

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

SOFC金屬連接板熔射噴塗雙層金屬粉末鍍層的研究

Research of Preparing SOFC Metallic Interconnector by Double
Consumable Rotating Electrodes

計畫編號：1002001INER052

受委託機關(構)：財團法人台慶科技教育發展基金會

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：2011.11.30

目錄

表目錄.....	iii
圖目錄.....	iv
中文摘要.....	1
Abstract.....	3
壹、計畫緣起與目的.....	5
一、研究背景.....	5
二、文獻回顧.....	7
貳、研究方法與過程.....	26
一、電極棒材料選擇.....	26
二、旋轉電極製作粉末.....	27
三、粉末壓胚燒結.....	29
四、電漿噴塗.....	30
五、合金性質分析.....	30
六、高溫氧化實驗.....	31
參、主要發現與結論.....	32
一、旋轉電極法製作粉末.....	32

二、壓胚、燒結與電漿噴塗.....	34
三、高溫氧化實驗.....	41
肆、結語.....	42
伍、參考文獻.....	43

表目錄

表 1 常見合金系列的熱膨脹係數[11].....	8
表 2 市面上常見抗高溫氧化合金的成份表[20,21].....	11
表 3 常見的氧化機制與其速率決定步驟	16
表 4 粉末粒徑分布數據.....	33
表 5 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉生胚參數	38

圖目錄

圖 1 1000°C 空氣氣氛下，鉻含量與抗氧化能力之關係[18].....	13
圖 2 熱力學上常使用的 Ellingham 圖	15
圖 3 Logarithmic law 示意圖	18
圖 4 Parabolic law 示意圖	18
圖 5 旋轉電極法機制示意圖(i).....	21
圖 6 旋轉電極法機制示意圖(ii).....	23
圖 7 旋轉電極機示意圖.....	27
圖 8 旋轉電極機照片&示意圖	27
圖 9 旋轉電極陰陽極棒材電弧照片.....	28
圖 10 粉末粒徑分布圖表(正常座標).....	33
圖 11 440 不銹鋼-Cu 雙層合金粉內外層成份分析	34
圖 12 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉內外層成份分析	34
圖 13 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉內外層成份分析	35
圖 14 440 不銹鋼生胚實物照片	36
圖 15 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉生胚實物照片	36
圖 16 440 不銹鋼燒結成品橫截面照片 100X.....	39

圖 17 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉燒結成品橫截面照片	40
圖 18 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉電漿噴塗成品橫截面照片 100X.....	40
圖 19 150 小時高溫氧化增重圖.....	41

中文摘要

固態燃料電池(SOFC)由於有高的轉換效率、環境親和性，為近年來受到重視的替代性能源之一；然而固態電解質燃料電池(SOFC)其關鍵零組件連接板在成本及高溫性質方面，仍有待改進，方能具有市場上的競爭力。

固態氧化物燃料電池(SOFC)的金屬連接板材料需要具備匹配電解質的熱膨脹係數、良好的導電性質和抗高溫氧化性質。鐵鉻基合金於 800°C 時,其熱膨脹係數與 SOFC 組件雖然匹配，但長時間使用時氧化膜會太厚且會造成電阻過高的問題。另連接板如用傳統熔煉、軋壓，再加工等的製程，其成本較高，若能採用粉末冶金的製造方法，在中小尺寸的零件，相對傳統的軋壓衝壓成型加工，可降低其製造費用。但二元鐵鉻合金以粉末冶金法製作金屬連接板而言，合金的孔隙率容易偏高，表面積大，氧氣可以輕易進入內部而和內部金屬反應造成抗氧化性質變差。

為改善二元鐵鉻合金以粉末冶金法製作金屬連接板的高溫抗氧化性質，本報告將探討以旋轉電極製備內層以 SS440 為基材、外層

以 Ni 為基材之雙層金屬粉末，分別以電漿噴塗與傳統粉末冶金法，製作固態氧化物燃料電池(SOFC)的金屬連接板；期望藉由改善金屬連接板緻密度，以得到高溫性質良好的固態燃料電池(SOFC)連接板。

關鍵詞：燃料電池、金屬連接板、旋轉電極、高溫氧化

Abstract

SOFC fuel cell is one of important alternative green energy due its high electrical energy conversion efficiency, low noise and environmental friendly. Metallic interconnector is an important part of solid oxide fuel cell (SOFC) and needs to have following properties to meet its function as well as longer life time., which include coefficient of thermal expansion closely matching the one of electrolyte, good conductivity, and good high temperature oxidation resistance. Fe-Cr alloy has considered as one candidate due to its low materials cost, thermal expansion coefficient and good high temperature resistance.. However, Fe-Cr alloy still have some shortcomings of the volatile of oxide layer at high temperature. Beside to this, the manufacturing cost is still need to decrease to have a reasonable acceptable price of SOFC. Powder metallurgy could save the manufacturing cost and materials loss during the processing of parts. Although the benefit might be achieved for Fe-Cr alloy interconnector with method of powder metallurgy, the sintered part of interconnectors contain porosity. Oxide layer is needed to coat on the surface of sintered parts to decrease the porosity, hence to prevent the deterioration of oxidation resistance. Also a suitable thickness of oxide film is needed to find in order to obtain good electrical properties and adhesion capability.

To improve the high temperature oxidation resistance of powder metallurgy made Fe-Cr alloy parts, this study used double consumable

rotating electrodes powder making method to prepare the powder with inner layer of stainless steel 440 and the outer layer of Nickel. Then the powder was mixed with binder, compacted and sintered into test specimen. The oxidation resistance of sintered samples was evaluated with 150 hours discontinuous high temperature oxidation experiment. Parallel to this traditional powder metallurgy preparation, the double layer powder was coated on the surface of substrate of 440 stainless steel with plasma spray. It will compare the oxidation resistance with the conventional powder metallurgy made parts. The results showed that plasma spray double layer samples have superior oxidation resistance than the conventional powder metallurgy made parts with double layer powder.

Key words : SOFC , metallic interconnect , rotating electrode process , high temperature oxidation

壹、計畫緣起與目的

一、研究背景與計畫目的

固態氧化物燃料電池(SOFC)，利用電化學燃料的氧化反應將化學能直接地轉換成電能，為高轉換效率的替代能源。經過數十年來的發展，雖然最近發展出的燃料電池已可使工作溫度下降到 650°C 至 800°C 間，使得金屬成為可考慮的連接板材料。但是金屬連接板也有許多問題，例如高溫氧化、導電性、熱膨脹性及化學穩定性等都必須能適應燃料電池嚴苛的操作環境，才具有實際上的應用價值。

傳統經由熔煉、軋壓成片後，再加工為連接板之製程成本偏高，而粉末冶金、電漿噴塗法皆可直接成型，相對為製造成本較低可行的製造方法；在中小尺寸的零件製造上，粉末冶金相對傳統的軋壓衝壓成型加工，其成本較低。有關用粉末冶金法製造固態氧化物燃料電池 SOFC 平面金屬連接板，目前國內外有關的研究不多，但國際上的大廠近一兩年來已開始這方面的研究[1-4]，Plansee 公司甚至已有商業化的 Ducroalloy(Cr-5Fe-1Y2O3)鉻基合金連接板上市，其材料主要為 Cr 及 Fe-Cr 合金，而性質與市場上鐵素體(Ferrite)鋼比較，可通過典型的 SOFC 操作要求；國外亦有廠商(Siemens W.P.C.)研究以電漿噴塗法製作燃料電池零組件，其簡單快速與低製程成本，與

粉末冶金法皆是未來商業化製造金屬連接板具之潛力製程。一般合金含有雜質亦會影響其抗高溫氧化性，傳統金屬熔煉時，無法避免金屬液與坩堝耐火材料的作用污染，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[5-6]。一般傳統的噴霧氣化法製粉(Gas atomization)法，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[7-8]，可製作150~200 μm 高清淨度的不同合金粉末。此種高清淨度圓形粉末一般市場上不易購得，因此本計劃用實驗室已建立的旋轉電極製粉技術製造高清淨度合金粉末。研究發現旋轉電極二元鐵鉻合金粉末冶金法製作的金屬板，合金的孔隙率過高，使得氧氣可以輕易進入內部而和內部金屬反應表面積增大使得氧化反應增加，一般在其表面必須塗佈上一層氧化物膜方能提升其緻密度與抗氧化能力。因此提昇連接板的緻密度，改善高溫抗氧化性為本實驗初步之目的。

