

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

SOFC 接合件硬焊封裝機械特性及應力分析研究  
Mechanical Properties and Stress Analysis for Braze Sealing Joint  
in SOFC Stack

計畫編號：108A004

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 108 年 2 月至 108 年 12 月

研究經費：新臺幣 柒拾捌 萬元

核研所聯絡人員：黃亮維

報告日期：108 年 12 月 20 日

## 目 錄

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 目 錄.....                     | I  |
| 中文摘要.....                    | 1  |
| 英文摘要.....                    | 3  |
| 壹、計畫緣起與目的.....               | 5  |
| 貳、研究方法與步驟.....               | 19 |
| 一、機械強度試驗.....                | 19 |
| (一)硬焊填料與金屬連接板接合件試片製作.....    | 19 |
| (二)接合強度測試.....               | 22 |
| 二、熱應力分析.....                 | 23 |
| (一)有限元素分析模型.....             | 23 |
| (二)材料參數設定.....               | 25 |
| (三)模擬步驟與溫度場設定.....           | 30 |
| (四)失效準則.....                 | 32 |
| 參、結果與討論.....                 | 34 |
| 一、不同接合持溫時間對接合件室溫張力強度的影響..... | 34 |
| 二、接合件高溫張力強度.....             | 46 |
| 三、接合件室溫與高溫之剪力強度.....         | 47 |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 四、電池堆各元件最大等效應力分析..... | 65 |
| 肆、結論 .....            | 72 |
| 伍、參考文獻.....           | 74 |

## 中文摘要

本研究針對核研所開發適用於 MS-SOFC 系統硬焊封裝技術之銀基硬焊填料，進行與金屬連接板接合之接合件的機械特性分析，探討硬焊填料/金屬連接板接合件於不同溫度下之接合強度與破裂模式；另外，亦建立硬焊封裝多層電池堆 3-D FEM 有限元素模型，並求解熱應力分佈。

由實驗結果得知接合時間 30 分鐘可以產生較佳的接合件室溫張力強度，並選為後續各項試片之接合時間。在受力模式為正向張應力時，室溫與 750°C 下的強度分別為  $30.63 \pm 3.2$  MPa、 $13.43 \pm 0.99$  MPa。試片在高溫接合過程中，形成一氧化層，由 XRD 分析，其氧化層最主要為  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  與少部分的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  組成。根據斷面對稱區域元素分布分析得知不管在高溫與室溫環境下，破裂皆發生在硬焊填料與氧化層的介面。在受力模式為剪應力時，室溫與 750°C 下的強度分別為  $40.02 \pm 2.88$  MPa、 $10.06 \pm 0.36$  MPa。根據斷面對稱區域元素分布分析得知在室溫下，其破斷面並非完全發生於氧化層與硬焊填料的介面，有部分的破斷面發生在硬焊填料之間；在高溫下，破裂發生在硬焊填料與氧化層的介面。

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；  
銀基硬焊填料在各階段所產生的最大等效應力值皆大於臨界應力值。

## **Abstract**

The aim of this study is to investigate the mechanical strength of the braze seal/metallic interconnect joint and the thermal stress distribution at different stages in an SOFC stack using braze sealing technique.

Experimental results indicate that a bonding time of 30 min can produce better tensile strength of the joint at room temperature, and it is thus selected as the bonding time for each following test specimen. For tensile loading mode, the joint strength at room temperature and 750°C is  $30.63 \pm 3.2$  MPa and  $13.43 \pm 0.99$  MPa, respectively. During high temperature bonding of the joint specimen, an oxide layer is formed. According to XRD analysis, the oxide layer is mainly composed of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and a small amount of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Regardless of the testing temperature, fracture of the joint occurs at the interface between the brazing filler and oxide layer.

For shear loading mode, the joint strength at room temperature and 750°C is  $40.02 \pm 2.88$  MPa and  $10.06 \pm 0.36$  MPa, respectively. At room temperature, the fracture does not entirely occur at the interface between the brazing filler and oxide layer, and some occurs within the brazing filler. At high temperature, fracture path is along the interface between the braze filler and the oxide layer.

Simulation results indicate the maximum equivalent stress in PEN, nickel mesh, and interconnect at each stage of the SOFC operation condition 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 greater than the critical value, which occurs at the corners of the interface. The maximum equivalent stress in the silver-based brazing filler at all stages is greater than the critical stress.

## 壹、計畫緣起與目的

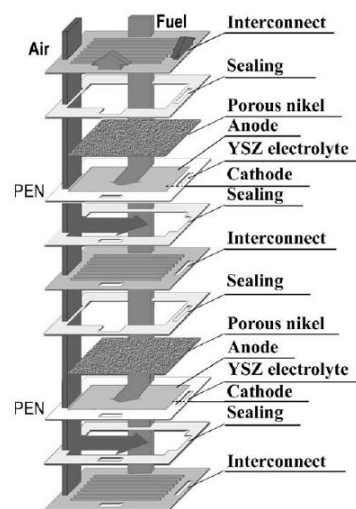
燃料電池是一種可將化學能直接轉換成電能的發電裝置，它不像一般電力是將燃料由化學能轉換成熱能後，再利用熱機轉換成機械能，最後轉換成電能，所以不受卡爾諾循環（Carnot cycle）的限制，效率大幅提升。燃料電池可依電解質種類不同而分類，而在所有燃料電池中，固態氧化物燃料電池（solid oxide fuel cell, SOFC）的工作溫度可達到 650°C-1000°C，無須使用貴金屬觸媒，所以燃料的相容性高，許多碳氫化合物都可以作為 SOFC 使用的燃料。理論上，單一 SOFC 系統可達 60% 之能量效率，若系統排出之廢氣所產生之廢熱，搭配小型渦輪機，利用汽電共生方式，可使電池的發電效率達到 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  $650^{\circ}\text{C}$ - $800^{\circ}\text{C}$  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。

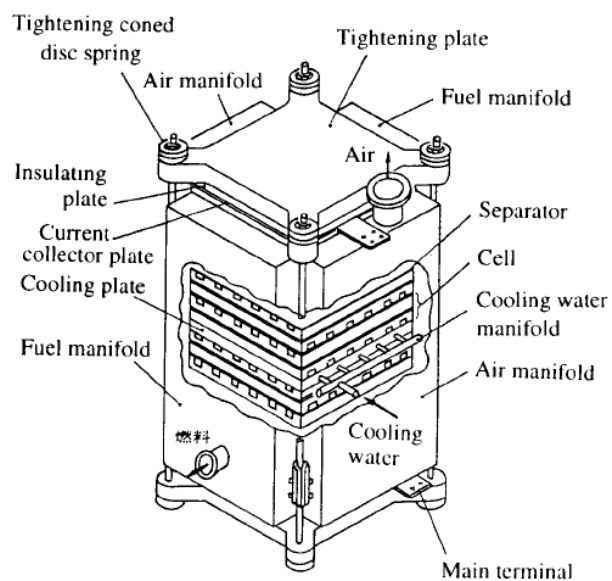
SOFC 系統大至 MW 等級發電廠，未來可作為工商業或住宅社區用電，小至 kW 等級可作為分散式電力、可攜式電力或偏遠地區用電。2011 年 3 月 11 日福島核災事故後，讓世界第三大經濟體系的日本重新思考整個能源政策，以 SOFC 為基礎的 700 W 級 micro-CHP (combined heat and power, CHP) 民生住宅用熱電混合商業機型已成為替代能源選項之一。SOFC 的工作原理是利用高溫下具有氧離子傳導性的固態氧化物為電解質，然後在陽極 (anode) 通入燃料氣體 (如天然氣、煤氣、沼氣、氫氣)、陰極 (cathode) 通入氧化劑 (如空氣、氧氣)，再藉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  $\text{LaMnO}_3$ )，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鋁 (Ca-doped  $\text{LaCrO}_3$  or Sr-doped  $\text{LaCrO}_3$ ) 或在較低溫下 ( $800^{\circ}\text{C}$  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各式封裝技術，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。

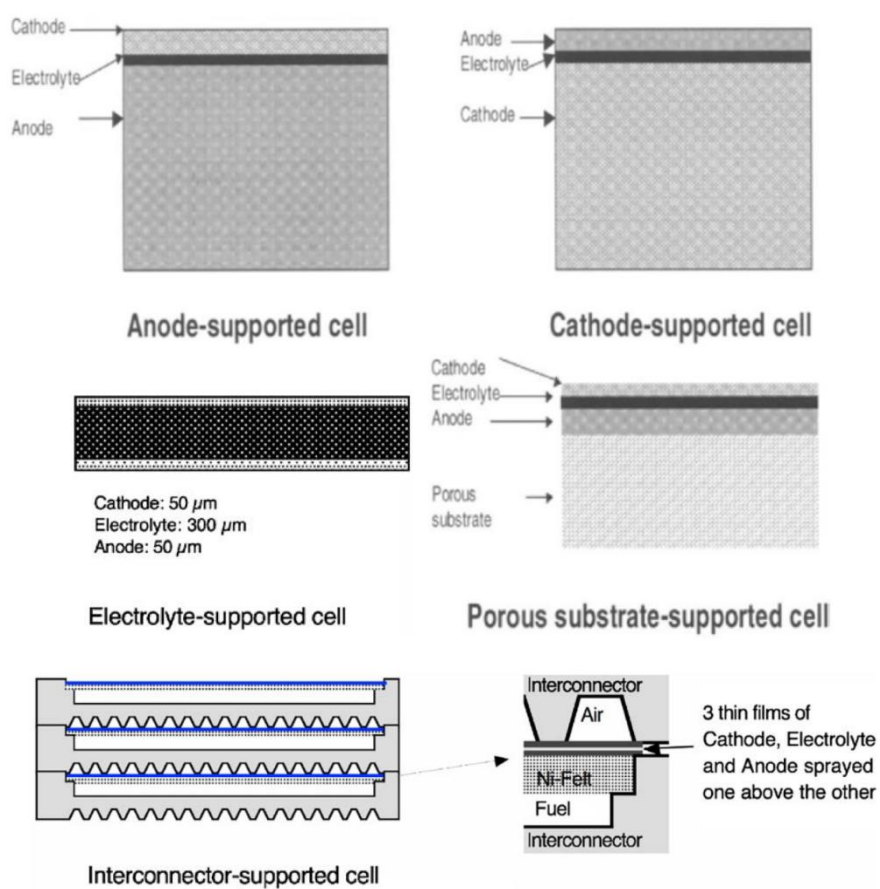


圖一、平板式 SOFC 電池堆構造示意圖 [2]

圖一[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。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技術來進行，封裝技術在 SOFC 中扮演了非常重要的角色，它必須提供良好的接合性、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。圖二[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 電池堆組合系統示意圖[3]



圖三、不同結構支撐設計的平板式 SOFC[4,5]

平板式 SOFC 依照不同的結構支撐方式，可分為自我支撐 (self-supporting) 和外部支撐 (external supporting) 兩類，如圖三[4,5] 所示，在自我支撐的設計中，PEN 板裡面最厚的一層將會當成支撐的結構，由此可分為陽極支撐、陰極支撐或電解質支撐；而在外部支撐的設計中，PEN 板將會被配置在連接板或多孔基板上，稱之為金屬（連接板）支撐及多孔基板支撐設計。金屬支撐固態氧化物燃料電池(metal-supported solid oxide fuel cell, MS-SOFC)在近年來的 SOFC 研究中逐漸受到重視，主要的原因在於可以降低現有 SOFC 系統的工作溫度，現有 SOFC 的設計，工作溫度都需要在 800°C-1000°C 的高溫環境下才能運作的問題，而需要如此高溫的主要原因是由於 YSZ 陶瓷電解質材料只能在高溫下充分傳導氧化物離子，YSZ 在 1000°C 時的離子電導率為 0.1 S/cm，在 800°C 時為 0.02 S/cm [6]。工作溫度為 650°C-850°C 的中溫型及工作溫度為 550°C-650°C 的低溫型 SOFC 為近年來的開發重點，金屬支撐的設計可以透過減小電池片的厚度而達到降低工作溫度的效果，是目前 SOFC 領域研究與開發的重點之一。

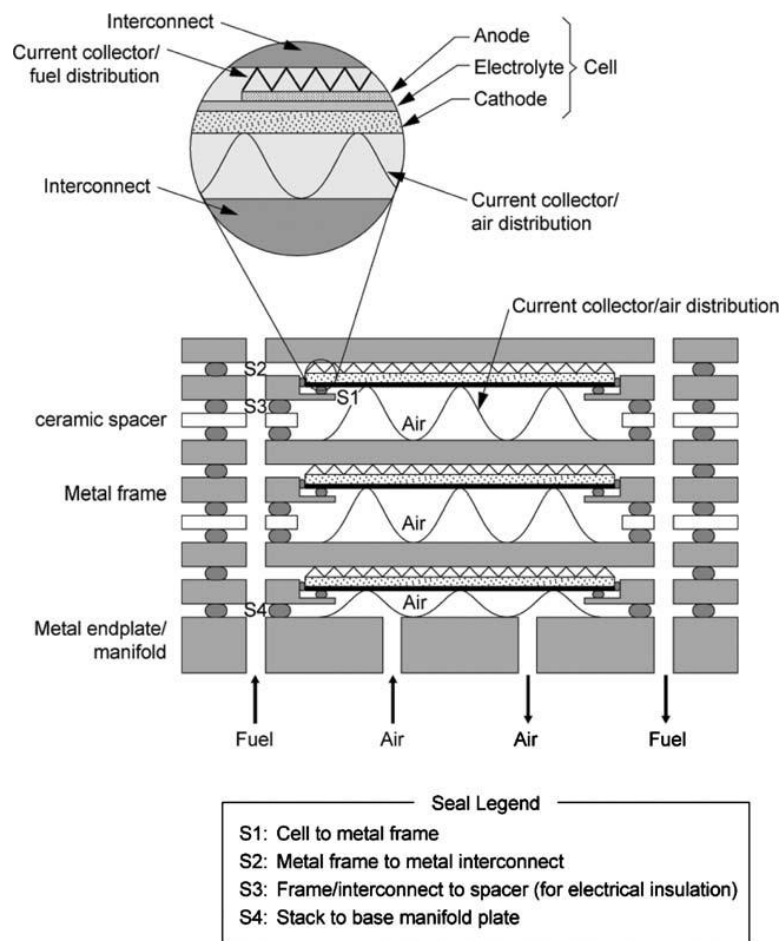
傳統自我支撐方式，無論是電解質支撐型 SOFC，還是電極支撐型 SOFC，其支撐體一般都採用陶瓷材料或金屬陶瓷複合材料。由於陶瓷材料不易加工，抗熱震性 (thermal shock) 及焊接性差，不利於堆疊組裝，使得 SOFC 的製備成本較高。因此，在近年來發展

中低溫 SOFC 的設計當中，金屬支撐的設計除了上述提到降低工作溫度的效果之外，由於可選用較便宜的金屬不銹鋼材，且金屬材料的製造與加工相較於傳統 SOFC 使用的陶瓷材料或金屬陶瓷複合材料容易，因此金屬支撐型的 MS-SOFC 相較於電極及電解質支撐型 SOFC 有著價格較低的優勢。此外，金屬支撐材料有著高電子導率、高熱導性、優良的延展性等特性；高電子導率，表示在歐姆電阻較低的狀況下可以提高 SOFC 元件間導電效率；高熱導性可以讓 SOFC 在高溫運作下有較低的溫度梯度，降低材料間因溫度梯度而產生的熱不匹配問題，也可以縮短電池啟動運作時間；優良的延展性，讓電池在組合堆疊與密封的部分有著更好的品質成效。由於 MS-SOFC 具有抗氧化還原、抗熱震（thermal shock）、抗熱循環及高強度的特性，一般咸認其適用於機動性高的載具及運輸工具，故國際間的主要 SOFC 廠商及研究機構與汽車業業者（例如 Julich、Plansee、Ceres Power、BMW、Nissan、Honda 等），都攜手合作進行開發中[7,8]。

在平板式 SOFC 電池堆的組合中，封裝技術為相當重要的技術之一。由於 SOFC 的發電運作為氧化還原電化學反應，因此各個元件之間若沒有良好的封裝設計，可能會有氣體與電的洩漏發生，而造成電池的反應氣體供給量不足、相鄰零件氧化還原而損壞、電流通路失效等問題，使得 SOFC 電池的使用壽命降低。在平板式 SOFC 的電池堆設計中，需使用到封裝的位置如圖四[9]所示，包含

(S1)金屬連接板和 PEN 板之間的密封、(S2)金屬連接板與金屬連接板之間的密封、(S3)金屬連接板和陶瓷墊片之間的密封、(S4)電池底板和電池堆之間的密封[9]。平板式 SOFC 封裝設計目前主要可以分為三類，分別為壓合式封裝(compressive seal)、剛性封裝(rigid seal)及撓性封裝(compliant seal) [9,10]。其中，在壓合式封裝設計中，因封裝材料與連接材料間並沒有黏合起來，需要在其電池堆上施加應力，使電池封裝的接合面可以緊密貼合，此設計的優點在於，當電池使用一段時間後，封裝材料是容易更換的，而缺點則在於，因封裝材料間並沒有黏合，緻密性較差。壓合式封裝的材料選用，金屬墊片封裝與雲母封裝材料為常見的選項，金屬墊片封裝常見的材料有金與銀，因兩者屬於較有韌性的金屬，在電池有施加壓力的情況之下可以有一定的變形容許程度[10]。雲母封裝，是透過對重疊的片狀雲母晶體或顆粒施加壓力，以達到氣密封裝效果，然而在單純使用雲母封裝的情況下，最大的洩漏源通常是雲母與金屬或陶瓷之間的界面，因此可藉由在界面間加入銀或玻璃輔助層，來達到更好的密封效果[11]。在剛性封裝設計中，玻璃與玻璃陶瓷為最常選用的材料，在組裝的階段將玻璃與玻璃陶瓷置於高溫下進行融化與接合，此設計優點在於，因封裝材料緻密地與接合面黏合在一起，因此接合面的氣密性相較於壓合式封裝來得好，然而因為材料間是緊密黏合在一起，以至於熱膨脹係數不匹配的效果影響較大，當電池

於室溫與高溫工作狀況間反覆熱循環之下，可能造成元件因熱應力影響而有損壞的狀況發生，故開發熱膨脹係數相近的玻璃與玻璃封裝材質，也是很重要的研究課題。此外，相較於壓合式封裝材料的可更換性，剛性封裝材料因結合面為緊密的黏合，使得此種類型的電池只能一次性的使用，成本較為昂貴。



圖四、平板式 SOFC 電池堆封裝位置示意圖[9]



撓性封裝為另一種封裝技術，包含黏著撓性封裝（bonded compliant seal, BCS）及硬焊封裝（braze seal）。在黏著撓性封裝 BCS 的設計中，將一片薄型的金屬密封片放置黏著於相鄰金屬與陶瓷元件間，由於封裝材料的厚度薄，因此 BCS 的設計在熱循環和機械振動下顯示出優異的氣密性和高機械完整性[12]。在硬焊封裝設計中，金屬硬焊填料因其有較容易塑性變形的特性，因此在熱應力和機械應力上提供緩衝吸收的效果，焊料選擇的部分主要為在空氣中較為穩定的銀、金、鉑等[10]，在硬焊接合過程中，焊料因高溫而融化為液態相，並在冷卻時與接合面進行黏接，為了使焊料在高溫融化接合可以更完整，可以將 CuO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 加入以達到更好的接合品質，目前常用的商用銀基硬焊填料為添加不同 CuO 含量的 Ag-CuO 合金。硬焊的過程可分為活性金屬硬焊（active metal brazing）或空氣硬焊（air brazing），兩者的特性說明如下[10]。活性金屬硬焊：

