Ni 的成本過高，而且以碳氫氣體作為燃料時，會有積碳的現象發生，造成能量轉換效率降低。而近來國外發展出以一般高密度的 Fe-Cr 合金或不鏽鋼，製造固態氧化物燃料電池的陽極支撐材，藉由不鏽鋼來降低燃料電池的成本。而不鏽鋼除了成本之外，與 Ni-YSZ 陽極熱膨脹係數的匹配性佳，以及良好的高溫抗氧化性，使得不鏽鋼成為最具競爭力的陽極支撐材材料。

本研究的目的是在於改善陽極支撐材，以不鏽鋼為主的新陽極支撐材。使用旋轉電極製備雙層金屬粉末，雙層金屬粉內層是以 430 不鏽鋼為基底，外層是以 Cu 為基底以改善抗積碳能力。製備出來的粉末將與商業 430 不鏽鋼粉混和，並以粉末冶金的方式燒結，觀察其材料的性質。

關鍵詞：固態氧化物燃料電池、陽極支撐材、粉末冶金、旋轉電極

## **Abstract**

Conventional anode support of solid oxide fuel cell (SOFC) was made with Ni-YSZ cermet materials, which had drawbacks of high cost and low performance due to carbon deposition when using hydrocarbon as the fuel. From reports of recent research works, high chromium content of Fe-Cr alloy and stainless steel are found a good candidate for anode support of SOFC due to its low cost and good high temperature oxidation resistance than other materials. Besides, the coefficient of thermal expansion of stainless steel is close to the ceramic solid electrolyte.

The aim of research is to develop a metal based stainless steel powder to improve the property of anode support. The metal powders were made by rotating electrode process and the powder has a structure of dual layers with ss430 inside core and Cu shelled outside in order to prevent carbon deposition. The special dual layer powders were mixed with commercial ss430 fine powders and made by powder metallurgy to substrate. The products were then evaluated with high temperature oxidation resistance test and Vickers hardness test.

Key words: solid oxide fuel cell, anode support, powder metallurgy, rotating electrode process

## 壹、計畫緣起與目的

### 一、研究背景與計畫目的

近年來替代能源的開發一直受到國內外政府及大眾的關切，由於固態氧化物燃料電池(SOFC)具有高轉換效率、乾淨、高原料等優點，為重要的新替代能源之一。固態氧化物燃料電池其發展已有一段時間，且慢慢接近成熟，但是在降低成本及擴展應用範圍方面，仍然一直是研究人員努力的方向，如何改進固態氧化物燃料電池的重要零組件壽命及成本遂為未來工業化的關鍵。

平面型的固態氧化物燃料電池(SOFC)，一重要的關鍵零件為陽極及其支撐墊，主要功能為將氣體燃料利用電化學的氧化反應將產生的電子傳送到連接板，因此它除需有良好的電傳導性外，另必須有足夠的機械支撐強度及燃料氣體滲透性的擴散的通路。文獻中用兩種不同的方法[1]做成SOFC的陽極支撐墊。

傳統常用的陽極及其支撐墊為Ni-YSZ 陶金(Cermet)材料，可符合SOFC陽極的需要的特性，因為它可經由鎳金屬達到電子的傳導以及透過YSZ得到離子的傳導，並有孔隙率讓燃料氣體通過，但其缺點為導電性孔隙率加熱速度與強度不夠好[2]。其中鎳為燃料氧化的一種極好的催化劑，不過其缺點為熱膨脹系數較高，且會在操作溫度下，容易造成晶粒粗化，混合YSZ陶磁粉在陽極內可防止鎳晶粒的長大，並有減少陽極具有接近電解質的有效熱膨脹系數，且使

電解質與陽極黏著性好。

陽極裡的鎳有導電及催化促使氫氣氧化的作用，另外鎳也會催化蒸汽與甲烷的反應，使甲烷和水的混合物轉化為燃料既所謂SOFC內部轉化作用，但它在還原氣氛降低條件下，易使碳氫氣體催化形成碳，使陽極受損。

另有銅基的陽極研究指出，可改善SOFC碳氫氣體轉化積碳的問題，但其對燃料氣體氧化的催化作用不好。其製造方法採用傳統燒結法，以鎳氧化物和yttria 穩定的氧化鋁，用碳作為NiO-YSZ氣孔的產生劑還原成鎳，並調整顆粒分佈大小得不同孔隙率的陽極支撐墊。

多孔的不鏽鋼或Fe-Cr合金是新發展的第三代中溫操作(873~1073<sup>0</sup>K)[3]固態燃料電池(SOFCs)的支撐架，由於它較陶磁金屬(cermet)在同樣的孔隙率下，具有良好的強度、導電性質並可快速的加熱升溫。有好的機械強度，可讓氣體的容易的進入與電極接觸，被認為是第三代的固態的氧化物燃料電池支援陽極支撐墊的主要材料。且它可以降低燃料電池的價格將因此可加速達到商業化的目標，典型的孔隙率為30%左右，太高的孔隙率由於表面面積的增加，會導致嚴重的氧化形成厚的氧化膜影響導電度及發生高溫腐蝕。曾有研究報導Fe22Cr不鏽鋼在SOFC的操作條下，陽極支撐墊發生氣體的堵塞產生嚴重的氧化，導致電池單元的損壞。

目前報導陽極支撐墊的最大問題為極易在短時間氧化且可用的

合金粉末在市場上能供應的不多，合金設計主要行成氧化鉻膜，此氧化鉻膜須有好的電傳導性及保護合金內部不會氧化。多孔的不鏽鋼430L支撐墊，一般用不鏽鋼粉430 L粉末在壓模內壓形後在氫氣氬下燒結而成。