此外為提升其緻密度，研究以旋轉電極粉末電漿噴塗法製得樣品，以評估連接板的高溫抗氧化性質，期望得到高緻密且有良好高溫性質的金屬連接板。

二、文獻回顧

1. 連接板需具備的條件

在固態氧化物燃料電池(SOFC)中，連接板是不可或缺的元件之一，且在燃料電池嚴苛的操作環境下，連接板必須在性質上有優異的表現才能維持電池的運作。適合的連接板應該具有以下條件：

a. 穩定的物理化學性質

由於連接板的工作溫度高達 850°C，且同時必須處於氧化與還原環境當中，因此具備穩定的化學性質是有其必要的。另外由於劇烈的氧化反應會造成連接板兩端氧分壓有巨大的差異，在陽極端大約 $10^{-18} \sim 10^{-8}$ atm，而陰極端的氧分壓則可達 $10^{-4} \sim 10^{-0.7}$ atm，因此若連接板會產生變形或潛變皆會造成兩邊氧分壓改變，進而降低電池的效能，因此穩定的物理性質也是必要的。另外連接板應該要選擇單相材料，一個會產生相變化

的连接板会造成尺寸上的改变及热应力，这是一个适当的连接板材料应该尽量避免的问题[9]。

b. 适合的熱膨脹係數

由於连接板在每次的工作循环中，皆需承受相当大的温差。因此若连接板的熱膨脹係數(coefficient of thermal expansion, CTE)不能與周遭材料相匹配，長期下來熱应力將造成固態燃料電池的損壞。燃料電池中常用的固態氧化物(yttria stabilized zirconia, YSZ)其熱膨脹係數為 $10.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [10]，所以通常连接板的熱膨脹係數需求會在這個數值附近，而金屬连接板通常本身熱膨脹係數較大，所以對於金屬连接板而言通常會以降低熱膨脹係數的方向發展。一般常見的合金系列其熱膨脹係數如表 1[11]。

表 1 常見合金系列的熱膨脹係數[11]

Alloys	Matrix structure	TEC, $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	Oxidation resistance	Mechanical strengths	Manufacturability	Cost
Cr base alloys	bcc	11.0-12.5 (RT 800°C)	Good	High	Difficult	Very expensive
Ferritic stainless steels	bcc	11.5-14.0 (RT 800°C)	Good	Low	Fairly readily	Less expensive
Austenitic stainless steels	fcc	18.0-20.0 (RT 800°C)	Good	Fairly high	Readily	Less expensive
Fe-Ni-Cr base alloys	fcc	15.0-20.0 (RT 800°C)	Good	High	Readily	Fairly expensive
Ni(-Fe)-Cr base alloys	fcc	14.0-19.0 (RT 800°C)	Good	High	Readily	Expensive

c. 良好的導熱性

連接板若具備良好的導熱性，則可將陰極產生之熱量傳導到陽極。使得燃料電池可以藉由進行內部重整(internal reforming)來取代外部重整(external reforming)[12]，一般而言，可以接受的導熱性下限是 $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

d. 良好的導電性

理想上連接板的應該要具有完全的導電性，或者電阻值至少要達到可忽略的程度，但是實際上連接板造成的電阻卻是不可忽略的影響。尤其是金屬連接板，隨著氧化反應的進行，氧化層越厚造成的電阻也越高。為探討電阻值所採用的單位為面積比電阻(Area Specific Resistance, ASR)，一般而言，金屬連接板電阻值通常在 $25 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 至 $50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的範圍左右[13,14]。

e. 良好的隔絕效果

連接板最主要的目的就是連結陽極跟陰極，傳導電流但是不能傳導兩端的物質。因此良好的隔絕效果是非常必要的。由

Nernst 方程式

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \dots\dots\dots(1)$$

其中 F 是法拉第常數， Q 是反應商其數值受反應物與生成物分壓影響。因此若隔絕性不佳造成兩邊氧分壓改變時， Q 值改變會對電壓值造成影響[15,16]。

f. 優異的抗氧化能力

抗氧化能力是連接板必須要有的重要性質，一個適合的連接板必須具備優異的抗氧化能力。關於這部分陶瓷連接板表現很好，也是金屬連接板正在努力發展的部分。對金屬連接板而言抗氧化能力尤其重要[17]，在長時間高溫(氧化或還原)的環境下，一個具備抗氧化能力的合金相較之下會長出較薄且緻密的氧化層，此種氧化層除了抵抗更進一步的氧化之外，較薄的氧化層也可以有較佳的導電性。

2. 金屬連接板現況

早期平板式固態氧化物燃料電池，是電解質支撐(Electrolyte-Supported)結構，其電解質厚度大約 150 μm 左右。但在新一代的設計裡，改為陽極支撐結構(Anode-Supported)，電解質厚度僅有 10~20 μm 。厚度減少的好處是可以降低歐姆極化(Ohmic Polarization)效應，因此可以在不犧牲輸出能量的情形下

將工作溫度降到 850°C，這也使得金屬成為可行的連接板材料 [18,19]。

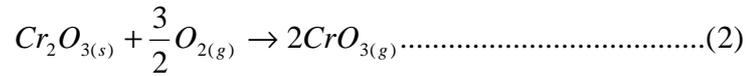
由於金屬連接板在成本及製造上具有優勢，目前市面上也有許多種抗高溫氧化的商用合金[20,21]，列於表 2。雖然已經開發出有許多優秀的商用合金，但是仍尚未完全符合固態氧化物燃料電池的需求。因此目前仍有許多人投入這方面的研究，研究大致上分為兩個方向：新的合金成份設計與表面防護層處理。目前常見的研究報告與文獻大抵上是分為這兩個方向做探討，以下將分別介紹發展概況。

表 2 市面上常見抗高溫氧化合金的成份表[20,21]

Alloy	Concentration(wt%)													
	Fe	Ni	Cr	Mn	Mo	Co	Si	Cu	Al	Ti	La	Nb	Zr	Y ₂ O ₃
Crofer 22	Bal		22	0.4			0.5	0.3	0.3	0.1	0.1			
ZMG 232	Bal		21.5	0.5			0.4		0.15		0.04		0.2	
AL 446	Bal		25	1			0.8			0.02				
ASIS 441	Bal	0.2	17.6	0.33			0.47		0.045	0.18		0.46		
E-Brite	Bal		26.5	0.05	1		0.1		0.02	0.02				
Haynes 230	3	Bal	24	0.6	1.5	5			0.3					
Ducrolloy	5		Bal											1

a. 合金選擇

由於鐵鉻基之連接板在實際於高溫使用時，有相當嚴重的鉻揮發問題[22,23,24]，反應過程如下：



另外在含有水氣的氧化環境下，其 Cr 揮發反應式如下：



揮發的鉻沉積於陰極表面，將使電池效能逐漸降低。雖然鐵鉻基合金具有上述二項缺點，但考慮到鐵鉻基合金成本低廉這個有利於商業化之因素，因此目前關於合金設計的研究是以改善鐵鉻基合金上述二項缺點為主流。

在鐵鉻基合金裡主要抗氧化層還是由氧化鉻組成，由圖 1 可知鉻含量必須到達 20 wt% 以上才有足夠的抗高溫氧化能力[25]。但在足夠高的鉻含量下又會有鉻揮發的問題。

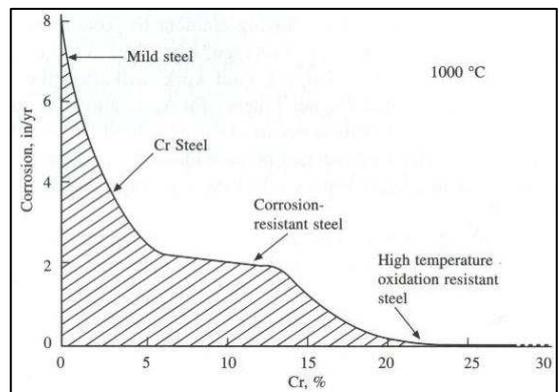


圖 1 1000°C 空氣氣氛下，鉻含量與抗氧化能力之關係[18]

3. 氧化機制

大部分的金屬在有氧的環境皆會有氧化反應產生，即使是不鏽鋼也只是可以產生一層薄且緻密的抗氧化層防止氧化持續顯著的發生。因此探討一種合金是否容易抗氧化，一般會從熱力學探討是否容易氧化，從熱力學探討氧化增長花費的時間，最後探討會影響擴散速度，及影響氧化速度的因素。

a. 熱力學

一般而言，金屬(M)與氧(O)會產生類似下式的反應



由於將固體活性(activity)視為 1，因此標準反應自由能式如下

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{(O_2)}\dots\dots\dots(5)$$

$$\text{又 } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S\dots\dots\dots(6)$$

由(5)(6)兩式可找出氧化反應發生的溫度及氧分壓。此種方法即一般熱力學上常用的 Ellingham diagram，Ellingham diagram 中越下方的反應式代表氧化越容易發生。Ellingham diagram 如圖 2 所示。

Ellingham diagram 中，左邊的 O、H、C 點，分別代表反應涉及氧氣(O₂)、氫氣水氣比(H₂/H₂O)、一氧化碳與二氧化碳比(CO/CO₂)此三種容易參與氧化反應氣體在 Ellingham diagram 上之起始點。所對應的氣體分壓或氣體分壓比，也依序由外往內。Ellingham diagram 是熱力學上相當實用的圖，可判斷氧化反應是否會發生，但是僅此還不夠，還必須知道氧化反應速率才能在實際上應用。這也牽扯到動力學的部分。

