

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

SOFC 電池堆熱應力與變形受潛變機制影響之分析
Effect of Creep Mechanism on Stress and Strain Distributions in
SOFC Stack

計畫編號：107A008

受委託機關(構)：國立中央大學 機械工程系

計畫主持人：林志光 教授

聯絡電話：(公) 03-4267340 (手機) 0956168747

E-mail address：t330014@cc.ncu.edu.tw

協同主持人：

研究期程：中華民國 107 年 2 月至 107 年 12 月

研究經費：新臺幣 柒拾壹 萬元

核研所聯絡人員：吳思翰

報告日期：107 年 11 月 30 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
1. 計畫緣起與目的.....	3
2. 研究方法與過程.....	13
2.1 有限元素分析模型.....	13
2.2 材料參數設定.....	13
2.3 模擬步驟與溫度場設定.....	18
2.4 失效準則.....	21
3. 結果與討論.....	23
3.1 各元件最大等效應力分析.....	23
3.2 介面應力分析.....	26
3.3 各元件應變量分析.....	37
4. 結論.....	39
5. 參考文獻.....	40

中文摘要

本研究計畫，以核研所開發的平板式 SOFC 系統電池堆為研究對象，利用有限元素分析法，進行熱應力與結構變形的數值模擬分析。為了符合 SOFC 電池堆的實際運作狀況，本研究將潛變機制在高溫穩態運轉階段對組件結構應力及應變分佈的影響納入考量，特別是將前幾期委託研究計畫已經獲致之金屬連接板、玻璃陶瓷接合劑、二者接合件之各項高溫機械性質與潛變性質，融入所建構之有限元素模型中，以求得在高溫穩態運轉階段，SOFC 電池堆各組件熱應力與應變分佈隨時間變化的趨勢，藉此評估 SOFC 電池堆結構強度的穩定性及耐久壽命。由模擬結果得知，本研究中所使用的平板式 SOFC 電池堆，其 PEN 板、鎳網、金屬連接板在各階段的最大等效應力皆小於該材料經實驗所得知可承受的臨界應力；而玻璃陶瓷密封膠在完成組裝階段及電池停機階段的最大等效應力在其邊角處皆有些大於臨界應力。在長時間運作的高溫潛變機制作用下，所有元件的等效應力皆隨高溫潛變時間愈長而有下降的趨勢，而應變則變化不大，顯示經由高溫潛變效應後，有應力鬆弛的狀況。此外，金屬連接板與玻璃陶瓷膠在邊角處介面上的最大正向應力值與最大剪應力值都會超過材料經實驗所得知可承受的介面臨界應力。

Abstract

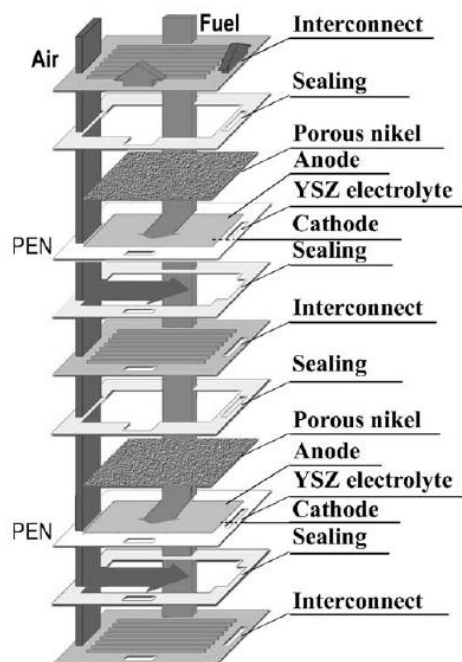
The purpose of this study is to characterize thermal stress distribution in a planar solid oxide fuel cell (pSOFC) stack which is being developed at the Institute of Nuclear Energy Research (INER). A 3-D finite element model for a multiple-cell pSOFC stack is constructed to solve the thermal stress distribution at different stages including start-up and steady operation. The effect of creep mechanism on the variation of stress/strain distribution is taken into account by applying to the finite element model the previously obtained creep properties of the interconnect steel and glass ceramic sealant. Combining the numerical results with mechanical strength of relevant materials, assessment for structural integrity of the given pSOFC stack is conducted on the pSOFC system being developed at INER. Simulation results indicate the maximum equivalent stress in PEN, nickel mesh, and interconnect at each stage of the pSOFC operation conditions is less than the critical value obtained in experiment. However, the maximum equivalent stress in glass-ceramic sealant at the after-assembly and shutdown stages is somewhat greater than the critical value, which occurs at the corners of the interface. At the long-term operation stage, the equivalent stress of all components decreases with an increase in the operating time, while the strain barely changes. It indicates that stress relaxation takes place in the pSOFC stack at operation stage due to a constant-strain creep mechanism. In addition, the maximum normal stress and maximum shear stress on the interface between interconnect and glass-ceramic sealant exceeds the critical value from experiment.

1. 計畫緣起與目的

燃料電池可依電解質種類不同而分類，由於其發電原理是將化學能直接轉換成電能，並不像一般電力是將燃料由化學能轉換成熱能後，再利用熱機轉換成機械能，最後轉換成電能，所以不受卡爾諾循環（Carnot cycle）的限制，效率大幅提升。而在所有燃料電池中，固態氧化物燃料電池（solid oxide fuel cell, SOFC）的工作溫度可達到 650°C-1000°C，無須使用貴金屬觸媒，所以燃料的相容性高，許多碳氫化合物都可以作為 SOFC 使用的燃料。理論上，單一 SOFC 系統可達 60% 之能量效率，若系統排出之廢氣所產生之廢熱，搭配小型渦輪機，利用汽電共生方式，可使電池的發電效率達到 80%，所以效率高於其它類型的燃料電池。由於 SOFC 之材料大都來自於金屬氧化物或金屬-金屬氧化物複合材料，熔點高且材料本身不易產生變化，因此具有良好的化學穩定性。而其電解質為固態，因此沒有電解質蒸發與溢漏的問題，而且電極也沒有腐蝕的問題。此外，由於電池的組成均為固體，外型設計具彈性。但由於 SOFC 操作溫度較高，而產生一些問題，如電解質與電極熱膨脹係數的不同，導致在升溫、降溫時電極與電解質間附著力降低，甚至界面會有部分脫落或分離，導致元件的壽命降低，另外電解質與電極間會有反應產生而形成金屬鹽，導致界面阻力提高，增加整體內電阻，而高溫工作下 SOFC 的缺點是電池組成元件的可靠度要求較高及開路電壓較低，所以目前國際間正積極開發工作溫度在 650°C-800°C 的中溫平板式（planar）固態氧化物燃料電池，解決高溫工作環境所面臨的問題。

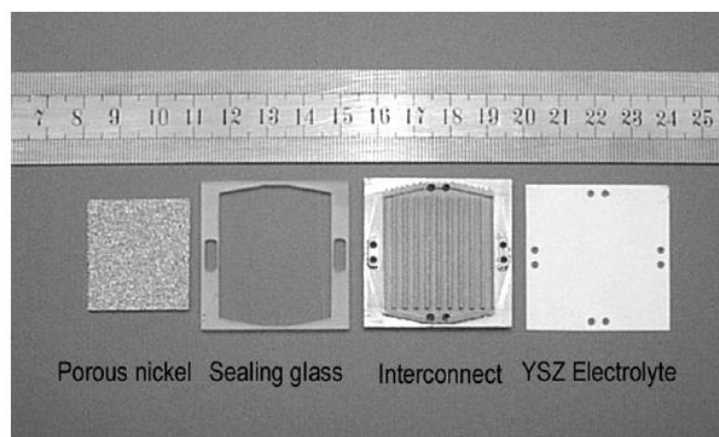
SOFC 系統大至 MW 等級發電廠，未來可作為工商業或住宅社區用電，小至 kW 等級可作為分散式電力、可攜式電力或偏遠地區用電。2011 年 3 月 11 日福島核災事故後，讓世界第三大經濟體系的日本重新思考整個能源政策，以 SOFC 為基礎的 700 W 級 micro-CHP（combined heat and power, CHP）民生住宅用熱電混合商業機型已成為替代能源選項之一。SOFC 的工作原理是利用高溫下具有氧離子傳導性的固態氧化物為電解質，然後在陽極（anode）通入燃料氣體（如天然氣、煤氣、沼氣、氫氣）、陰極（cathode）通入氧化劑（如空氣、氧氣），再藉由陽極和陰極的電催化將化學能轉換為電能。單一 SOFC 電池的結構簡單，主要包含兩個多孔電極與一個分開兩電極的氣密電解質，目前 SOFC 主要使用的電解質材料為 YSZ（yttria stabilized zirconia）、陽極材料為 NiO-YSZ、

陰極材料為 LSM (Sr-doped LaMnO₃)，皆屬陶瓷材料，而雙極連接板 (bipolar interconnect) 則使用摻入鈣或鋇的鉻酸鏷 (Ca-doped LaCrO₃ or Sr-doped LaCrO₃) 或在較低溫下 (800°C 以下) 可使用不銹鋼做為雙極連接板的材料[1]，不銹鋼雙極連接板具有便宜、良好導電性、高機械強度和良好的導熱性等優點，良好的導熱性可以使溫度分佈較均勻，缺點是使得與電解質熱膨脹係數 (coefficient of thermal expansion, CTE) 不匹配變得更大。目前市面上的 SOFC 型式主要可分為平板式及圓管式，半圓管式的較少見，與管式 SOFC 比較，平板式 SOFC 具有較簡單的結構設計及較低的製作成本，例如，在製程上可以將陽極、電解質、陰極等薄層陶瓷材料堆疊一起進行一次燒結，再以雙極板分隔各電池層。由於平板式結構的薄層電極與電解質內之電流行進路徑短且均勻，內電阻較低，因此可以獲得較高的電池功率密度。然而，平板式 SOFC 需要克服的挑戰項目之一是高溫密封困難，近幾年，已有許多研究機構及商業公司已經成功地開發出玻璃陶瓷 (glass ceramic) 或陶瓷的複合無機封裝材料，解決了平板式 SOFC 高溫密封之問題。由於平板式 SOFC 在結構設計、製作成本、工作效率與工作溫度 (800°C 以下) 等方面具有相當的優勢，目前全世界對 SOFC 的研發工作，主要是以平板式為主。

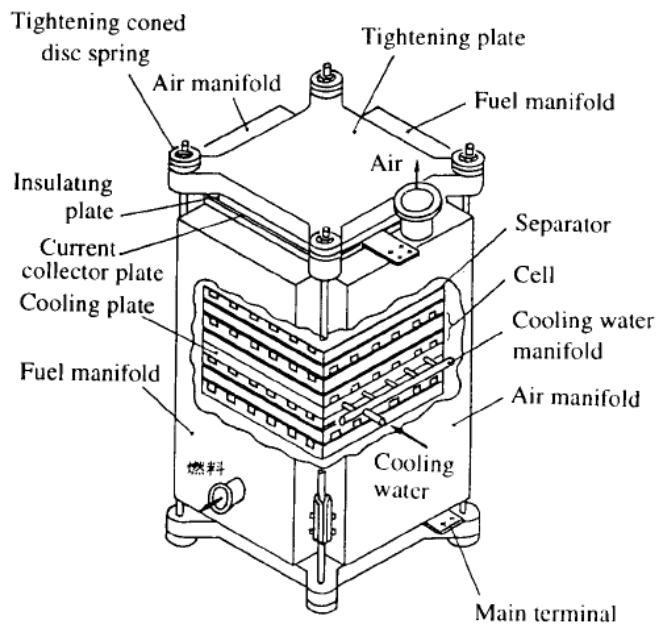


圖一、平板式 SOFC 電池堆構造示意圖 [2]

圖一、二[2]為典型平板式 SOFC 電池堆的構造及主要元件示意圖，每一電池層係由陽極、電解質及陰極三者合一燒結所形成俗稱 PEN (positive electrode-electrolyte-negative electrode) 的薄板作為電化學作用之主體，而不同電池層間則由具有良好導電作用並刻有流道之不銹鋼雙極連接板串聯。目前 PEN 板的發展，朝向以電極支撐取代原有電解質支撐的設計，尤其是陽極支撐之 PEN 板為未來設計的潮流，此乃利用一層較厚的陽極作為 PEN 板的支撐結構，進而可以使用較薄的電解質層，降低其歐姆電阻，提升功率密度，使得 SOFC 的工作溫度可以降至 800°C 以下，如此降低工作環境溫度，便可直接使用不銹鋼連接板取代舊式陶瓷連接板，以提升連接板的耐久性能。圖一[2]中，在 PEN 的陽極與連接板間則放置一張多孔性鎳網 (porous nickel)，作為導電與燃氣導管 (manifold) 雙重作用。由於單一電池所輸出的電壓小，為滿足高電壓之要求，必須將每一單電池層串連起來，提高總輸出電壓，亦即配合發電量的需求，堆疊成電池堆。這些不同電池層及組件間的結合(包括 PEN 與其支撐板 frame)，需使用特殊的封裝接合劑 (sealant) 來進行，此封裝接合劑在 SOFC 中扮演了非常重要的角色，它必須提供良好的化學接合性、高溫穩定性與氣密性，使得氧氣與燃氣在自己特定的路徑上通過而不會混合，也必須就有足夠的絕緣性，以防止電流外流，目前已使用於 SOFC 的封裝接合劑，主要為玻璃陶瓷。圖二[2]為上述平板 SOFC 主要元件尺寸的照片圖。而結合完的電池堆，配合外部集電裝置、電路及氣體流路配置，即形成一個獨立的 SOFC 電池堆系統，圖三[3]為一平板式 SOFC 獨立電池堆系統的整體外觀示意圖。