又合金含有雜質會影響其抗高溫氧化性，金屬熔煉時，無法避免金屬液與坩堝耐火材料的作用及污染，因此過去研究曾探討以電渣重熔精煉可得夾渣縮孔及氣孔少的鑄錠，並得到良好的高溫抗氧化及高溫電阻[4-5]，而傳統氣噴霧粉末製造法(Gas atomization)，由於在坩堝內熔煉配製合金及噴嘴易損壞等關係，往往粉末有夾渣(inclusion)或微孔等，而影響到粉末的清淨度及最終產品性質，尤其活性元素如矽、鈦等合金極易氧化造成燒損及生成夾渣(inclusion)，因此製造鈦合金及超合金粉末，美國軍方及航空零件均使用旋轉電極製粉的方法製造乾淨的粉末。本研究室過去已自行開發國內首座旋轉電極製粉技術製造法，並得到國內及美國的專利[6-7]，可製作150~200 $\mu\text{m}$  高清晰度的不同合金粉末，此種粉末粒度較一般粉末大，所得之粉末燒結支撐材，合金的孔隙率高，因此合金粉末採用本實驗室已建立的旋轉電極製粉技術製造。

## 二、文獻回顧

### (一) SOFC 陽極支撐材須具備的條件

SOFC 的陽極主要為提供燃料、與氧離子進行電化學反應的場所，運作期間在低氧狀態，氧分壓大約為  $10^{-20}$  atm，而溫度介於  $600^{\circ}\text{C}$ ~ $800^{\circ}\text{C}$ 。陽極支撐材為陽極的支撐材料，如圖 1 所示。由於工作環境與陽極相同，陽極支撐材之要求大致有以下數點：

1. 高電子導電率：電子導電率太低會提高陽極材料之歐姆極化，降低電池之運作效率。
2. 具備多孔性結構：為使燃料可以順利進入，而水氣可以排出順利，一般要求陽極的孔隙必須為通孔，且孔隙率大約在 20%~40% 之間。
3. 抗氧化還原能力佳：運作的環境為還原氣氛，因此需要在高溫還原氣氛下維持穩定，又在運作的時間外需抗氧化。綜合所述，陽極支撐材為一不易氧化，且在還原氣氛下穩定的材料。
4. 與陽極熱膨脹係數相近：一般 SOFC 為陽極塗布在支撐材上，因此陽極與支撐材之熱膨脹係數須相近，且不發生反應，防止電池在操作或製備時發生崩裂。

5. 抗積碳能力佳：當使用的燃料為碳氫氣體而非純氫氣時，碳氫氣體轉換的過程中易催化形成碳，沉積在支撐材上有可能毒化支撐材，使陽極受損。

## (二) 旋轉電極理論

旋轉電極是離心力噴霧的應用，以下簡單介紹離心力噴霧的理論：

離心噴霧的基礎研究包括理論及攝影研究。G. Taylor 和 P. Eisenklam 以非穩定液體動力理論描述離心力噴霧[8]。主要理論描述旋轉盤上的液體受到一個平行表面的離心力，液體流動至盤子邊界，而在此邊界上的液體和氣體其表面會變的不穩定，形成週期性的凸出如下圖 1[9]。

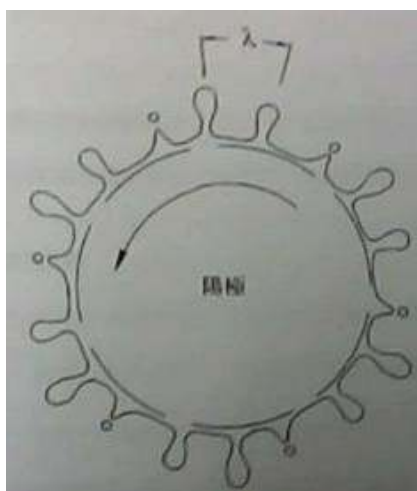


圖 1 旋轉電極法機制示意圖(i)

按照這個理論，表面不穩定情況起始條件為  $\sigma^2 > 0$ 。

$$\sigma^2 = \left[ \left( \frac{\omega^2 D}{2} - \frac{k^2 \gamma}{\rho} \right) k \approx \tanh(kh) \right] \dots \dots \dots (11)$$

$\omega$  = 角速度 (rad/s)

$D$  = 轉盤直徑 (m)

$k$  = 波數

$\gamma$  = 表面張力 (N/m)

$\rho$  = 液體密度 (kg/m<sup>3</sup>)

$h$  = 液體厚度 (m)

因不穩定之起始條件是  $\sigma^2 > 0$ ，故  $k$  有一最大值  $k_c = [\rho/\gamma(\omega^2 D/2)]^{1/2}$

$k < k_c$  時為不穩定之狀態。依照理論，在這些波數之中最不穩定及成長最快之波數  $k_m = k_c/\sqrt{3}$

若  $h \gg 1/k$  又  $\lambda = 2\pi/k$

$$\text{則 } \lambda_m = \pi/\omega(24\gamma/D\rho)^{1/2} = 15.4/\omega(\gamma/D\rho)^{1/2} \dots \dots \dots (12)$$

除上述噴霧機制理論，Muraszew [10]亦提供了液滴大小理



論，他假設集中在旋轉盤邊界的液體只受當一個離心力和一個表面張力作用，而此表面張力和  $\gamma d$  成正比，如圖 6 所示：

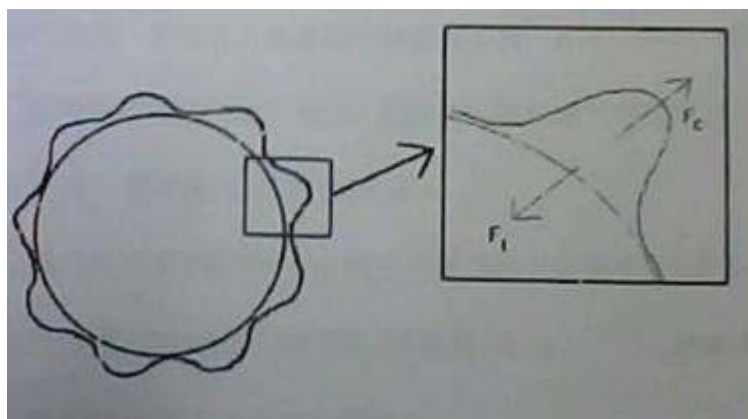


圖 2 旋轉電極法機制示意圖(ii)