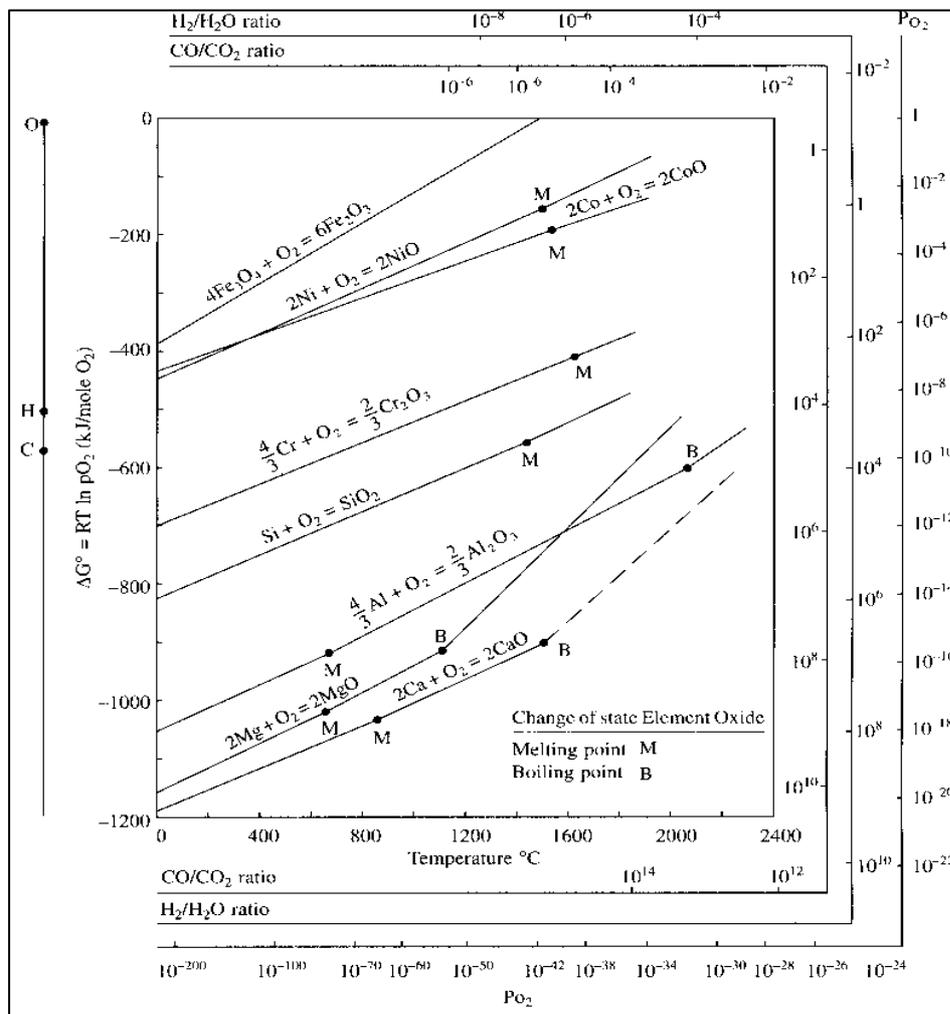


圖 2 熱力學上常使用的 Ellingham 圖

b. 動力學

對大部分金屬材料而言，在一個氧化環境下氧化反應是一定會發生的。因此抗氧化的關鍵是如何讓氧化反應很慢才發生。因此探討氧化速率就必須牽扯到氧化反應的動力學部分，基本上氧化反應是一個陽離子與陰離子在氧化層中經擴散後相遇才能發生，是一種並聯反應，也就是擴散快的離子將決定氧化反應發生的位置，而擴散快的離子其擴散速率也代表了氧化進行的速率。是整個氧化反應的速率決定步驟。不同的材料將會有不同的氧化機制。詳細情形列於表 3。

表 3 常見的氧化機制與其速率決定步驟

<i>Kinetics, rate equation</i>	<i>Rate-determining processes etc.</i>
Linear	Adsorption on clean metal surfaces with constant sticking coefficient.
Increasing reaction rate	Adsorption on clean metal surfaces with increasing sticking coefficient.
Logarithmic	Simultaneous adsorption and oxide growth.
Inverse logarithmic	Adsorption. Elovich equation. Increasing activation energy with gas uptake.
Logarithmic	Electric-field-induced transport of ions through thin oxide films.
Logarithmic linear etc.	Electric-field-induced transport of ions through thin oxide films; rate-determining transport of electrons.
Parabolic	Electric-field-induced transport of metal ions through thin oxide films.
Cubic	Electric-field-induced transport of metal ions through <i>p</i> -conducting oxide film.
Logarithmic	Electron flow controlled by space charge in oxide film.
Logarithmic, $x^n \propto t$	Coupled diffusion, homogeneous field approximations.
Logarithmic	Adsorption/chemisorption models.
Logarithmic	Diffusion along pores, mutual blockage of pores.
Asymptotic	Diffusion along pores, self-blockage.
Logarithmic, asymptotic	Diffusion along pores; simultaneous self-blockage and mutual blockage.
Logarithmic	Cavity formation
Logarithmic, etc.	Nonisothermal processes.
Logarithmic	Nucleation and growth; increasing activation energy.
Sigmoid, pseudo-logarithmic	Lateral growth of oxide crystal coupled with linear, parabolic growth normal to surface.
Quasi-cubic	Dissolution of oxygen in metal with a concentration-dependent diffusion coefficient.

以下介紹幾種常見的氧化機制:

(1)Logarithmic Law

此種機制常見於氧化層很薄之時，大部分合金在低溫受熱時的氧化機制皆屬於此種，其氧化與時間的關係大致上有以下兩種：

$$\text{Direct logarithmic law: } x=K\log(t)+A\text{.....(7)}$$

$$\text{Inverse logarithmic law: } 1/x=B+K'\log(t)\text{.....(8)}$$

其中 x 代表單位面積氧化增重或氧化層厚度， t 代表氧化時間， K 和 K' 為反應速率常數， A 、 B 為常數。logarithmic law 示意圖如圖 3 所示。

(2)Parabolic Law

此種機制會發生在氧化層夠厚，且速率決定步驟是金屬離子在氧化層中的擴散。大部分的抗高溫氧化合金皆屬於此種機制。此種機制的合金其氧化速率會氧化層厚度成反比，隨著氧化層增厚氧化速率會快速降低。

$$dx/dt=K_p/x\text{.....(9)}$$

$$x^2=2K_p t+C\text{.....(10)}$$

其中 x 代表單位面積氧化增重或氧化層厚度， t 代表氧化

時間， K_p 為反應速率常數， C 為常數。parabolic law 示意圖如圖 4 所示。

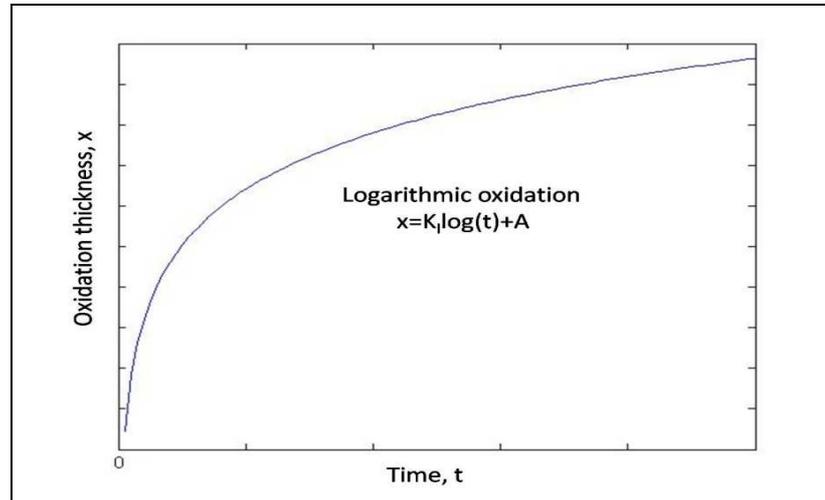


圖 3 Logarithmic law 示意圖

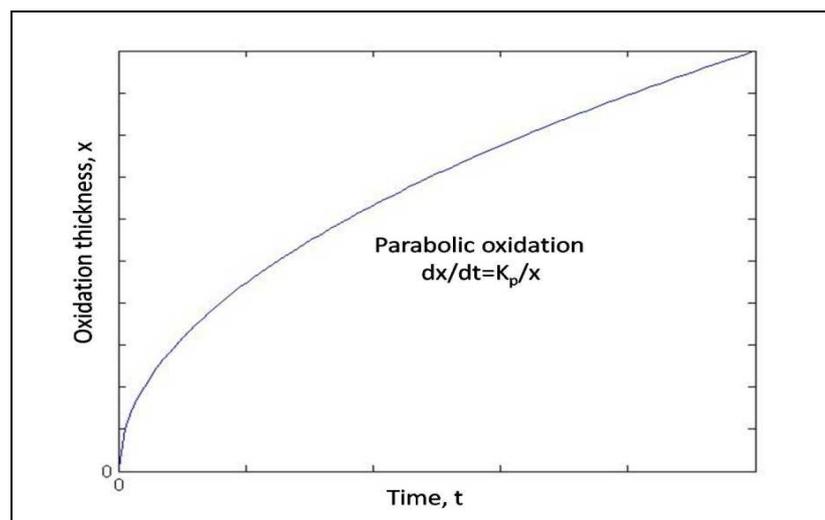


圖 4 Parabolic law 示意圖

(3) Linear Law

當氧化速率不受時間影響時，此時將符合 linear law。在此種機制下，代表氧化層不能阻礙氧化反應的進行，這也意味著氧化反應不需要經過氧化層來進行。因此這種氧化機制通常會發生在剛裸露的金屬表面，以及氧化層會不斷剝落脫離的材料。