圖二、平板式 SOFC 主要元件照片圖 [2]



圖三、平板式 SOFC 電池堆組合系統示意圖[3]

雖然開發 SOFC 系統時，各組件之電性、化性及高溫穩定性為首先考慮的因素，然而在實際操作使用的過程中，除了電化學穩定性會影響到電池持續運轉的效率之外，各組件之結構強度與機械性質也會影響 SOFC 的可靠度與耐久壽命，而熱應力則為決定 SOFC 結構耐久性的關鍵因素。由於陽極、電解質、陰極或是三合一的 PEN 板皆屬於陶瓷材料，質地較為脆弱且高溫結構強度較低，很容易受熱應力的影響而產生裂縫，甚至斷裂造成組件的破損，降低電池的工作效率。另一方面，熱應力也可能造成金屬連接板與封裝玻璃陶瓷的變形，造成密封不良而產生洩漏，縮短 SOFC 使用壽命。平板式 SOFC 系統中，產生熱應力的主要原因包括[4]：

1. 熱膨脹不匹配：此乃 SOFC 系統之組件結構，溫度改變時，由於不同組件（材質）具有不同的熱膨脹係數值所造成的。如圖一[2]所示，平板式 SOFC 電池堆係由連接板、封裝接合劑、多孔性鎳網、PEN 板、封裝接合劑、連接板等重複排列堆疊而成，這些材質的熱膨脹係數即便是盡可能的製作到非常接近，仍無法百分之百相同，因此在 SOFC 的操作使用過程中，會因為反覆的升溫至高溫工作環境及降溫回到低溫的待機或停機的狀態，由於巨大的溫差而產生熱應力。

2. 溫度梯度：此與各種化學或電化學反應在電極上所產生的位置不同形成不均勻的溫度分佈有關[5]；另外不同的空氣與燃氣流道排列配置，例如同向平行流（co-flow）、反向平行流（counter-flow）及垂直流（cross-flow），也會有不同的溫度分佈[6]，其中同向平行流構造有最小的溫度梯度[7]，所以被視為較佳的 SOFC 流道配置。由於溫度梯度的存在，即便是 SOFC 各組件的熱膨脹係數完全相同，也會導致熱應力生成於各組件中。
3. 材料性質改變：此乃 SOFC 組件陶瓷材料處於電池的工作環境下，其晶格、物理、化學等性質受到氧化電位改變而有所變異，而封裝玻璃亦有可能會在長時間的高溫環境中出現結晶化現象，造成熱膨脹係數、彈性模數的改變，導致熱應力的產生[8-10]。

由上可知，當 SOFC 系統電池堆在運轉使用時，包括暫態快速啟動與穩態工作，隨著工作環境溫度的改變，由於不同組件間具有不同的熱膨脹係數值，加上溫度分佈的不均勻，因而會產生不可忽視的熱應力，使得熱應力成為開發一套高可靠度及高效能平板式 SOFC 必須考慮的重要因素之一。然而，在衡量 SOFC 的耐久性能與可靠度時，除了要能掌握精確的熱應力分佈狀態外，亦必須對相關元件的機械性質能充分瞭解，尤其對其高溫機械性能作深入的評估，方能結合熱應力的分析結果，設計出具有高可靠度、高能源效率的 SOFC 系統。在熱應力分析研究方面，文獻中有關於熱應力的研究[4,11]，所使用的模型僅限於單層電池的簡化模式，主要係考慮電極、電解質、連接板不同層板堆疊之後，給予均勻的溫度分佈與溫差值[4]，依據所假設的邊界條件計算所產生的熱應力，並未涵蓋所有的 SOFC 組件如封裝玻璃、鎳網及氣體流道的幾何形狀，這些的研究結果應用到實際 SOFC 系統的設計仍有相當的限制，其中有二個非常重要的因素，是這些簡化型熱應力分析模式並未考慮的。首先是玻璃陶瓷接合劑的結構功能被忽略了，如圖一[2]所顯示，封裝玻璃陶瓷扮演接合各電池層之結構性及分離氧氣與燃氣流路所需之氣密性的關鍵角色，其對熱應力分佈的影響，也是需要被考慮的，尤其在高溫工作環境下，玻璃會出現黏彈行為（viscoelastic behavior），可以協助鬆弛部分熱應力，對實際存在於 SOFC 各組件間的熱應力分佈有重要的影響。其次，由於 SOFC 電池層內相關組件的幾何形狀及尺寸並非完全對稱，且各種化學或電化學反應所發生的位置不盡相同與對稱，造成電

池堆內的溫度並不是均勻分佈的狀態，即便是同一元件內，其溫度也會隨位置而改變，因而有溫度梯度的產生，並非上述文獻分析模式所假設的均勻分佈的狀態，因此，溫度梯度也是分析 SOFC 電池堆熱應力分佈必須考慮的重要因素之一。有鑑於此，本計畫主持人先前對熱應力分析研究中，已將此二項重要因素納入考慮，且有別於以往研究僅能針對各別元件或單層電池片進行熱應力分析，前期研究已建構一個較完整的多電池層 SOFC 電池堆有限元素模型，並求解 SOFC 電池堆各組件在運轉與停機循環作用下，熱應力變化之情形，且針對不同封裝設計對熱應力分佈之影響加以系統化探討，以求得產生最小熱應力之最佳化組裝溫度、封裝設計、材質熱膨脹係數匹配等組合條件[12-15]。先前研究結果[12-15]亦指出，雖然所選擇各組件間之熱膨脹係數差異已是目前所開發各元件之最小值了，仍然會在各組件產生不可忽視之熱應力值，特別是在金屬連接板部份，其在低溫之停機與高溫之穩態工作階段，皆會承受相當大的應力（高達各溫度下降伏強度值的三分之二以上）。這些成果是學術研究首次針對多層 SOFC 電池堆所完成之完整熱應力分析，更對於研發平板式 SOFC 電池堆，在材質開發、結構設計與組裝條件選擇，提供了非常有用之資訊，將可縮短開發時間並提升電池堆的結構耐久壽命。

本研究計畫主持人這幾年來，持續配合核研所開發之平板式 SOFC 系統，研發適用於平板式 SOFC 系統的電池堆熱應力分析模式及機械性質測試技術，並期能將熱應力分析與機械性質測試結果相結合，進而建立 SOFC 電池堆結構耐久壽命評估模式。在熱應力分析方面，已建構完成有限元素分析模型，模擬平板式 SOFC 電池堆在操作使用過程中，因為不同階段的溫度改變及分佈梯度，在各元件所產生的熱應力分佈狀態，找出承受高應力之元件與位置。而此分析數據必須搭配該等材料在不同溫度下的相關機械性質，方能訂定臨界熱應力值與破損機率，因此，主持人過去幾年亦針對核研所開發之平板式 SOFC 電池堆相關主要組件材料進行電池工作溫度下的機械強度測試，以瞭解各組件所能承受的熱應力值，並藉此建立 SOFC 材料機械性質測試技術。過去幾年已經針對核研所平板式電池堆組件之電極板、封裝玻璃陶瓷、金屬連接板及其接合件，進行在室溫及高溫下之機械強度、潛變及熱機疲勞試驗，獲得相當多具體且實用之材料機械性質資訊，重要成果如下所述。

主持人研究團隊針對核研所開發一款代號為 GC-9 之 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 封裝玻璃進行研究，除探討 GC-9 玻璃塊材隨溫度改變之機械性質與行為外，亦探究 GC-9 粉末燒結試片高溫機械性質與行為[16-19]。研究結果顯示裂縫癒合效應與應力鬆弛作用為改變 GC-9 玻璃機械性質的主要原因。裂縫癒合效應主要是因為玻璃相隨著溫度上升黏度降低，因此降低缺陷附近應力集中現象，進而提高材料強度。當測試溫度高於玻璃轉化溫度後，應力鬆弛效應顯著，受外力作用之 GC-9 玻璃塊材無法累積足夠的應變能量產生斷裂[16]。另外，時效處理後之 GC-9 玻璃塊材除了產生結晶相外，其原本存在玻璃系統裡面的玻璃相亦受到影響而改變，結晶相與殘留玻璃相均會影響熱性質與機械性質。時效過後玻璃塊材之玻璃轉化溫度下降而玻璃軟化溫度上升，因此，時效處理後之 GC-9 玻璃塊材由於結晶相的影響，在低溫有較佳的強度與剛性，但當溫度高於玻璃轉化溫度時，卻有更顯著的裂縫癒合效應與應力鬆弛現象[17]。粉末燒結之 GC-9 玻璃由於結晶行為與玻璃塊材不同，所產生的結晶相與結晶程度亦不相同，加上此種製作方式會在材料內部殘留較多的孔洞，因此，其機械性質與行為亦不同於 GC-9 玻璃塊材。粉末燒結之 GC-9 玻璃比 GC-9 玻璃塊材在室溫有較低的強度，但其結晶程度較高，因此在高溫下反而有較佳的強度。此外，裂縫癒合效應與應力鬆弛現象亦發生在粉末燒結之 GC-9 玻璃，且從機械試驗之力量與位移關係圖中，可以判斷粉末燒結之 GC-9 玻璃及時效處理後之粉末燒結 GC-9 玻璃從脆性轉為延性的轉化溫度，在轉化溫度以下，材料呈現脆性行為，在轉化溫度之上，粉末燒結之 GC-9 玻璃同樣出現應力鬆弛現象進而失去剛性[18]。在 800°C 高溫潛變性質方面，經過 1000 小時時效處理後之 GC-9 玻璃陶瓷燒結試片，於相同的應力負載下，其變形量比未時效及 100 小時時效之試片來得低且具有較長的潛變壽命，此乃於結晶量較多及粗大化所致。藉由最小應變率來看，未時效試片之最小應變率明顯高於其時效處理後的試片，由此可證，時效時間愈長，抵抗潛變變形的能力愈高。在潛變壽命方面，欲達到 1000 小時以上之壽命，未時效、100 小時時效及 1000 小時時效所施加的應力負載分別需小於 6 MPa、9 MPa 及 15 MPa，再次證明經由時效過後的試片，所能承受之負載較大，抵抗潛變變形的能力愈高[19]。

另外，亦對 SOFC 連接板用之 Crofer 22 APU 及 Crofer 22 H 二款高鉻肥粒鐵系不銹鋼之高溫拉伸、潛變及熱機疲勞性質進行有系統的深入研究[20-22]，研究結果顯示發現添加 Nb 與 W 元素的 Crofer 22 H 比 Crofer 22 APU 有較佳的高溫拉伸及潛變性質，此可歸因於 Crofer 22 H 鋼中 Laves 相的析出強化所致。此外，根據潛變應力指數、活化能及微結構觀察，得知 Crofer 22 H 之抗潛變能力優於 Crofer 22 APU 的主要原因乃是潛變變形機制為差排潛變伴隨即時析出強化效應所致。在熱機疲勞性質方面，熱機疲勞負荷下的循環壽命數會隨著高溫階段施加應力的增加而減少，主要是受到週期性高溫軟化塑性變形機制的影響；而於高溫階段拉長應力作用的時間會大幅降低循環壽命數，乃是疲勞與潛變機制的加乘作用所致。

在金屬連接板與 GC-9 封裝玻璃接合件的機械性質方面，主持人的研究團隊也已經完成在氧化及還原環境中，不同溫度下之接合強度、潛變形危及熱機疲勞性質的探討[23-26]。首先完成玻璃陶瓷與金屬連接板之接合件在氧化環境下的高溫機械強度與潛變試驗，分析其在高溫空氣（氧化環境）中受張力與剪力作用之機械強度、潛變強度及破裂模式，並探討接合性對 SOFC 電池堆結構長期運轉可靠度之影響。為探討工作環境效應的影響，並延續前幾年氧化環境下玻璃陶瓷與金屬連接板接合件高溫耐久機械性質的研究成果，主持人的研究團隊亦接續開始進行在還原環境的氫氣氣氛下進行相同的試驗，使用核能研究所開發一款代號為 GC-9 的玻璃陶瓷接合劑，金屬連接板則是使用代號為 Crofer 22 H 的商用肥粒鐵系不銹鋼；藉由製作兩款三明治試片，分別量測接合件在室溫與 800°C 還原環境下的剪力及張力強度，同時評估還原環境時效處理對接合件強度的影響，並比較在還原環境與氧化環境下接合件所受之影響。研究結果顯示，經 1000 小時還原環境 800°C 熱時效處理的剪力試片，在還原環境常溫下接合強度比未經時效處理之試片增加 24%，而在高溫下則下降 19%；張力試片的接合強度亦有相同之趨勢，與未時效相比較，時效處理後接合強度在常溫下增加與高溫下減少的幅度分別為 47% 與 51%。另外，比較在還原環境與氧化環境下接合件之機械行為，未時效試片的接合強度與破壞模式在二種環境下並未有明顯差異，而分別在二種環境經 1000 小時長時效處理後，還原環境與氧化環境皆會降低試片之接合強度，下降的幅度皆為 19%。

