

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

SOFC 硬焊封裝接合件高溫耐久機械性質
High-Temperature Durable Mechanical Properties of Braze
Sealing Joint for SOFC

計畫編號：109A013

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 109 年 2 月至 109 年 12 月

研究經費：新臺幣 伍拾陸 萬元

核研所聯絡人員：黃亮維

報告日期：109 年 12 月 1 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、硬焊填料與金屬連接板接合件試片製作.....	19
二、熱時效處理.....	22
三、潛變試驗.....	22
四、微結構與破斷面觀察.....	23
參、結果與討論.....	24
一、未時效處理接合件潛變行為.....	24
二、時效處理接合件潛變行為.....	51
三、未時效及時效處理接合件潛變行為之比較.....	76
肆、結論.....	80
伍、參考文獻.....	82

中文摘要

本研究以核研所開發的平板式 SOFC 系統電池堆為研究對象，目的在探討 MS-SOFC 接合件之高溫潛變性能分析與破壞模式之影響，所使用的高溫硬焊材料為核能研究所開發適用 MS-SOFC 之高溫硬焊銀鍍合金材料，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。在 750 °C 的氧化環境下，對於接合件施予剪力及張力固定負載來進行潛變實驗，同時評估氧化環境時效處理對接合件潛變性質的影響，並透過微結構觀察以及元素分析，來了解接合件之破裂模式。

潛變試驗的結果顯示不論在未時效及 1000 小時時效處理後，接合件於 750 °C 氧化環境下的張力及剪力潛變壽命皆隨著負載減少而增加。未時效張力接合件具 1000 小時壽命的潛變強度為 5.33 MPa，為接合件高溫拉伸強度的 40%，而未時效剪力接合件具 1000 小時壽命的潛變強度則為 3.27 MPa，為接合件高溫剪力強度的 33%，因此潛變分別對未時效張力及未時效剪力接合件所造成的損傷程度相近。時效處理張力接合件具 1000 小時壽命的潛變強度為 5.67 MPa，為接合件高溫拉伸強度的 40%，而時效處理剪力接合件具 1000 小時壽命的潛變強度則為 3.63 MPa，為接合件高溫剪力強度的 37%，顯示潛變分別對時效張力及時效剪力接合件所造成的損傷程度相近。經過時效處

理後之張力及剪力接合件，其耐潛變能力得到一定的提升，在同樣 1000 小時斷裂壽命下，時效處理接合件之潛變張應力強度值較未時效接合件增加了 6.25%，而時效處理接合件之潛變剪應力強度值較未時效接合件增加了 11.2%。

接合件破斷面分析結果顯示，未時效張力及剪力接合件，在較短斷裂時間下，破斷面發生於氧化鉻層及銀焊料層之間，而中、長斷裂時間下，破斷面介於鉻酸銀層及銀焊料層之間。時效處理張力及剪力接合件，在所有斷裂時間下，破斷面皆會發生於鉻酸銀層及銀焊料層之介面或氧化鉻層及鉻酸銀層之介面。

Abstract

The purpose of this study is to characterize high-temperature creep properties and fracture pattern of the braze seal/metallic interconnect joint in MS-SOFC, which is being developed at the Institute of Nuclear Energy Research (INER). The materials used are a Ag-Ge sealant developed at the Institute of Nuclear Energy Research and a commercial Crofer 22 H ferritic steel. The creep test is conducted by applying a constant load (shear or tensile mode) on the joint at 750 °C in air. Comparison of the creep properties between unaged and aged specimens is also made.

The creep rupture time of both unaged and aged joints are increased with a decrease in the applied constant shear and tensile loading at 750 °C . The tensile creep strength of unaged joint at 1000 h is 5.33 MPa, and is about 40% of the high temperature average tensile strength. The shear creep strength of unaged joint at 1000 h is 3.27 MPa, and is about 33% of the high temperature average shear strength. Thus, the damage of unaged tensile and shear joints caused by creep effect is close to each other. The tensile creep strength of aged joint at 1000 h is 5.67 MPa, and is about 40% of the high temperature average tensile strength. The shear creep strength of aged joint at 1000 h is 3.63 MPa, and is about 37% of the high temperature average shear strength. Again, the damage of aged tensile and shear joints caused by creep effect is close to each other.