$$dx/dt=K_1.....(9)$$

$$x=K_1t+D.....(10)$$

其中 x 代表單位面積氧化增重或氧化層厚度， t 代表氧化時間， K_1 為反應速率常數， D 為常數。

c. 其他影響擴散之因素

對於抗高溫氧化合金而言，其最主要影響氧化反應的機制就是擴散。因此一些可以影響擴散進行的因素皆會影響氧化反應速率。以下將對一些常見會影響擴散的因素做一些介紹。

(1) 晶體結構(Crystal Structure)

不同的晶體結構會對擴散造成極大影響，就立方晶系(Cubic)結構而言，體心立方結構(BCC)的體擴散速率比面心立

方結構(FCC)的體擴散速率大上許多。這是由於面心立方結構(FCC)堆疊密度比體心立方結構(BCC)高的緣故。以鐵為例子，肥粒鐵(BCC)的擴散速率比沃斯田鐵(FCC)的擴散速率快上大約一百倍。除了不同結構算速率不同之外，同一種結構也會因為結構具有方向性，而在不同方向而有不同的擴散速率。這種情形會發生在立方晶系以外的結構。

(2)雜質(Impurities)

添加微量元素有時也會對合金的抗高溫氧化能力影響,因而文獻報導添加不同的稀土元素以降低這些雜質的影響[48]。

(3)晶粒大小(Grain Size)

當材料有快速擴散通道存在時，會對整體的擴散速率造成改變。通常在單一相的材料中，這種快速擴散通道就是晶界。因此細化晶粒會造成晶界增加，進而提高擴散速率。但是一般來說，在正常晶粒大小的情況通常是不會去考慮晶界擴散的影響。只有擴散反應發生在低溫下時才會特別考慮晶粒大小，因為此時晶界擴散會對結果有顯著影響。

(4)溫度(Temperature)

提高溫度會加速擴散反應的進行，主要影響的因素有兩

個。一個是原子跳躍頻率，另一個是基地中可供跳躍的空位濃度。提高這兩者皆會有效提高擴散速率，也就是造成氧化反應加速進行。

4. 旋轉電極製粉法原理[7]

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[26]。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 5[27]。

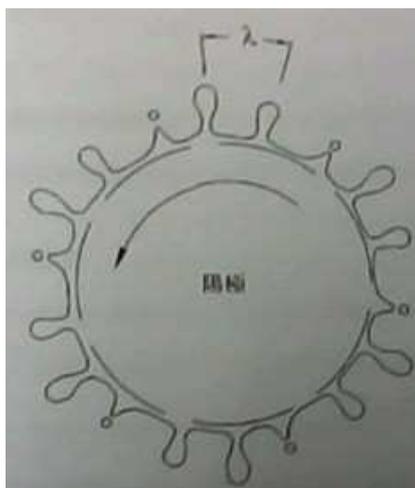


圖 5 旋轉電極法機制示意圖(i)

按照這個理論，表面不穩定情況起始條件為 $\sigma^2 > 0$ 。

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

ω = 角速度 (rad/s)

D = 轉盤直徑 (m)

k = 波數

γ = 表面張力 (N/m)

ρ = 液體密度 (kg/m³)

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 [28]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 γd 成正比，如圖 6 所示：

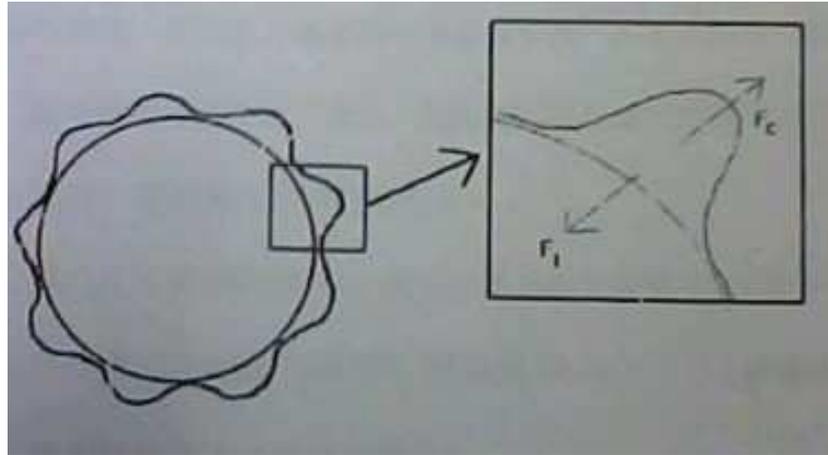


圖 6 旋轉電極法機制示意圖(ii)

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/m³)

$\omega =$ 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

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

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

此外，Drombrowski 和 Frazee 對離心噴霧法做了攝影研究[29]，因此觀察到三種不同的機制。當液體流量小時，轉盤邊緣慢慢累積至足夠量之液體時，液體會形成如 G. Taylor 和 P. Eisenklam 所提出之週期性之凸出。而當液體快要離開邊界時，它會先形成一條與轉盤邊緣連接之液線，最後被拋出並分裂成許多小液滴。此機制產生之粉末有兩種特性，一為粉末粒徑分布有兩個明顯的雙峰，另一特性是大粉末區域會有較狹窄的粒徑分布。

如果液體流量增大時，則會有第二個機制出現：盤緣的地方凸出的液體量會增多且變長、變厚。它們延伸出盤緣並一次分裂成一堆液滴，因此形成粉末之大小分布也會由窄變寬。

如再增大液體之流量，盤緣之凸出液體會變的不規則，粒徑分部會更寬，且會趨向單峰之形式。

最後關於粒徑大小控制有經驗公式可以參考：

$$d = 2.5 \times 10^6 \times \omega^{-1.05} Q^{-0.01} D^{-0.55} (\gamma/\rho)^{0.53} \dots\dots(16)$$

其中 d=粒徑大小(m)

ω =轉速(rad/s)

Q=熔化速率(m³/s)

γ =材料表面張力

ρ =材料密度

D=電極棒半徑

旋轉電極霧化冷卻速度相對較低，約為 1000°C/s，粉末的細微性

範圍為 50-400 μ m，平均直徑約 200 μ m。棒料還可以採用等離子

弧(PREP)、鐳射(LREP)或電子束熔化，以減少鎢電極的污染。

由於熔化不在坩堝內進行，因此利用此法製得之粉末十分乾

淨，因此常用來生產活性金屬的高純粉末，如鈦、鈮、鉭、鈳

和其它金屬粉末。

貳、研究方法與過程

計畫主要為探討以旋轉電極法製造燃料電池金屬連接板之粉末燒結與電漿噴塗樣品，並評估其高溫氧化性質。首先選擇所需的旋轉電極棒材，利用旋轉電極法製備所需之合金粉末，之後再分別以壓胚、燒結及電漿噴塗製出成品，最後進行成品之高溫抗氧化性質之量測。

實驗流程分為七個主要步驟：

- (1)電極棒材料選擇
- (2)旋轉電極製作粉末
- (3)粉末壓胚燒結
- (4)電漿噴塗
- (5)合金性質分析
- (6)高溫氧化實驗

一、電極棒材料選擇

雙層合金粉的製作，由於我們希望獲得鎳包護 440 不銹鋼之雙層合金粉，旋轉電極棒材採用購入的 440 不銹鋼棒材與鎳棒材。製作 440 不銹鋼粉末則陰極棒材改採用鎢棒材。陽極、陰極棒材直徑皆為 19mm，長度為 150mm。