在近幾期的核研所委託研究計畫中，主持人的研究團隊進一步對 GC-9/Crofer 22 H 接合件進行還原環境下的高溫潛變試驗，並分析其破損機制。結果顯示，接合件試片於 800°C、H₂-7 vol% H₂O 還原氣氛下的剪力與張力潛變壽命會隨著負載減少而增加。剪力試片具 1000 小時壽命的潛變強度約為剪力接合件強度的 18%，而張力試片具 1000 小時壽命的潛變強度則約為張力接合件強度的 0.67%。兩個可能影響接合件抗潛變性質的原因為：(1) 潛變實驗過程中的即時熱處理，增加 GC-9 玻璃陶瓷基材中的結晶量，並提升接合件的抗潛變能力；(2) 隨著潛變時間增加，還原環境中的水會降低 GC-9 玻璃陶瓷基材中非結晶相的黏滯性，軟化接合件的結構。因此剪力與張力接合件試片的破裂位置，隨著潛變時間的增加，由破裂於 GC-9 玻璃陶瓷基材中，轉變為 GC-9 與氧化鉻 (Cr₂O₃) 的介面，最後變回破裂於 GC-9 中。經 1000 小時還原環境時效處理後，剪力試片具 1000 小時壽命的潛變強度約為未經時效處理剪力接合件強度的 32%，而張力試片具 1000 小時壽命的潛變強度則約為未經時效處理張力接合件強度的 38%。經時效處理後，接合件的抗潛變能力降低的主要因為，在 GC-9 玻璃陶瓷基材中的玻璃相與結晶相之間形成微孔洞所導致。對於未時效處理之剪力與張力試片，在還原環境下接合件的抗潛變能力，明顯低於氧化環境下接合件的抗潛變能力，主要因為還原環境中的水氣降低接合件的結構強度所致。

之後，則進一步探討 GC-9/Crofer 22 H 接合件在氧化及還原環境中的熱機疲勞性質，以評估熱機循環對 SOFC 電池堆結構耐久壽命的影響。研究結果顯示，剪力試片無論在空氣中的氧化環境或是濕氫氣體中的還原環境測試，其熱機疲勞壽命主要都是受到高溫區所受應力負載主導，壽命會隨著高溫(800°C)施加負載的增加而減少。而在熱機疲勞生命中，試片在經歷 795°C-800°C 頂溫區段的累積時間，與先前研究接合件在 800°C 下的潛變壽命相當接近。張力試片在氧化與還原環境的測試結果，熱機疲勞壽命會隨著高溫 (800°C) 施加的負載增加而減少。然而，張力的熱機疲勞壽命不只受到高溫區施加應力負載主導，也受到低溫區施加應力負載的影響，其原因為玻璃膠在低溫時為脆性，對於張應力較為敏感所致。

現有國內外文獻關於 SOFC 組件材質機械強度及破裂行為的研究，除了主持人對玻璃陶瓷接合劑及金屬連接板用不銹鋼進行高溫機械性質研究外，其他人的研究由於受到實驗技術能力的限制，大都僅止於室溫機械性質的比較與探討，缺乏系統化的高溫機械強度、破裂性質與耐久性能的研究，尤其是缺乏在還原環境下的高溫機械強度試驗技術，然而這是評估 SOFC 電池堆結構可靠度不可或缺的研究領域。雖然，在某些情況下，因為熱膨脹係數差異所產生的熱應力雖不致達到臨界值產生瞬間破損，然而在長時間於高溫穩態操作使用下，所產生的潛變損傷機制亦會促使陶瓷材料既存孔隙與缺陷緩慢成長，經過一段時間後而達到臨界尺寸造成組件破損，或是造成金屬連接板、封裝玻璃陶瓷等材質結構強度的劣化與過度變形而產生洩漏，降低電池的工作效率。在評估 SOFC 的耐久性能與可靠度時，除了要有精確的暫態熱應力分析外，亦必須對相關元件的耐久機械性質能充分瞭解，兩相結合，方能設計出具有高可靠度、高能源效率的 SOFC 系統。為了瞭解 SOFC 組件在長期間運轉過程中，其機械性能的劣化程度，本期計畫所規劃的研究內容，將利用先前所建立之完整多層電池堆 3-D 有限元素模型，並導入近幾年所獲致之 SOFC 電池堆相關組件材料之高溫機械及潛變性質，求解 SOFC 電池堆在高溫穩態作用時，其應力分布及變形受潛變機制作用之響應，從而評估以耐久機械性能為考量的使用壽命。希望透過理論分析與實驗研究成果兩相結合，建立一套評估 SOFC 電池堆接結構可靠度的分析技術，除了提供學術研究和核研所參考外，並對產業界在設計 SOFC 電池堆結構與分析其可靠性時能有更實質的助益。

2. 研究方法與過程

本研究利用商用有限元素分析軟體 ABAQUS 模擬平板式 SOFC 於高溫運作下，熱應力隨時間變化的潛變效應。

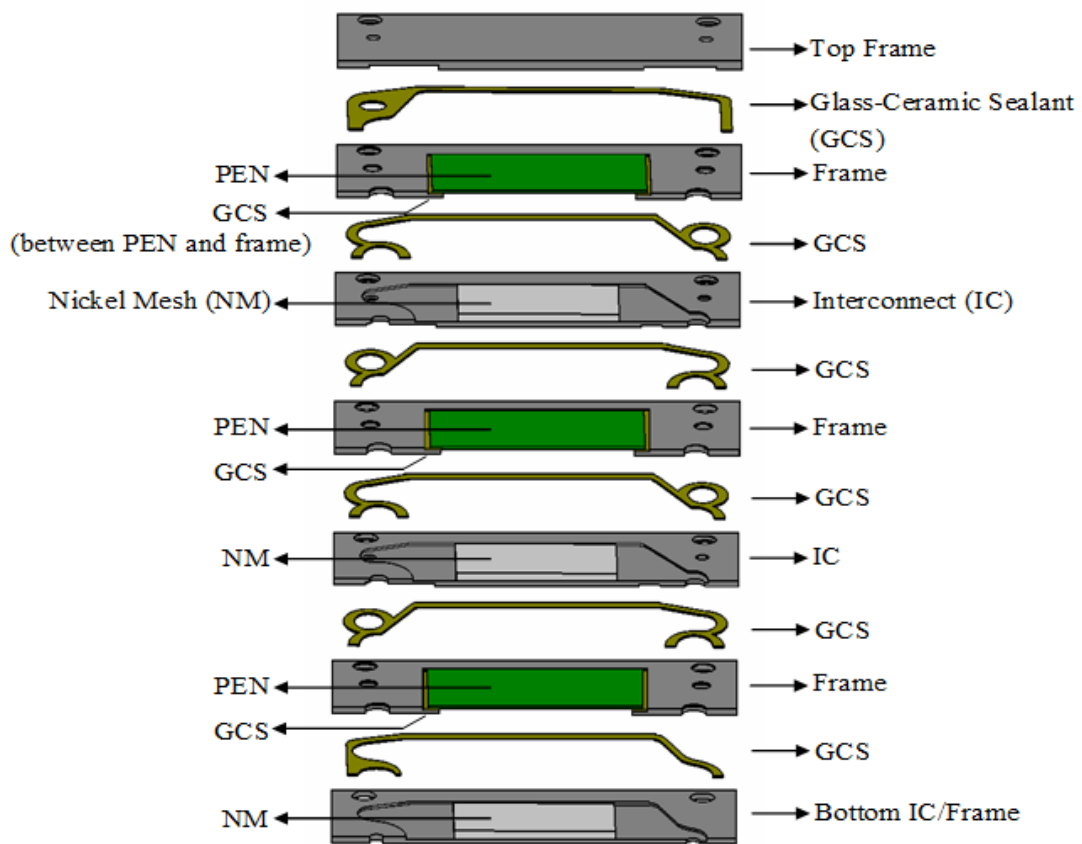
2.1 有限元素分析模型

為了研究平板式 SOFC 電池堆在高溫長時間運作下的熱應力狀況，本研究使用含有三個單元電池層的平板式 SOFC 電池堆作為分析模型，此模型係參考核能研究所設計的平板式 SOFC 電池堆所建立的，其中，各個單元電池層中均包含有 PEN 板（正電極-電解質-負電極）、金屬連接板、金屬框架及多孔性鎳網，而金屬連接板之間及 PEN 板與金屬框架之間均使用玻璃陶瓷膠來達到接合與密封的作用。PEN 板與金屬板的原尺寸分別為 $80 \times 80 \text{ mm}^2$ 及 $150 \times 100 \text{ mm}^2$ ；厚度的部分，PEN 板為 0.7 mm，而金屬連接板、金屬框架則是介於 2 mm 至 2.5 mm 之間。由於使用的平板式 SOFC 電池堆在幾何尺寸及運作時的溫度場分布均為對稱結構，為了使模擬更有效率地進行，在模擬過程中所建置的 SOFC 三層電池堆為二分之一對稱模型，其爆炸圖如圖四所示。

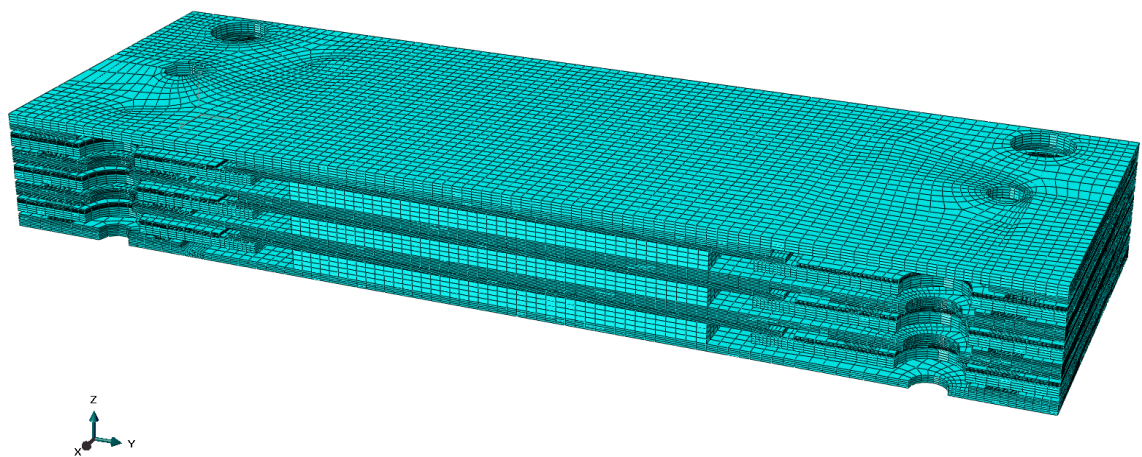
在模擬分析中所使用的元素為 C3D8R，如圖五所示，此為 8 節點線性四方體元素，用於分析 3D 應力的狀況，此外，平板式 SOFC 元件間因接觸而產生的摩擦行為及元件各自的重量，在應力分析中相較於高溫狀況下的熱應力來說是可以忽略的，因此，為了簡化模擬的過程，摩擦力與元件自重在此模擬過程中皆不考慮。

2.2 材料參數設定

本研究中所使用的平板式 SOFC 電池堆，元件中包含有 PEN 板、金屬連接板、金屬框架、多孔性鎳網及玻璃陶瓷膠。PEN 板的部分，因研究中所使用的為陽極支撐型，為了簡化模擬的分析，僅使用陽極 Ni-YSZ 的材料參數代表整體的 PEN 板參數，其蒲松比與楊氏模數如表一[27,28]所示，而熱膨脹係數於 $25^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ 為 12.53 ppm K^{-1} [28]。



圖四、SOFC 三層電池堆二分之一對稱模型爆炸圖。



圖五、有限元素模擬分析使用的元素形狀示意圖。

金屬連接板與金屬框架在此研究中所使用的是德國 VDM Metals 公司所生產的商用型 Corfer 22 H 肥粒鐵系不銹鋼，其拉伸性質經 MTS 810 動態材料試驗機實驗所得之楊氏模數、降伏強度等皆於表二[29]所示。此外，熱膨脹係數隨時間的變化數值可見於 VDM Metals 的材料規格書中，如表三[30]所示。

多孔性鎳網的部分，為了達到有效率的模擬過程，此元件改以長方體簡化模型代表，並假設它有著 95% 的孔隙率，因此在模擬中，楊氏模數的部分則以鎳金屬原本數值的 5% 表示，其數值如表四[31,32]所示。此外，鎳金屬在 20°C 與 800°C 的熱膨脹係數分別為 13.3 ppm K⁻¹ 及 16 ppm K⁻¹，其中間溫度的數值呈線性變化[33]。