A thermal aging treatment at 750 °C for 1000 h slightly enhances the joint strength of tensile and shear specimens. The tensile creep strength at 1000-h rupture time of aged tensile joint is 6.25% higher than that of

unaged joint. On the other hand, the shear creep strength at 1000-h rupture time of aged shear joint is 11.2% higher than that of unaged joint.

For unaged tensile and shear joints, fracture occurs at the interface between Cr_2O_3 and braze at short rupture time while fracture occurs at the interface between Ag_2CrO_4 and braze at medium-term and long-term rupture time. For aged tensile and shear joints, fracture both occurs at the interface between Ag_2CrO_4 and braze or between Cr_2O_3 and Ag_2CrO_4 for any rupture time.

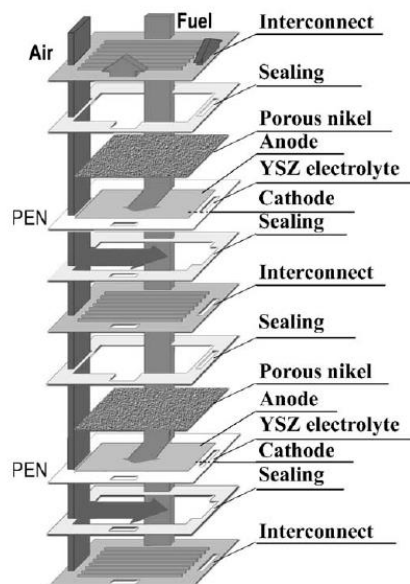
壹、計畫緣起與目的

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°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。

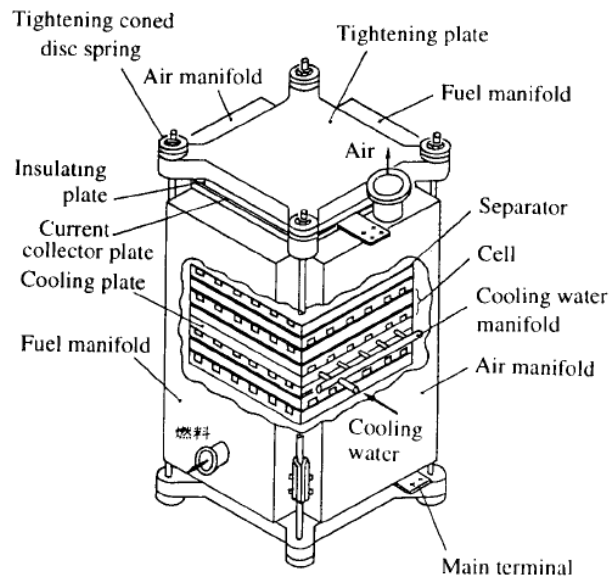
SOFC 系統大至 MW 等級發電廠，未來可作為工商業或住宅社區用電，小至 kW 等級可作為分散式電力、可攜式電力或偏遠地區用電。2011 年 3 月 11 日福島核災事故後，讓世界第三大經濟體系的日本重新思考整個能源政策，以 SOFC 為基礎的 700 W 級 micro-CHP (combined heat and power, CHP) 民生住宅用熱電混合商業機型已成為替代能源選項之一。SOFC 的工作原理是利用高溫下具有氧離子傳導性的固態氧化物為電解質，然後在陽極 (anode) 通入燃料氣體 (如天然氣、煤氣、沼氣、氫氣)、陰極 (cathode) 通入氧化劑 (如空氣、氧氣)，再藉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 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 LaCrO_3 or Sr-doped LaCrO_3) 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。