二、旋轉電極製作粉末

本實驗使用自行組裝之旋轉電極機進行合金粉末的製備。儀器照片及示意圖附於下：

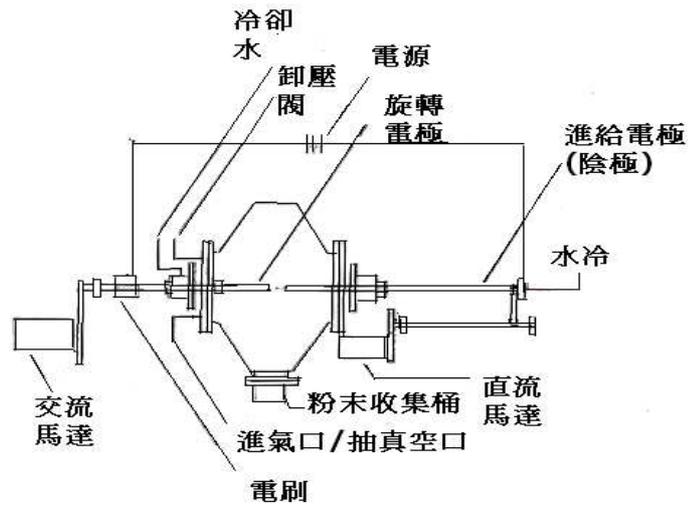


圖 7 旋轉電極機示意圖

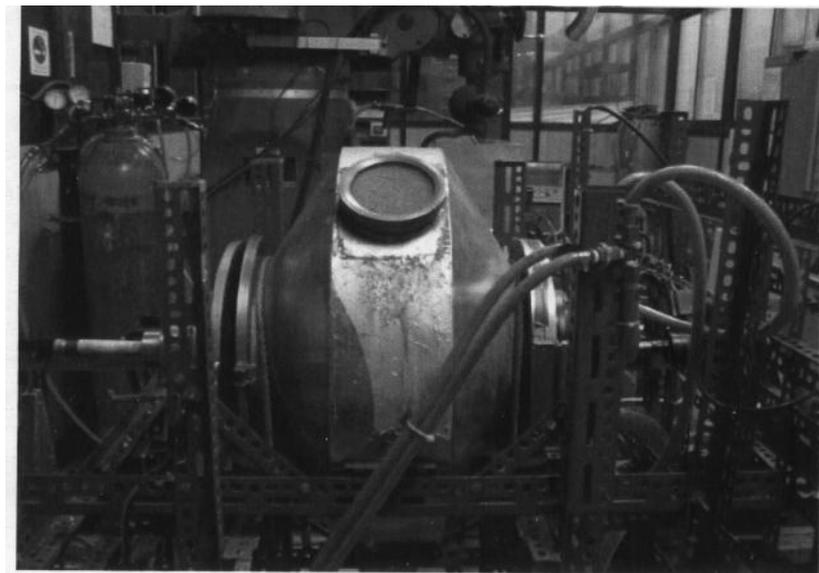


圖 8 旋轉電極機照片&示意圖

旋轉電極法(REP 法)為將材料製成圓柱狀電極，此電極(陽極)之端部與相鄰之陰極間產生電弧而局部熔融如圖 9，熔融之金屬液滴藉由電極本身高速旋轉造成之離心力向四周甩出，冷卻後即得到粉末。此法製得之粉末特點為粒徑範圍狹窄，外觀呈球形。

陽極棒材轉速固定為 3000 rpm。

功率為 36KW。

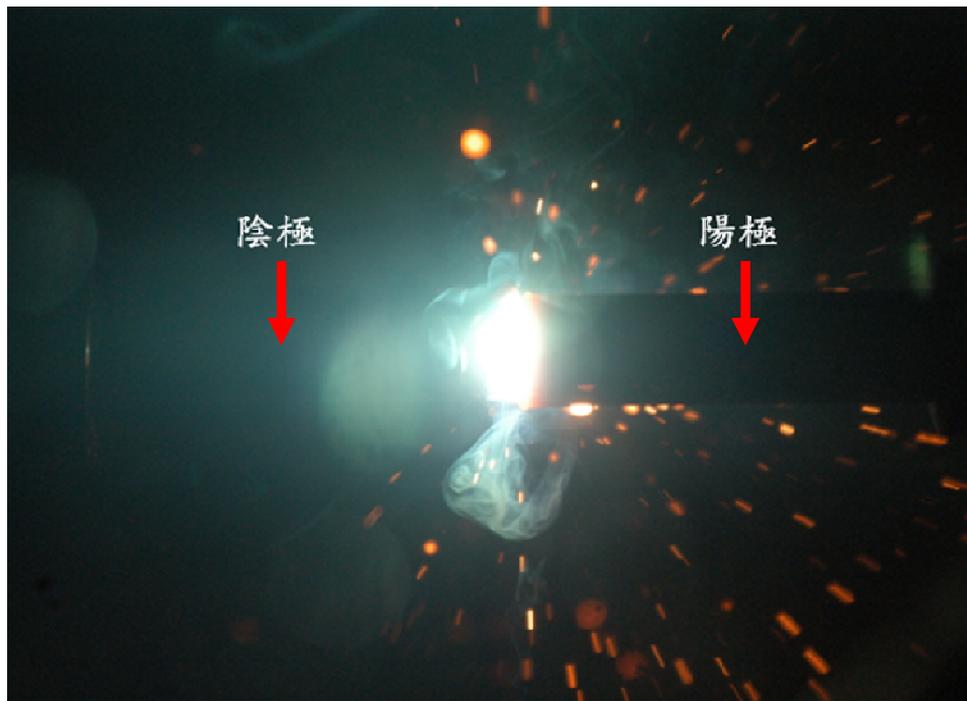


圖 9 旋轉電極陰陽極棒材電弧照片

三、粉末壓胚燒結

製作好的粉末添加聯結劑後，利用 12 噸壓機進行壓胚。壓胚之參數為：

粉末重量： 2.00 g

添加細粉：粒徑 5 μ m 之 Fe-20Cr 混合元素粉

聯結劑添加量：硬酯酸 3 %

壓胚壓力： 650 Mpa

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：

燒結溫度： 1350 °C 持溫 2 Hr

升溫曲線：以 10 °C/ min 之升溫速率直接升到 1350 °C，之後持溫 2 Hr

燒結氣氛：流動氫氣以幫助還原

四、電漿噴塗參數

SPRAYING PARAMETERS	NI-440
PRIMARY GAS (AR) (L/MIN)	50
SECONDARY GAS (H ₂) (L/MIN)	14
TORCH CURRENT (A)	660
STAND-OFF DISTANCE (CM)	10
FEEDSTOCK CARRIER GAS (L/MIN)	5
POWDER FEED RATE (RPM)	5
SURFACE SPEED, VS (RPM)	N/A
TRANSVERSE SPEED, VT (MM/SEC)	200
SPRAYING LOOP	50~150*

五、合金性質分析

1. 合金金相與其他性質

將燒結完畢之合金用砂輪切割機切成適合尺寸後利用非導電電木粉進行熱鑲埋，鑲埋過的試片依序用 120#、240#、400#、600#、800#、1000#、1500#、2000#、4000#的砂紙研磨，再以 1 μm & 0.3 μm 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。塗上銀膠使得試片能夠導電，利用 SEM 觀測微結構組織。另外取一部分試片，以砂輪切割機切成適當尺寸後，由 XRD 進行繞射分析。

六、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 μm & 0.3 μm 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。

參、主要發現與結論

一、旋轉電極法製作粉末

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 100-500um。表 4 為實驗之粉末粒徑分布數據，如以累積重量百分比對粉末直徑作圖可得圖 10。由數據得知由旋轉電極製造所得之雙層合金粉，其粒徑在 100-500um 間的粉末累積百分比比較以旋轉電極法所製 440 不銹鋼粉末少，即以旋轉電極法製作雙層合金粉之平均粒徑大小相對以旋轉電極法製作單層 440 不銹鋼，有向粒徑較小趨勢偏移。

以旋轉電極製備雙層金屬粉，陽極棒材為 440 不銹鋼，陰極棒材為銅，所得雙層金屬粉外層基材為 440 不銹鋼，內層基材為銅如圖 11，若陽極棒材為 440 不銹鋼，陰極棒材為鎳，所得雙層金屬粉外層基材為 440 不銹鋼，內層基材為鎳如圖 12，當陽極、陰極棒材交換，但陽極棒材為鎳，陰極棒材為 440 不銹鋼，所得雙層金屬粉外層基材為鎳，內層基材為 440 不銹鋼如圖 13，所得雙層金屬粉末內外層基材材料相反，即陽極棒材以欲得之雙層金屬粉外層基材為材料，而陰極棒材以欲得之雙層金屬粉內層基材為材料；本研究欲得之雙層粉末為外層是 Ni 基材，內層為 440 不銹鋼基材。

表 4 粉末粒徑分布數據

440SS-Ni 雙層	粒徑大小(um)	500-350	0350-250	250-150	150-106	106-90	90>
	重量百分比(wt%)	57.66	12.64	16.24	5.98	1.59	5.89
	累積百分比(%)	57.66	70.30	86.54	92.52	94.11	100
440SS-Cu 雙層	重量百分比(wt%)	52.04	10.30	23.31	7.22	1.67	5.45
	累積百分比(%)	52.40	62.34	85.65	92.87	94.54	100.00
440SS(單 層)	重量百分比(wt%)	63.10	22.20	6	5.50	2.70	0.50
	累積百分比(%)	63.10	85.30	91	96.80	99.50	100