玻璃陶瓷膠的部分，所使用的是核能研究所開發代號為 GC-9 的玻璃陶瓷接合劑，因希望可以透過模擬來分析平板式 SOFC 電池堆在高溫長時間運作下的熱應力狀況，因此，本研究中所選用的 GC-9 楊氏模數，是經過 1,000 小時時效處理後的實驗數值，其數據如表五[34]所示，而熱膨脹係數經實驗所得，其數值接近於 13.1 ppm K⁻¹ [35]。

此外，在本研究中著重在平板式 SOFC 電池堆於高溫長時間運作下，隨時間變化的潛變影響，模擬中的應變變化率以冪次 (Power Law) 公式表述其高溫潛變的效應，式子[36]為：

$$\dot{\epsilon} = B\sigma^m \quad (1)$$

其中 B 與 m 分別為材料潛變常數與潛變指數。

PEN 板的部分，在 Laurencin 的研究中，將 Ni-YSZ 置於 750°C 及 800°C 的高溫狀況下進行四點彎曲的實驗，其潛變參數可由實驗結果得知，於 750°C 及 800°C 的 B (s⁻¹ MPa^{-m}) 值分別為 7.2×10⁻¹¹ 及 2.6×10⁻¹¹，m 值則分別為 1.1 與 1.7 [27]；金屬材料 Corfer 22 H 的部分，透過拉伸試驗機台進行潛變實驗，求取不同的高溫環境下的最小潛變速率與施加應力曲線，實驗結果如圖六[29]所示；多孔性鎳網的部分，其潛變性質同樣透過實驗可得知，純鎳在 400°C - 1100°C 的區間中，有相似的潛變參數，B (s⁻¹ MPa^{-m}) 值為 3×10⁶，m 值為 4.6[37]；玻璃陶瓷膠 GC-9 的部分，與上述 Corfer 22 H 於同樣的機台上進行四點彎曲潛

變實驗，經不同時效處理後，其在 800°C 下最小潛變速率與施加應力的曲線如圖七[38]所示。

表一、PEN 板的彈性係數 [27,28]

Temperature (°C)	Poisson's ratio	Elastic modulus (GPa)
25	0.29	49.0
650	0.29	32.8
700	0.29	31.6
750	0.29	30.3
800	0.29	29.0

表二、Corfer 22 H 的拉伸性質 [29]

Temperature (°C)	Yield strength (MPa)	Ultimate tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation (in 12 mm) (%)
25	406	567	205	27
300	375	522	186	27
400	364	499	185	28
500	343	451	183	29
600	286	359	181	29
650	241	295	161	30
700	204	219	142	39
750	140	147	88	54
800	120	123	86	55

表三、Corfer 22 H 的熱膨脹係數 [30]

Temperature (°C)	Coefficient of thermal expansion ($10^{-6} / \text{K}$)
20	-
100	9.8
200	10.1
300	10.5
400	10.8
500	11.0
600	11.2
700	11.4
800	11.8
900	12.3
1000	12.8

表四、多孔性鎳網的彈性係數 [31,32]

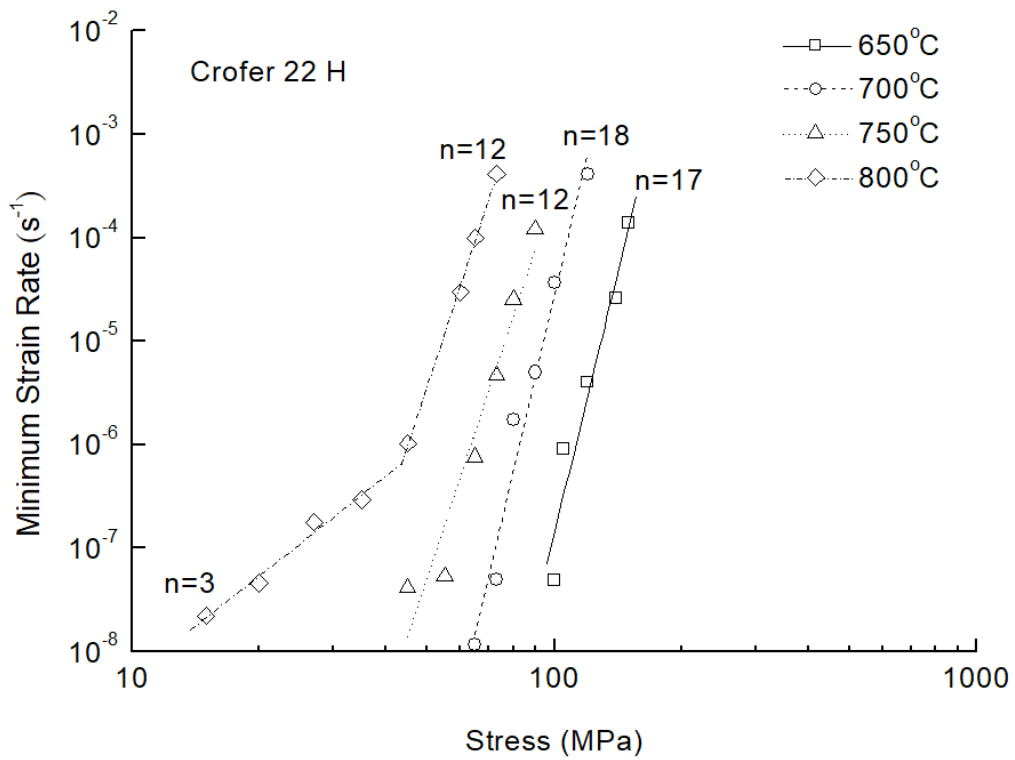
Temperature (°C)	Poisson's ratio	Elastic modulus (GPa)
25	0.3	9.9
800	0.3	7.1

表五、GC-9 玻璃陶瓷膠經 1,000 小時時效處理後的彈性係數 [34]

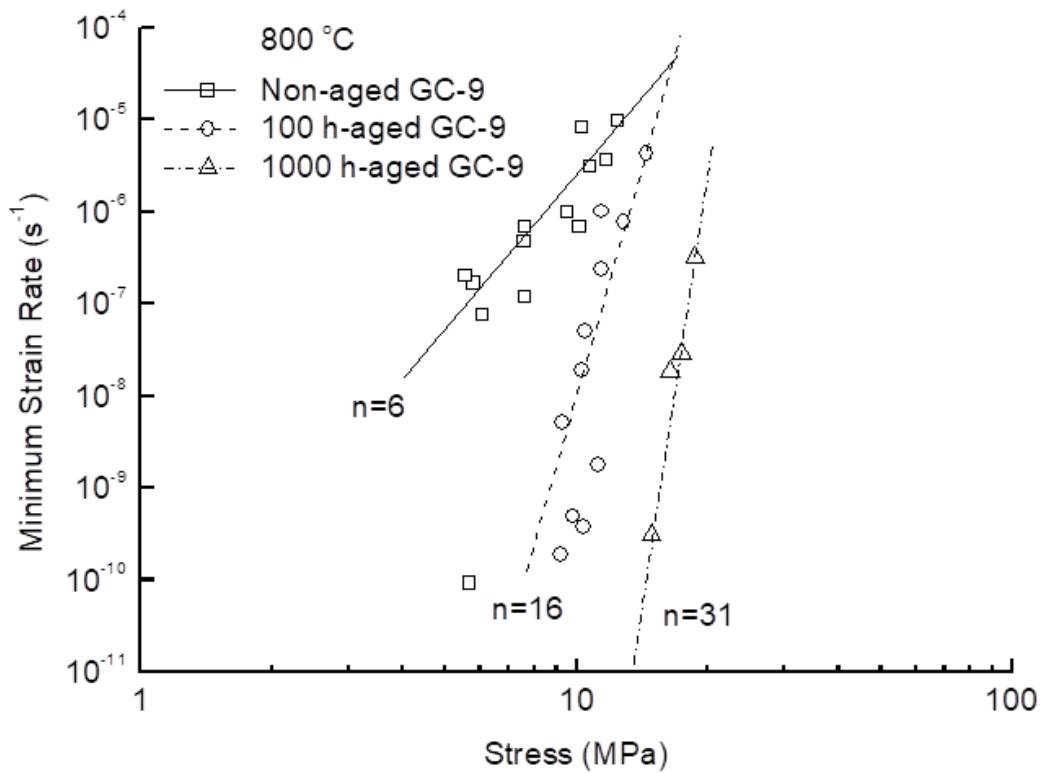
Temperature (°C)	Poisson's ratio	Elastic modulus (GPa)
25	0.3	16
650	0.3	21
700	0.3	22
750	0.3	15
800	0.3	6

2.3 模擬步驟與溫度場設定

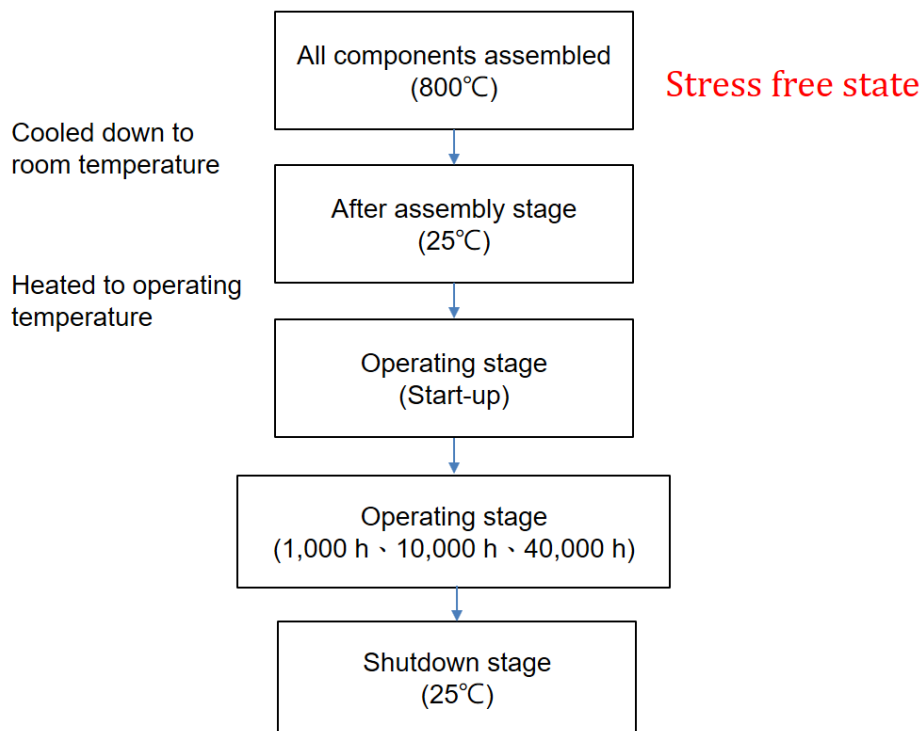
本研究中，平板式 SOFC 電池堆初始狀況為 800°C 下先進行電池組裝，並假設一開始在此階段的所有元件皆沒有受到任何應力作用，然後經過四個階段，分別為完成組裝階段（室溫）、電池運作的啟動階段、經過 1,000 小時、10,000 小時及 40,000 小時運作後的高溫潛變階段及電池停機後由高溫回到室溫的階段，如圖八所示。電池堆由初始的組裝階段進入完成組裝階段的過程中，整體組件的溫度變化由均溫 800°C 降至均溫 25°C，而後當進入電池運作的啟動階段時，溫度由均溫 25°C 升至具有溫度梯度的工作溫度場，此溫度場是由核能研究所依據平板式 SOFC 電池堆的設計，並透過各元件間的電化學反應模擬而成，溫度場中的最高溫為 802°C，最低溫為 651°C，如圖九[12]所示。當電池啟動後，將進行隨時間變化的高溫長時間潛變效應對於電池堆的熱應力影響分析，此階段模擬的時間分別為 1,000 小時、10,000 小時及 40,000 小時，當此階段的潛變分析結束後，電池堆將再次降溫至 25°C，以此模擬電池堆在停機回到室溫後的各元件所承受的應力狀況。



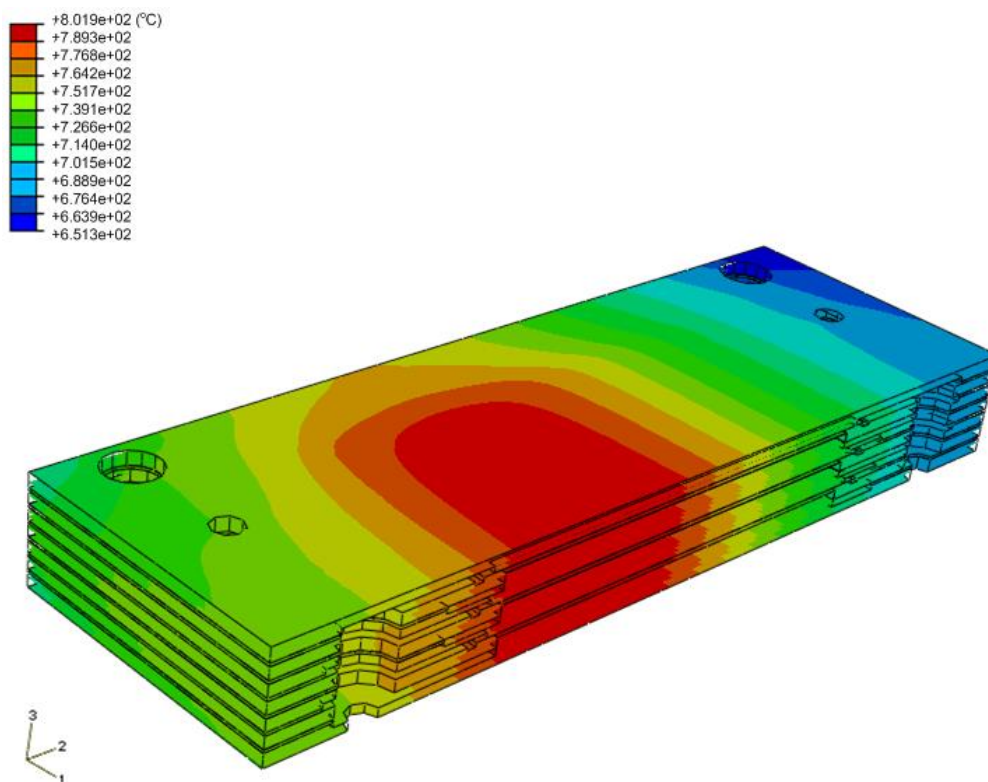
圖六、Crofer22H 在不同溫度下，最小潛變速率與施加應力的曲線 [29]