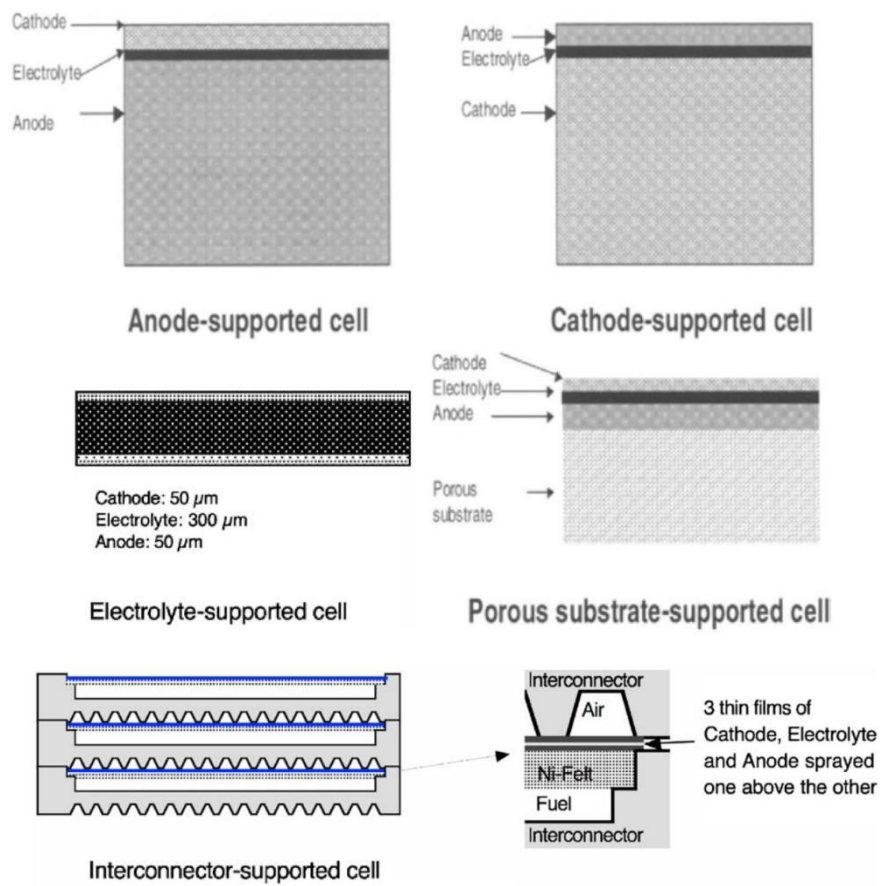


圖一、平板式 SOFC 電池堆構造示意圖 [2]

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。

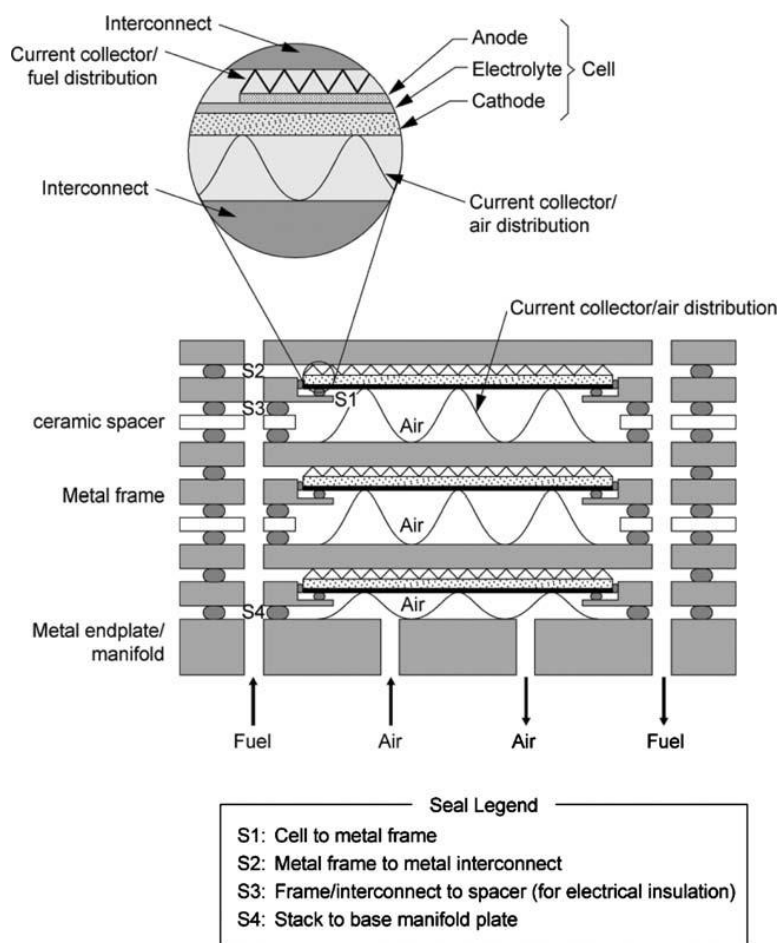
傳統自我支撐方式，無論是電解質支撐型 SOFC，還是電極支撐型 SOFC，其支撐體一般都採用陶瓷材料或金屬陶瓷複合材料。由於陶瓷材料不易加工，抗熱震性 (thermal shock) 及焊接性差，不利於堆疊組裝，使得 SOFC 的製備成本較高。因此，在近年來發展中低溫 SOFC 的設計當中，金屬支撐的設計除了上述提到降低工作溫度的效