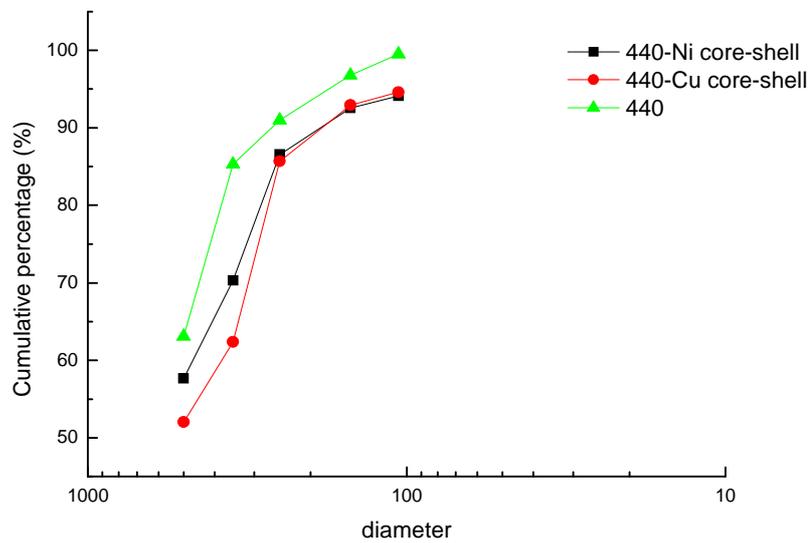


圖 10 粒徑分佈圖

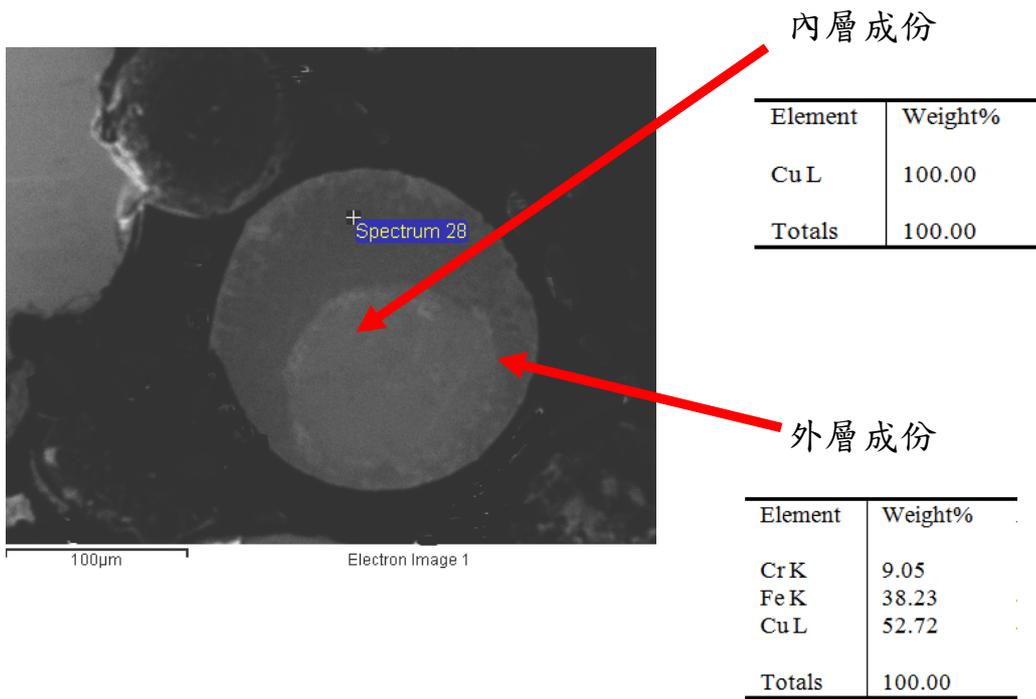


圖 11 440 不銹鋼-Cu 雙層合金粉內外層成份分析

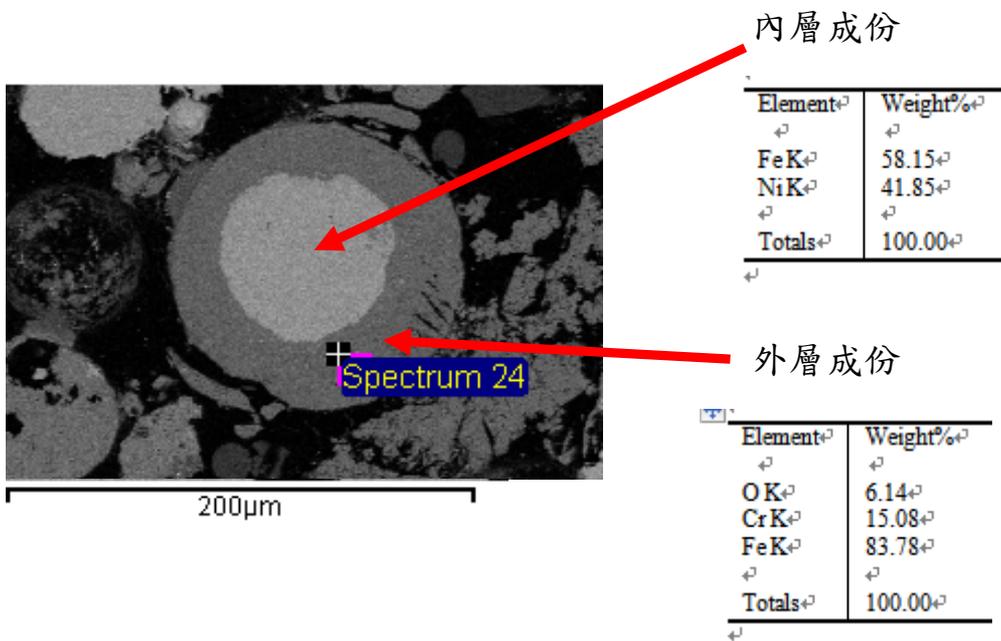


圖 12 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉內外層成份分析

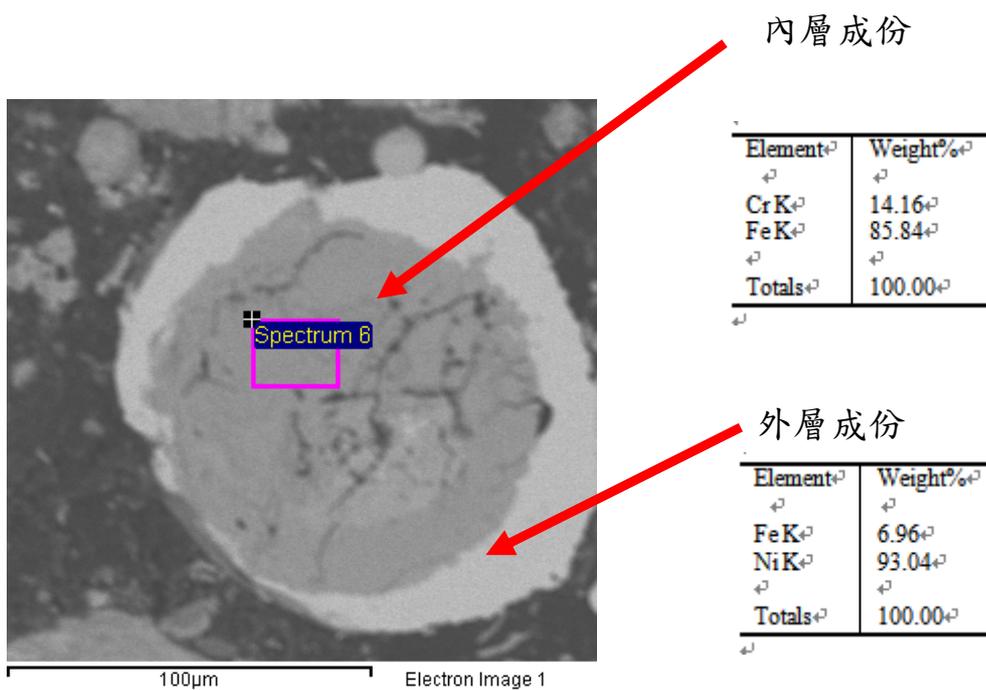


圖 13 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉內外層成份分析

二、壓胚及燒結與電漿噴塗

圖 14 為旋轉電極製成之單層 440 不銹鋼粉混合(Fe-20%Cr)細粉壓製成之生胚，表面有白色斑點，而圖 15 為 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉末所壓製成之生胚則無白色斑點，這是由於圖 14 之旋轉電極製成之單層 440 不銹鋼粉混合(Fe-20%Cr)細粉壓製成之生胚，壓錠前時添加潤滑劑所致。