圖七、不同時效處理 GC-9 在 800°C 下，最小潛變速率與施加應力的曲線 [38]



圖八、平板式 SOFC 電池堆模擬步驟



圖九、平板式 SOFC 電池堆工作溫度場 [12]

2.4 失效準則

本研究將進行平板式 SOFC 電池堆各個元件因熱膨脹係數不匹配及溫度梯度而產生的熱應力分析，對於不同材料而言，在各個階段的最大等效應力可能產生材料破裂、介面剝離等失效狀況，其準則如下所討論。PEN 板的部分，不論在電池運作時的高溫狀況或停機時的低溫狀況下都屬於脆性材料，在失效準則上的等效應力採用最大主應力，當其最大主應力大於抗拉強度時將產生材料的破損；金屬連接板 Corfer 22 H 的部分，不論在高溫或低溫狀況之下都屬於延性材料，因此在其失效準則上的等效應力採用較保守的 Tresca 等效應力，當其數值超過 Corfer 22 H 的降伏強度時將產生材料的失效；玻璃陶瓷膠 GC-9 的部分，不同溫度下有著不同的材料特性，在低溫 25°C 時屬於脆性材料，而在高溫 800°C 時則屬於延性材料，因此低溫時材料失效準則所使用的等效應力為最大主應力，高溫時則改為使用 Tresca 等效應力；鎳網的部分，屬於延性材料，失效準則的選擇上應採用 Tresca 等效應力，然而，因網狀結構的關係，其撓曲性極佳，不容易產生破損，因此在本研究中鎳網的失效是可以忽略的。

此外，PEN 板的部分，在室溫狀況下透過雙軸彎曲試驗得知，其抗折強度為 187 MPa [39]，然而，當室溫下 PEN 板中氧化狀態的陽極升溫至 800°C 轉變為還原狀態時，其強度將由原本的 187 MPa 下降為 112 MPa [39]；金屬連接板 Corfer 22 H 的部分，其材料隨溫度變化的降伏強度可透由拉伸實驗得知，數值如表二[29]所示；玻璃陶瓷膠 GC-9 的部分，將經過 1,000 小時時效處理後的試片進行四點彎曲試驗得知，其抗折強度於 25°C 與 800°C 的數值分別為 45 MPa 及 36 MPa [34]。

除了上述提到，當材料本身的最大等效應力超過其可負荷的臨界應力值時，會產生失效狀況，接合件介面承受正向應力及剪應力而產生的剝離也是另一種可能發生失效的原因。在本研究中，主要探討的介面失效位置為金屬連接板 Corfer 22 H 與玻璃陶瓷膠 GC-9 的接合面，低溫與高溫狀況下的界面強度部分，可透由拉伸實驗得知，在低溫 25°C 時，接合面可承受的最大正向應力與最大剪應力值分別為 23 MPa 及 6.6 MPa，在高溫 800°C 時，接合面可承受的最大正向應力與最大剪應力值皆有下降的趨勢，其值分別為 12.7 MPa 及 4.7 MPa [40]；潛變時的界面強度部分，可透由高溫潛變實驗得知，若希望此接合面於 800°C

下可以達到超過 1,000 小時的壽命，不論是介面的正向拉應力或剪應力的數值皆需要小於 1.1 MPa [24]。

3. 結果與討論

在本研究的結果中可分為三個部分作討論，一是針對平板式 SOFC 電池堆各個元件在各個階段本身所承受的最大等效應力，探討電池堆是否因熱應力而有造成材料的破損或降伏等疑慮；二是針對各階段電池堆接合處的介面應力，分析介面剝離的可能性；三是觀察各階段電池堆的應變量，藉此了解各個元件變形量的大小。

3.1 各元件最大等效應力分析

平板式 SOFC 電池堆中，各個元件在不同階段所承受的最大等效應力如圖十-圖十三所示，左半邊為正向視圖，右半邊為左圖於不同角度的視圖，用來補充說明最大等效應力值發生的位置，對於各個元件而言，1,000 小時、10,000 小時及 40,000 小時運作後的高溫潛變階段有著相似的應力分布情況，因此以 1,000 小時為代表來說明潛變的應力狀況分布，此外，紅色圓圈處表示應力值最大的位置。圖十為 PEN 板的最大主應力分布圖，在完成組裝階段（室溫）及電池停機後回到室溫的階段，PEN 板的大主應力分布趨勢相同，其最大主應力的最大值發生處位於 PEN 板與金屬連接板的接觸面。在電池運作的啟動階段及經過 1,000 小時運作後的高溫潛變階段，兩部分的應力分佈趨勢也是相似的，其最大主應力的最大值發生在與玻璃陶瓷膠接合的轉角處。金屬連接板的 Tresca 等效應力分布圖如圖十一所示，在完成組裝階段（室溫）及電池停機後回到室溫的階段，有著相似的等效應力分布趨勢，其 Tresca 等效應力的最大值發生於與鎳網接合的邊角處。在電池運作的啟動階段及經過 1,000 小時運作後的高溫潛變階段，Tresca 等效應力的最大值皆發生在外圍中央區及金屬連接板與玻璃陶瓷膠的接合邊角處。

玻璃陶瓷膠的等效應力分布狀況如圖十二所示，由結果得知，在各階段中的等效應力於接合面的邊角處皆有應力集中的狀況發生，此外，當電池運作經過長時間運作後，應力集中的現象因潛變效應的關係有消退的趨勢。鎳網的部分，其 Tresca 等效應力分布圖如圖十三所示，在完成組裝階段（室溫）、電池運作的啟動階段及電池停機後回到室溫的階段，其等效應力的最大值都發生在鎳

網與金屬連接板接合的邊角處；另外，當電池運作經過長時間後，因潛變效應的影響，原本應力集中的狀況有消退的現象產生。

此外，平板式 SOFC 電池堆各元件本身在不同階段所承受的最大等效應力值如表六所示，於表的最下方所表示的為不同材料於低溫及高溫狀況下所能承受的臨界應力值，當各元件模擬的最大等效應力值超過其材料臨界應力值時，元件本身有可能發生降伏或破損等失效的現象。由表中的數值得知，PEN 板、金屬連接板及鎳網在各個階段因熱應力所產生的最大等效應力值皆小於該材料所能承受的臨界應力值，因此都不會產生元件結構失效。玻璃陶瓷膠的部分，在完成組裝階段（室溫）及電池停機後回到室溫的階段，材料所受到的最大等效應力值有超過臨界應力值，由此可推知，玻璃陶瓷膠在這兩個階段中，邊角處（即最大等效應力發生處）會有破損失效的可能性。此外，潛變效應的部分可由表中清楚的發現到，當電池由啟動階段進入長時間（1,000 小時、10,000 小時及 40,000 小時）的運作階段時，應力受潛變因素的影響皆有下降的趨勢，而隨著電池運作的時間愈長，應力鬆弛的趨勢就愈大，另外，由停機階段的應力數值可以發現到，當電池經過愈長時間的運作，停機後電池各個元件所受到的殘留應力有上升的趨勢。

表六、電池堆各元件在不同階段所承受的最大等效應力

Stage	PEN	Nickel mesh	IC ^(c) /Frame	Glass-ceramic sealant	
	MPS ^(a)	MTES ^(b)	MTES	MPS	MTES
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)
After assembly	64.6	75.9	197.9	65.7	-
Operating stage					
Start-up	8.56	4.40	59.6	-	34.5
1,000 h	7.83	0.0027	48.7	-	20.0
10,000 h	6.67	0.0016	45.5	-	18.4
40,000 h	5.51	0.0012	43.2	-	17.5
Shutdown					
After 1,000 h	66.5	80.5	213.4	70.5	-
After 10,000 h	66.3	80.6	228.0	73.3	-
After 40,000 h	67.7	80.6	236.8	74.4	-
Critical Stress					
25°C	187	480	406	45	-
800°C	112	150	120	-	36

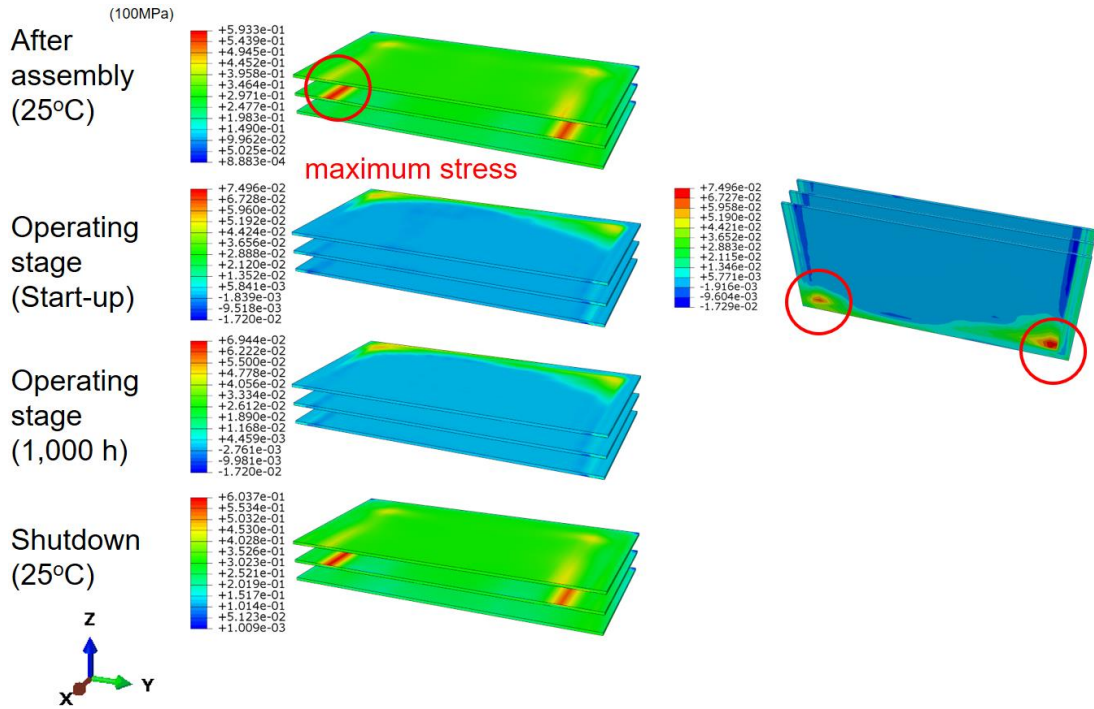
(a) MPS: maximum principal stress (b) MTES: maximum Tresca equivalent stress