離心力：

$$F_c = mv^2R = m\omega^2R = \rho(\pi d^3/6) \omega^2 (D/2) \dots \dots \dots (13)$$

表面張力： $F_t =$

$d =$  液滴直徑(m)

$D =$  轉盤(電極棒)直徑(m)

$\rho =$  液體密度(kg/m<sup>3</sup>)

$\omega =$  轉盤角速度 (rad/s)

$\gamma =$  液體表面能 (N/m)

$k =$  常數

當離心力大於表面張力時，液滴即被拋出，則方程式可寫成

$$F_c = F_t \rho (\pi d^3 / 6) \omega^2 (D/2) = kd\gamma \dots \dots \dots (14)$$

$$d = A (\gamma / D\rho)^{1/2} \omega^{-1} \dots \dots \dots (15)$$

此外，Drombrowski 和 Frazeer 對離心噴霧法做了攝影研究，提出三種液滴形成的原理[11]：

1. Direct drop formation: 當液體流量不大時，會在圓盤的邊緣逐漸累積足量的液體，此時出現如 G. Taylor 和 P. Eisenklam 所描述之週期性突出現象；若液體在將要離開邊緣時會先形成與圓盤邊緣相連之液體線，直到液體被拋出，並分裂為小液滴。此原理產生之粉末有兩項特性，其一為粉末分布圖上有兩道明顯的雙峰，其二為粒徑大之粉末將形成較窄的分布。
2. Ligament disintegration: 當液體流量增多時，圓盤邊緣突出之液體量將增多，並且變長、變厚，且延伸出圓盤邊緣，一次分裂為一堆液滴拋出，粉末粒徑並不因此而變寬。
3. Film disintegration: 若液體流量很大時，圓盤邊緣突出之液體分布也會變得不規則，粉末之粒徑會變得更寬，並且趨向於單峰模式。

### (三) 旋轉電極製粉特性

運用旋轉電極法，可以產生出接近球形的粉末，並且不會受到坩鍋汙染，生產出的粉末純度高，為高潔淨度的金屬粉末，其優點如下：

1. 粉末粒徑容易控制，粉末粒徑分布組距窄，粒徑集中在大約 125um~200um 之間，容易滿足特殊品質之要求。
2. 可以產出各種不同類型之金屬球型粉末，及不易脆裂之非金屬球型粉末。
3. 除了低熔點之金屬與合金粉末外，旋轉電極法也可製作出球狀高熔點金屬粉末。

#### (四) 旋轉電極製得粉末之分析

由 EPMA 及 SEM+EDX 分析結果可將粉末分為四種，但比例最大的為下面兩種：

1. 外層包為陽極材料成分而中央為陰極材料成分之粉末，粉末周圍為一圈不同顏色之薄層，即本實驗所希望得到的雙層粉末。此種粉末形成機制為，陰極材料熔融液滴在噴向陽極電極的過程中，融熔液滴先凝固成粉末，之後粉末接觸到陽極熔池被陽極金屬包覆，進而受旋轉離心力影響甩成雙層粉末。
2. 粉末幾乎為陽極材料成分，其形成機制為陰極熔融的粉末尚未接觸到陽極時，陽極上的熔池直接受到旋轉電極離心力甩成單一成

分之陽極材料粉末。

根據石明倫的研究指出，若要提高雙層粉末的比例，需要將旋轉電極的轉速調慢或將陽極直徑變小，而本實驗也將調整各項變因期望得到高比例的雙層粉末。

## 貳、研究方法與過程

本計畫的研究目標為探討陽極支撐材的性質，首先選擇旋轉電極所需的電極材料，用以製備金屬粉末。之後再添加細粉，以粉末冶金的方式進行壓胚、燒結製出成品，最後再進行各項性質量測。

實驗流程如下：

- (1) 電極棒材的選擇
- (2) 旋轉電極粉末製作
- (3) 粉末壓胚燒結
- (4) 合金金相以及性質分析

本次實驗所使用的高溫爐型號為 CH-201-1H，而光學顯微鏡為 Nikon Microphot-FXA.

### 一、電極棒材的選擇

雙層合金粉末的製作，如希望得到外層為銅，內層為 430 不鏽鋼之雙層合金粉末，陰極棒材的材料選擇為 430 不鏽鋼，而陽極棒材的材料為銅，陽極、陰極棒材直徑皆為 19mm，長度為 150mm。