- （1）焊接過程應於惰性氣體或真空環境中進行；
- （2）焊接需在高溫下進行；
- （3）焊接接合面在高溫下會降解，容易造成材料的氧化。

空氣硬焊：

- （1）透過貴金屬溶劑中使用部分可溶的熔融氧化物來促進陶瓷密封表面的潤濕；
- （2）具有耐高溫氧化性；
- （3）無需真空或惰性氣氛。

由於 MS-SOFC 被看好應用於快速啟動之發電系統或移動載具之輔助電力裝置，因此開發具有穩定及耐久性的 MS-SOFC 系統，

是目前 SOFC 技術發展的新趨勢。然而為了配合 MS-SOFC 快速啟動之優點與特性，其所選用之封裝技術也需能配合於啟動階段快速升溫的需求，目前常用於傳統平板式 SOFC 系統之剛性封裝的玻璃及玻璃陶瓷，在低溫區屬於脆性材料，因此為了避免產生熱震現象，使用該封裝技術之 SOFC 系統在啟動階段會採用較慢的升溫速率，所以玻璃及玻璃陶瓷較少被用來作為 MS-SOFC 的封裝材質。硬焊封裝所用的材質為金屬材料，可以配合使用較快的升溫速率，縮短 SOFC 的啟動時間，因此，硬焊封裝乃目前許多新開發 MS-SOFC 系統採用的封裝技術，逐漸引起相關研究的重視。目前與 MS-SOFC 硬焊封裝技術相關的文獻中，主要是以合金設計、硬焊層微結構穩定性、氣密性及室溫下的接合機械強度為考量[13-25]，然而在 MS-SOFC 實際運作的過程中，其電池堆接合件將會在高溫的氧化及還原氣氛下工作，且會受到各元件熱不匹配所產生熱應力的作用，因此，評估 MS-SOFC 硬焊接合件在高溫下的機械性質，是發展一套可靠及耐久 MS-SOFC 系統不可或缺的研究課題，然而，目前已有的文獻中，並未見有系統化的探討此議題，這將會是本研究計畫的研究目標。

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之一。當 SOFC 系統電池堆在運轉使用時，包括暫態啟動與穩態工作，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。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，熱應力也可能造成封裝接合件的變形，造成密封不良而產生洩漏，縮短 SOFC 使用壽命。因此，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，亦必須對相關元件及封裝接合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。

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[26-29]。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、金屬連接板及其封裝接合件，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[30-41]。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，除了主持人對封裝玻璃陶瓷、金屬連接板用不銹鋼及二者的接合件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。

為配合核研所執行高效率固態氧化物燃料電池技術開發及應用計畫之目標，本研究計畫將對核研所已開發適用於新一代平板式 MS-SOFC 系統硬焊封裝技術所用之硬焊填料，進行與金屬連接板接合之焊接件的機械特性分析，探討硬焊填料/金屬連接板接合件室溫

及高溫接合強度，尤其是硬焊填料與金屬連接板之鍵結界面，在高溫受力作用下之接合強度與破裂模式，做深入的分析，以探討硬焊接合性對 MS-SOFC 電池堆結構可靠度之影響。另外，本研究計畫亦將對採用硬焊封裝技術的 SOFC 電池堆進行熱應力分析，其結果將與先前採用玻璃陶瓷剛性封裝技術電池堆的熱應力分析結果進行比較，探討不同封裝技術對電池堆熱應力分佈的影響。主持人的研究團隊在執行前幾期核研所的委託研究計畫中，已經順利建立了平板式 SOFC 電池堆組件材料在氧化及還原環境下高溫機械性質測試技術，並已經完成相關組件材料高溫耐久機械性質試驗與分析，包括對電池堆剛性封裝封用之玻璃陶瓷/金屬連接板接合件進行高溫機械強度、潛變及熱機疲勞試驗，在這些既有的研究基礎上，本計畫將更深入探討 MS-SOFC 電池堆硬焊封裝接合件的高溫機械性質。此外，前幾期的研究也已完成多電池層之剛性封裝電池堆 3-D 有限元素法 (FEM) 模型之建構與熱應力分佈之求解，對於平板式 SOFC 電池堆有限元素模式的建立與運用，已經具備相當成熟的技術，此部分的研究成果將作為本期研究建立多層 MS-SOFC 電池堆 3-D FEM 模型之基礎。本研究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 MS-SOFC 電池堆封裝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 電池堆封裝技術與分析其可靠性時能有更實質的助益。

## 貳、研究方法與步驟

本計畫所規劃的研究內容可以分成二個部分，第一部分是針對核研所開發之銀基硬焊填料與金屬連接板進行硬焊熔接後的接合件，進行不同溫度下的機械強度試驗，從而評估以機械性能為考量的可靠度；第二部分則是建立硬焊封裝多層電池堆 3-D FEM 有限元素模型，並求解熱應力分佈。以下將就機械性質測試及熱應力分析的研究方法及進行步驟依序分別說明。

### 一、機械強度試驗

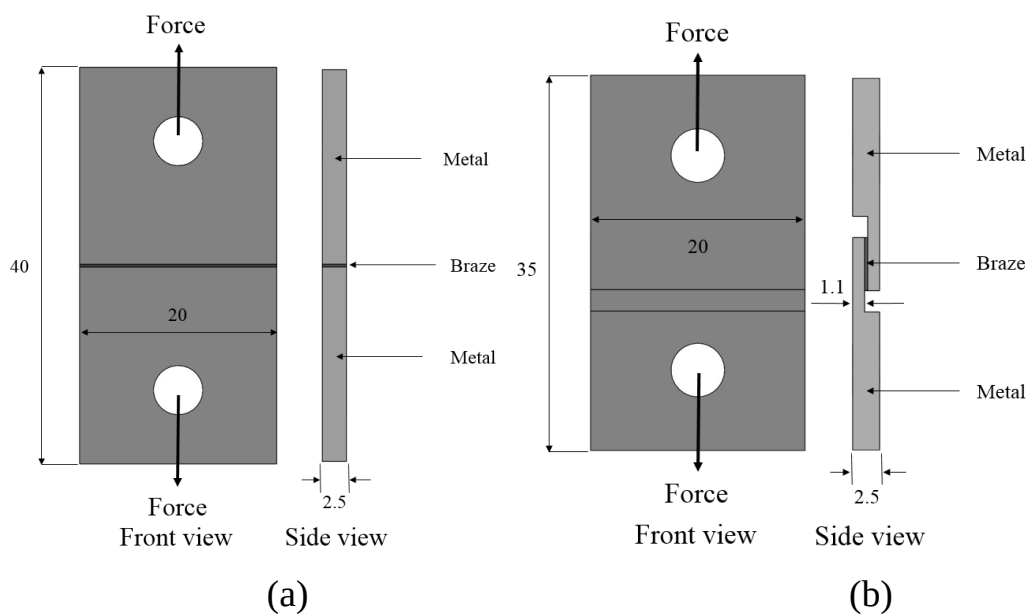
#### (一)硬焊填料與金屬連接板接合件試片製作

為了模擬接合件在 MS-SOFC 工作溫度下承受熱應力的條件，本研究設計了兩款三明治試片（金屬/銀基焊料/金屬），用於了解銀基焊料與金屬連接板接合之鍵結界面對接合件之強度與破裂模式的影響。在本研究中，金屬連接板使用目前常用於 SOFC 電池堆之商用的 Crofer 22 H 肥粒鐵型不銹鋼，其元素成分組成列於表一。所用的硬焊填料是由 INER 為 MS-SOFC 開發的銀基合金，硬焊填料的主要化學成分為 Ag，並添加若干合金元素，熔點為 950 °C。硬焊填料經廠商熔煉而成再經滾軋處理至本研究所需之薄片厚度，其厚度為 0.3 mm。

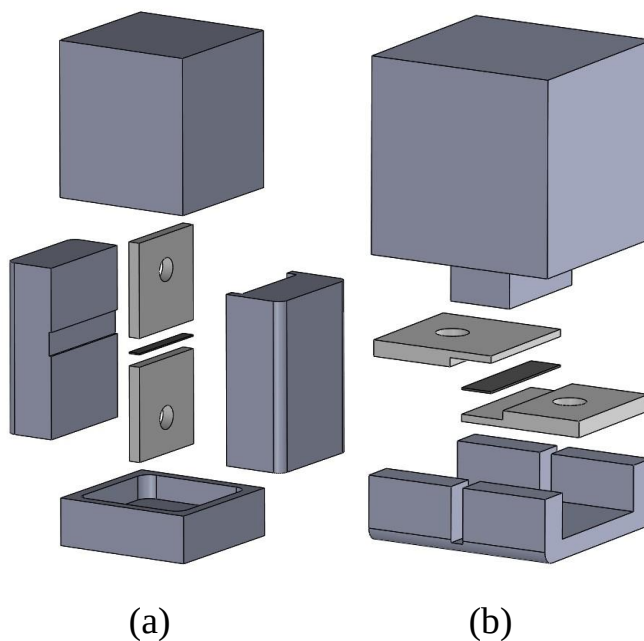
表一、Corfer 22 H 的元素組成 (in wt.%).

| Fe   | C      | Cr    | Mn   | Si   | Ti   | Nb   |
|------|--------|-------|------|------|------|------|
| Bal. | 0.007  | 22.93 | 0.43 | 0.21 | 0.07 | 0.51 |
| Cu   | S      | P     | Al   | W    | La   |      |
| 0.02 | <0.002 | 0.014 | 0.02 | 1.94 | 0.08 |      |

圖五分別顯示了二款三明治試片用於拉伸測試（圖五（a））和剪切測試（圖五（b））的接合件示意圖。將金屬板裁切成尺寸為 20 mm × 20 mm × 2.5 mm 的半試片並在試片上鑽一直徑為 5 mm 的圓孔，供插銷穿入並以插銷傳力（pin loading）的施力方式進行測試；而剪切試片則需將每個半試片下端從原始厚度 2.5 mm 銑削至 1.1 mm，銑削面積為 20 mm × 7 mm。半試片加工完成之後，裁切適當大小之硬焊填料薄片，張力試片與剪切試片之硬焊填料薄片面積分別為 20 mm × 2.5 mm、20 mm × 5 mm。將上述裁切好的 Crofer 22 H 連接板試片與硬焊填料放置於特製的治具上，其爆炸圖如圖六所示。將兩個半試片相連接，中間放置硬焊填料，並透過特製治具在上方施以 0.03 MPa 的均勻壓力以獲得更好的接合品質。



圖五、銀基硬焊填料/金屬連接板接合件機械試驗示意圖：(a) 張力測試；(b) 剪力測試 (單位: mm)



圖六、接合治具爆炸圖：(a) 張力接合治具；(b) 剪力接合治具

依據核研所 MS-SOFC 電池堆的製程條件，在高於硬焊填料液態相溫度以上的高溫（1000℃）惰性氣體中下進行熔接，為了探討



硬焊熔接時間長短對接合件強度的影響，各準備三組張力及剪力試片，分別在 1000°C 的惰性氣體中進行 20、30 及 40 分鐘的熔接，其加熱速率與降溫速率皆為 5°C / min。

## (二)接合強度測試

為了確定接合件在室溫和 750°C 下在空氣中的機械性能，使用含有高溫爐設備 (MTS 653) 的動態材料實驗機 (MTS 810) 分別對剪切和拉伸試片進行單軸拉伸實驗。用於測量施加負載的荷重單元精度為 1 N。對於高溫測試，將接合件以 5°C / min 的速度加熱到 750°C，並保持 15 分鐘以達到熱平衡，然後再施加機械負載。透過位移控制以 0.5 mm / min 的加載速率進行機械測試，分別在高溫及室溫情況下，重複測試約 3-5 個樣品並紀錄施力過程之力量及位移變化。用於機械測試的實驗裝置的照片如圖七所示。



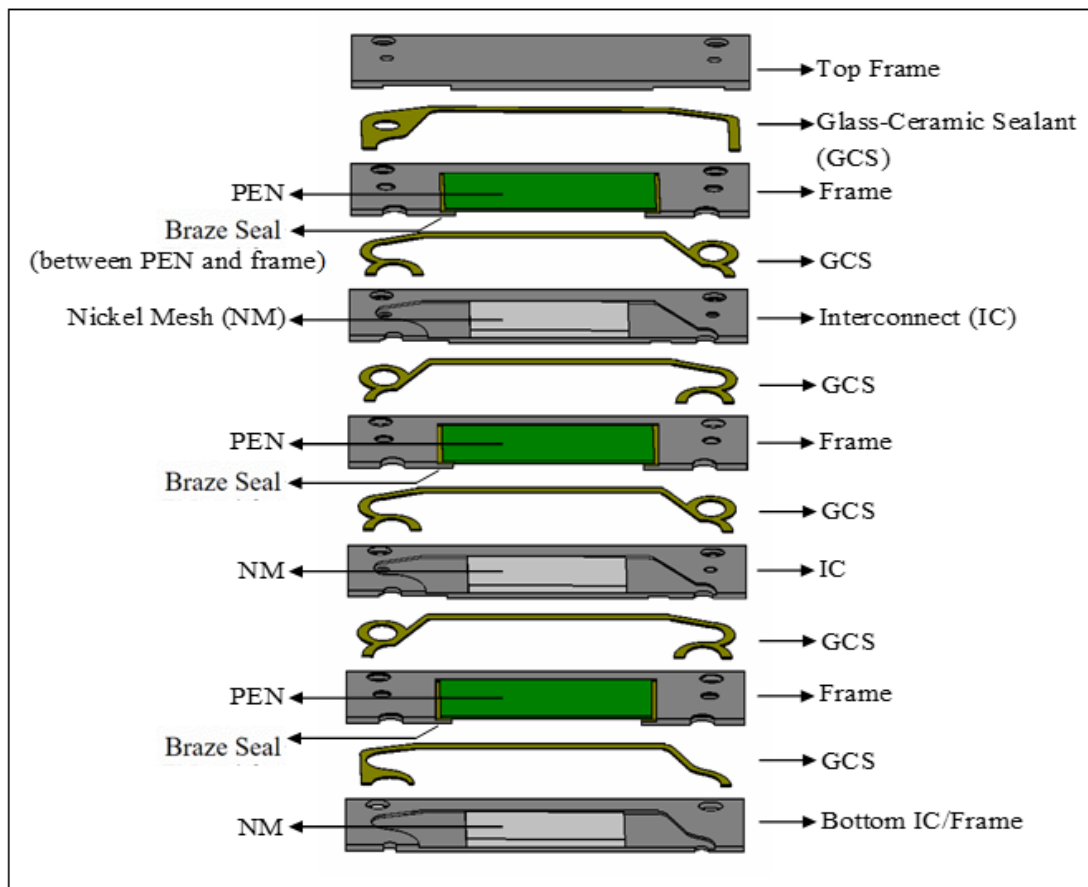
圖七、機械測試之實驗裝置

## 二、熱應力分析

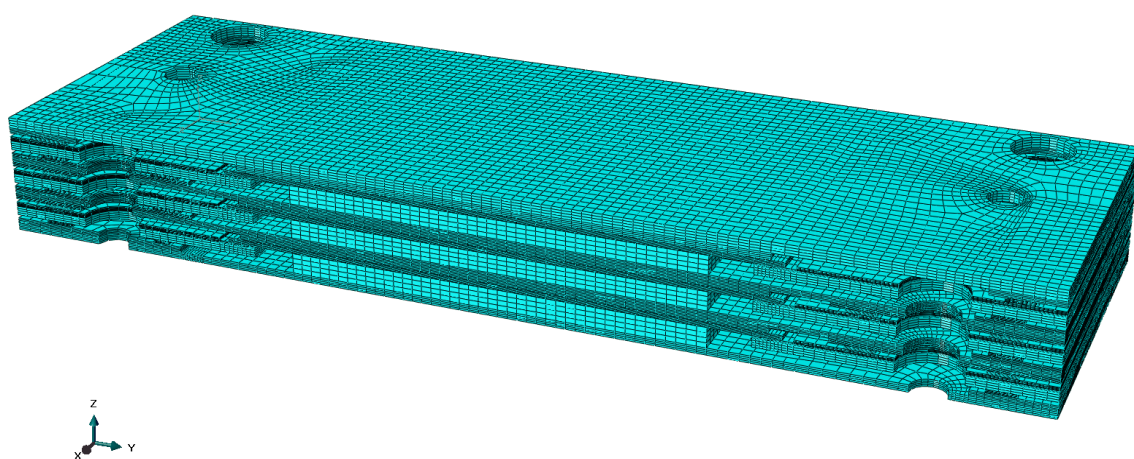
### (一)有限元素分析模型

為了研究平板式 SOFC 電池堆的熱應力分佈狀態，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，此模型為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，金屬連接板之間使用玻璃陶瓷膠來達到接合與密封的作用，而 PEN 板與金屬框架之間則使用銀基硬焊填料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 電池堆在幾何尺寸以及運作時的溫度場分布均為對稱結構，為了減少模擬所需的時間，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，其爆炸圖如圖八所示。

在模擬分析當中所使用的元素為 C3D8R，如圖九所示，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 元件之間因接觸所產生的摩擦力以及元件各自的重量，在應力分析中相較於高溫狀況下所產生的熱應力來說是可以忽略的。因此，為了簡化模擬的過程，摩擦力與元件自重模擬過程中皆不考慮。



圖八、SOFC 三層電池堆二分之一對稱模型爆炸圖。



圖九、有限元素模擬分析使用的元素形狀示意圖。

## (二)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、玻璃陶瓷膠及銀基硬焊填料。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二[42,43]所示，而熱膨脹係數於 25°C - 900°C 為 12.53 ppm K<sup>-1</sup> [43]。

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、降伏強度等皆於表三[44]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，如表四[45]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，其數值如表五[46,47]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<sup>-1</sup> 及 16 ppm K<sup>-1</sup>，其中間溫度的數值呈線性變化[48]。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，其數據如表六[49]所示，而熱膨脹係數經實驗所得，其數值接近於  $13.1 \text{ ppm K}^{-1}$  [50]。

硬焊填料的部分，所使用的是核能研究所開發的銀基合金，因為銀元素在硬焊填料中的重量百分比占了絕對的比例，所以使用純銀的材料性質來代替核研所開發的銀基合金，其蒲松比、楊氏模數及降伏強度如表七[51]所示。而熱膨脹係數則由核能研究所提供，其數值為  $14.6 \text{ ppm K}^{-1}$ 。

表二、PEN 板的彈性係數 [42,43]

| Temperature<br>(°C) | Poisson's ratio | Elastic modulus<br>(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                     |

表三、Corfer 22 H 的拉伸性質 [44]

| Temperature<br>(°C) | Yield<br>strength<br>(MPa) | Ultimate<br>tensile<br>strength<br>(MPa) | Young's<br>modulus<br>(GPa) | Elongation<br>(in 12<br>mm)<br>(%) |
|---------------------|----------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 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                                 |

表四、Corfer 22 H 的熱膨脹係數 [45]

| Temperature<br>(°C) | Coefficient of thermal expansion<br>( $10^{-6}$ / 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                                                 |

表五、多孔性鎳網的彈性係數 [46,47]

| Temperature<br>(°C) | Poisson's ratio | Elastic modulus<br>(GPa) |
|---------------------|-----------------|--------------------------|
| 25                  | 0.3             | 9.9                      |
| 800                 | 0.3             | 7.1                      |

表六、GC-9 玻璃陶瓷膠經 1,000 小時時效處理後的彈性係數 [49]