(c) IC: interconnect

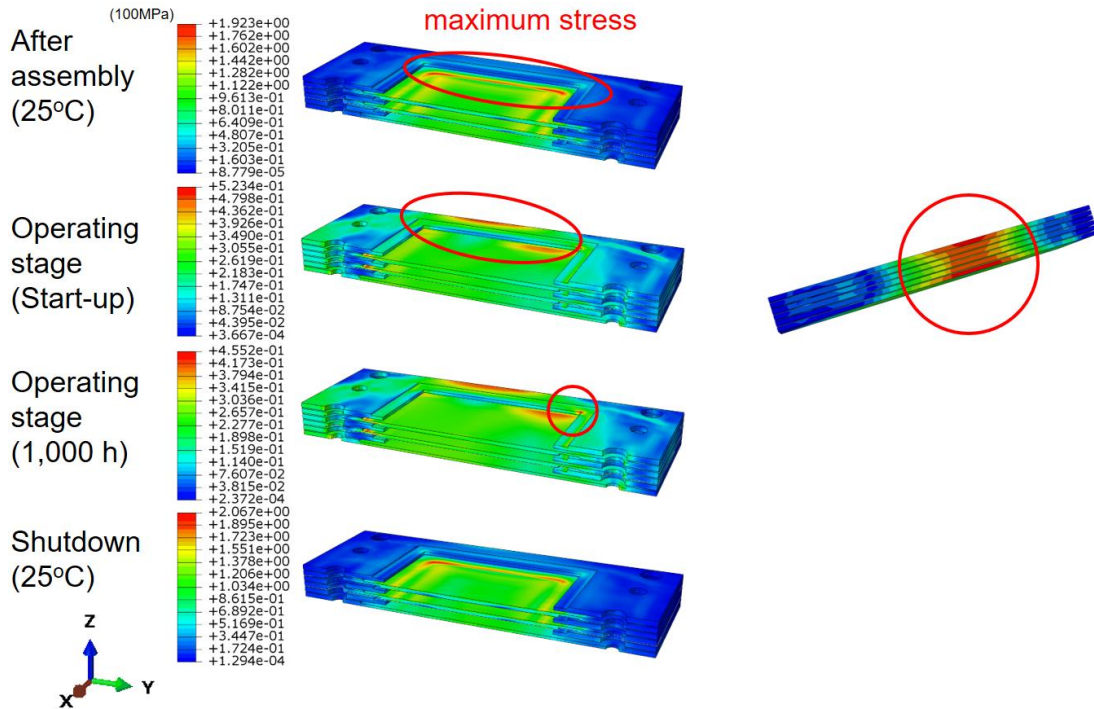
3.2 介面應力分析

平板式 SOFC 電池堆除了因各個組件本身達到臨界應力時會發生材料本身的失效之外，在接合面之間也可能因介面應力而有剝離的失效產生。本研究中所探討的介面應力分析為金屬連接板與玻璃陶瓷膠的接合面，在平板式 SOFC 電池堆中有兩個部分需要進行討論，一是金屬連接板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間的介面分析，如圖十四至圖十七所示；另一個部分是，PEN 板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間的介面分析，如圖十八至圖二十一所示。圖十四與圖十五分別呈現的是金屬連接板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間，玻璃陶瓷膠的介面正向應力及介面剪應力，而圖十六與圖十七則分別呈現的是金屬連接板介面處的正向應力及剪應力，由這些圖可知，不論是玻璃陶瓷膠或金屬連接板，此介面上的正向應力或剪應力最大值皆發生在接合面的邊角處。PEN 板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間，玻璃陶瓷膠的介面正向應力及介面剪應力如圖十八與圖十九所示，而金屬連接板處的介面正向應力與剪應力則於圖二十與圖二十一所示，這些接合面與金屬連接板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板介面的應力狀況有類似的呈現，對於 PEN 板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板介面中的玻璃陶瓷膠及金屬連接板，不論是介面中的正向應力或剪應力，其應力最大值皆發生在接合面的邊角處。

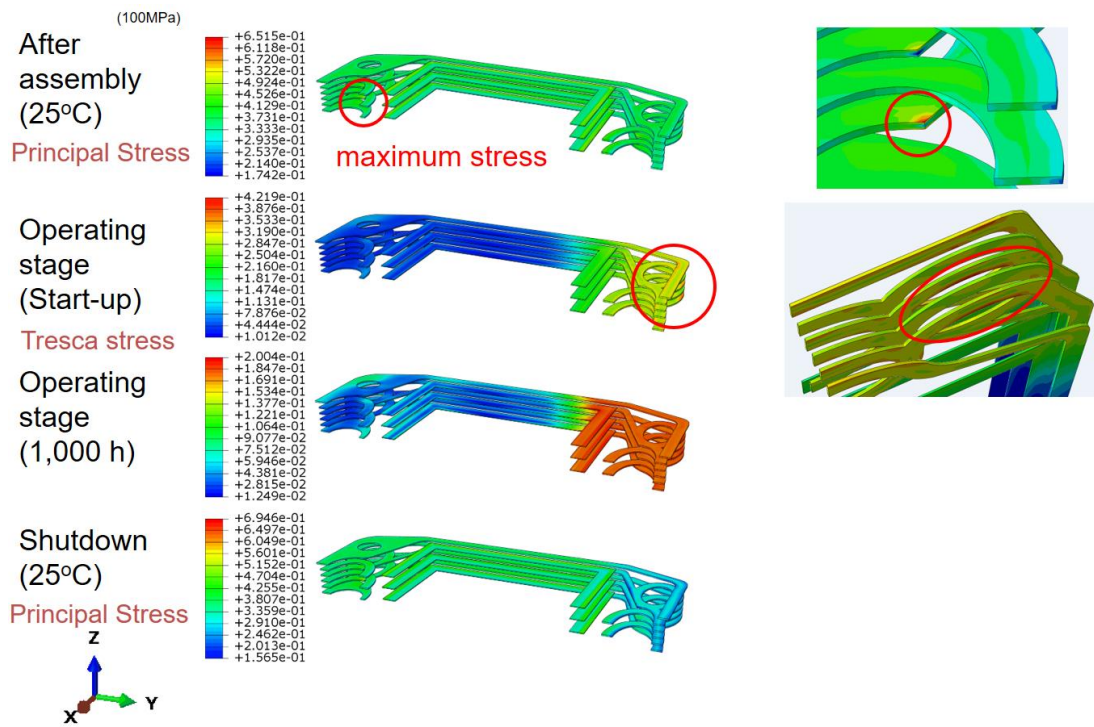
表七及表八分別呈現的是金屬連接板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板介面中，金屬連接板及玻璃陶瓷膠各階段所承受的介面最大正向應力值與最大剪應力值，而表九及表十所呈現的是 PEN 板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板介面中，金屬連接板及玻璃陶瓷膠各階段所承受的介面最大正向應力值與最大剪應力值。在高溫潛變階段與室溫停機階段中，介面應力值與材料本身的等效應力值有同樣隨時間變化的趨勢，高溫潛變階段的部分，隨電池運作的時間愈長，其介面應力值受潛變效應的影響，數值下降的比例愈大；電池經過長時間運作後，停機回到室溫的階段，介面應力值隨電池運作時的時間愈長則有數值愈大的趨勢。此外，由表中的結果可知，不論是在低溫的完成組裝階段及停機階段或高溫的電池運作階段，玻璃陶瓷膠介面與金屬連接板介面的最大正向及剪應力值大都超過其介面所能承受的臨界應力值，因此，從模擬的觀點來看，各個接合面的邊角處皆有可能發生剝離的現象。