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、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、Al₂O₃ 或 Al₂TiO₅ 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高溫耐久機械特性分析，探討硬焊填料/金屬連接板接合件在高溫工作條件下的潛變行為，尤其是硬焊填料與金屬連接板之鍵結界面，在高溫長時間受力作用下之接合強度劣化行為與破裂模式，做深入的分析，以探討硬焊耐久接合性對 MS-SOFC 電池堆結構可靠度之影響。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，同時也在前一期的委託研究計畫中，完成 MS-SOFC 電池堆硬焊封裝接合件的室溫及高溫接合強度的探討。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潛變性質，本研究希望建立一套評估 MS-SOFC 電池堆封裝接結構耐久可靠度的分析技術，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

本計畫將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，分為未經熱時效處理及經熱時效處理二種試片，進行於預期工作溫度下之高溫潛變試驗，從而評估以機械性能為考量的可靠度。以下就本計畫的研究方法及進行步驟依序分別說明。

一、硬焊填料與金屬連接板接合件試片製作

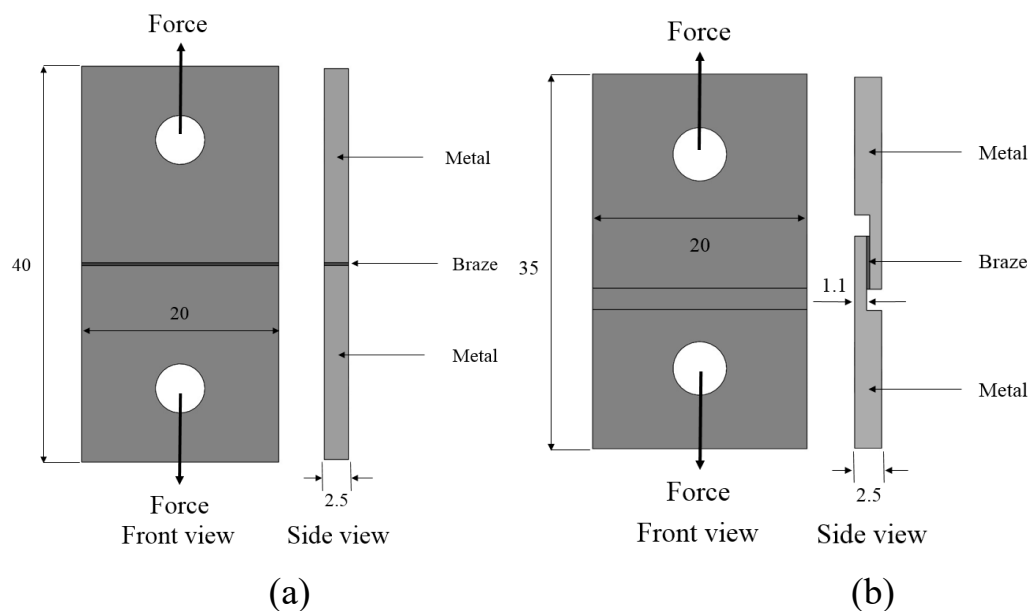
為了模擬接合件在 MS-SOFC 工作溫度下承受熱應力的條件，本研究設計了兩款三明治試片（金屬/銀基焊料/金屬），用於了解銀基焊料與金屬連接板接合之鍵結界面對接合件之強度與破裂模式的影響。在本研究中，金屬連接板使用目前常用於 SOFC 電池堆之商用的 Crofer 22 H 肥粒鐵型不銹鋼，其元素成分組成列於表一。所用的硬焊填料是由 INER 為 MS-SOFC 開發的銀基合金，硬焊填料的主要化學成分為 Ag，並添加若干合金元素，熔點為 950 °C。硬焊填料經廠商熔煉而成再經滾軋處理至本研究所需之薄片厚度，其厚度為 0.3 mm。

表一、Crofer 22 H 的元素組成 (in wt.%).