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

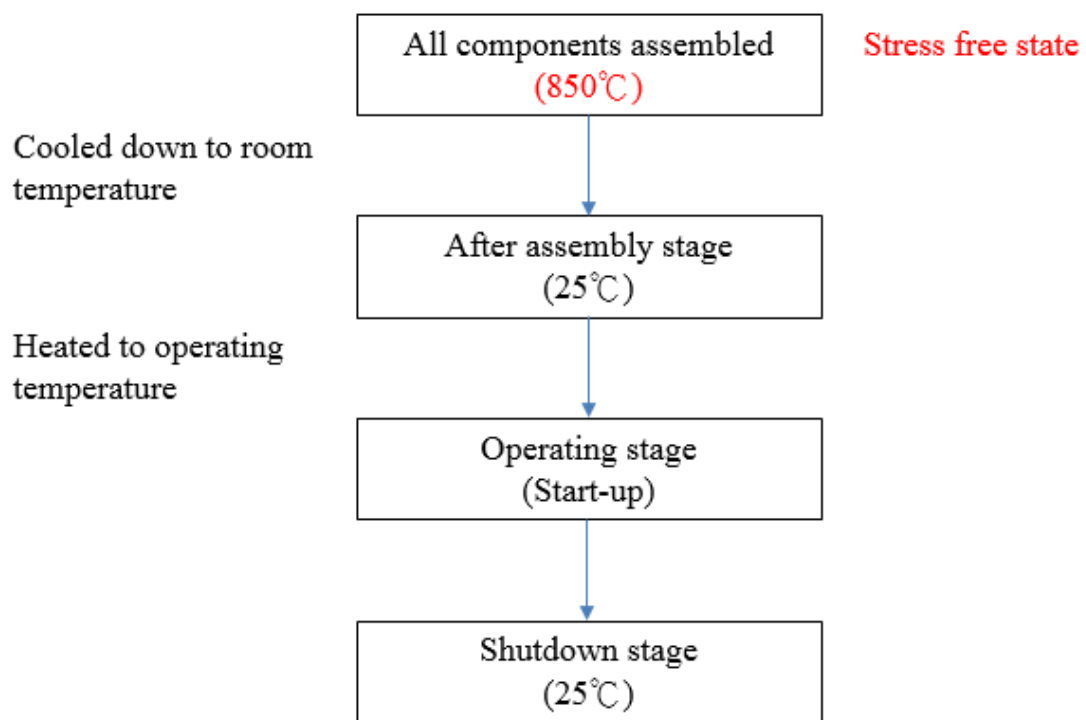
表七、硬焊填料的彈性係數 [51]

| Temperature<br>(°C) | Poisson's<br>ratio | Elastic modulus<br>(GPa) | Yield strength<br>(MPa) |
|---------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------|
| 20                  | 0.37               | 76.0                     | 63.0                    |
| 400                 | 0.37               | 64.0                     | 49.0                    |
| 600                 | 0.38               | 55.0                     | 22.0                    |
| 800                 | 0.39               | 45.0                     | 17.0                    |

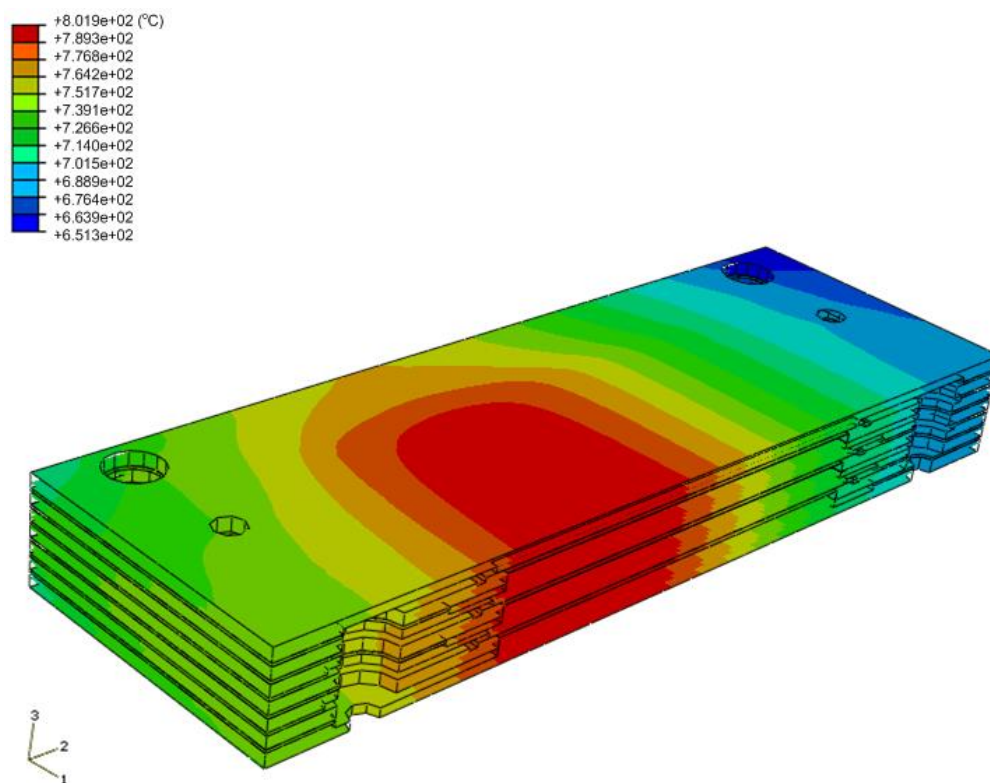


### (三)模擬步驟與溫度場設定

本研究中，平板式 SOFC 電池堆初始狀況為 850°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，然後經過三個階段，分別為完成組裝階段 (室溫)、電池運作的啟動階段及電池停機後由高溫回到室溫的階段，如圖十所示。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 850°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，如圖十一[26]所示。當電池啟動後，電池堆將再次降溫至 25°C，用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。



圖十、平板式 SOFC 電池堆模擬步驟



圖十一、平板式 SOFC 電池堆工作溫度場 [26]

#### (四)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；硬焊填料的部分因其為銀基合金，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，當其數值超過硬焊填料的降伏強度時將產生材料的失效；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 [55]，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 [55]；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[44]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 [49]。

## 參、結果與討論

本研究的結果可分為二個部分作討論，第一部分是針對銀基硬焊填料與金屬連接板在不同持溫時間硬焊熔接後的接合件，進行不同溫度下的機械強度試驗並觀察其微結構，從而評估以機械性能為考量的可靠度；第二部分是針對平板式 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。

### 一、不同接合持溫時間對接合件室溫張力強度的影響

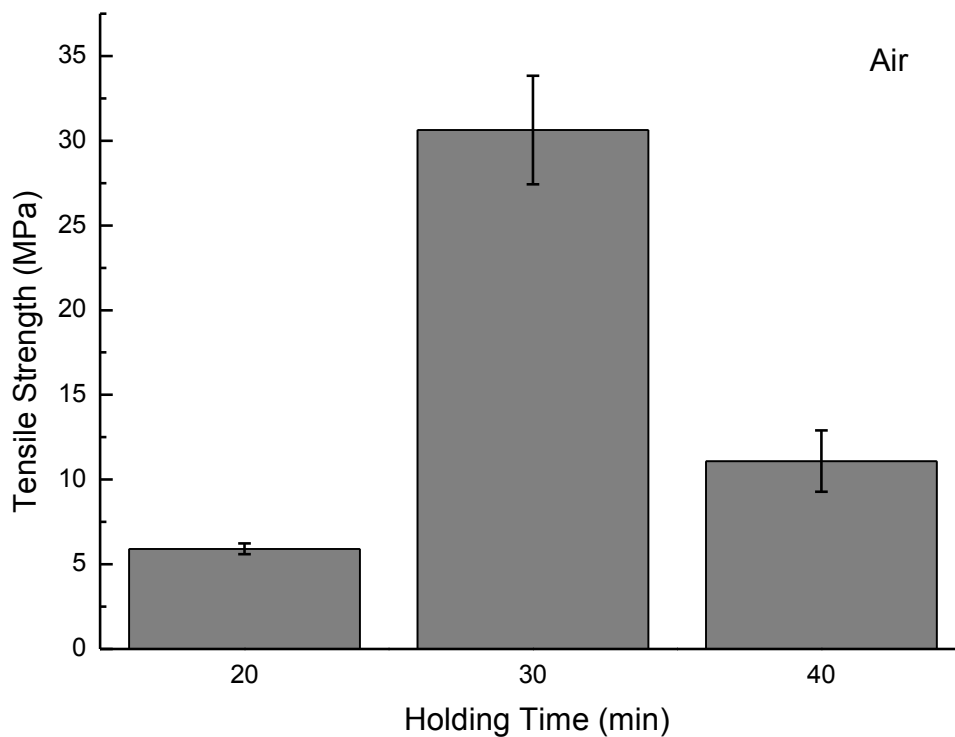
本研究已完成銀基硬焊填料與金屬連接板在不同接合持溫時間硬焊熔接後的接合件強度，其持溫時間分別為 20、30、40 分鐘。接合件在不同持溫時間下所顯示的室溫正向張應力強度，如圖十二所示。圖十二中，柱狀圖的高度為平均強度，所附的誤差線表示為各條件的標準偏差。在受力模式為正向張應力時，持溫時間 20、30、40 分鐘的張應力強度，依序為  $5.91 \pm 0.32$  MPa、 $30.63 \pm 3.2$  MPa、 $11.09 \pm 1.81$  MPa。圖十三顯示了持溫時間 20 分鐘張力試片的橫截面 (SEM)，本研究中所用的銀基硬焊填料厚度為 300  $\mu\text{m}$ ，經過 20 分鐘的持溫時間實驗後，其薄片厚度略為降低為 220  $\mu\text{m}$ ，表示其持溫時間不足以讓焊料完全溶化形成較強之接合強度。

圖十四顯示了持溫時間 30 分鐘張力試片的破斷面，所顯示之兩張圖為破斷面兩半之鏡映對稱圖；圖十五為使用 SEM 觀察區域 1 與區域 2 之結果。表六與表七分別為利用 EDS 半定量分析區域 1 與

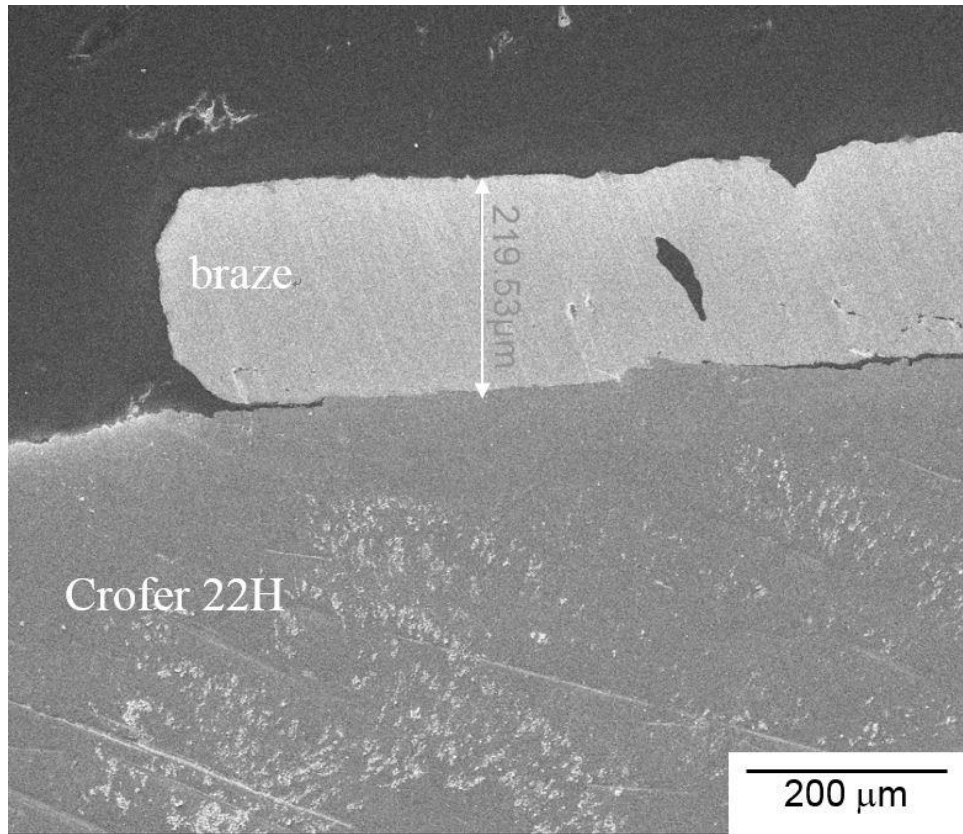
區域 2 斷面上各元素含量比例。從 EDS 半定量分析當中得知，區域 1 最主要的元素分布為氧、鉻、鐵，進一步判斷為硬焊實驗時所產生之氧化層。區域 2 最主要由銀元素組成，即為銀基硬焊填料側。根據兩對稱區域面可得知，破裂應發生在硬焊填料與氧化層的介面。由 XRD 分析，其氧化層最主要為  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  與少部分的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，如圖十六所示。圖十七為使用 SEM 所觀察持溫時間 30 分鐘張力試片之橫截面，由圖中觀察其氧化層厚度約為  $1\text{ }\mu\text{m}$ 。圖十八與圖十九為分別使用 Linescan 分析及 EDS mapping 分析，顯示氧、鉻、鐵、銀、鎳各元素在持溫時間 30 分鐘張力試片之橫截面分布趨勢。圖十八(a)箭頭方向即為從銀基填料往金屬連接板的掃描方向，根據圖十八(b)之紅色圓圈處觀察，中間層氧與鉻含量明顯比其他元素還要多出許多，此趨勢符合表六利用 EDS 分析所顯示出的元素百分比，可更加確定在焊料與金屬連接板中間在接合過程中會產生一氧化層。在氧化層與銀基填料的介面處，有些許的鎳從填料中往氧化層介面處移動。

圖二十顯示了持溫時間 40 分鐘張力試片的橫截面 (SEM)，由於持溫時間增加，圖中觀察之氧化層厚度從原本約  $1\text{ }\mu\text{m}$  (30 分) 增加至  $1.3\text{ }\mu\text{m}$  (40 分)。圖二十一與圖二十二分別使用 Linescan 分析及 EDS mapping 分析，顯示氧、鉻、鐵、銀、鎳各元素在持溫時間 40 分鐘張力試片之橫截面的分布趨勢。圖二十一(b)與圖十八(b)相比，

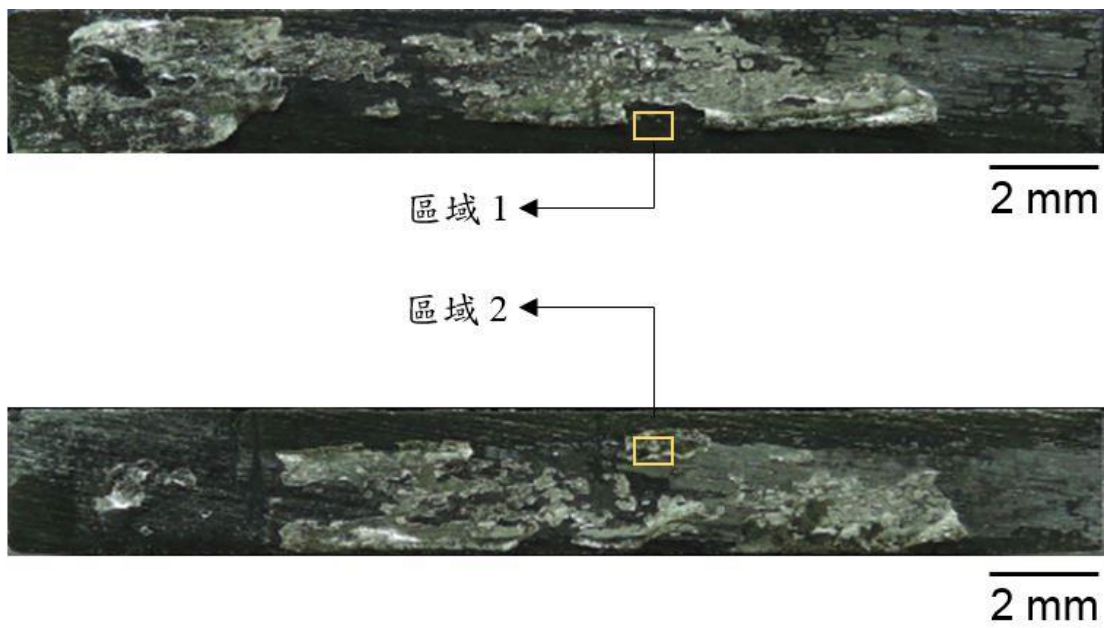
可從圖形判斷出氧化層厚度的差異，但在氧化層中元素的分布趨勢是相同的，最主要還是由氧與鉻形成。比較持溫時間 30 分與 40 分的硬焊接合實驗，銀基填料皆可完全溶化達到接合之效果，但由於 40 分持溫時間較長形成較厚之氧化層，使得張力試片之強度降低 63.7 % (圖十二)。總體而言，接合時間 30 分可以產生較佳的接合件室溫張力強度。



圖十二、不同接合持溫時間之室溫正向張應力強度

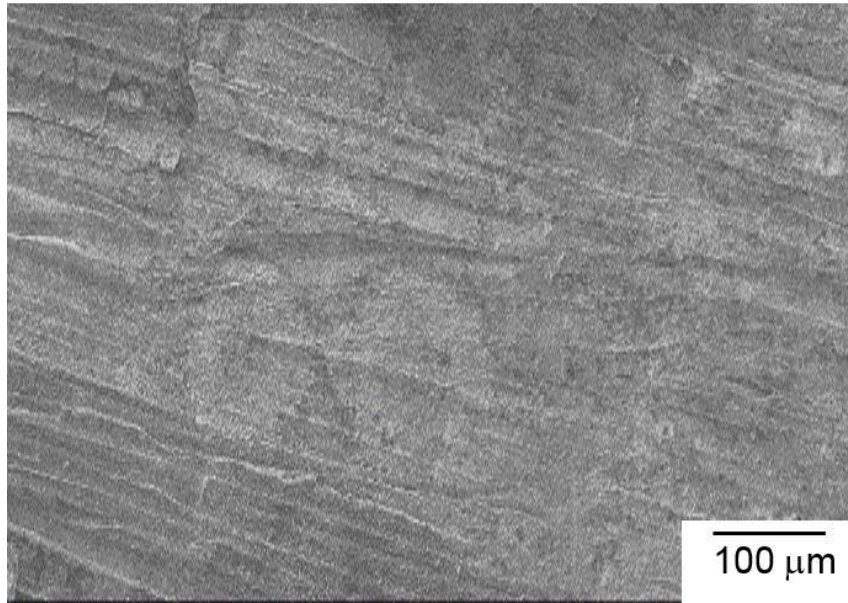


圖十三、持溫時間 20 分之張力試片截面圖 (SEM)

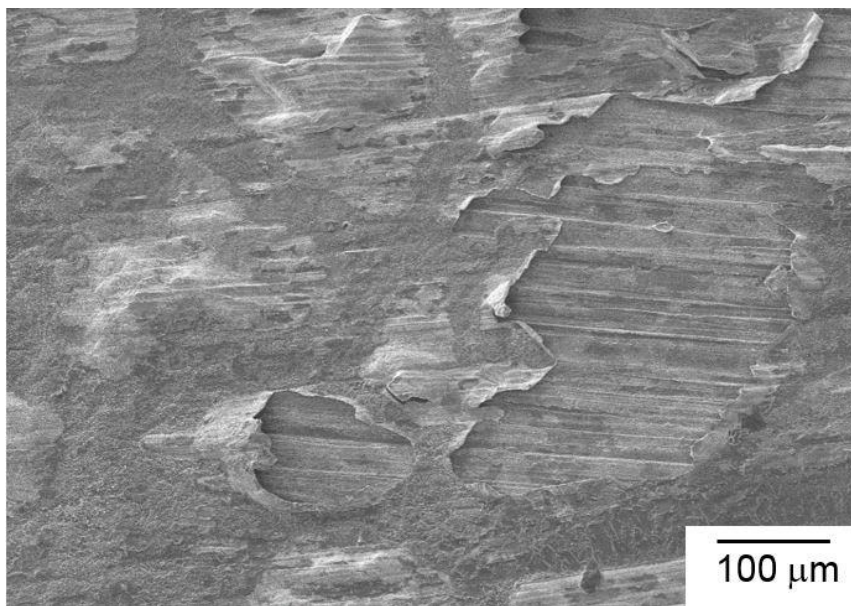


圖十四、持溫時間 30 分之張力試片破斷面圖





(a)



(b)