## 二、旋轉電極粉末製作

實驗使用自行組裝之旋轉電極機進行合金粉末的製備。儀器照片及示意圖如圖 3 及圖 4 所示：

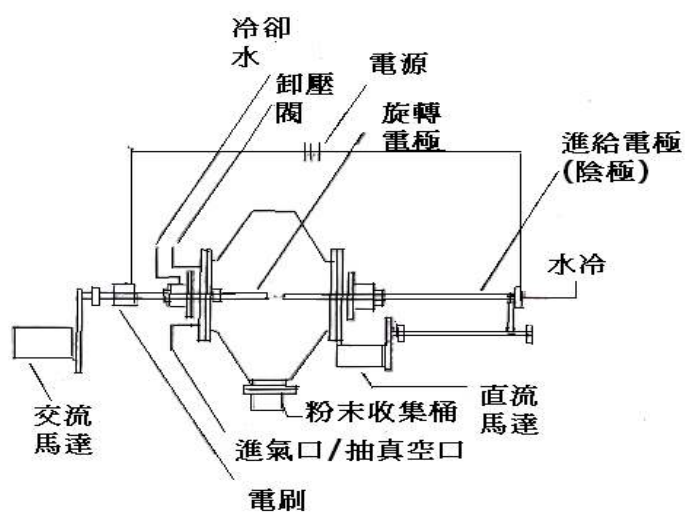


圖 3 旋轉電極示意圖

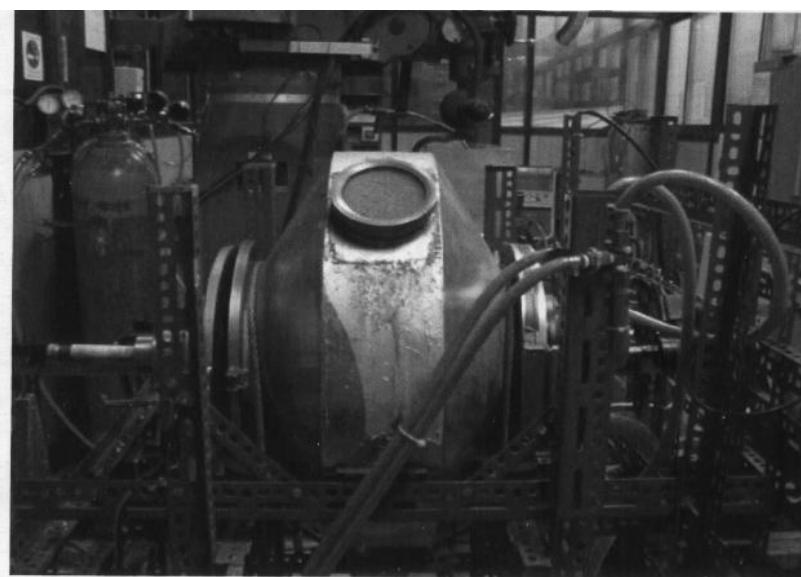


圖 4 旋轉電極儀器照片

製粉過程大約可分成以下步驟

- (一) 先用酒精或丙酮擦拭腔體內部。
- (二) 在各個閥門上塗抹真空膠，並且關閉洩壓閥。
- (三) 磨尖陰極棒，並且安裝 420 不鏽鋼陽極棒。
- (四) 反覆抽放氬氣，以確保腔體內之氣體組成。
- (五) 打開馬達電源、使其轉動。
- (六) 關閉氬氣以及進氣口，啟動電源機，以程式控制負極電擊棒前進後退，開始旋轉製粉。
- (七) 旋轉製粉後，關閉電源，並靜待腔體冷卻。
- (八) 冷卻後，打開腔體，進行掃粉，並打開下方之粉末蒐集盒，蒐集粉末並篩粉。

### 三、粉末壓胚燒結

利用製作好的雙層粉末添加不同成分及比例的細粉後，壓胚燒結之參數如下：

粉末配比	壓胚壓力
ss430 細粉	60kg/cm <sup>2</sup>
ss430 細粉	50kg/cm <sup>2</sup>
ss430-Cu 雙層粉 20%(<500um) + ss430 細粉	5000 kg/cm <sup>2</sup>
ss430-Cu 雙層粉 40% (<500um)+ ss430 細粉	5000 kg/cm <sup>2</sup>
ss430-Cu 雙層粉 20%(<100um) + ss430 細粉	40kg/cm <sup>2</sup>
ss430-Cu 雙層粉 40%(<100um) + ss430 細粉	40kg/cm <sup>2</sup>
ss430-Cu 雙層粉 20% + Fe18Cr 混和細粉	60kg/cm <sup>2</sup>
ss430-Cu 雙層粉 40% + Fe18Cr 混和細粉	60kg/cm <sup>2</sup>

黏結劑添加量：硬酯酸 3 %

模具尺寸：直徑 12.50 mm 之具有上下沖之圓柱狀模具

壓胚完成後，再放入爐子進行燒結。本實驗燒結條件如下：

升溫曲線：以 5 °C/ min 之升溫速率升到 250 °C，持溫 1 小時以燒

掉黏結劑。之後以 10 °C/ min 之升溫速率升到 950 °C 持溫 3 小時，

最後爐冷至室溫。

燒結氣氛：在真空中燒結。

#### 四、合金性質分析

##### (一)合金金相與其它性質

將燒結完畢之合金依序用 120#、240#、400#、600#、800#、1000#、1500#、2000#、4000#的砂紙研磨，再以 1  $\mu\text{m}$  & 0.3  $\mu\text{m}$  的氧化鋁粉拋光，之後置於酒精溶液以超音波震盪清洗 8 分鐘。利用光學顯微鏡先觀察表面形貌，再用 SEM 觀測微結構組織。

#### 五、高溫氧化實驗

將燒結完畢之合金表面依序用 120#、240#、400#、600#、800#、1000#、1500#、2000#、4000#的砂紙研磨，再以 1  $\mu\text{m}$  & 0.3  $\mu\text{m}$  的氧化鋁粉拋光。清洗烘乾後以游標卡尺量測精確尺寸以求得精確的表面積。然後將試片放入氧化鋁坩堝中一起由電子天秤( $d=0.1\text{ mg}$ )量秤重量，放置在氧化鋁坩堝中的目的是為了避免剝落造成的氧化增重誤差。

高溫氧化實驗是採取在空氣氣氛下的循環氧化測試，先將試片放置在氧化鋁坩堝內，再將整組元件放入程控高溫爐後以每分鐘 10°C 升溫到 850°C 後持溫 15 小時，之後爐冷到常溫取出整組實驗元件量測重量變化，此為一個循環，重複此步驟作多個循環。



### 參、主要發現與結論

#### 一、旋轉電極法粉末製作

旋轉電極法製出之粉末為圓球狀，具有較佳流動性，但因為腔體之限制，所以粒徑偏大，大多為 100-500 $\mu\text{m}$ 。表 1 為雙層粉粉末粒徑分布。圖 5 為實驗之粉末粒徑分佈數據，以累積重量百分比對粉末直徑作圖。由數據得知由旋轉電極製造所得之雙層合金粉，其粒徑在 100-500 $\mu\text{m}$

以旋轉電極製備雙層金屬粉，陽極棒材為銅，陰極棒材為 430 不鏽鋼，所得雙層金屬粉外層基材為銅，內層基材為 430 不鏽鋼如圖 6，即陽極棒材以預得之雙層金屬粉外層基材為材料，而陰極棒材以預得之雙層金屬粉內層基材為材料；本實驗欲得之雙層粉末為外層是 Cu 基材，內層為 440 不銹鋼基材。