圖 14 440 不銹鋼生胚實物照片

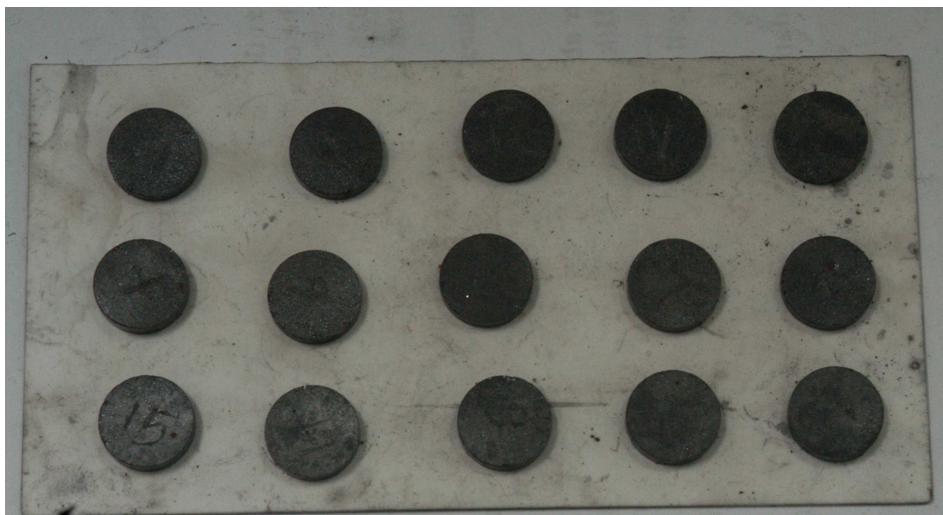


圖 15 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉生胚實物照片

旋轉電極製成之單層粉末混合 40% (Fe-20%Cr) 細粉之 440 不銹鋼生胚以 600Mpa 壓製而成，其平均密度約為 5.29 g/cm^3 。由於潤滑劑硬脂酸鋅添加量高達 3%，故壓低了理論之密度值。如以理論密度 6.59 g/cm^3 來計算，平均生胚密度為 76%。而表 5 所示由旋轉電極製成之 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉所壓製成之生胚，密度會由於壓力不同與 (Fe-20%Cr) 細粉添加量不同而有所差異，在相同壓力條件下，細粉添有一最佳的添加量所得之生胚密度較大，這是由於粉末小粒徑粉末添加量太大時大顆粒粉末間之孔隙無法容納時，其體積孔隙反而並未得到改善，因此可知細粉添加含量有一適當值，添加量過多不利生胚密度。在相同細粉添加量下，隨壓力條件上升，生胚密度有隨之上升趨勢，在細粉添加量 30%，壓力條件為 691Mpa 下，得最佳之相對密度 77.51%。

表 5 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉生胚參數

30%細粉	壓力 (Mpa)	重量(g)	厚度(mm)	半徑(mm)	密度(g/mm ²)	相對密度 (%)
1	488	1.997	2.68	12.5	6.072	75.02
2	570	1.997	2.64	12.5	6.164	76.15
3	650	2.027	2.69	12.5	6.14	75.86
4	691	2.002	2.6	12.5	6.274	77.51
40%細粉	壓力 (Mpa)	重量(g)	厚度(mm)	半徑(mm)	密度(g/mm ²)	相對密度 (%)
5	488	2.005	2.69	12.5	6.073	75.03
6	570	1.998	2.68	12.5	6.075	75.06
7	650	2.011	2.7	12.5	6.069	74.98
8	691	2.285	3.04	12.5	6.125	75.67
60%細粉	壓力 (Mpa)	重量(g)	厚度(mm)	半徑(mm)	密度(g/mm ²)	相對密度 (%)
9	488	2.017	2.77	12.5	5.933	73.3
10	570	2.004	2.73	12.5	5.981	73.89
11	650	1.995	2.71	12.5	5.999	74.12
12	691	2.195	2.95	12.5	6.063	74.9

由下圖 16 單層 440 不銹鋼粉末混合 40% 細粉之燒結成品，可發現有相當多的孔洞存在，這表示燒結後緻密性不好。其燒結密度僅到達 5.9 g/cm^3 左右，如以真實密度 7.763 g/cm^3 來看，燒結密度僅到達 76% 左右，離 90% 以上有段差距。而圖 17 之 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉混合添加 30% 細粉量在最佳壓胚參數下，其燒結成品密度則為 6.5 g/cm^3 ，相對真實密度 7.8 g/cm^3 而言，相對密度已提高為 83.3%，其橫截面 SEM 金相照，孔洞明顯比圖 16 含 40% 細粉之單層 440 不銹鋼粉末燒結成品少。

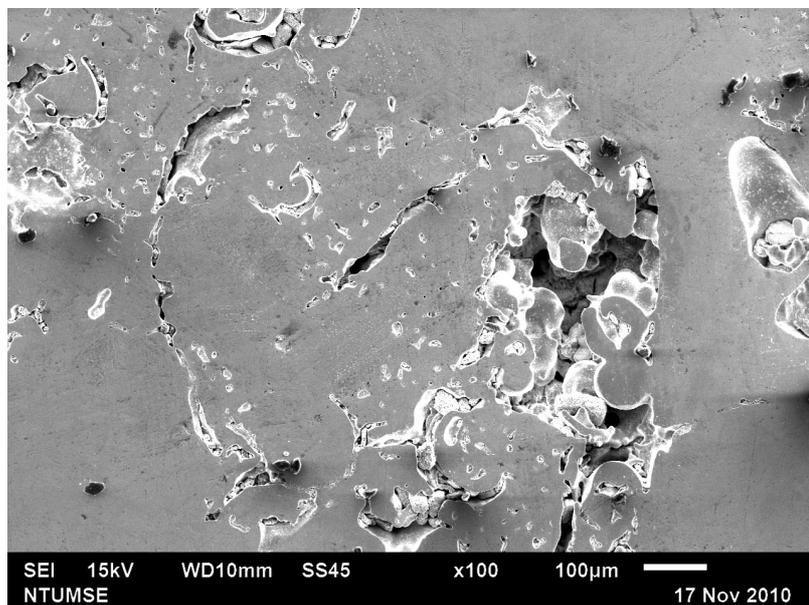


圖 16 單層 440 不銹鋼燒結成品橫截面照片 100X

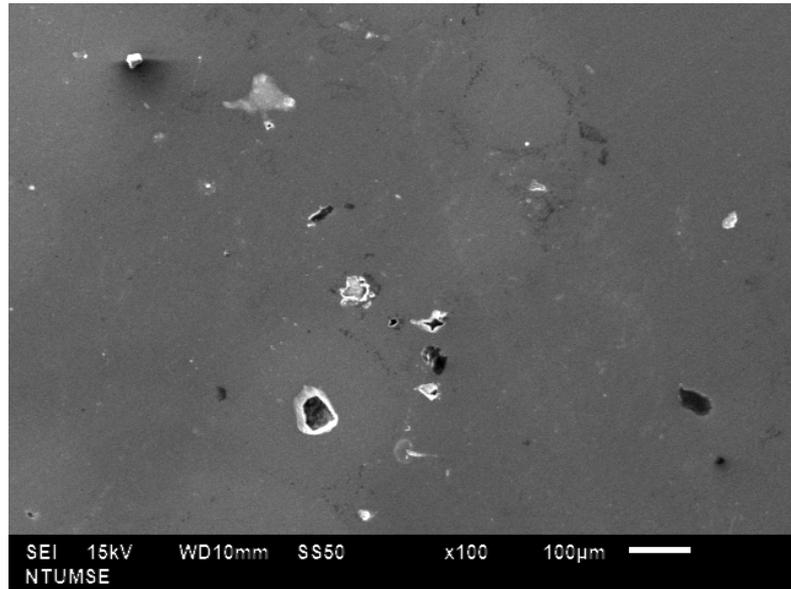


圖 17 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉燒結成品橫截面照片 100X

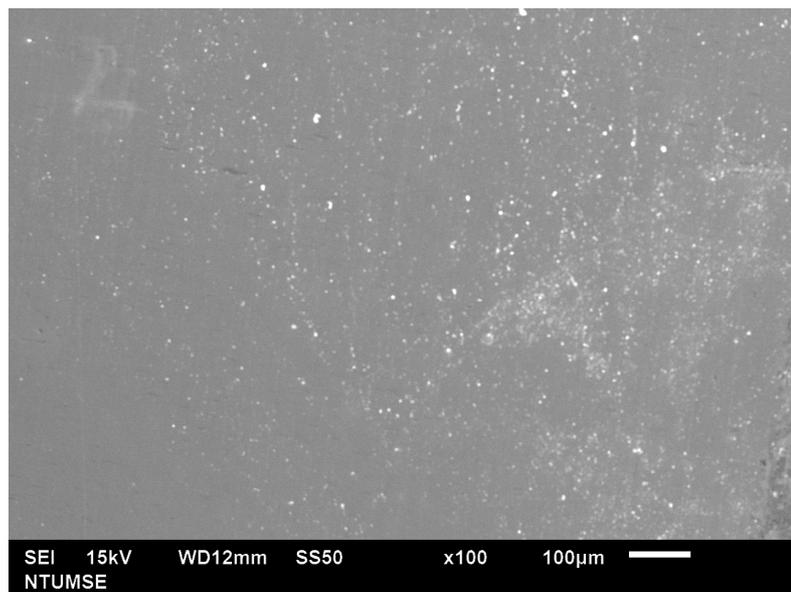


圖 18 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉電漿噴塗成品橫截面照片 100X

圖 18 為 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉以電漿噴塗所製得之成品，
相對密度達 90% 以上，由 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉電漿噴塗成品橫