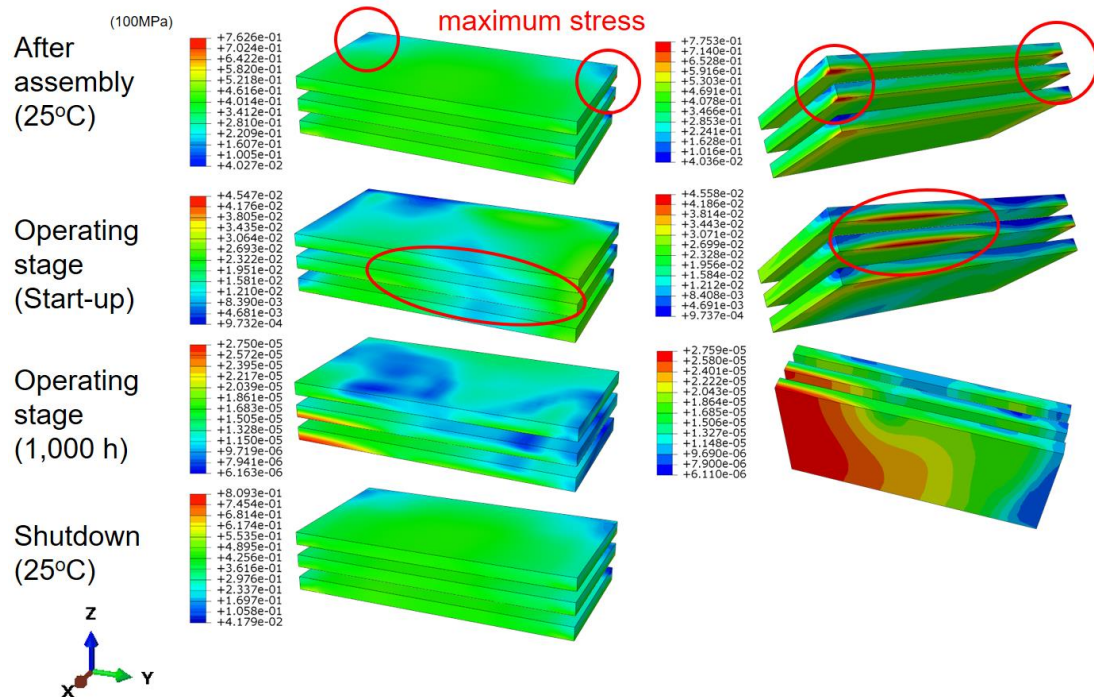
圖十、PEN 板的最大主應力分布圖



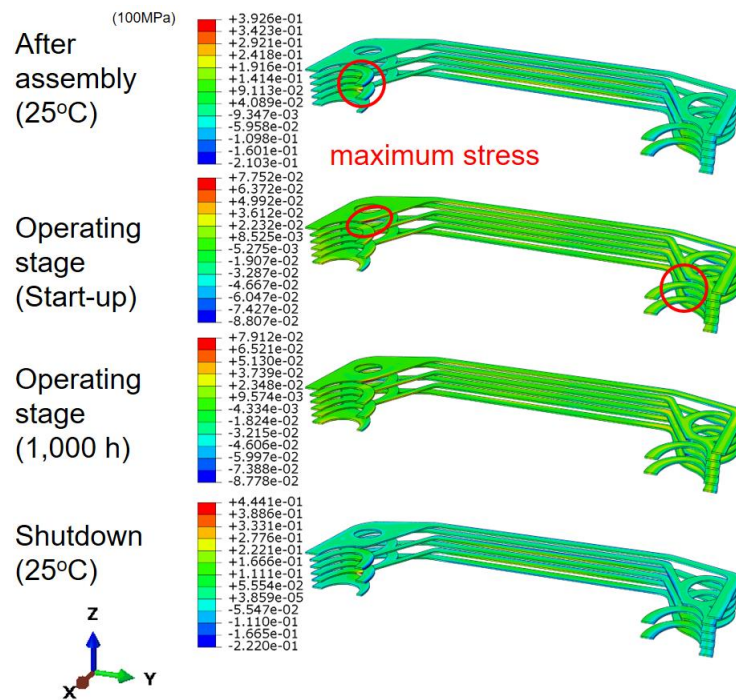
圖十一、金屬連接板的 Tresca 等效應力分布圖



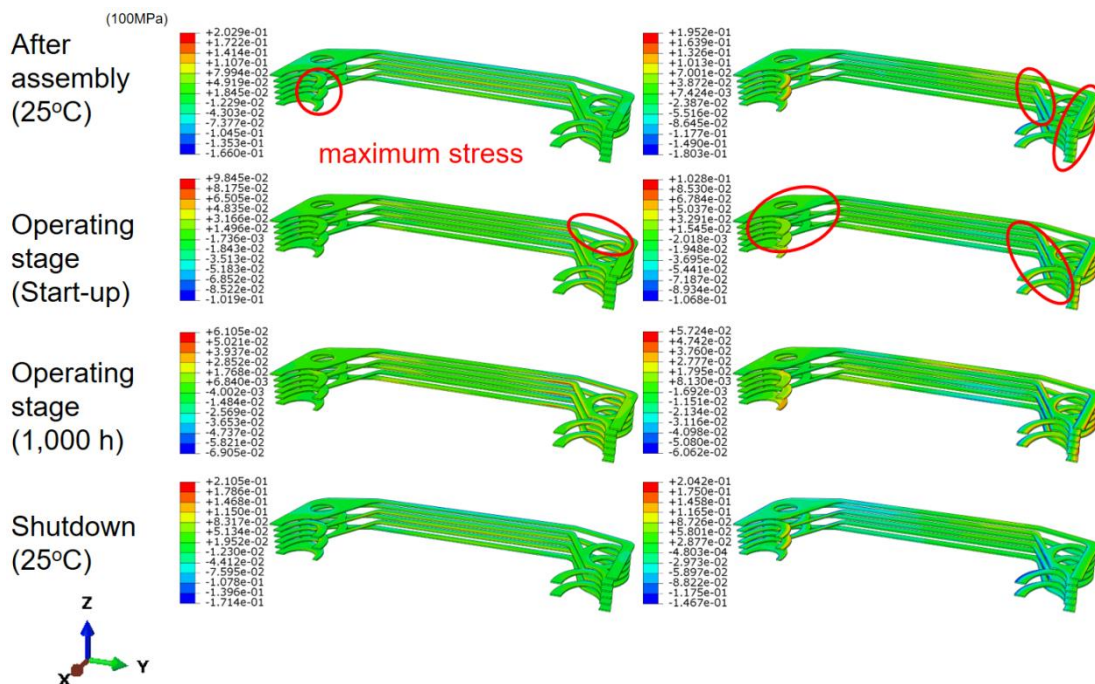
圖十二、玻璃陶瓷膠的最大主應力及 Tresca 等效應力分布圖



圖十三、鎳網的 Tresca 等效應力分布圖

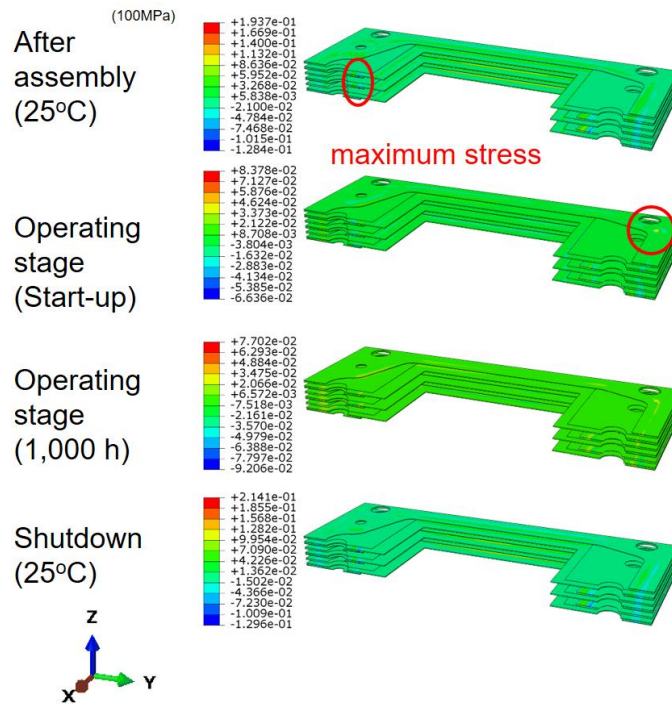


圖十四、金屬連接板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間的玻璃陶瓷膠的表面正向應力

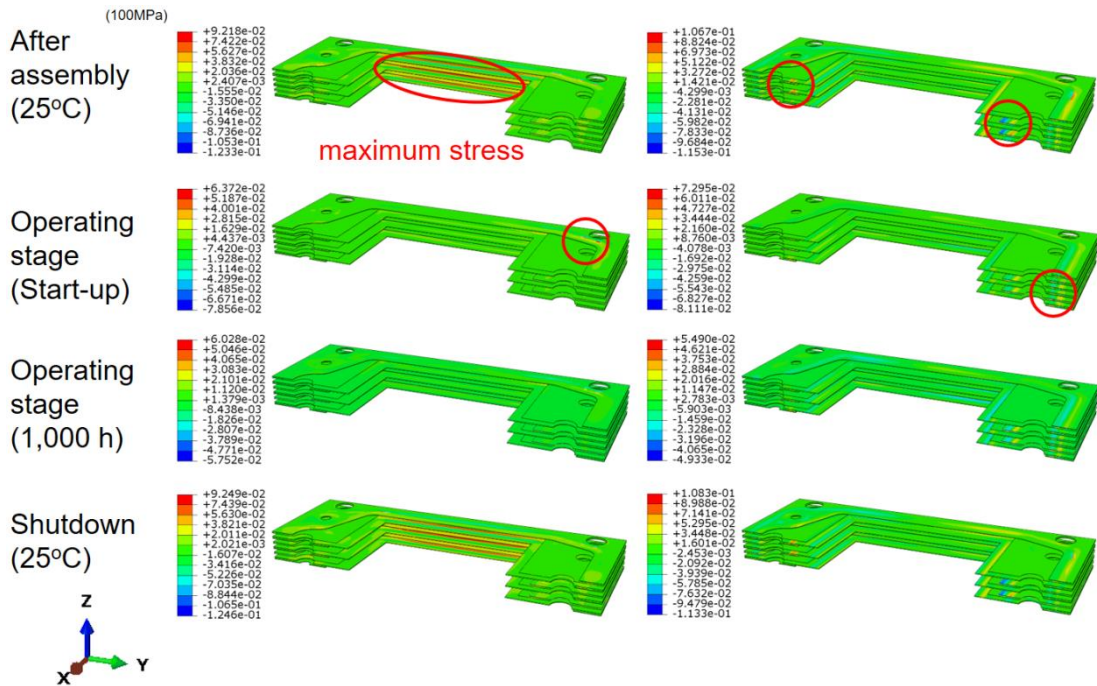


圖十五、金屬連接板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間的玻璃陶瓷膠的表面剪應力

(左圖為 X 方向的剪應力，右圖為 Y 方向的剪應力)

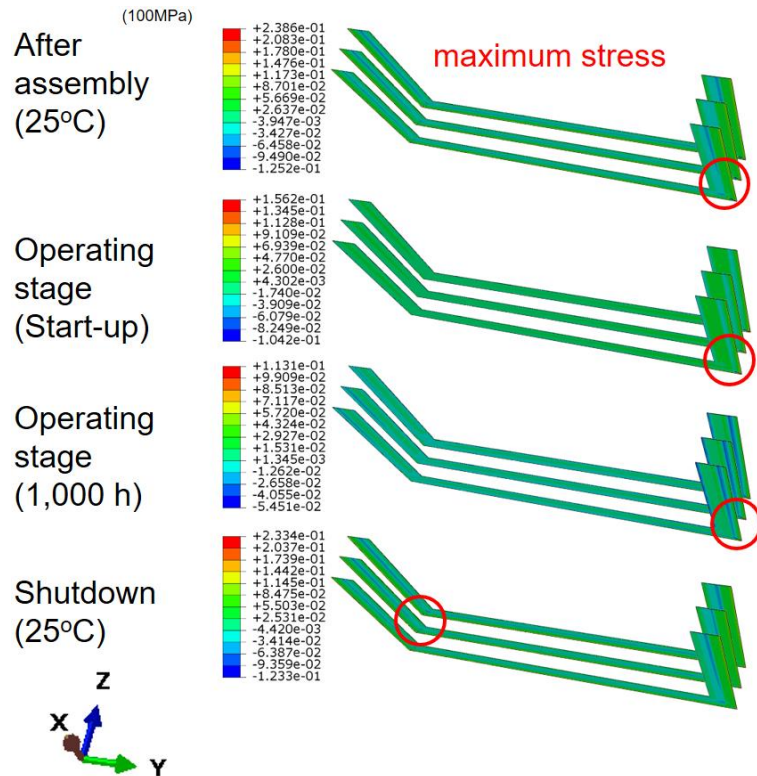


圖十六、金屬連接板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間的金屬連接板的表面正向應力

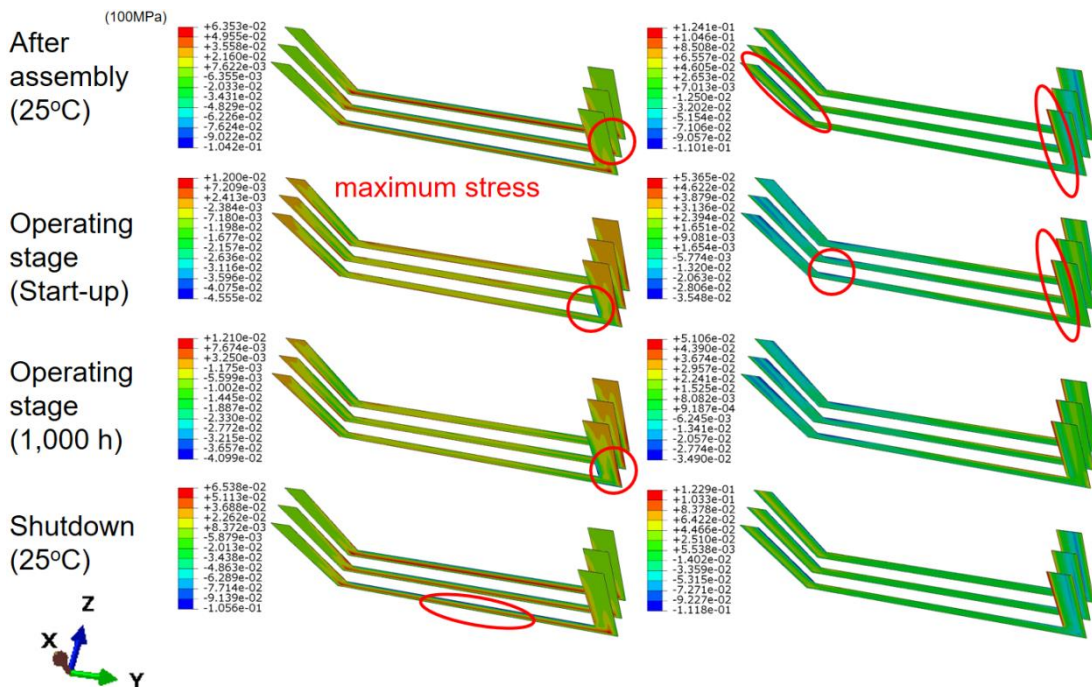


圖十七、金屬連接板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間的金屬連接板的表面剪應力

(左圖為 X 方向的剪應力，右圖為 Y 方向的剪應力)

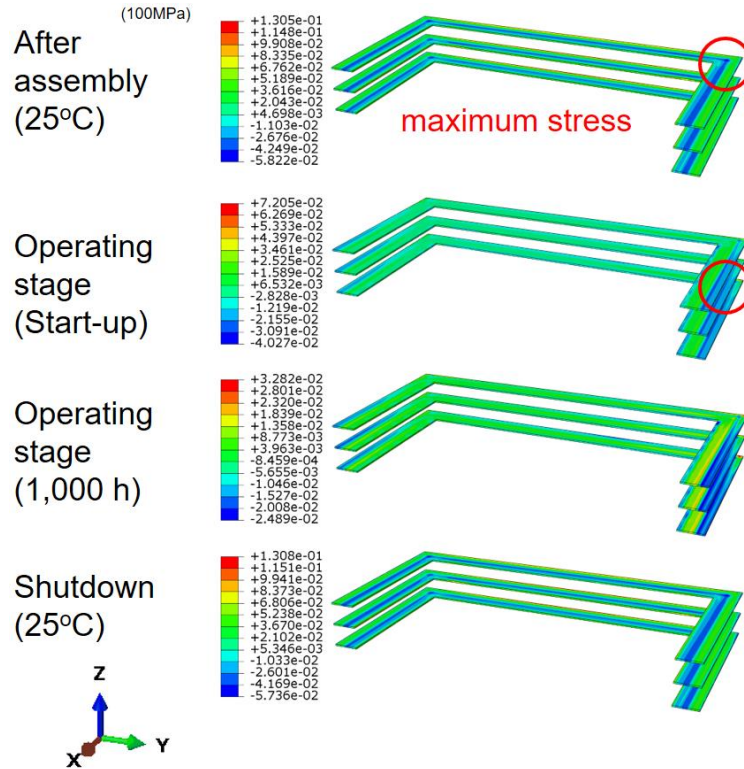


圖十八、PEN板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間的玻璃陶瓷膠的表面正向應力

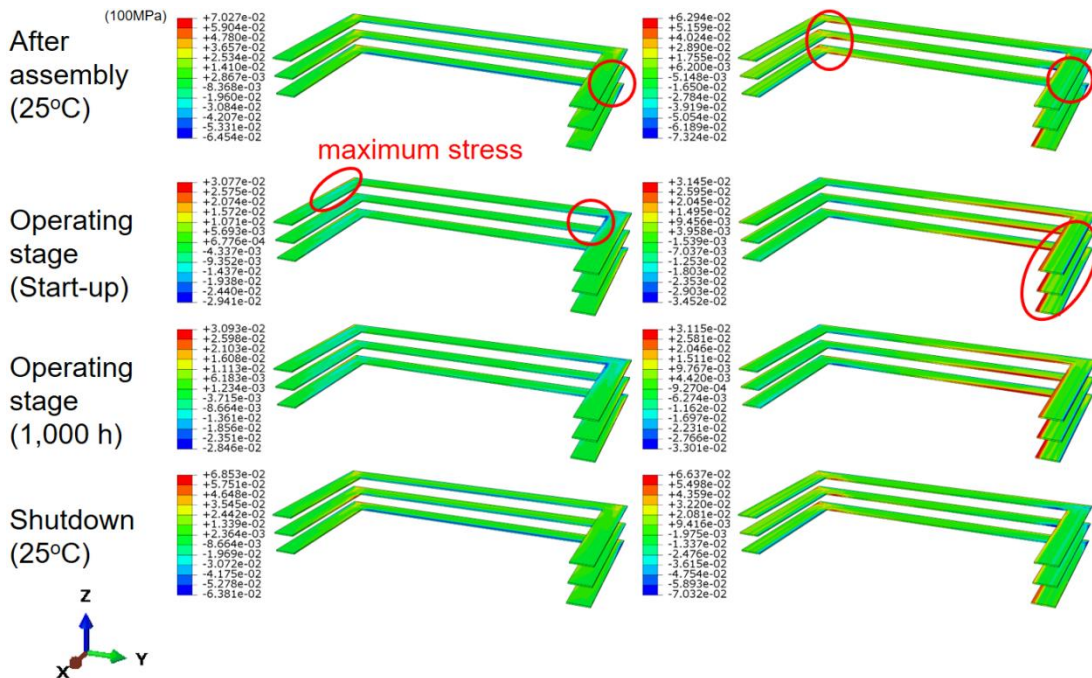


圖十九、PEN板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間的玻璃陶瓷膠的表面剪應力

(左圖為 X 方向的剪應力，右圖為 Y 方向的剪應力)