表 1 ss430-Cu 雙層粉粒徑分佈

粒徑大小	>500 $\mu\text{m}$	500-355 $\mu\text{m}$	355-250 $\mu\text{m}$	250-150 $\mu\text{m}$	150-100 $\mu\text{m}$	<100 $\mu\text{m}$
Wt%	66.6	13.8	13.4	3.5	1	1.7
累積%	66.6	80.4	93.8	97.3	98.3	100

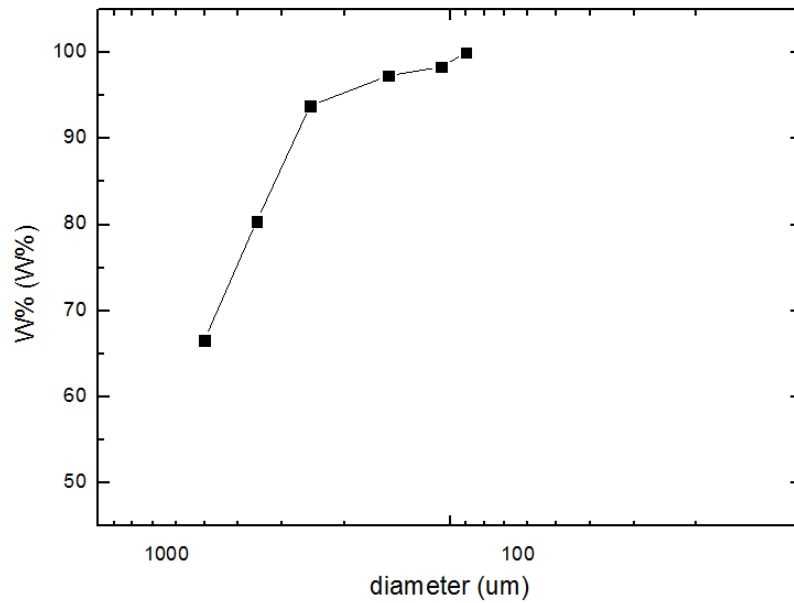


圖 5 ss430-Cu 雙層粉末粒徑分布

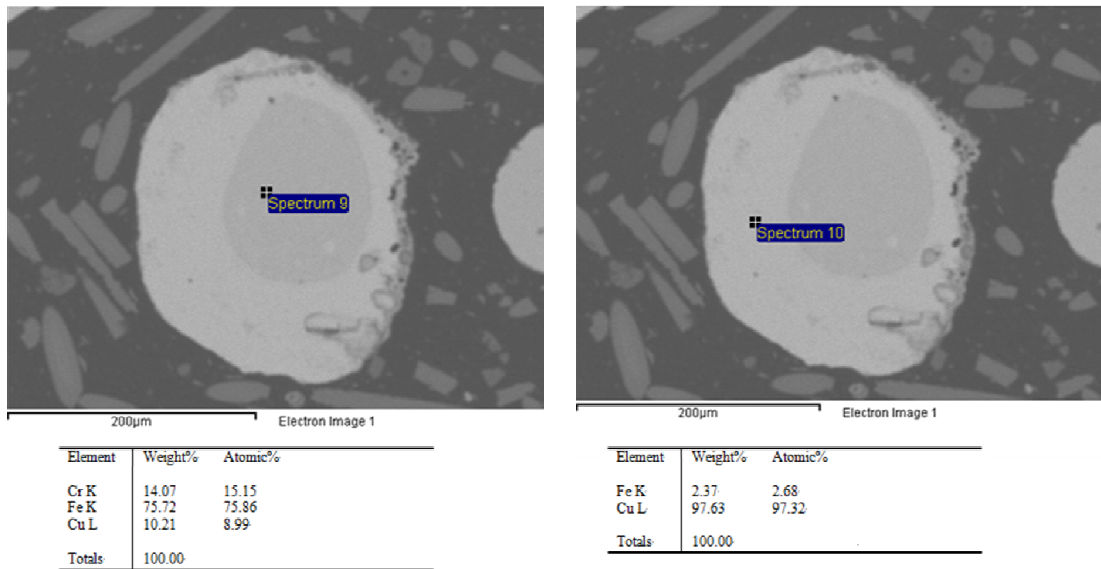


圖 6 ss430-Cu 雙層合金粉內外層成份分析

## 二、燒結結果

粉末燒結完成後，先以光學顯微鏡觀察表面形貌。圖 7 為 ss430

細粉以  $60\text{kg}/\text{cm}^2$  壓胚燒結而成的 OM 圖，圖 8 為 ss430 細粉以  $50\text{kg}/\text{cm}^2$  壓胚燒結而成的 OM 圖。由圖可知，以  $60\text{kg}/\text{cm}^2$  壓胚而成的試片燒結後孔隙明顯較以  $50\text{kg}/\text{cm}^2$  壓胚而成的試片少，不過由於完全用純細粉燒結，所以孔隙率非常低，但離目標孔隙率有一大段距離。

而圖 9 為 ss430-Cu 雙層粉 20%(<500um) + ss430 細粉以  $5000\text{kg}/\text{cm}^2$  壓胚燒結完後的圖，圖 10 為 ss430-Cu 雙層粉 40%(<500um) + ss430 細粉以  $5000\text{kg}/\text{cm}^2$  壓胚燒結完後的圖。由於使用的粉末粒徑偏大，在燒結完成後直接用肉眼就可以看到孔洞，這樣的表面型態無法使陽極鍍膜在上面，因此不符合陽極支撐材的要求。