截面 SEM 照可看出相當緻密，對照圖 16、17，電漿噴塗成品孔隙度相當小，電漿噴塗製程相對粉末冶金法可以獲得較佳的緻密度、較低的孔隙率。

三、高溫氧化實驗

1. 氧化增重分析

對合金做長時間不連續的循環高溫氧化測試。測試條件為 850°C 持續 150 小時(循環 10 次)。每隔 15 小時記錄其隨時間增加的重量變化。其結果顯示於圖 19 之高溫氧化循環實驗所的氧化增重圖，黑線為 440 不銹鋼-Ni 雙層合金粉電漿噴塗成品之氧化增重曲線。

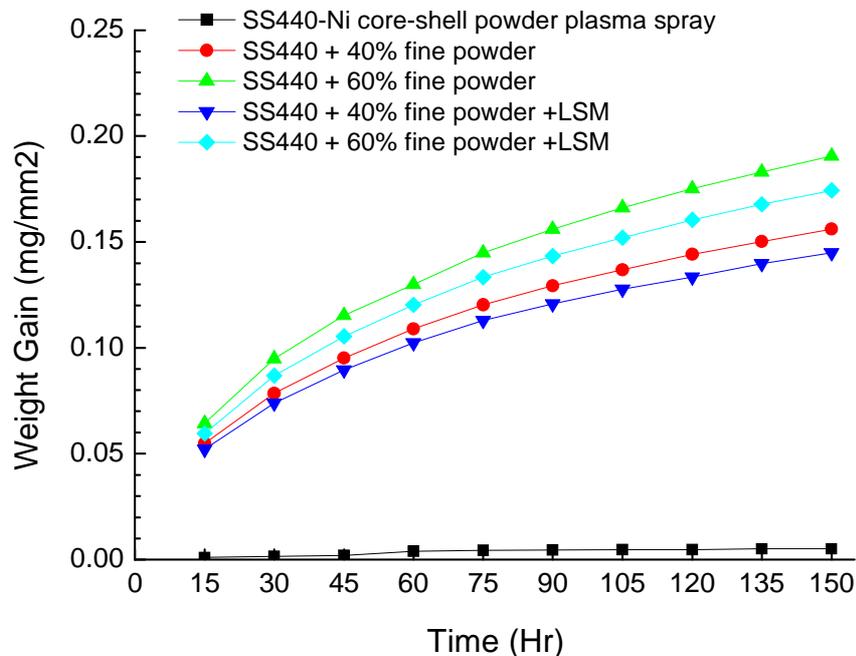


圖 19 150 小時高溫氧化增重圖

圖 19 可以發現電漿噴塗之雙層 SS440/Ni 粉末，其高溫抗氧化性質明顯優於傳統粉末冶金法，雖說傳統單層粉末冶金法所得之燒結成品表面有 LSM 鍍層，其高溫抗氧化性質仍不及電漿噴塗成品；上圖之氧化曲線大致符合拋物線定律(Parabolic Law)。

肆、結語

由旋轉電極製備出的雙層合金粉末，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依陰極棒材選擇改變，雙層合金粉外層基材依陽極棒材選擇改變。

旋轉電極製備之合金粉末以粉末冶金法製作出之成品的高溫抗氧化能力有待改善，主要是由於其相對密度不足，孔隙率偏高，氧氣容易由孔隙中侵入，氧化反應之面積變大，因此氧化增重情形嚴重，燒結品緻密度對於高溫抗氧化性質有重要影響；壓胚前，細粉添加量過多時，由於其緻密度較差，其氧化增重較明顯，因此細粉添加不可過量，壓胚的壓力對於緻密度也有影響，壓胚的壓力越大緻密度越高，但壓錠機有其極限不可過量。改用電漿噴塗可有效減少孔隙率，其成品緻密度相當高，因此在抗氧化能力有顯著改善。

致謝

本研究首先感謝核能研究所在經費及塗層實驗上的支持與協助，臺北科技大學楊永欽教授在電漿噴塗實驗的協助亦表示特別的感謝。

伍、參考文獻

- [1]. Antepara, I., et al., Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous metal supports in IT-SOFCs. *Journal of Power Sources*, 2005. 151(1-2): p. 103-107.
- [2]. Arahuetes, E., et al., Manufacturing of metallic anodic supports for SOFC by powder metallurgy

Fabricacion de soportes anodicos metalicos para SOFC por via pulvimetalurgica. *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 2008. 44(5): p. 406-417.
- [3]. Glatz, W., et al. P/M processing and properties of high performance interconnect materials and components for SOFC applications. 2005. Quebec, Canada: Electrochemical Society Inc.
- [4]. 李輝隆，徐.劉.蕭.，固態氧化物燃料電池(SOFC)之連接板 (Interconnector)材料開發. 中華民國粉末冶金協會 96 年度專題研討會 2007

- [5]. 梁韋勝、連雙喜、蔡坤釗、熊惟甲、李瑞益, 燃料電池連接板金屬 Fe₂₀Cr-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.
- [6]. 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.
- [7]. 連雙喜, 石明倫, 雙自熔旋轉電極合金粉末的製造方法
- [8]. Shih, S.S.L.M.L., Process for manufacturing alloy powder with dual consumable rotary electrodes arc melting. 2004.
- [9] S. C. Singhal, "Science and Technology of Solid-Oxide Fuel Cells", MRS Bulletin, Volume March 2000, p16-21(2000).
- [10] Nguyen Q. Minh, "**Ceramic Fuel Cells**", Journal of the American Ceramic Society, Volume 76 Issue 3, p563-798(1993).
- [11] Z. Yang, "Recent advances in metallic interconnects for solid oxide fuel cells", International Materials Reviews, Volume 53, Number 1, p39-54(2008).
- [12] J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman, M. G. Klett

- (Eds.), Fuel Cell Handbook , p1-3(2004).
- [13] W.Z.Zhu, S.C.Deevi, “Opportunity of metallic interconnectors for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance”, Materials Research Bulletin, Volume 38, Issue 6, 26 May 2003, p957-972.
- [14] Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton, and J. W. Stevenson, “Selection and Evaluation of Heat-Resistant Alloys for SOFC Interconnect Applications”, Journal of the Electrochemical Society, Volume 150, Issue 9 , pA1188-A1201(2003).
- [15] H. Ide, T. Yoshida, H. Ueda, N. Horiuchi, “Natural Gas Reformed Fuel Cell Power Generation Systems-A Comparison of Three System Efficiencies”, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, p1517-1522(1989).
- [16] A. Khandkar, S. Elangovan, “Planar SOFC Development Status”, Proceedings of the Second Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting, p152(1991).
- [17] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, “Development of Interconnect Materials For Solid Oxide Fuel Cells”, Materials Science and Engineering: A, Volume 348, Issues 1-2, p227-243(2003).
- [18] M. Hsu, “Fuel cell seminar abstracts”, (Tucson, AZ., 19-22, 1985), Courtesy Associate, p57(1985).
- [19] M. Hsu, in: H. S. Isaacs, S. Srinivasan, I. L. Harry (Eds.), Proceed-

- ings of the Workshop on High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Brookhaven National Laboratory, p127(1978).
- [20] J. W. Fergus, “Metallic interconnects for solid oxide fuel cells”, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 391, p 271-283(2005).
- [21] Z. Yang, G.-G. Xia, C.-M.Wang, Z. Nie, J. Templeton, J. W. Stevenson, P. Singh, “Investigation of iron-chromium-niobium-titanium ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications”, *Journal of Power Sources*, Volume 183, Issue 2, p660-667(2008).
- [22] P. Kofstad, in: B. Thorstensen (Ed.), *Proceedings of Second European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Volume 2, p479(1996).
- [23] J. Urbanek, M. Miller, H. Schmidt, K. Llipert, A.J. McEvoy (Ed.), *Proceedings of Fourth European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Volume 2, p503(2000).
- [24] D. Dulieu, J. Cotton, H. Greiner, P. Stevens (Ed.), *Proceedings of Third European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, p447(1998).
- [25] A. S. Khanna, “Introduction to high temperature oxidation and corrosion”, 1st edition, ASM International, 2002.
- [26] Taylor G. ,”The Instability of Liquid Surfaces when Accelerated in a Direction Perpendicular to their Planes,”*Proc. Royal Soci-*

ety,201,192-196,1950

[27] 黃坤祥粉末冶金學 2001

[28]Muraszew A.,"Continuous Fuel-Injection Systems with Rotating Fuel Chamber,"Engineering, 165-166, pp.316-317 , 1948

[29]Drombrowski N., Frazeer R.P. and Routley J.H.," The Filming of Liquids by Spinning Cup," Chemical Engineering Science, 18, pp. 323-337 , 1963