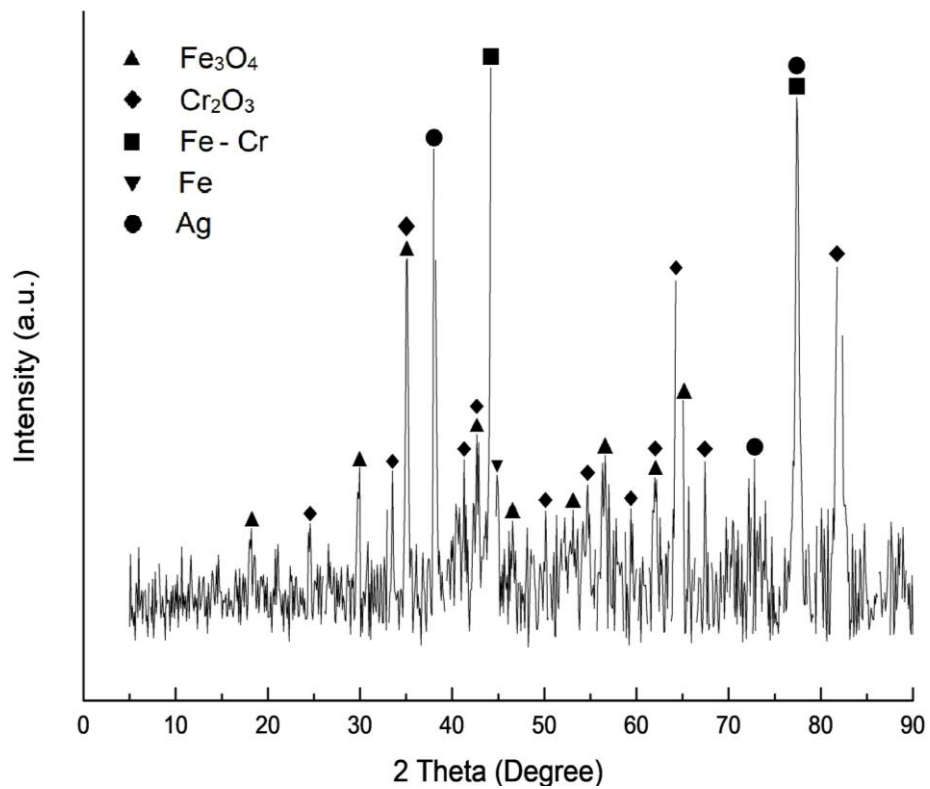
圖十五、持溫時間 30 分之張力試片破斷面圖 (SEM)：(a) 圖十四之區域 1；(b)圖十四之區域 2

表六、圖十四區域 1 之元素百分比 (EDS)

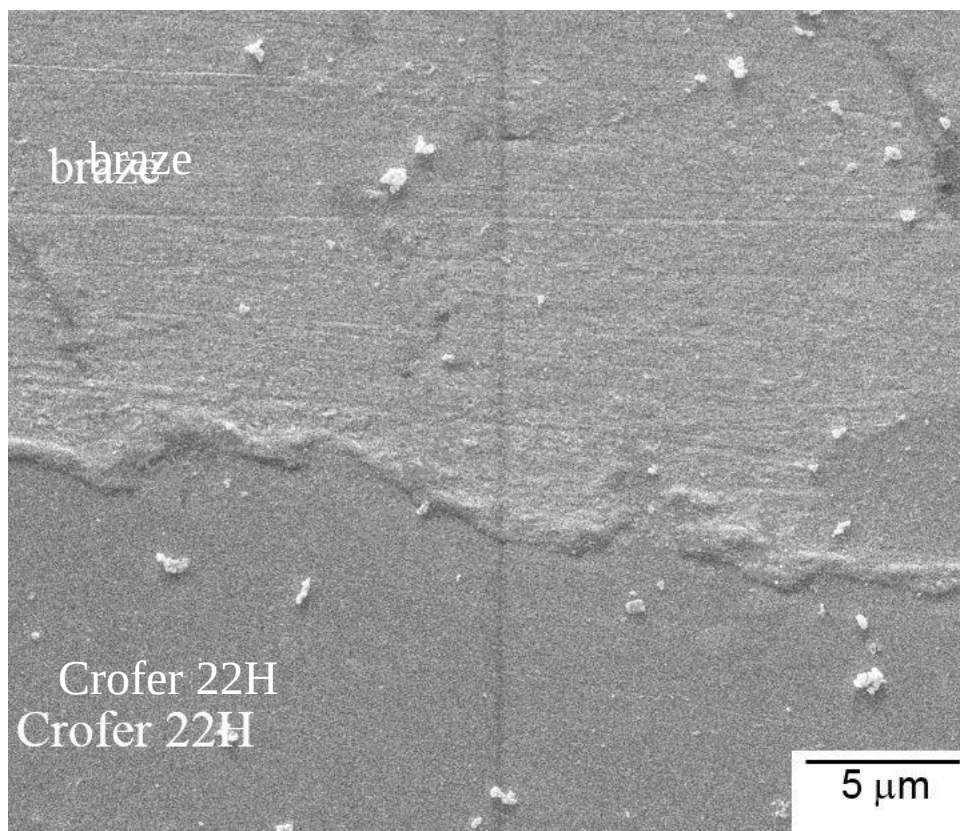
| Element | at. % |
|---------|-------|
| O       | 52.62 |
| Cr      | 37.44 |
| Fe      | 8.43  |
| Ag      | 0.92  |
| Ge      | 0.22  |

表七、圖十四區域 2 之元素百分比 (EDS)

| Element | at. % |
|---------|-------|
| O       | 6.00  |
| Cr      | 0.24  |
| Fe      | 4.85  |
| Ag      | 88.00 |
| Ge      | 0.91  |

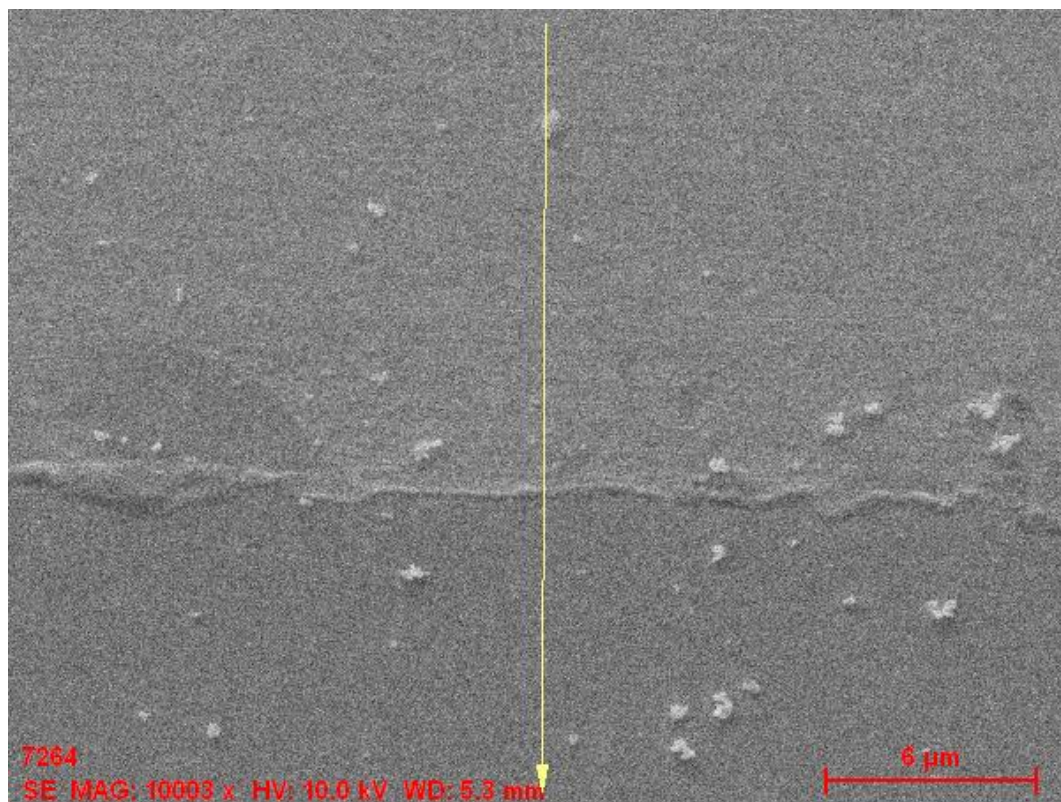


圖十六、持溫時間 30 分之張力試片 XRD 圖

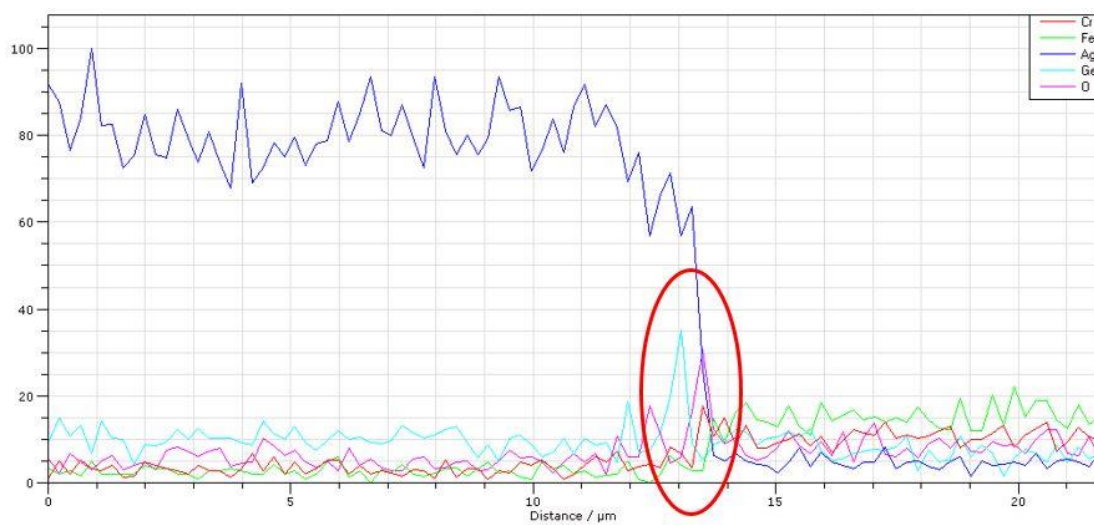


圖十七、持溫時間 30 分之張力試片截面圖 (SEM)



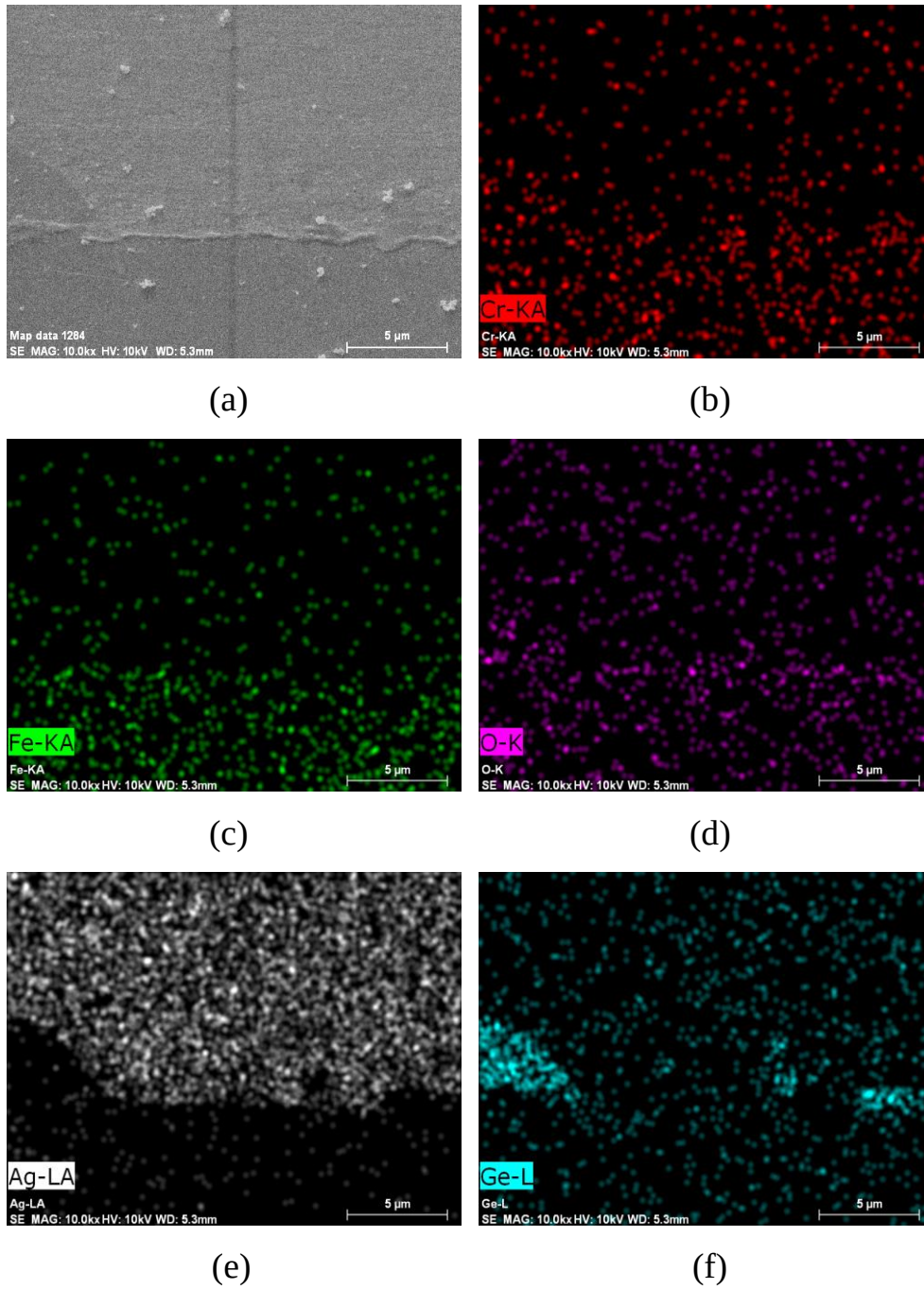


(a)



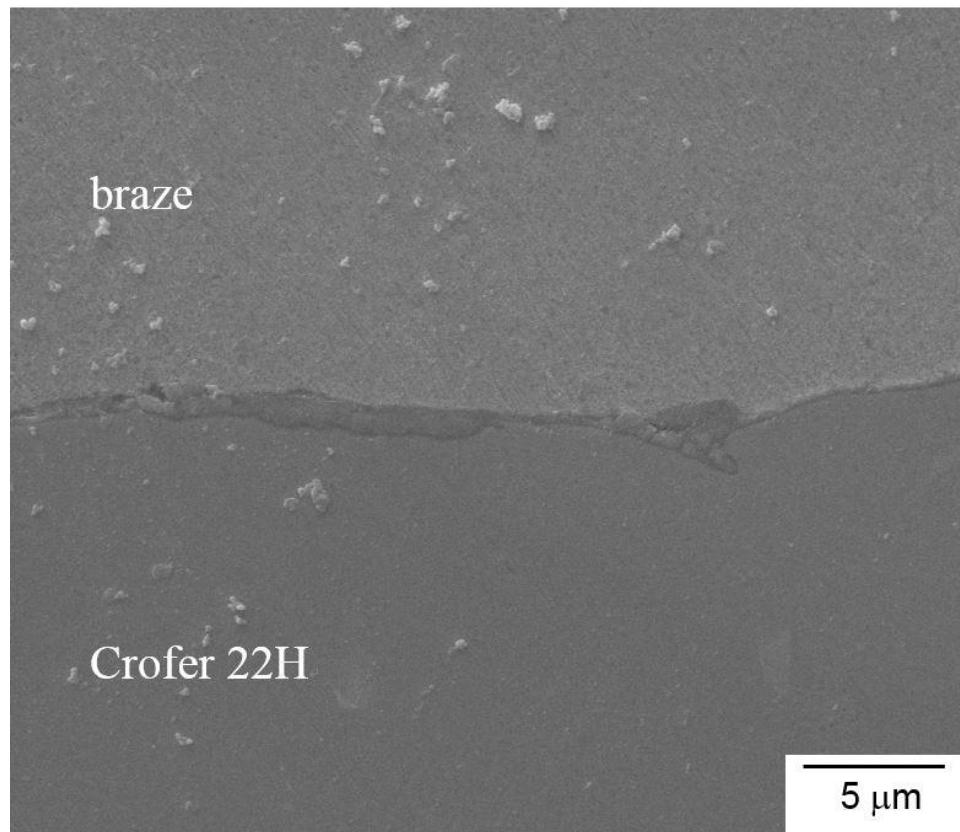
(b)

圖十八、持溫時間 30 分張力試片之橫截面：(a) Linescan 掃描位置與方向；(b)各元素趨勢分布圖



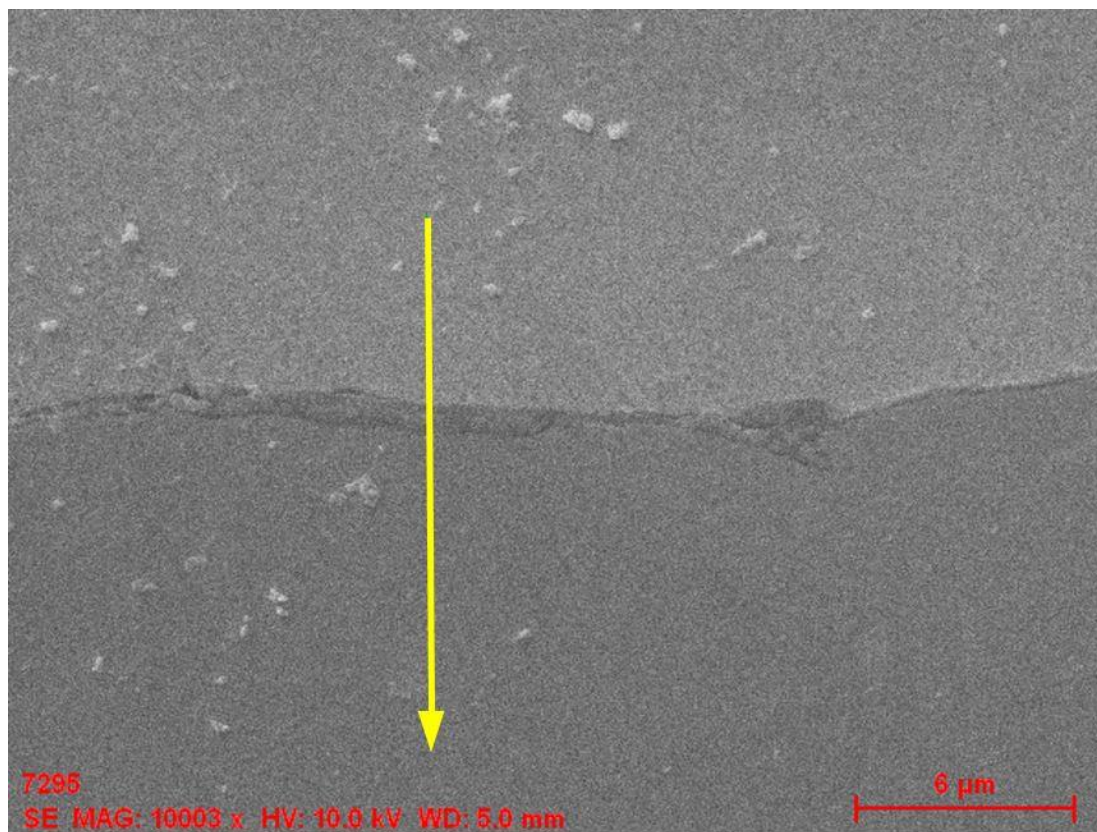
圖十九、持溫時間 30 分之張力試片截面之元素分布圖

(EDS mapping)：(a)檢測區域；(b) Cr 分佈圖；(c) Fe 分佈圖；(d) Ag 分佈圖；(e) Ge 分佈圖；(f) O 分佈圖

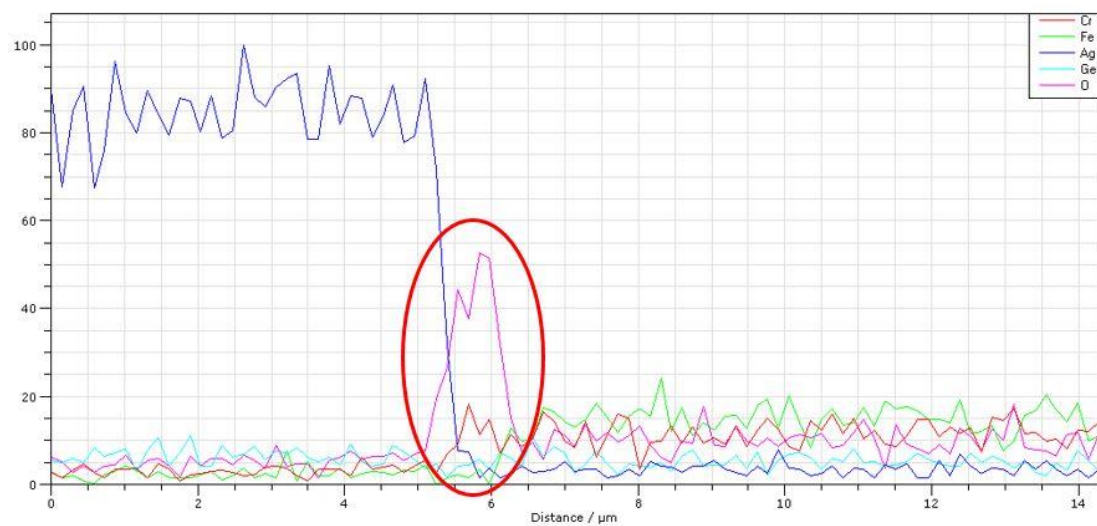


圖二十、持溫時間 40 分之張力試片截面圖 (SEM)