圖 11 為 ss430-Cu 雙層粉 20%(<100um) + ss430 細粉以  $40\text{kg}/\text{cm}^2$  壓胚燒結完後的 OM 圖，圖 12 為 ss430-Cu 雙層粉 40%(<100um) + ss430 細粉以  $40\text{kg}/\text{cm}^2$  壓胚燒結完後的圖。使用的粗粉粒徑較小了，所以可以看到孔隙率明顯沒有那麼高，孔洞的大小也大約只有 100um 左右。而孔隙出現的地方大都在粗粉附近，因此可以證明添加粗粉會導致孔隙的發生。另外由圖 13.14 的 SEM 圖可以看出，孔隙的大小雖然已達適當的程度，但是孔隙率過低，孔洞的數量並不足以讓燃料或水氣通過。圖 15 及圖 16 是 ss430-Cu 雙層粉添加 Fe、Cr 混和粉燒結而成的 OM 圖，雖然使用的細粉粒徑已經比 ss430 粉

稍大，但是燒結出來的試片依舊很緻密。

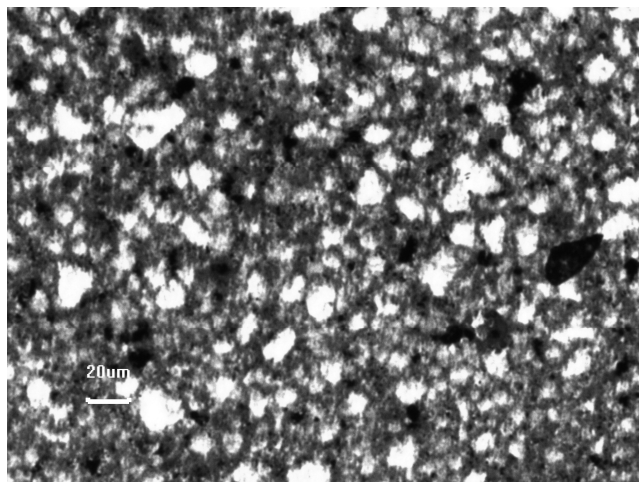


圖 7 ss430 細粉以 60kg/cm<sup>2</sup> 壓胚燒結而成 OM 圖

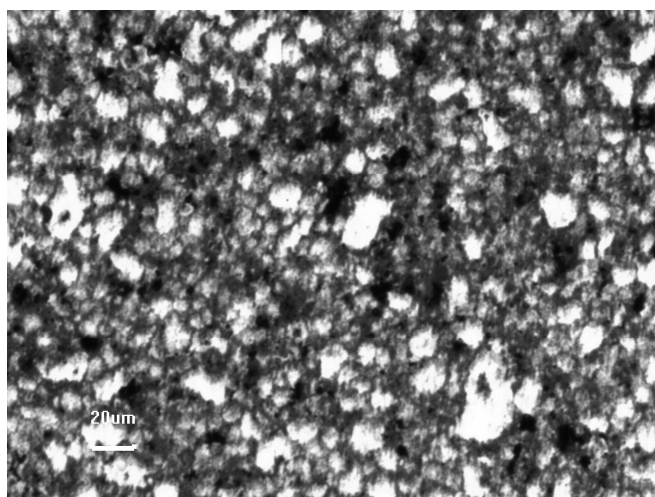


圖 8 ss430 細粉以 50kg/cm<sup>2</sup> 壓胚燒結而成 OM 圖



圖 9 ss430-Cu 雙層粉 20%(<500um)+ss430 細粉以 5000kg/cm<sup>2</sup> 壓胚

燒結

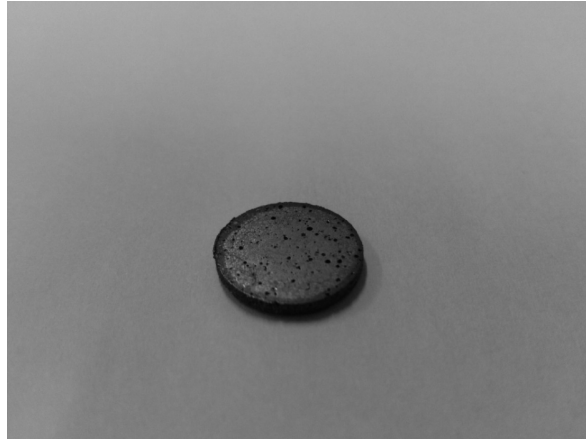


圖 10 ss430-Cu 雙層粉 40%(<500um)+ss430 細粉以 5000kg/cm<sup>2</sup> 壓胚  
燒結

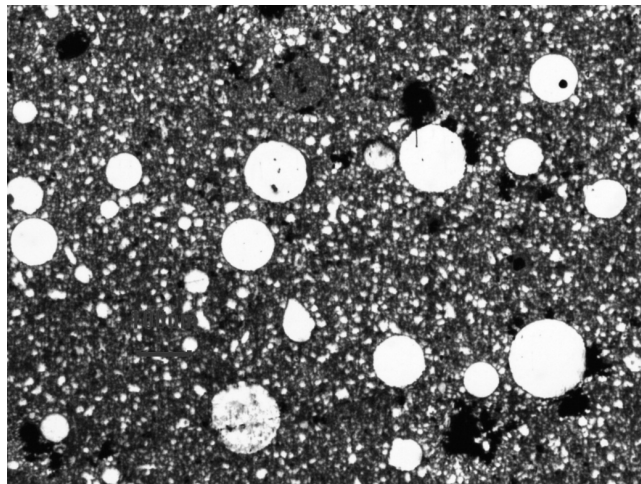


圖 11 ss430-Cu 雙層粉 20%(<100um) + ss430 細粉以 40kg/cm<sup>2</sup> 壓胚  
燒結 OM 圖，白色的部分為 ss430-Cu 雙層粉，黑色的部分為孔洞