圖二十、PEN板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間的金屬連接板的表面正向應力



圖二十一、PEN板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間的金屬連接板的表面剪應力

(左圖為 X 方向的剪應力，右圖為 Y 方向的剪應力)

表七、金屬連接板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間，不同階段金屬連接板介面的正向應力及剪應力

Stage	Interconnect / Frame		
	Stress (MPa)		
	σ_{zz}	σ_{zx}	σ_{zy}
After assembly	19.1	12.3	11.5
Operating stage			
Start-up	7.66	7.86	8.11
1,000 h	7.70	6.03	5.49
10,000 h	7.40	5.68	5.18
40,000 h	7.22	5.47	4.52
Shutdown			
After 1,000 h	21.4	12.5	11.3
After 10,000 h	22.7	12.4	11.2
After 40,000 h	23.1	12.4	11.2
Critical stress			
25°C	23.0	6.6	6.6
800°C	12.7	4.7	4.7
Creep_1000 h	≤ 1.1	≤ 1.1	≤ 1.1

表八、金屬連接板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間，不同階段玻璃陶瓷膠介面的正向應力及剪應力

Stage	Glass-ceramic sealant		
	Stress (MPa)		
	σ_{zz}	σ_{zx}	σ_{zy}
After assembly	32.5	20.3	19.5
Operating stage			
Start-up	7.75	10.2	10.7
1,000 h	7.81	6.91	6.06
10,000 h	7.62	6.30	5.41
40,000 h	7.21	5.95	5.18
Shutdown			
After 1,000 h	36.7	21.1	20.4
After 10,000 h	38.8	21.4	21.1
After 40,000 h	39.5	21.5	21.5
Critical stress			
25°C	23.0	6.6	6.6
800°C	12.7	4.7	4.7
Creep_1000 h	≤ 1.1	≤ 1.1	≤ 1.1

表九、PEN 板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間，不同階段金屬連接板界面的正向應力及剪應力

Stage	Interconnect / Frame		
	Stress (MPa)		
	σ_{zz}	σ_{zx}	σ_{zy}
After assembly	5.82	7.03	7.32
Operating stage			
Start-up	4.03	3.08	3.45
1,000 h	2.49	3.09	3.30
10,000 h	2.42	2.89	3.30
40,000 h	2.34	2.65	3.30
Shutdown			
After 1,000 h	5.74	6.85	7.03
After 10,000 h	5.65	7.47	7.19
After 40,000 h	5.64	7.81	7.61
Critical stress			
25°C	23.0	6.6	6.6
800°C	12.7	4.7	4.7
Creep_1000 h	≤ 1.1	≤ 1.1	≤ 1.1

表十、PEN 板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板間，不同階段玻璃陶瓷膠界面的正向應力及剪應力

Stage	Glass-ceramic sealant		
	Stress (MPa)		
	σ_{zz}	σ_{zx}	σ_{zy}
After assembly	23.9	10.4	12.4
Operating stage			
Start-up	15.6	4.55	5.36
1,000 h	11.3	4.10	5.11
10,000 h	11.2	3.91	4.95
40,000 h	11.1	3.78	4.85
Shutdown			
After 1,000 h	23.3	10.6	12.3
After 10,000 h	23.1	10.9	12.3
After 40,000 h	22.8	11.1	12.3
Critical stress			
25°C	23.0	6.6	6.6
800°C	12.7	4.7	4.7
Creep_1000 h	≤ 1.1	≤ 1.1	≤ 1.1

3.3 各元件應變量分析

平板式 SOFC 電池堆各元件在不同階段的最大主應變數值於表十一所示，其中，室溫下的完成組裝階段及電池停機階段，因與電池堆初始狀況 (800°C 下進行電池組裝) 有著較大的溫度差，因此以上兩個室溫階段下的最大主應變數值比電池在高溫運作下還要大。此外，除了鎳網因有著較好的撓曲性，使其在室溫階段的最大主應力值大於 1%，PEN 板、金屬連接板及玻璃陶瓷膠在各階段下的最大主應變數值皆小於 1%，而潛變效應的部分，隨電池高溫運作時間愈長，除了鎳網的最大主應變數值有些許的上升之外，其他元件的最大主應變數值在高溫運作時間愈長的情況下，皆無顯著的影響產生。由應變量分析的結果得知，本研究中平板式 SOFC 電池堆各元件在不同階段下的應變量都不大，且在高溫運作階段，除了鎳網之外，其他元件之應變值並無變化。因此其變形受制於其機械邊界條件，而呈現固定應變 (constant strain) 的潛變行為，因此潛變機制在此狀態下會造成應力鬆弛的現象，與 3.1 節所觀察到在高溫運作階段有應力鬆弛的現象，呈現一致性的結果。

表十一、電池堆各元件在不同階段的最大主應變

Stage	PEN	Nickel mesh	IC ^(b) /Frame	Glass-ceramic sealant
	MPE ^(a)	MPE	MPE	MPE
	(%)	(%)	(%)	(%)
After assembly	0.97	1.22	0.92	0.99
Operating stage				
Start-up	0.12	0.13	0.21	0.19
1,000 h	0.12	0.71	0.21	0.19
10,000 h	0.12	0.94	0.21	0.19
40,000 h	0.12	0.95	0.21	0.19
Shutdown				
After 1,000 h	0.97	1.22	0.92	0.99
After 10,000 h	0.97	1.22	0.92	0.99
After 40,000 h	0.97	1.22	0.92	0.99

(a) MPE: maximum principal strain (b) IC: interconnect

4. 結論

- (1). 透過 ABAQUS 有限元素分析，已成功模擬三單元平板式 SOFC 在完成組裝階段（室溫）、電池運作的啟動階段、經過 1,000 小時、10,000 小時及 40,000 小時運作後的高溫潛變階段及電池停機後由高溫回到室溫，各個階段的元件應力、應變、玻璃陶瓷膠與金屬連接板的介面應力分佈與趨勢。
- (2). PEN 板、鎳網、金屬連接板在各階段的最大等效應力皆小於該材料經實驗所得知可承受的臨界應力；而玻璃陶瓷密封膠在完成組裝階段及電池停機階段的最大等效應力皆有些大於臨界應力，其發生處位於元件的邊角處，可能造成邊角處發生塑性變形或材料破裂。
- (3). 電池運作的啟動階段與經過 1,000 小時、10,000 小時及 40,000 小時運作後的高溫潛變階段結果顯示，所有元件的等效應力皆隨高溫潛變時間愈長而有下降的趨勢，而應變則變化不大，可得知元件經由高溫潛變效應後，有應力鬆弛的狀況。
- (4). 玻璃陶瓷膠的介面應力分析結果得知，不論是金屬連接板-玻璃陶瓷膠-金屬連接板介面或 PEN 板-玻璃陶瓷膠-金屬連接介面，金屬連接板與玻璃陶瓷膠在介面上的最大正向應力值與最大剪應力值都會超過材料經實驗所得知可承受的介面臨界應力，因此各個接合面的邊角處皆有可能發生剝離的現象。

5. 參考文獻

1. W. Z. Zhu and S. C. Deevi, *Mater. Sci. Eng.* A348 (2003), pp. 227-243.
2. T.-L. Wen, D. Wang, M. Chen, H. Tu. Z. Lu, Z. Zhang, H. Nie, and W. Huang, *Solid State Ionics* 148 (2002), pp. 513-519.
3. M. Nomura, S. Namie, K. Okane, T. Kobayashi, K. Koseki, and H. Komaki, *Bull. Mech. Eng. Soc. Jpn.* 23 (1995), pp. 12-27.
4. C. S. Montross, H. Yokokawa, and M. Dokiya, *Br. Ceram. Trans.* 101 (2002), pp. 85-93.
5. C. G. Vayenas, P. G. Debenedetti, I. Yentekakis, and L. L. Hegedus, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 24 (1985), pp. 316-324.
6. A. Malandrino and M. Chindemi, *Proc. 3rd Int. Symp. on SOFCs*, Penning, NJ, Electrochemical Society, 1993, pp. 885-894.
7. http://www.pnl.gov/energy/eed/comp_mechanics/images/sofselectrochemistry.jpg.
8. C. S. Montross, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1997), pp. 353-358.
9. M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, and T. Watanabe, *J. Mater. Sci.* 32 (1997), pp. 2423-2431.
10. C. S. Montross, *Br. Ceram. Trans.* 95 (1996), pp. 1-9.
11. A. Selimovic, M. Kemm, T. Torisson, and M. Assadi, *J. Power Sources* 145 (2005), pp. 463-469.
12. C.-K. Lin, T.-T. Chen, Y.-P. Chyou, and L.-K. Chiang, *J. Power Sources* 164 (2007), pp. 238-251.
13. C.-K. Lin, T.-T. Chen, A.-S. Chen, Y.-P. Chyou, and L.-K. Chiang, *ECS Trans.* 7 (2007), pp. 1977-1986.
14. C.-K. Lin, L.-H. Huang, L.-K. Chiang, and Y.-P. Chyou, *Journal of Power Sources* 192 (2009), pp. 515-524.
15. C.-K. Lin, L.-H. Huang, L.-K. Chiang, and Y.-P. Chyou, *ECS Trans.* 25 (2009), pp. 349-358.
16. H.-T. Chang, C.-K. Lin, and C.-K. Liu, *J. Power Sources* 189 (2009), pp. 1093-1099.
17. H.-T. Chang, C.-K. Lin, and C.-K. Liu, *J. Power Sources* 195 (2010), pp. 3159-3165.
18. H.-T. Chang, C.-K. Lin, C.-K. Liu, and S.-H. Wu, *J. Power Sources* 196 (2011), pp. 3583-3591.
19. C.-K. Lin, K.-L. Lin, J.-H. Yeh, W.-H. Shiu, C.-K. Liu, and R.-Y. Lee, *J. Power Sources*, 241 (2013), pp. 12-19.
20. Y.-T. Chiu, C.-K. Lin, and J.-C. Wu, *J. Power Sources*, 196 (2011), pp. 2005-2012.
21. Y.-T. Chiu and C.-K. Lin, *J. Power Sources*, 198 (2012), pp. 149-157.
22. Y.-T. Chiu and C.-K. Lin, *J. Power Sources*, 219 (2012), pp. 112-119.

23. C.-K. Lin, J.-Y. Chen, J.-W. Tian, L.-K. Chiang, and S.-H. Wu, *J. Power Sources*, 205 (2012), pp. 307-317.
24. C.-K. Lin, K.-L. Lin, J.-H. Yeh, W.-H. Shiu, C.-K. Liu, and R.-Y. Lee, *J. Power Sources*, 241 (2013), pp. 12-19.
25. C.-K. Lin, W.-H. Shiu, S.-H. Wu, C.-K. Liu, and R.-Y. Lee, *J. Power Sources*, 261 (2014), pp. 227-237.
26. C.-K. Lin, Y.-A. Liu, S.-H. Wu, C.-K. Liu, and R.-Y. Lee, *J. Power Sources*, 280 (2015), pp. 272-288.
27. J. Laurencin, G. Delette, F. U. Viretta, and S. D. Iorio, *J. Euro. Ceram. Soc.* 31 (2011), pp. 1741-1752.
28. B. Sun, R. A. Rudkin, and A. Atkinson, *Fuel Cells* 9 (2009), pp. 805-813.
29. Y.-T. Chiu, *Creep and Thermo-Mechanical Fatigue Properties of Ferritic Stainless Steels for Use in Solid Oxide Fuel Cell Interconnect*, Ph.D. Thesis, National Central University, 2012.
30. https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Data_Sheet_VDM_Crofer_22_H.pdf. (accessed on November 9, 2018)
31. Metals Handbook, 10th Ed., Vol. 2, *ASM International*, Materials Park, OH, 1990, pp. 437-441.
32. W. Koster, *Zeitschrift fur Metallkunde* 39 (1948), pp. 1-9. (in German)
33. P. Hidnert, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 58 (1957), p. 90.
34. J.-H. Yeh, *Analysis of High-Temperature Mechanical Durability for the Joint of Glass Ceramic Sealant and Metallic Interconnect for Solid Oxide Fuel Cell*, M.S. Thesis, National Central University, 2011.
35. C.-K. Liu, R.-Y. Lee, K.-C. Tsai, S.-H. Wu, and K.-F. Lin, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 35 (2015), pp. 65-75.
36. N. E. Dowling, *Mechanical Behavior of Materials*, 3rd Ed., Pearson Education, Inc., New Jersey, USA, 2007, p. 816.
37. J. Weertman, and P. Shahinian, *J. Metal* 8 (1956), p. 1224.
38. K.-L. Lin, *Analysis of Creep Properties of Glass Ceramic Sealant and Its Joint with Metallic Interconnect for Solid Oxide Fuel Cells*, M.S. Thesis, National Central University, 2012.
39. J. Malzbender, R. W. Steinbrech, and L. Singheiser, *Proceedings of the 29th International Conference on Advanced Ceramics and Composites*, January 23-28, Cocoa Beach, Florida, 2005, pp. 293-298.
40. J.-Y. Chen, *Analysis of Mechanical Properties for the Joint of Metallic Interconnect and Glass Ceramic in Solid Oxide Fuel Cell*, M.S. Thesis, National Central University, 2010.