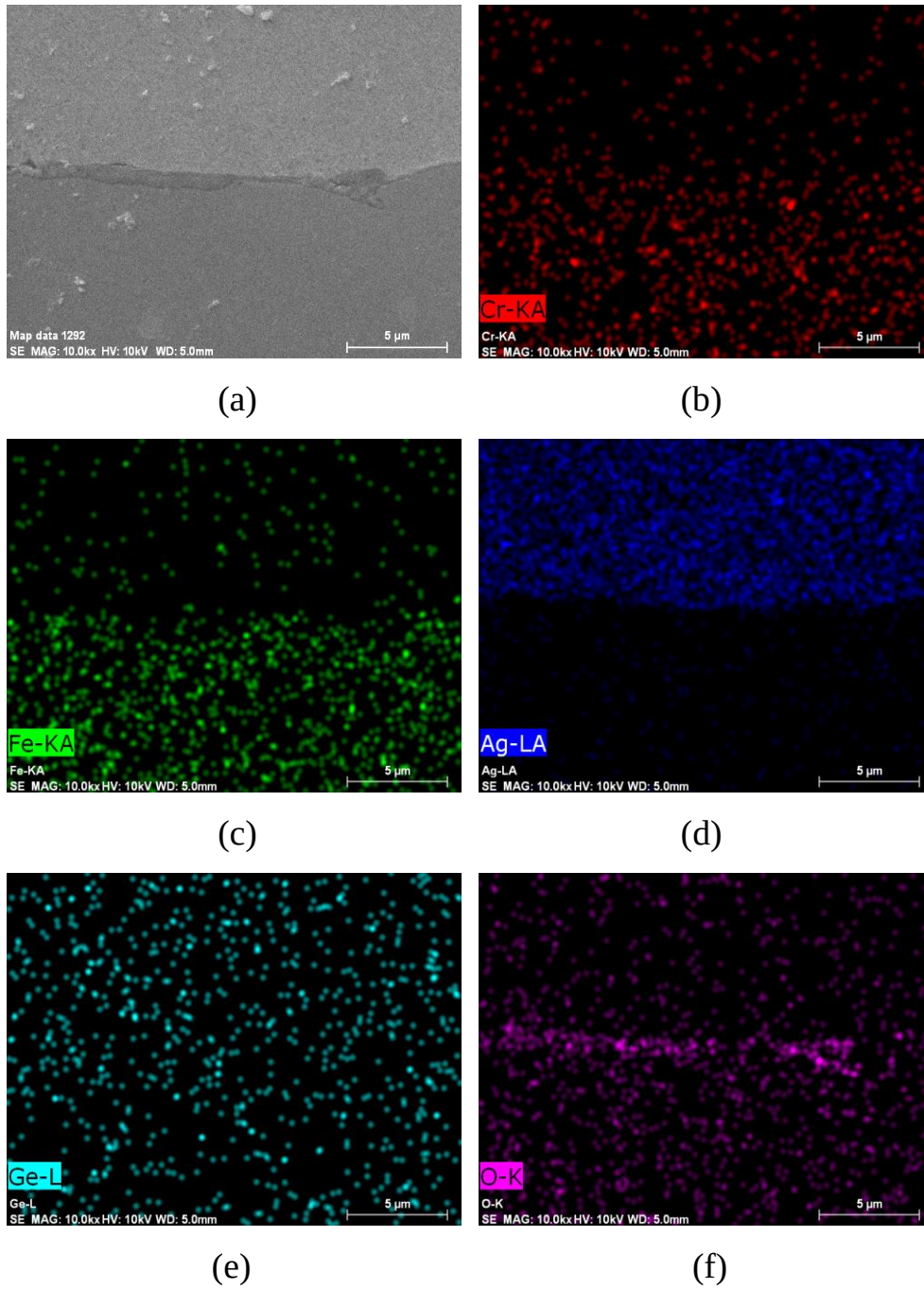


(a)



(b)

圖二十一、持溫時間 40 分張力試片之橫截面：(a) Linescan 掃描位置與方向； (b)各元素趨勢分布圖



圖二十二、持溫時間 40 分之張力試片截面之元素分布圖

(EDS mapping)：(a)檢測區域；(b) Cr 分佈圖；(c) Fe 分佈圖；(d) Ag 分佈圖；(e) Ge 分佈圖；(f) O 分佈圖



## 二、接合件高溫張力強度

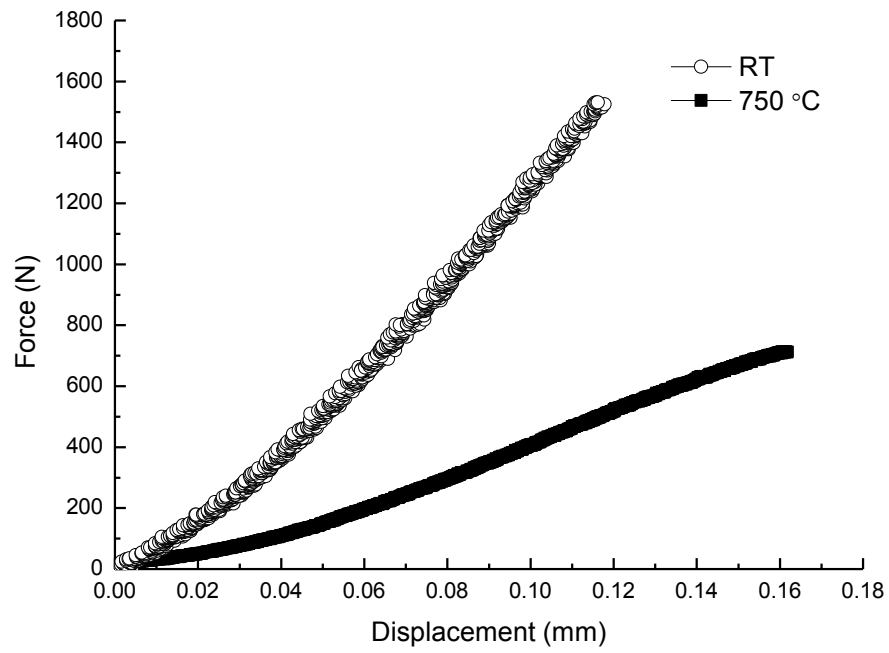
根據上述實驗結果，接合時間 30 分可以產生較佳的接合件室溫張力強度，將依此條件進行高溫拉伸與室溫拉伸之比較，依照核研所開發的 MS-SOFC 工作溫度，設定其實驗溫度為 750°C。圖二十三顯示了在室溫與 750°C 的空氣中測試張力試片的力量-位移曲線，由高溫曲線得知，銀基應焊填料在高溫具有較佳的延性，也提升了接合件的延性。在室溫與 750°C 的空氣中測試的張力強度比較，如圖二十四所示。在受力模式為正向張應力時，在室溫下的強度為  $30.63 \pm 3.2$  MPa，在 750°C 下的強度為  $13.43 \pm 0.99$  MPa。當測試溫度從室溫升高到 750°C 時，在正向張應力受力下的接合強度降低了 56.15%。圖二十五顯示了高溫拉伸張力試片的破斷面，所顯示之兩張圖為破斷面兩半之鏡映對稱圖；圖二十六為使用 SEM 觀察區域 1 與區域 2 之結果。表八與表九分別為利用 EDS 半定量分析區域 1 與區域 2 斷面上各元素含量比例，表格所顯示之數值與室溫下張應力試驗之試片有相同之趨勢。由此兩對稱區域面的成分分析可得知，破裂應發生在硬焊填料與氧化層的介面，以此證明在正向張應力受力下，不管在高溫與室溫環境下做強度測驗皆得到相同的破壞機制。圖二十七為使用 SEM 所觀察高溫拉伸張力試片之橫截面，由圖中觀察可發現當試片進行高溫拉伸實驗時，雖然經歷加熱至工作溫度及冷卻至室溫階段的實驗過程，但是其氧化層並沒有明顯的增厚，厚

度還是維持在約  $1\ \mu\text{m}$ ，顯示測試的時間尚不足以增生氧化層。圖二十八與圖二十九為分別使用 Linescan 分析及 EDS mapping 分析，顯示氧、鉻、鐵、銀、鎳各元素在高溫拉伸張力試片之橫截面分布趨勢，其分佈趨勢皆與室溫測試之張力試片相同。

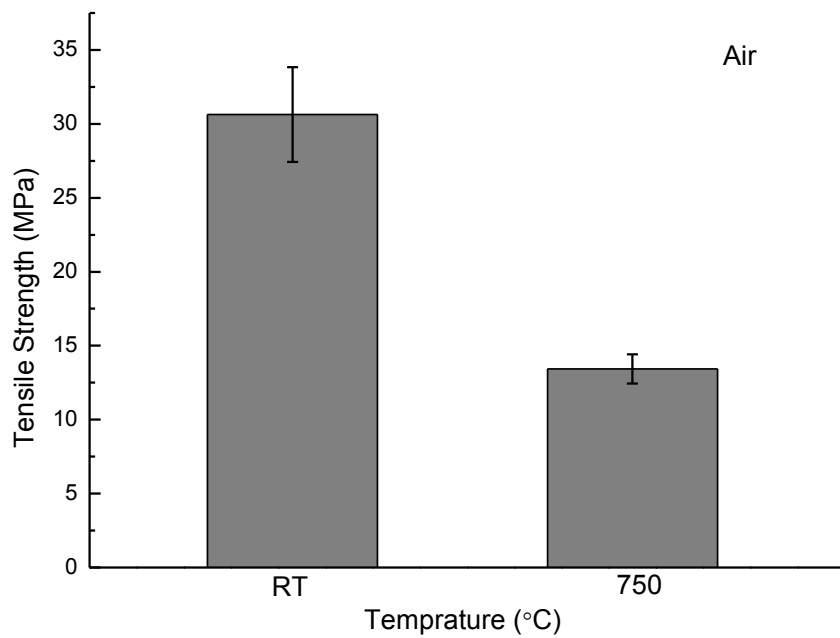
### 三、接合件室溫與高溫之剪力強度

圖三十顯示了在室溫和  $750^{\circ}\text{C}$  的空氣中測試剪力試片的力量-位移曲線，在室溫與  $750^{\circ}\text{C}$  空氣中測試剪力試片的強度比較，如圖三十一所示。在受力模式為剪應力時，室溫下的強度為  $40.02 \pm 2.88\ \text{MPa}$ ，在  $750^{\circ}\text{C}$  下的強度為  $10.06 \pm 0.36\ \text{MPa}$ 。當測試溫度從室溫升高到  $750^{\circ}\text{C}$  時，在剪應力受力下的接合強度降低了 74.86%。圖三十二與圖三十三分別顯示了室溫與高溫剪力試片的破斷面；圖三十四為使用 SEM 觀察圖三十二區域 1 及區域 2 之結果；表十至表十一分別為利用 EDS 半定量分析圖三十二區域 1 及區域 2 斷面上各元素含量比例，表十與表十一除了顯示出氧化層組成所需的氧、鉻、鐵元素外，且在室溫剪力試片兩斷面皆發現含有一定比例的銀元素，由此可判斷其破斷面並非完全發生於氧化層與硬焊填料的介面，有部分的破斷面發生在硬焊填料之間。圖三十五為使用 SEM 觀察圖三十三區域 1 及區域 2 之結果；表十二與表十三分別為利用 EDS 半定量分析圖三十三區域 1 與區域 2 斷面上各元素含量比例，從 EDS 半定量分析當中得知，區域 1 最主要的元素分布為氧、鉻、鐵，其為硬

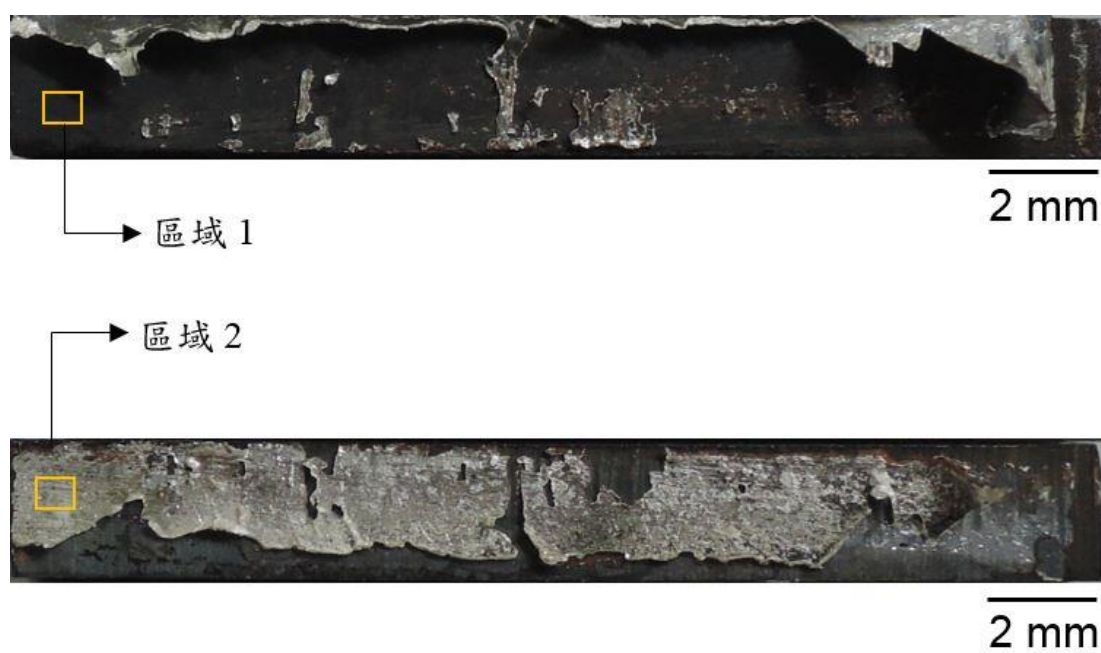
焊實驗時所產生之氧化層；區域 2 最主要由銀元素組成，即為硬焊填料側。由兩對稱區域面可得知，破裂應發生在硬焊填料與氧化層的介面。由於剪力試片在高溫與室溫實驗破裂方式不同，導致剪力試片在高溫並沒有更好的金屬延性表現，如圖三十所示。圖三十六與圖三十七為使用 SEM 所觀察室溫與高溫剪力試片之橫截面；圖三十八與圖三十九為分別使用 Linescan 分析室溫與高溫剪力試片，顯示氧、鉻、鐵、銀、鍺各元素在剪力試片之橫截面分布趨勢，其分佈趨勢皆與張力試片相同，其剪力試片氧化層厚度也約為  $1\text{ }\mu\text{m}$  並未因為高溫實驗而變厚。



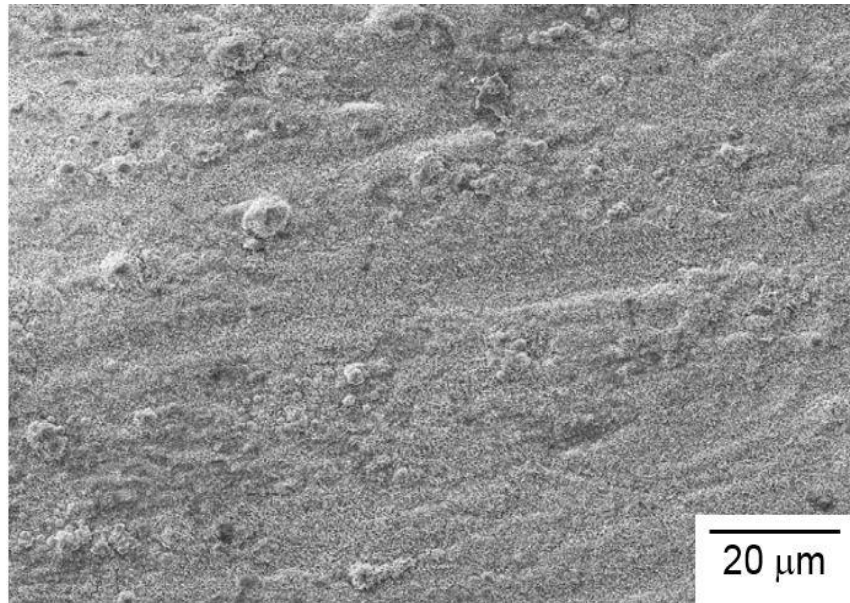
圖二十三、室溫與 750°C 的張力試片力量-位移  
曲線



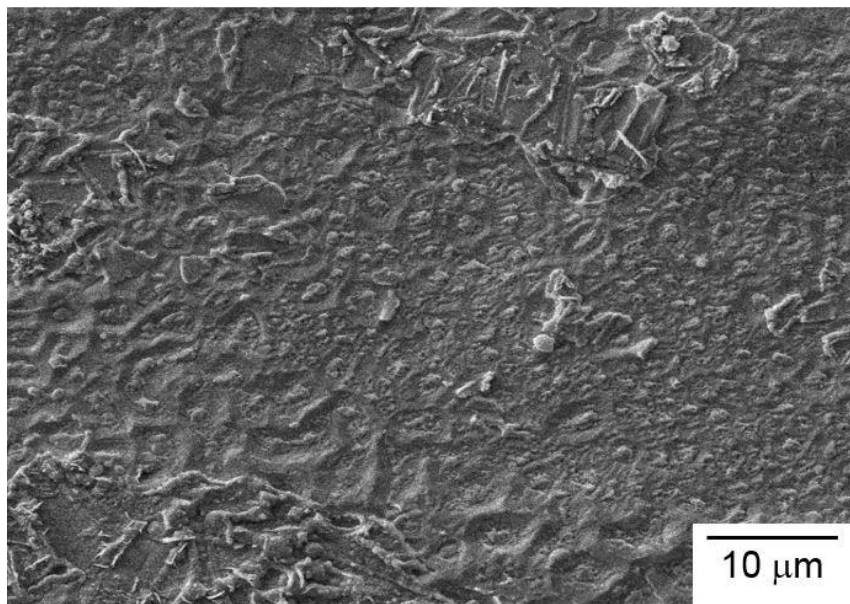
圖二十四、室溫與 750°C 的張力試片強度比較



圖二十五、高溫拉伸之張力試片破斷面圖



(a)