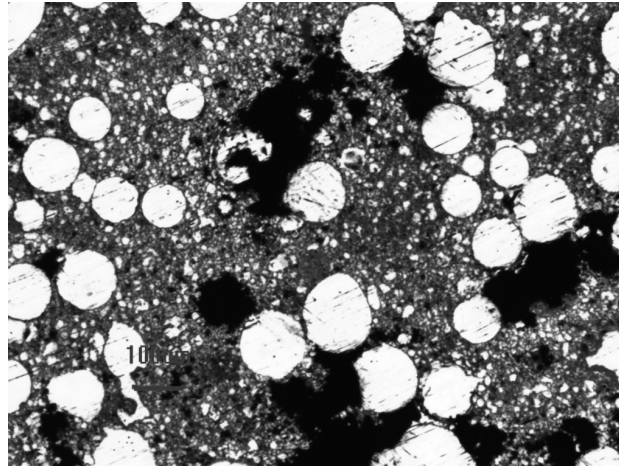


圖 12 ss430-Cu 雙層粉 40%(<100um) + ss430 細粉以 40kg/cm<sup>2</sup> 壓胚  
燒結 OM 圖，白色的部分為 ss430-Cu 雙層粉，黑色的部分為孔洞

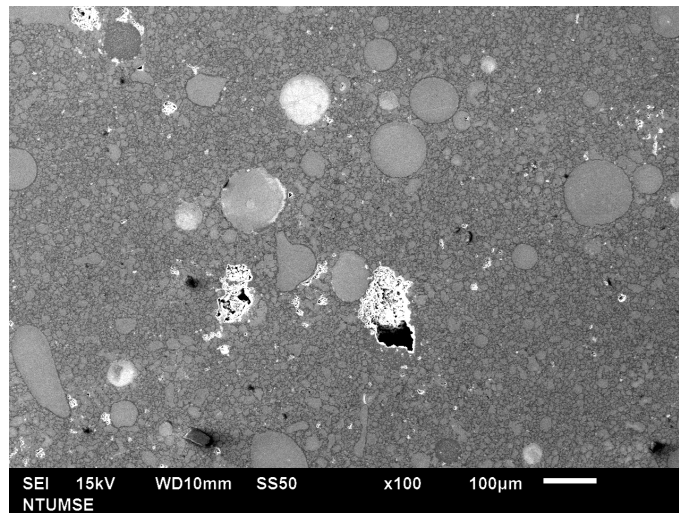


圖 13 ss430-Cu 雙層粉 20%(<100um) + ss430 細粉以 40kg/cm<sup>2</sup> 壓胚  
燒結 SEM 圖

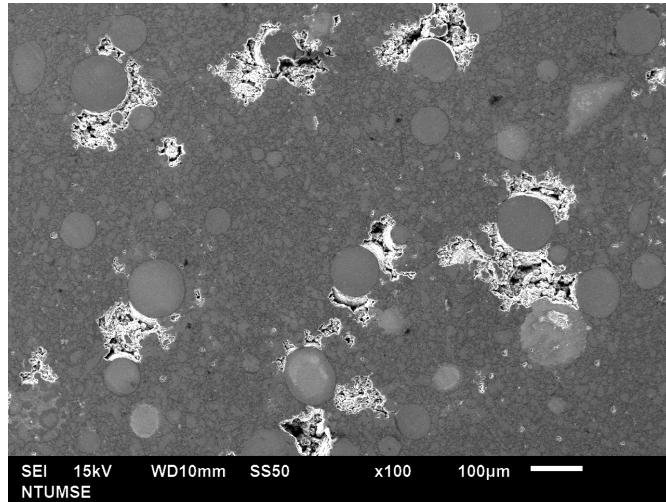


圖 14 ss430-Cu 雙層粉 40%(<100um) + ss430 細粉以 40kg/cm<sup>2</sup> 壓胚燒結 SEM 圖

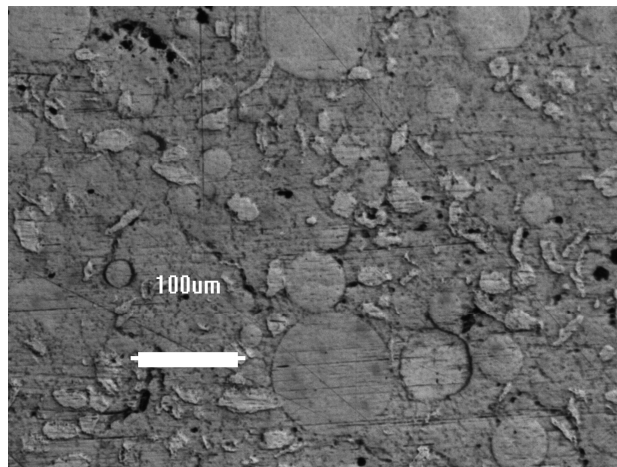


圖 15 ss430-Cu 雙層粉 20% + Fe18Cr 混和細粉以 60kg/cm<sup>2</sup> 壓胚燒結 OM 圖

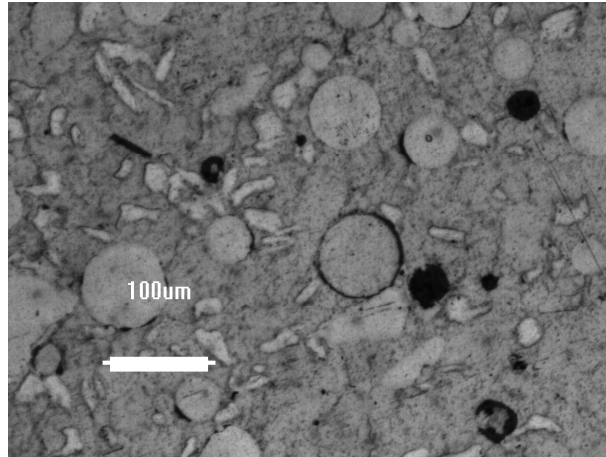


圖 16 ss430-Cu 雙層粉 40% + Fe18Cr 混和細粉以 60kg/cm<sup>2</sup> 壓胚燒結 OM 圖

### 三、高溫氧化實驗

在高溫氧化實驗方面，ss430 粉燒結試片氧化實驗，證明 ss430 之抗高溫氧化性質最優的。由圖 17 可知，ss430 的粉末冶金試片最致密，而壓胚壓力為 60kg/cm<sup>2</sup> 的試片抗氧化能力又優於壓胚壓力為 50kg/cm<sup>2</sup>。