(b)

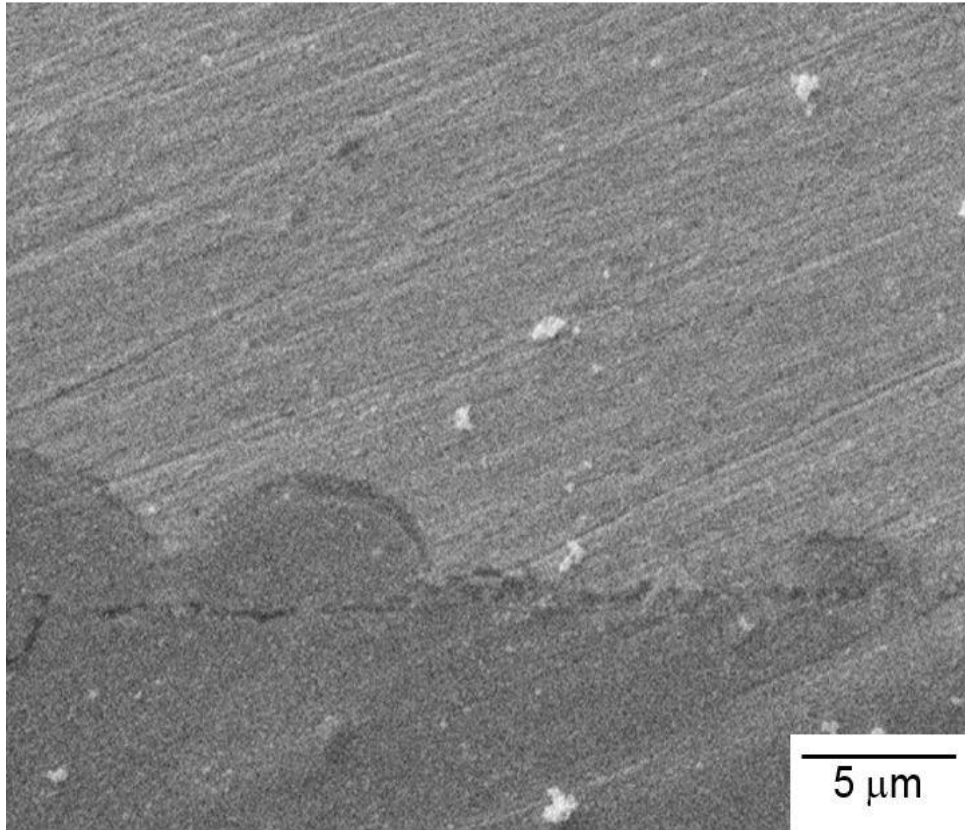
圖二十六、高溫拉伸張力試片破斷面圖 (SEM)：(a) 圖二十五之區域 1；(b) 圖二十五之區域 2

表八、圖二十五區域 1 之元素百分比 (EDS)

| Element | at. % |
|---------|-------|
| O       | 47.22 |
| Cr      | 39.04 |
| Fe      | 12.84 |
| Ag      | 0.56  |
| Ge      | 0.34  |

表九、圖二十五區域 2 之元素百分比 (EDS)

| Element | at. % |
|---------|-------|
| O       | 5.81  |
| Cr      | 2.08  |
| Fe      | 0.71  |
| Ag      | 90.15 |
| Ge      | 1.25  |

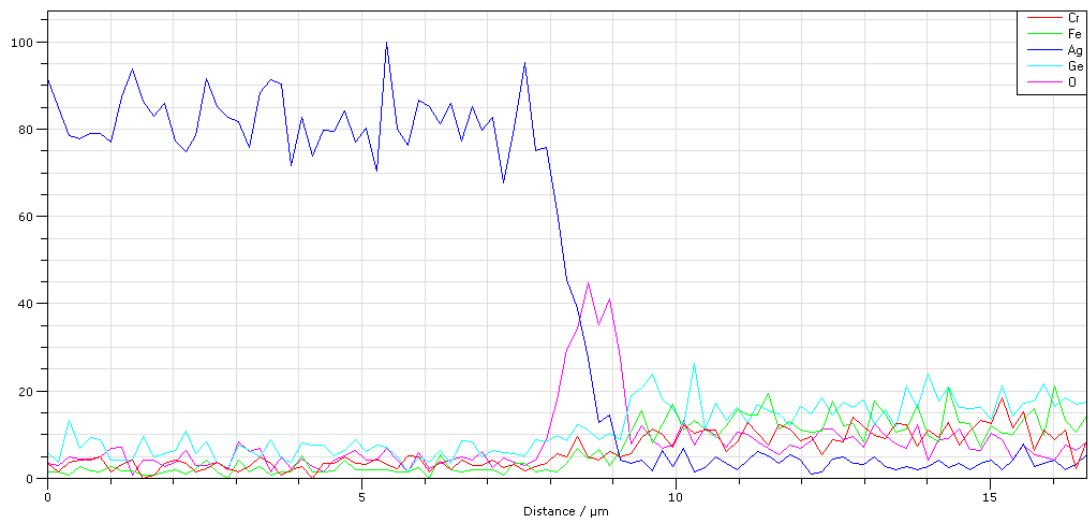


圖二十七、高溫拉伸張力試片之橫截面 (SEM)



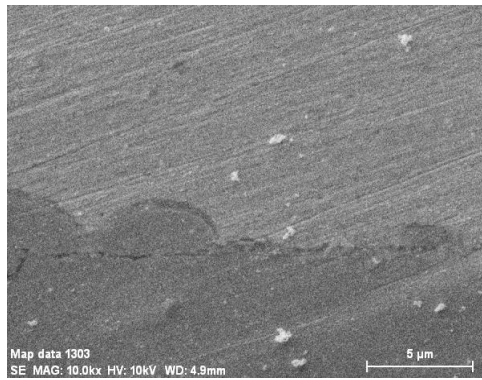


(a)

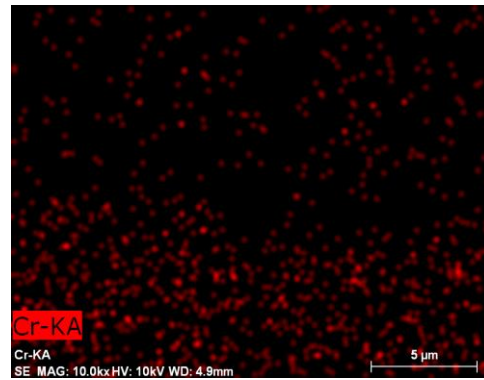


(b)

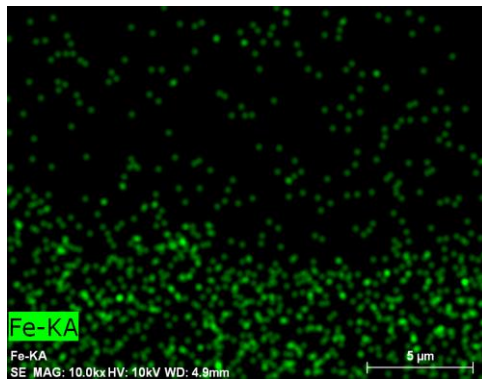
圖二十八、高溫拉伸張力試片之橫截面：(a) Linescan 掃描位置與方向； (b)各元素趨勢分布圖



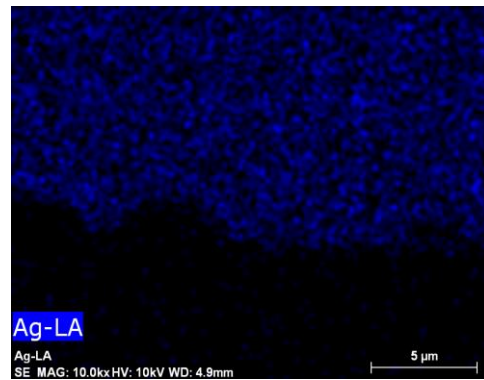
(a)



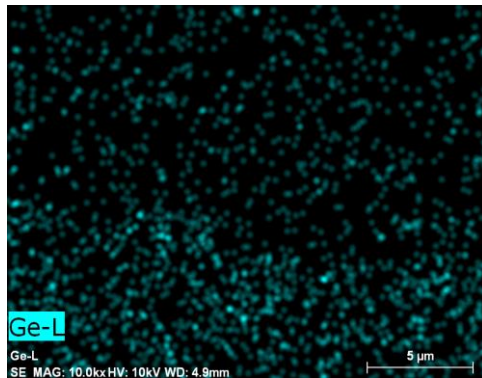
(b)



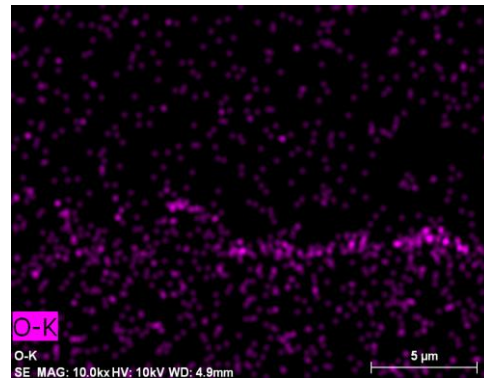
(c)



(d)



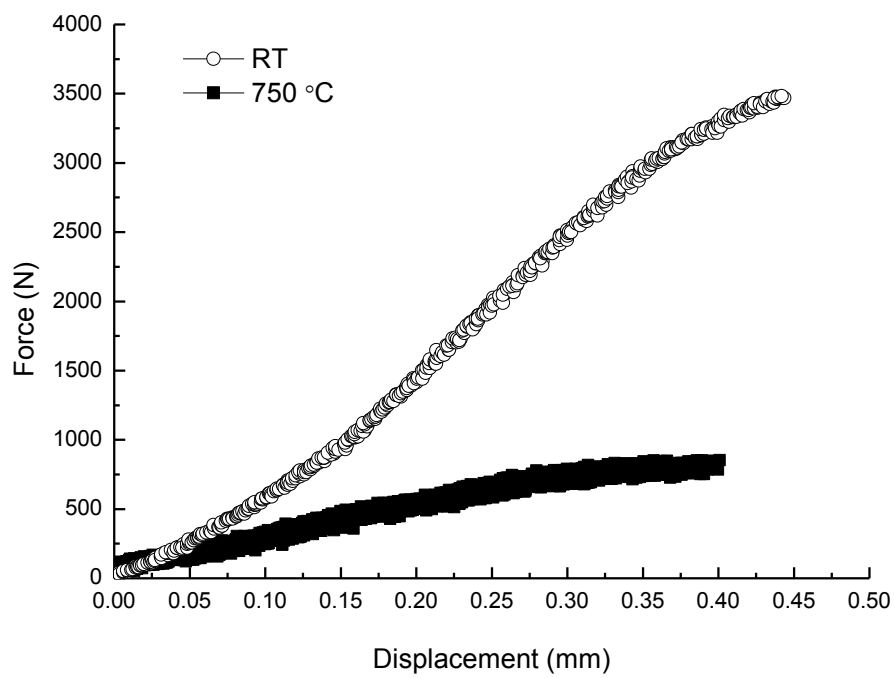
(e)



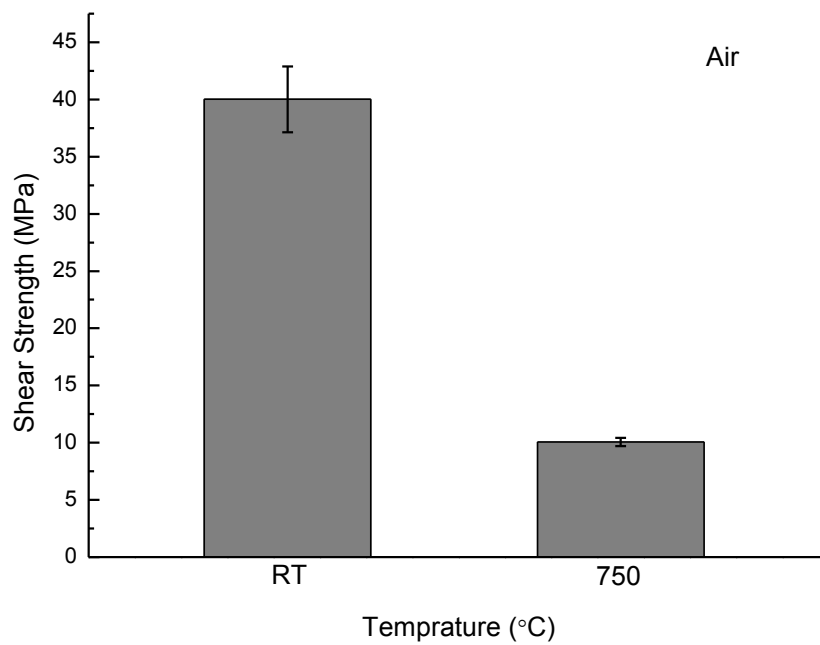
(f)

圖二十九、高溫拉伸張力試片截面之元素分布圖 (EDS mapping)：

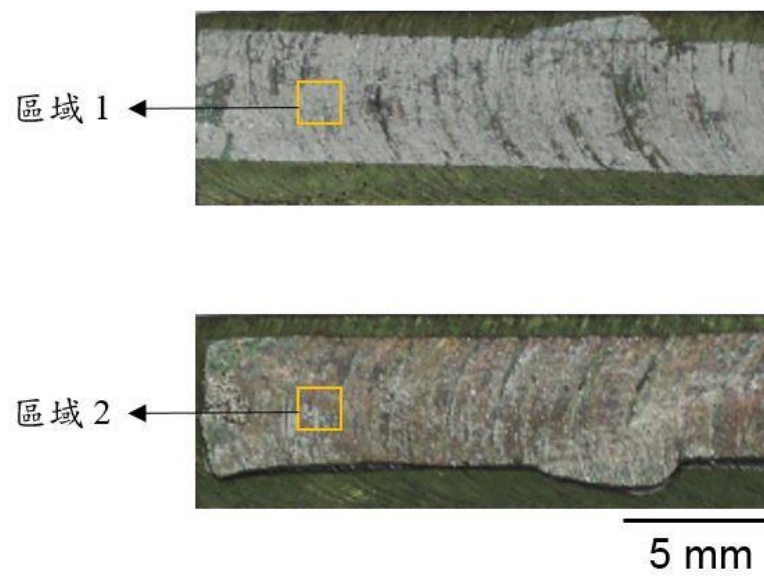
(a)檢測區域；(b) Cr 分佈圖；(c) Fe 分佈圖；(d) Ag 分佈圖；(e) Ge 分佈圖；(f) O 分佈圖



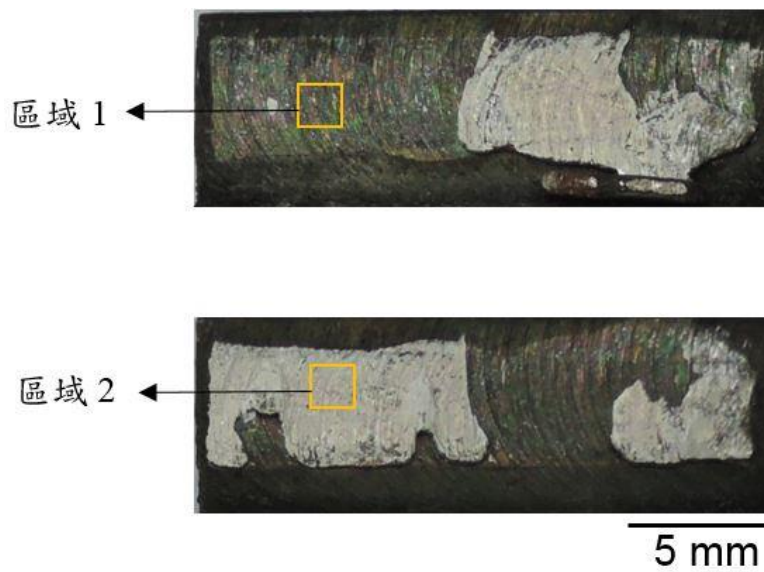
圖三十、室溫與 750°C 的剪力試片力量-位移  
曲線



圖三十一、室溫與 750°C 的剪力強度比較

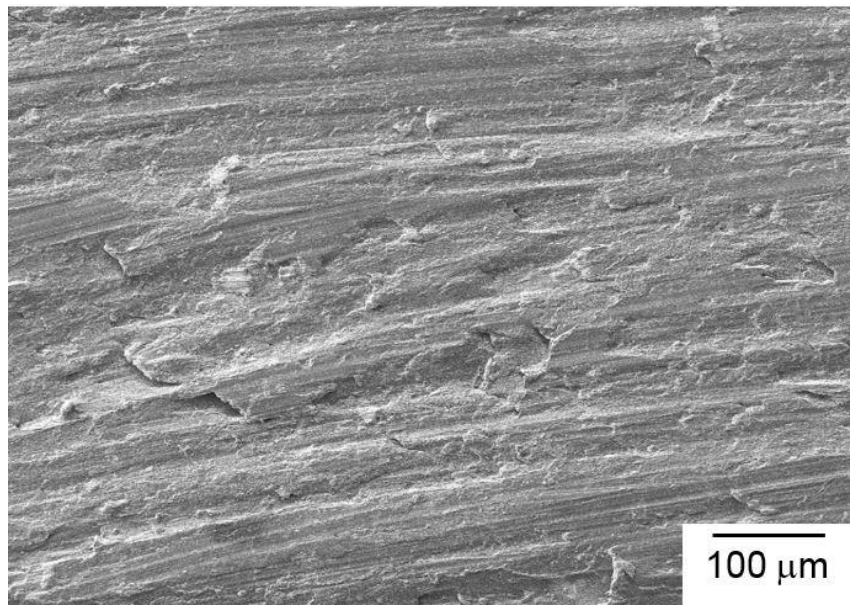


圖三十二、室溫測試之剪力試片破斷面圖

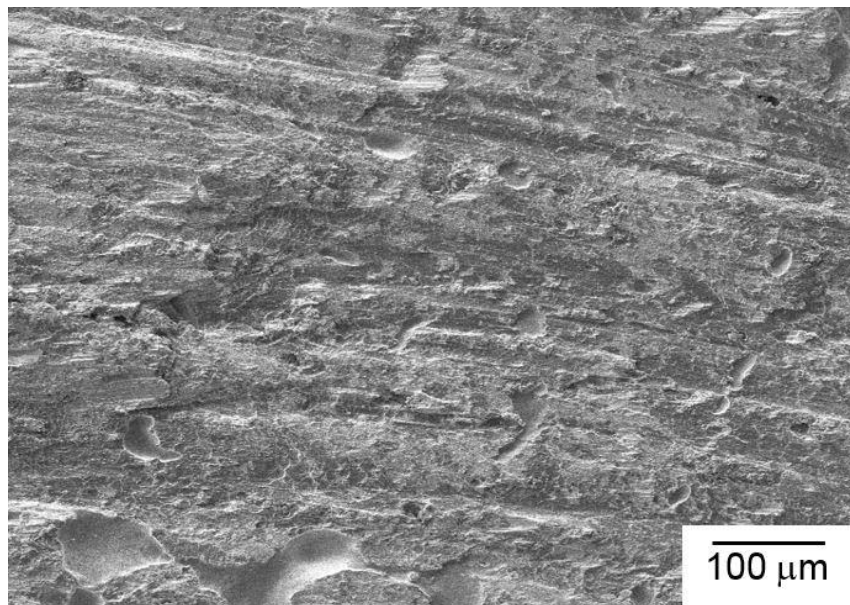


圖三十三、高溫測試之剪力試片破斷面圖



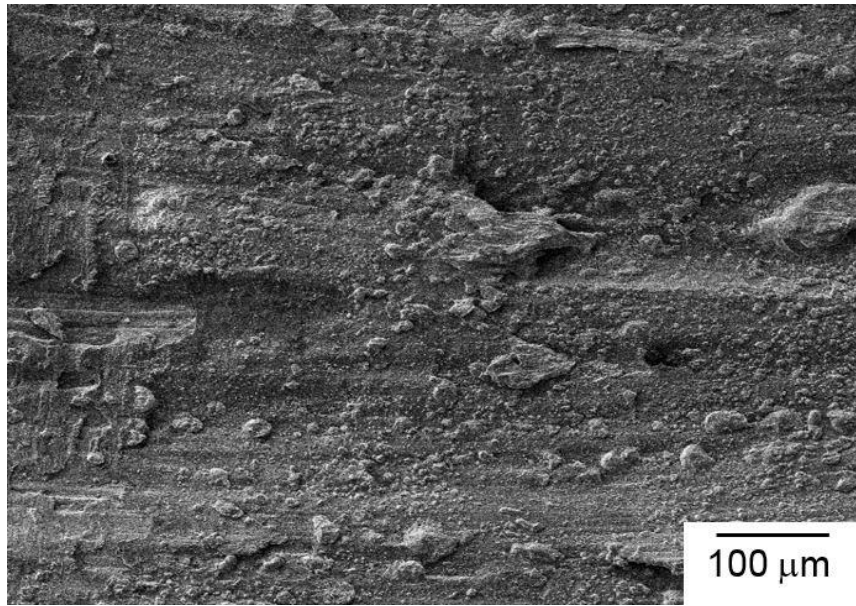


(a)

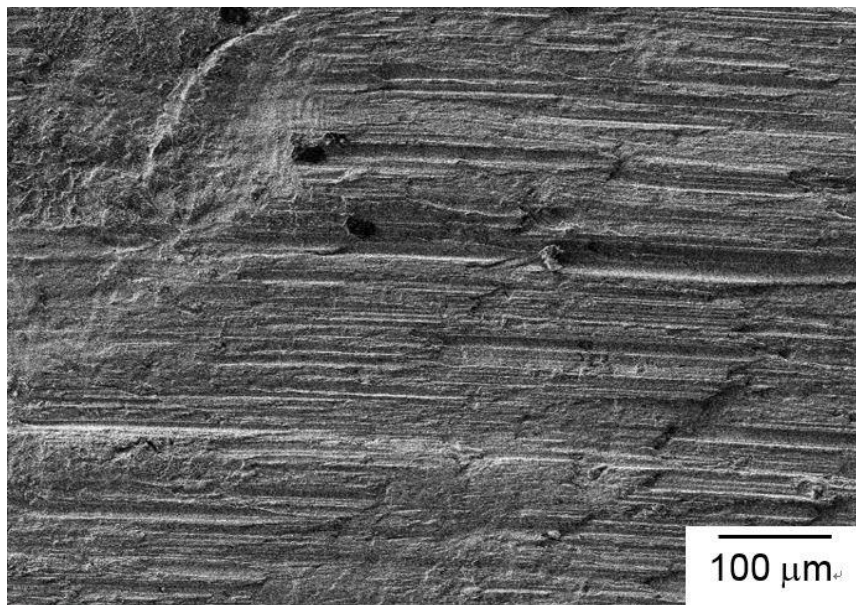


(b)

圖三十四、室溫剪力試片破斷面圖 (SEM)：(a) 圖三十二之區域 1；(b) 圖三十二之區域 2



(a)



(b)

圖三十五、高溫剪力試片破斷面圖 (SEM)：(a) 圖三十三之區域 1；(b) 圖三十三之區域 2

表十、圖三十二區域 1 之元素百分比 (EDS)

| Element | at. % |
|---------|-------|
| O       | 39.33 |
| Cr      | 27.19 |
| Fe      | 6.95  |
| Ag      | 23.61 |
| Ge      | 2.92  |

表十一、圖三十二區域 2 之元素百分比 (EDS)

| Element | at. % |
|---------|-------|
| O       | 42.41 |
| Cr      | 29.55 |
| Fe      | 11.46 |
| Ag      | 13.66 |
| Ge      | 2.93  |

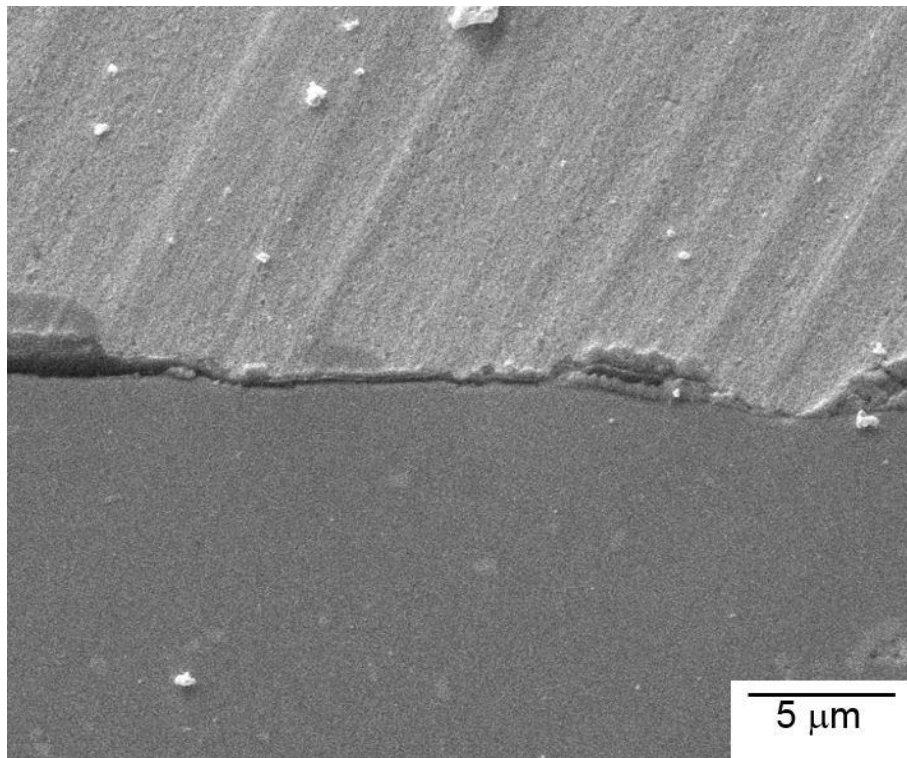
表十二、圖三十三區域 1 之元素百分比 (EDS)

| Element | at. % |
|---------|-------|
| O       | 45.43 |
| Cr      | 29.07 |
| Fe      | 14.10 |
| Ag      | 6.86  |
| Ge      | 4.54  |

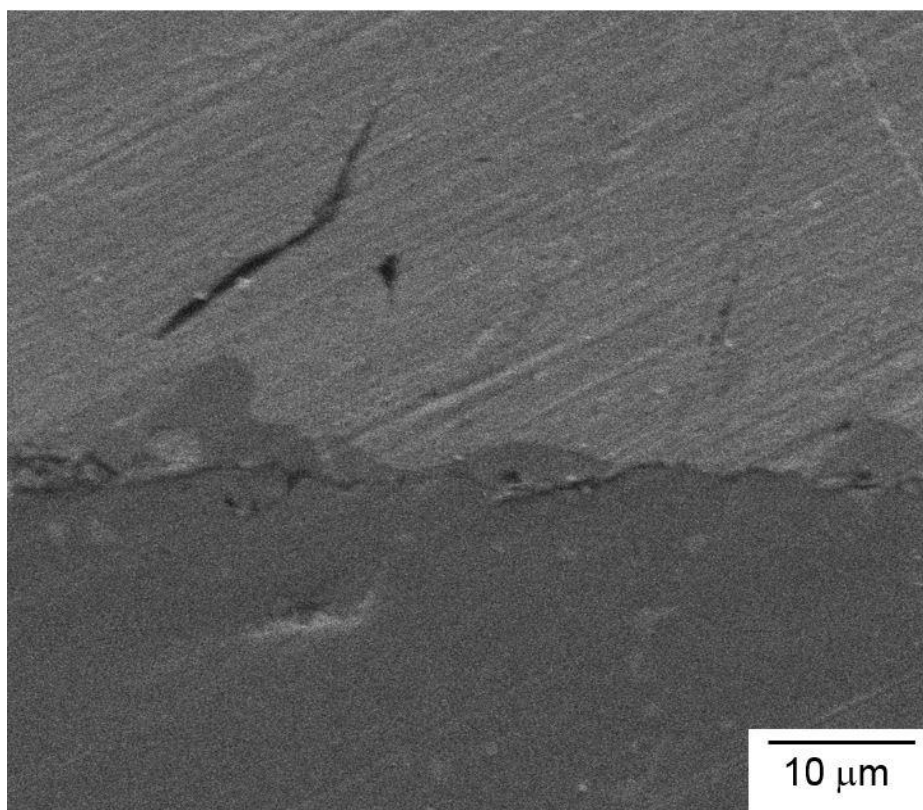
表十三、圖三十三區域 2 之元素百分比 (EDS)

| Element | at. % |
|---------|-------|
| O       | 5.27  |
| Cr      | 2.24  |
| Fe      | 0.49  |
| Ag      | 88.86 |
| Ge      | 2.24  |

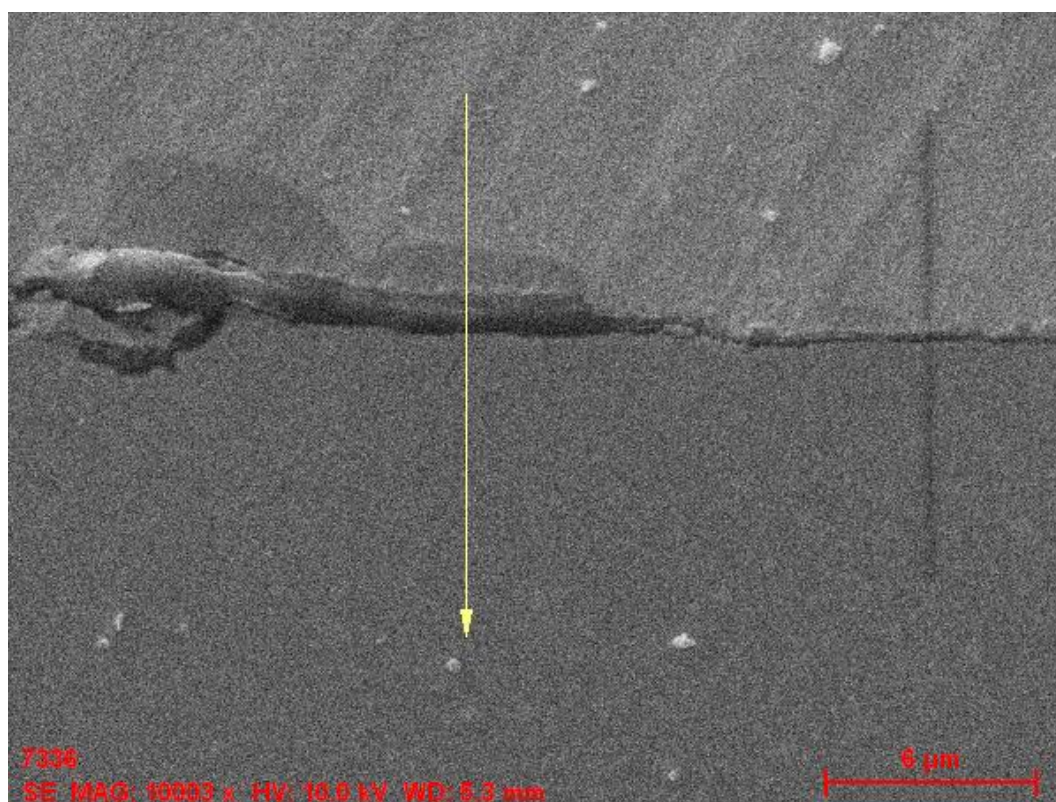




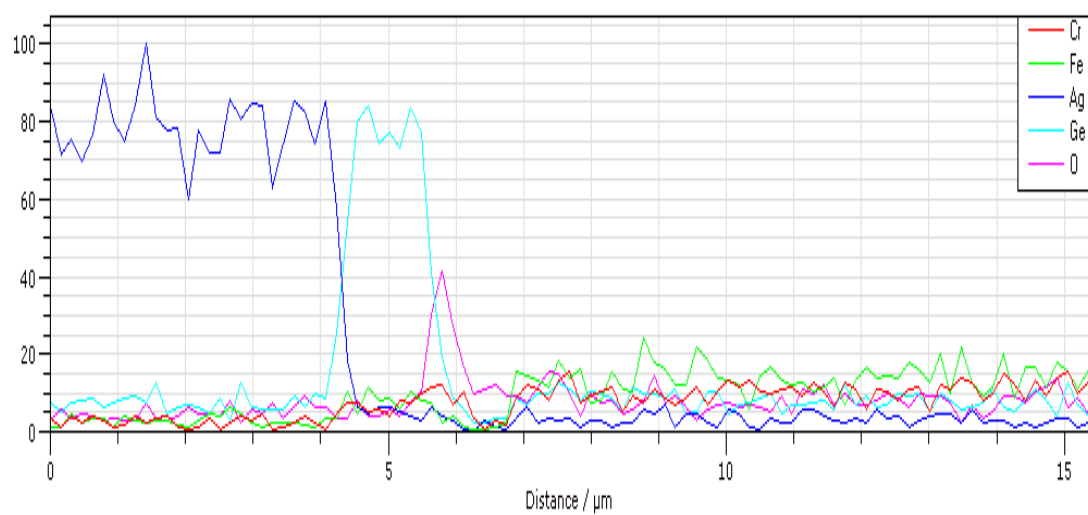
圖三十六、室溫剪力試片之橫截面 (SEM)



圖三十七、高溫剪力試片之橫截面 (SEM)



(a)

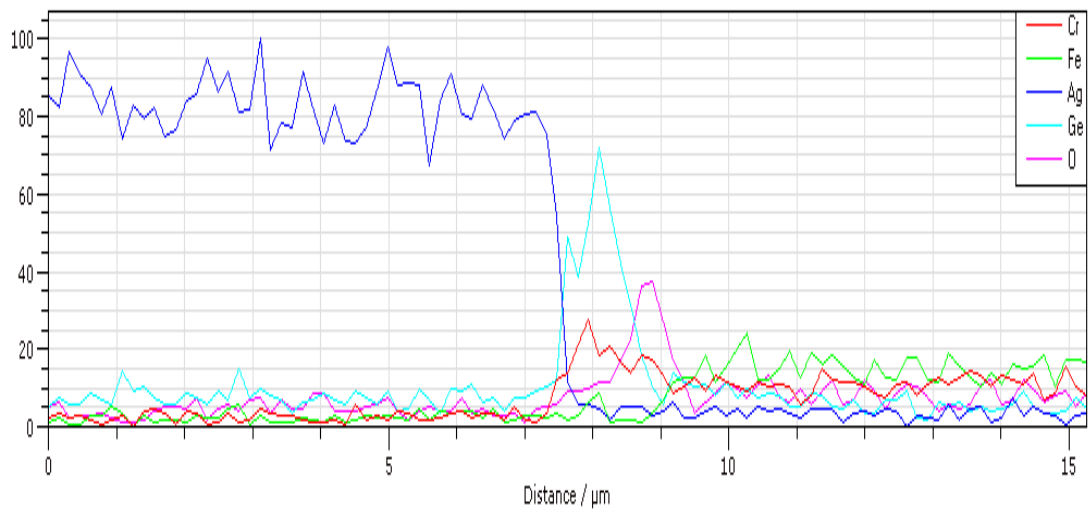


(b)

圖三十八、室溫剪力試片之橫截面：(a) Linescan 掃描位置與方向； (b)各元素趨勢分布圖



(a)



(b)

圖三十九、高溫剪力試片之橫截面：(a) Linescan 掃描位置與方向； (b)各元素趨勢分布圖

#### 四、電池堆各元件最大等效應力分析

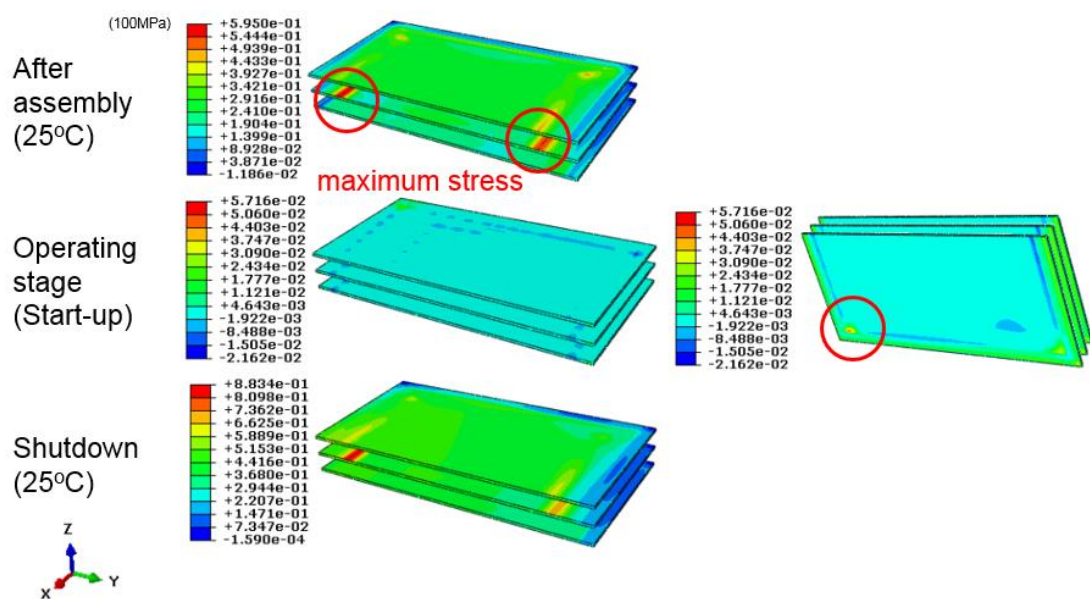
本研究已完成三單元平板式 SOFC 在完成組裝階段 (室溫)、電池運作的啟動階段以及電池停機後由高溫回到室溫，各個階段的元件應力。各個元件在不同階段所承受的最大等效應力如圖四十至圖四十四所示，各圖的左半邊為正向視圖，右半邊為補充說明視圖，用來表示最大等效應力值發生的位置，紅色圓圈處即為應力值最大的位置。圖四十為 PEN 板最大主應力分布圖，在完成組裝階段 (室溫) 及電池停機後回到室溫的階段，PEN 板的最大主應力分布位置相同，其最大主應力的最大值發生位於 PEN 板與金屬連接板的接觸面。在電池運作的啟動階段其最大主應力的最大值發生在與銀基硬焊填料的轉角處。金屬連接板 Tresca 等效應力分布圖如圖四十一所示，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在與鎳網接合的邊角處。在電池運作的啟動階段，Tresca 等效應力的最大值發生在外圍中央區及金屬連接板與銀基硬焊填料的接合邊角處。

鎳網的部分，其 Tresca 等效應力分布圖如圖四十二所示，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。玻璃陶瓷膠的等效應力分布趨勢如圖四十三所示，由圖中得知，在完成組裝階段 (室溫) 及電池停機後回到室溫的階段接合面的邊