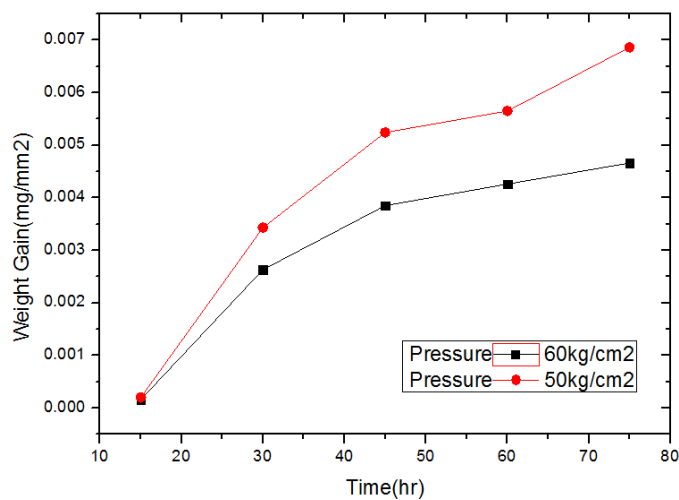


圖 17 ss430 粉末高溫氧化增重圖



#### 四、維氏硬度實驗

在硬度實驗方面，比較 ss430 細粉燒結的試片與 Cu-ss430 粗粉混合各種細粉的試片，結果如表 2 所示。由表 2 可知 ss430 細粉的燒結硬度最大，而隨著添加 Cu-ss430 雙層粉粗粉添加的比例上升，試片的硬度會下降，不過試片還是具備相當高的強度。添加混和 Fe,Cr 粉末的試片硬度明顯不若添加不鏽鋼細粉強，因為不鏽鋼本身的硬度就大於 Fe、Cr 粉了。而同樣粗粉添加愈多，硬度愈低，因為燒結得較不緻密。

表 2 不同成份粉末燒結硬度實驗結果

粉末	ss430 細粉	ss430-Cu 雙層粉 20%+ss430 細粉	ss430-Cu 雙層粉 20% + Fe18Cr 混和細粉
壓胚壓力	60kg/cm <sup>2</sup>	40kg/cm <sup>2</sup>	60kg/cm <sup>2</sup>
HV	142.8	92.6	56.5
粉末	ss430 細粉	ss430-Cu 雙層粉 40%+ss430 細粉	ss430-Cu 雙層粉 40% + Fe18Cr 混和細粉
壓胚壓力	50kg/cm <sup>2</sup>	40kg/cm <sup>2</sup>	60kg/cm <sup>2</sup>
HV	139.2	78.0	32.1

## 肆、結語

一、由旋轉電極可製備出雙層合金粉末，藉由陽極、陰極棒材的選擇，可以做出不同內外層基材之雙層合金粉，雙層合金粉內層基材及外層基材依陰極棒材與陽極棒材選擇而改變。

二、由高溫氧化實驗的結果，用市場上粒度大小之 ss430 粉末燒結作陽極支撐材其高溫性質較好但孔隙較差。

三、壓胚前，增加細粉的比例將降低孔隙的產生，燒結成品較緻密。而添加的粗粉粉末粒徑過大時，燒結出來的試片孔隙會太大，

四、由實驗可知粗粉粉末粒徑最好在  $100\ \mu\text{m}$  以下，用大於  $100\ \mu\text{m}$  的粗粉可能產生肉眼可見的孔隙，將不符合陽極支撐材所需規範。

五、然而使用市場上所得之 ss430 細粉其粒徑過小，燒結出來的試片緻密度太高，無法達到孔隙率約 30% 的要求。

六、硬度方面，由本實驗雙層粉末及細粉的最佳混合後燒結之試片可達到相當不錯的硬度，以利於往後的鍍層、加工

七、至於抗積碳功效及功率密度還要經過後續之測試才能有所了解，未來也將調整旋轉電極製粉之參數，以得到更多雙層粉為目標，希望得到更加理想之成果。

## 伍、參考文獻

- [1] J.-H. Lee, J.-W. Heo, D.-S. Lee, J. Kim, G.-H. Kim, H.-W. Lee, H.S. Song and J.-H. Moon “The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC” *Solid State Ionics* 158 (2003) 225– 232
- [2] *Electrochemistry Encyclopedia*
- [3] Hideto Kurokawa, Grace Y. Lau, Craig P. Jacobson, Lutgard C. De Jonghe, Steven J. Visco “Water-based binder system for SOFC porous steel substrates” *Journal of Materials Processing Technology* 182 (2007) 469–476
- [4] 梁韋勝、連雙喜、蔡坤釗、熊惟甲、李瑞益, 燃料電池連接板金屬 Fe<sub>20</sub>Cr-Mn 合金錳含量與電渣精煉製程對高溫性質的影響. 97 年度行政院原能會委託研究計畫暨國科會與原能會科技學術合作研究計畫成果發表, 2009.
- [5] Chen, I.-B., et al. The alloy design of metallic interconnector of solid oxide electrolyte fuel cell (SOFC). in 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, PRICM 6, November 5, 2007 - November 9, 2007. 2007. Jeju, Korea, Republic of: Trans Tech Publications Ltd.
- [6] 連雙喜, 石明倫, 雙自熔旋轉電極合金粉末的製造方法

- [7] Shih, S.S.L.M.L., Process for manufacturing alloy powder with dual consumable rotary electrodes arc melting. 2004.
- [8] Taylor G. ,”The Instability of Liquid Surfaces when Accelerated in a Direction Perpendicular to their Planes,”Proc. Royal Society,201,192-196,1950
- [9] 黃坤祥粉末冶金學 2001
- [10] Muraszew A.,”Continuous Fuel-Injection Systems with Rotating Fuel Chamber,”Engineering, 165-166, pp.316-317 , 1948
- [11] N. Drombrowski, R.P. Frazeer, Chemical Engineering Science, v.18, pp323-337, 1963