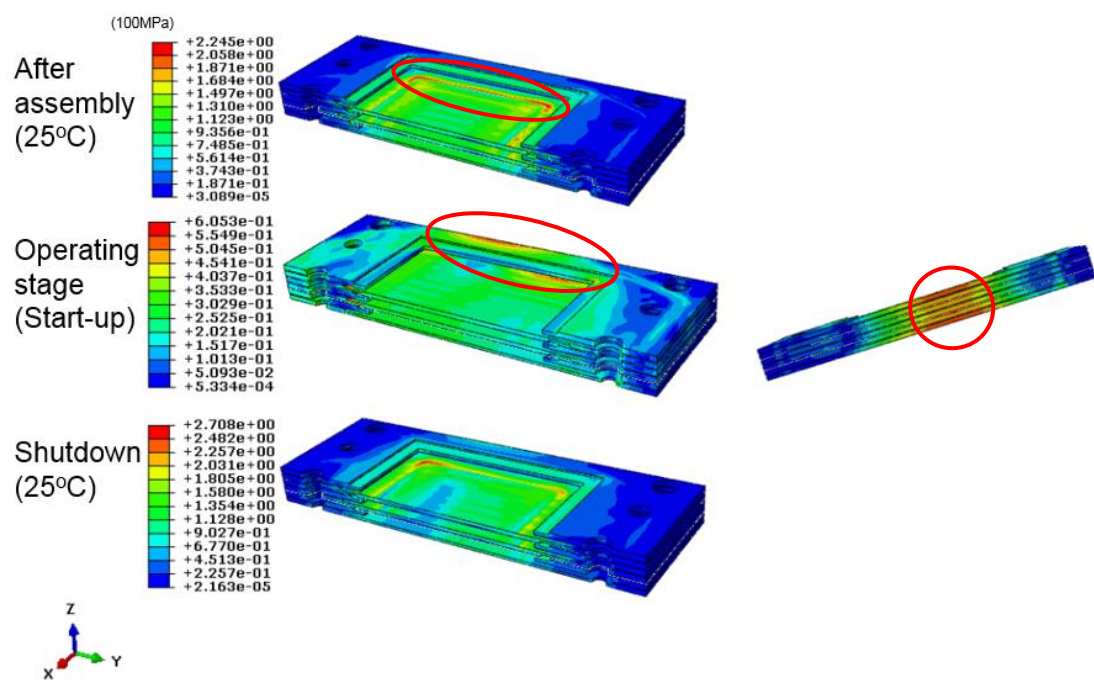


角處皆有應力集中的狀況發生，此外在電池運作的啟動階段應力集中的狀況最主要發生在右半邊溫度梯度較大的地方。銀基硬焊填料的等效應力分布趨勢如圖四十四所示，在完成組裝階段（室溫）及電池停機後回到室溫的階段，金屬連接板與銀基硬焊填料的接合轉角處有應力集中的狀況發生，在電池運作的啟動階段，應力集中的狀況最主要發生在銀基硬焊填料與金屬連接板接合的邊角處。

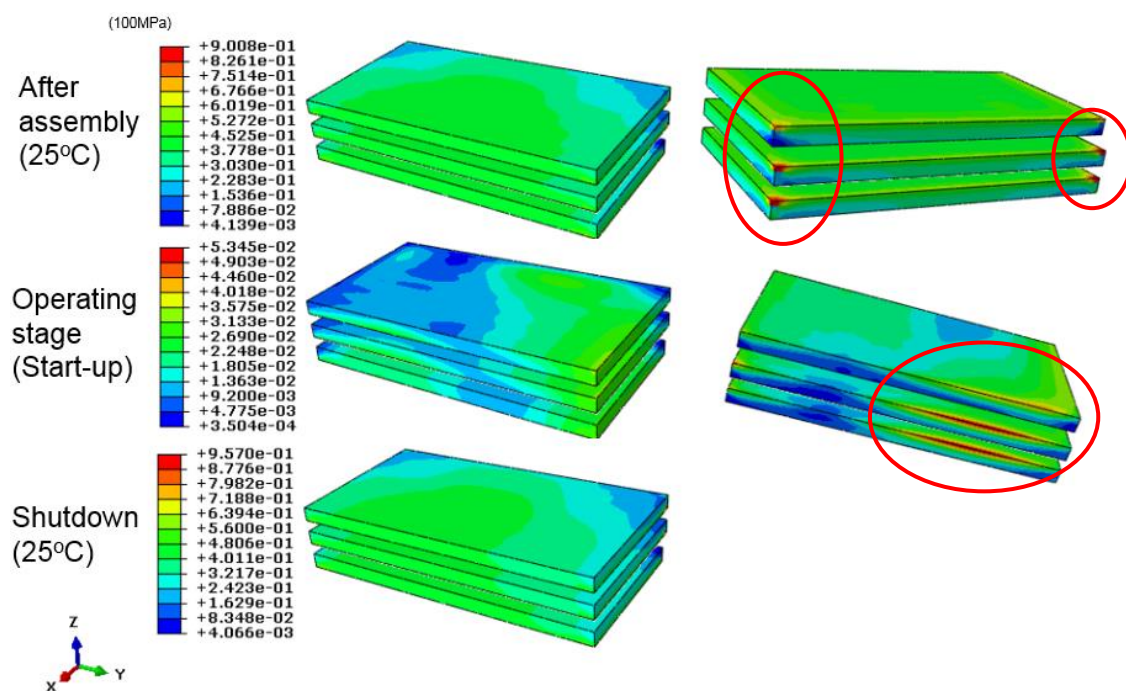
平板式 SOFC 電池堆各元件本身在不同階段所承受的最大等效應力值如表十四、表十五所示，該表格最下方所標示的為不同材料在低溫及高溫狀況下所能承受的臨界應力值，當各元件模擬的最大等效應力值超過其材料臨界應力值時，元件本身有可能發生降伏或破損等失效的現象。由表中的數值得知，PEN 板、金屬連接板及鎳網在各個階段因為熱應力所產生的最大等效應力值皆小於該材料經實驗所得知可承受的臨界應力值，因此該元件不會有產生結構失效的狀況發生；而玻璃陶瓷膠的部分，在完成組裝階段（室溫）及電池停機後回到室溫階段的最大等效應力皆超過臨界應力值，其發生處位於元件的邊角處，由此可推測，玻璃陶瓷膠在這兩個階段中，邊角處會有破損失效的可能性。銀基硬焊填料的部分，因為與電池堆中各元件的熱膨脹係數數值差異過大，導致在各階段所產生的最大等效應力值皆大於臨界應力值，其應力集中位置可能發生失效的現象。



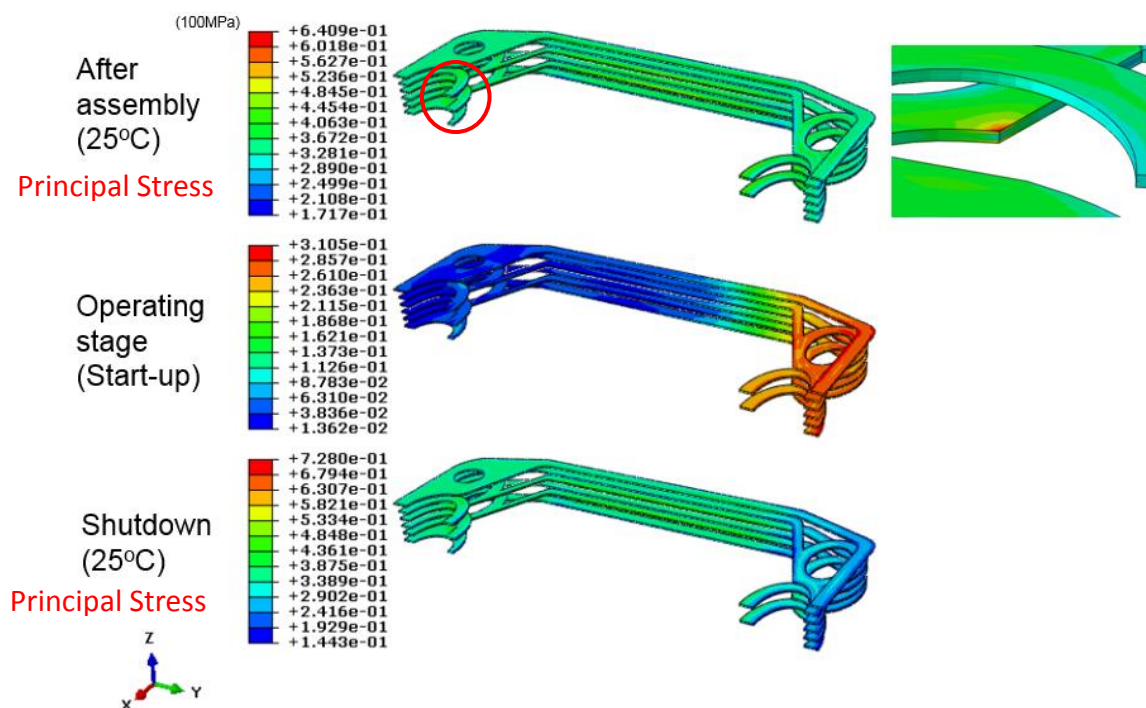
圖四十、PEN 板的最大主應力分布圖



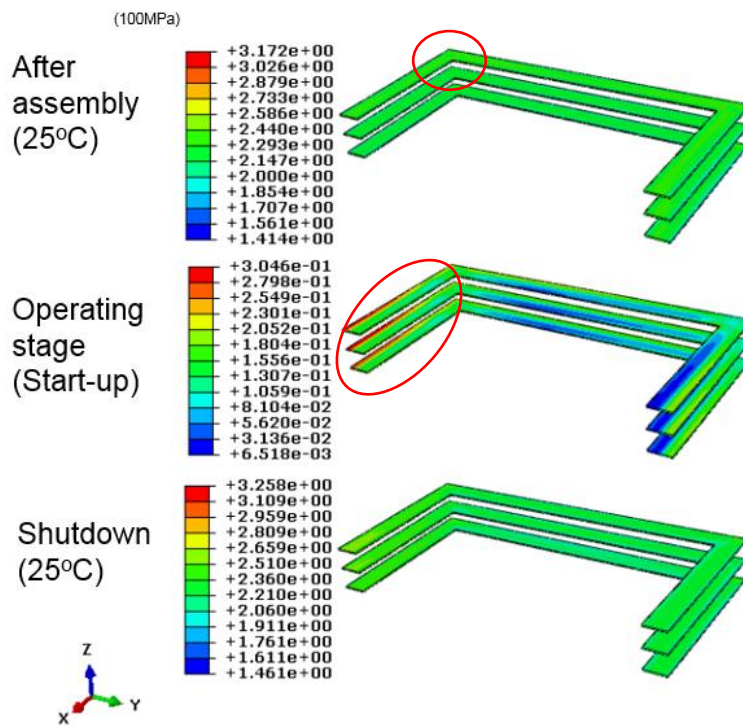
圖四十一、金屬連接板的 Tresca 等效應力分布圖



圖四十二、鎳網的 Tresca 等效應力分布圖



圖四十三、玻璃陶瓷膠的最大主應力及 Tresca 等效應力分布圖



圖四十四、銀基硬焊填料 Tresca 等效應力分布圖



表十四、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 <sup>(c)</sup> /Frame | Glass-ceramic sealant |       |
|-----------------|--------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------|-------|
|                 | MPS <sup>(a)</sup> | MTES <sup>(b)</sup> | MTES                     | MPS                   | MTES  |
|                 | (MPa)              | (MPa)               | (MPa)                    | (MPa)                 | (MPa) |
| After assembly  | 59.5               | 90.1                | 224.5                    | 64.1                  | -     |
| Operating stage |                    |                     |                          |                       |       |
| Start-up        | 5.7                | 5.34                | 60.5                     | -                     | 31.1  |
| Shutdown        | 88.3               | 95.7                | 270.8                    | 72.8                  |       |
| 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

表十五、電池堆硬焊填料在不同階段所承受的最大等效應力

| Stage           | Braze |
|-----------------|-------|
|                 | MTES  |
|                 | (MPa) |
| After assembly  | 317.2 |
| Operating stage |       |
| Start-up        | 30.5  |
| Shutdown        | 325.8 |
| Critical Stress |       |
| 25°C            | 80    |
| 800°C           | 15    |

#### 肆、 結論

1. 在受力模式為正向張應力時，接合持溫時間 20、30、40 分鐘的室溫張應力強度，依序為  $5.91 \pm 0.32$  MPa、 $30.63 \pm 3.2$  MPa、 $11.09 \pm 1.81$  MPa。接合時間 30 分鐘可以產生較佳的接合件室溫張力強度，並選為後續各項試片之接合時間。
2. 在受力模式為正向張應力時，在室溫下的平均強度為  $30.63 \pm 3.2$  MPa，在  $750^{\circ}\text{C}$  下的強度為  $13.43 \pm 0.99$  MPa。根據斷面對稱區域元素分布分析得知不管在高溫與室溫環境下，破裂皆發生在硬焊填料與氧化層的介面。
3. 在受力模式為剪應力時，在室溫下的接合強度為  $40.02 \pm 2.88$  MPa，在  $750^{\circ}\text{C}$  下的接合強度為  $10.06 \pm 0.36$  MPa。根據斷面對稱區域元素分布分析得知在室溫下，其破斷面並非完全發生於氧化層與硬焊填料的介面，有部分的破斷面發生在硬焊填料之間；在高溫下，破裂發生在硬焊填料與氧化層的介面。
4. 透過有限元素分析，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及電池停機後由高溫回到室溫，各個階段的元件應力分佈與趨勢。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；銀基硬焊填料在各階段所產生的最大等效應力值皆大於臨界應力值。

## 伍、参考文献

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. H. Apfel, M. Rzepka, H. Tu, and U. Stimming, *J. Power Sources* 154 (2006), pp. 370-378.
5. K. Kendall, N. Q. Minh, and S. C. Singhal, in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Edited by S. C. Singhal and K. Kendall, Elsevier, Kidlington, UK, 2003, pp. 197-225.
6. K. S. Chung, *Fabrication and Characterization of Metal-support for Solid Oxide Fuel Cells (MSOFCs)*, M.S. Thesis, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2016.
7. C. Bischof, A. Malleier, L. Martetschläger, A. Gladbach, S. Hummel, W. Schafbauer, and M. Bram, in *Proceedings of 13th European SOFC & SOE Forum*, Paper No. A1503, 2018.
8. R. Leah, A. Bone, E. Hammer, A. Selcuk, M. Rahman, A. Clare, S. Mukerjee and M. Selby, in *Proceedings of 13th European SOFC & SOE Forum*, Paper No. A0302, 2018.
9. P. A. Lessing, *J. Mater. Sci.* 42 (2007), pp. 3465-3476.
10. K. Gurbinder, *Solid Oxide Fuel Cell Components: Interfacial*

- Compatibility of SOFC Glass Seals*, Springer, New York, 2016, pp. 138-160.
- 11.J. W. Fergus, *J. Power Sources* 147 (2005), pp. 46-57.
- 12.K. S. Weil, B. J. Koeppel, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008), pp. 3976-3990.
- 13.M. C. Tucker, C. P. Jacobson, L. C. De Jonghe, and S. J. Visco, *J. Power Sources* 160 (2006), pp. 1049–1057.
- 14.Q. Zhou, T. R. Bieler, and J. D. Nicholas, *Acta Materialia* 148 (2018), pp. 156-162.
- 15.K. Lin, M. Singh, R. Asthana, and C. Lin, *Ceram. Int.* 40 (2014), pp. 2063–2071.
- 16.T. Bause, J. Malzbender, M. Pausch, T. Beck, and L. Singheiser, *Fuel Cells* 13 (2013), pp. 578-583.
- 17.N. Punbusayakul, K. Boonsiri, S. Charojrochkul, B. Fungtammasan, and J. Charoensuk, *J. Power Sources* 213 (2012), pp. 186-202.
- 18.S. Baek, J. Jeong, J. H. Kim, C. Lee, and J. Bae, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010), pp. 11878-11889.
- 19.B. Kuhn, E. Wessel, J. Malzbender, R.W. Steinbrech, and L. Singheiser, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010), pp. 9158-9165.
- 20.B. Kuhn, F. J. Wetzel, J. Malzbender, R. W. Steinbrech, and L. Singheiser, *J. Power Sources* 193 (2009), pp. 199-202.

- 21.R. Kiebach, K. Engelbrecht, L. Grahl-Madsen, B. Sieborg, M. Chen, and J. Hjelm, *J. Power Sources*, 315 (2016), pp. 339-350.
- 22.C.-L. Chao, C.-L. Chu, Y.-K. Fuh, R.-Q. Hsu, S. Lee, and Y.-N. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40 (2015), pp. 1523-1533.
- 23.J. T. Darsell and K. S. Weil, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011), pp. 4519-4524.
- 24.S. Le, Z. Shen, X. Zhu, X. Zhou, Y. Yan, and K. Sun, *J. Alloys Compounds*, 496 (2010), pp. 96-99.
- 25.S. Lee, K.-H. Kang, H. S. Hong, Y. Yun, and J.-H. Ahn, *J. Alloys Compounds*, 488 (2009), pp. L1-L5.
- 26.C.-K. Lin, T.-T. Chen, Y.-P. Chyou, and L.-K. Chiang, *J. Power Sources* 164 (2007), pp. 238-251.
- 27.C.-K. Lin, T.-T. Chen, A.-S. Chen, Y.-P. Chyou, and L.-K. Chiang, *ECS Trans.* 7 (2007), pp. 1977-1986.
- 28.C.-K. Lin, L.-H. Huang, L.-K. Chiang, and Y.-P. Chyou, *Journal of Power Sources* 192 (2009), pp. 515-524.
- 29.C.-K. Lin, L.-H. Huang, L.-K. Chiang, and Y.-P. Chyou, *ECS Trans.* 25 (2009), pp. 349-358.
- 30.H.-T. Chang, C.-K. Lin, and C.-K. Liu, *J. Power Sources* 189 (2009), pp. 1093-1099.
- 31.H.-T. Chang, C.-K. Lin, and C.-K. Liu, *J. Power Sources* 195 (2010), pp. 3159-3165.
- 32.H.-T. Chang, C.-K. Lin, C.-K. Liu, and S.-H. Wu, *J. Power Sources*



- 196 (2011), pp. 3583-3591.
- 33.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.
  - 34.Y.-T. Chiu, C.-K. Lin, and J.-C. Wu, *J. Power Sources*, 196 (2011), pp. 2005-2012.
  - 35.Y.-T. Chiu and C.-K. Lin, *J. Power Sources*, 198 (2012), pp. 149-157.
  - 36.Y.-T. Chiu and C.-K. Lin, *J. Power Sources*, 219 (2012), pp. 112-119.
  - 37.C.-K. Lin, J.-Y. Chen, J.-W. Tian, L.-K. Chiang, and S.-H. Wu, *J. Power Sources*, 205 (2012), pp. 307-317.
  - 38.24C.-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.
  - 39.C.-K. Lin, W.-H. Shiu, S.-H. Wu, C.-K. Liu, and R.-Y. Lee, *J. Power Sources*, 261 (2014), pp. 227-237.
  - 40.C.-K. Lin, Y.-A. Liu, S.-H. Wu, C.-K. Liu, and R.-Y. Lee, *J. Power Sources*, 280 (2015), pp. 272-288.
  - 41.C.-K. Lin, T.-W. Lin, S.-H. Wu, W.-H. Shiu, C.-K. Liu, and R.-Y. Lee, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 38 (2018), pp. 2417-2429.
  - 42.J. Laurencin, G. Delette, F. U. Viretta, and S. D. Iorio, *J. Euro. Ceram. Soc.* 31 (2011), pp. 1741-1752.
  - 43.B. Sun, R. A. Rudkin, and A. Atkinson, *Fuel Cells* 9 (2009), pp. 805-813.
  - 44.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.

45. [https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user\\_upload/Downloads/Data\\_Sheets/Data\\_Sheet\\_VDM\\_Crofer\\_22\\_H.pdf](https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Data_Sheet_VDM_Crofer_22_H.pdf). (accessed on November 9, 2018)
46. Metals Handbook, 10<sup>th</sup> Ed., Vol. 2, ASM International, Materials Park, OH, 1990, pp. 437-441.
47. W. Koster, *Zeitschrift für Metallkunde* 39 (1948), pp. 1-9. (in German)
48. P. Hidnert, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 58 (1957), p. 90.
49. 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.
50. 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.
51. A. Kaletsch, A. Bezold, E. M. Pfaff, and C. Broeckmann, *Ceram. Sci. Technol.* 3 (2012), pp. 95-104.
52. J. Malzbender, R. W. Steinbrech, and L. Singheiser, in *Proceedings of the 29th International Conference on Advanced Ceramics and Composites*, January 23-28, Cocoa Beach, Florida, 2005, pp. 293-298.