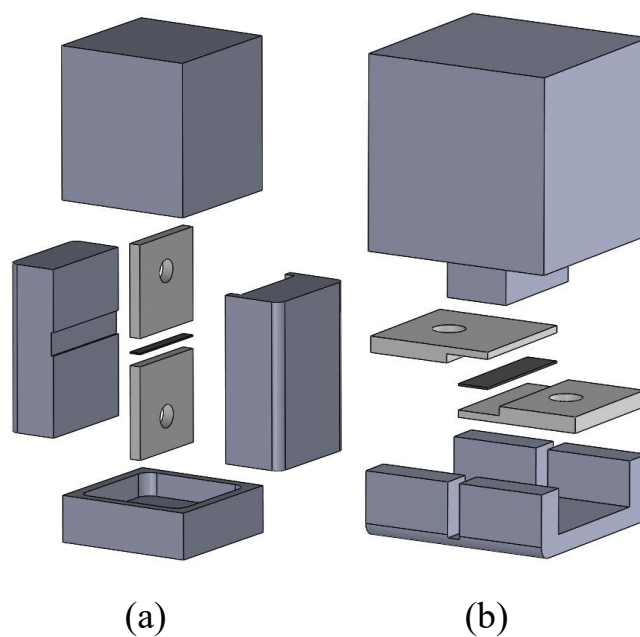
Fe	C	Cr	Mn	Si	Ti	Nb
Bal.	0.007	22.93	0.43	0.21	0.07	0.51
Cu	S	P	Al	W	La	
0.02	<0.002	0.014	0.02	1.94	0.08	

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。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°C)惰性氣體中下進行熔接並持時 30 分鐘，依據前期研究成果顯示，熔

接持時 30 分鐘可以比 20 或 40 分鐘獲得較佳的接合強度，其加熱速率與降溫速率皆為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。



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

二、熱時效處理

為了探討硬焊封裝接合件經過長時間暴露於類似 MS-SOFC 高溫工作環境下，其接合件硬焊層的穩定性及其界面是否有受到氧化機制的作用，而使其鍵結特性產生劣化的現象，進而影響其接合機械強度。本計畫亦將評估硬焊填料/金屬連接板接合件經過長時間熱時效處理後的潛變強度，由於核研所開發中之 MS-SOFC 系統的最高工作溫度為 750°C，故選擇此溫度作為熱時效處理的溫度條件。此部分的試片將依據上述接合件試片製作流程，另行製作硬焊填料/金屬連接板接合件之張力及剪力三明治試片各一批，於 750°C 進行 1000 小時的熱時效理，之後再進行潛變試驗，藉此瞭解熱時效處理對接合件潛變性質影響的情形。

三、潛變試驗

高溫潛變試驗將使用本研究室在執行先前有關 SOFC 封裝玻璃陶瓷/金屬連接板接合件潛變研究計畫中，所建置可執行高溫試驗之直接吊掛荷重式潛變試驗機台，搭配本實驗室所有之材料機械性質試驗用高溫爐來執行（如圖七所示）。對於由潛變試驗機所執行之潛變試驗，採用置放砝碼吊掛方式施以固定負荷即可達成。潛變試驗將經熱時效處理及未熱時效處理之硬焊填料/金屬連接板接合件張力及剪力試片，分別在 750°C 之空氣中進行，並根據前期研究所獲得之機械強度值，推估產生潛變壽命大約在 10、100、1000 小時等不同

級數所對應之應力值，施予不同固定負荷，每個應力條件進行試片之重複試驗。此部分將建立張力及剪力模式之應力－斷裂時間曲線（stress-rupture time curve），這些數據不僅具有學術研究價值，在工程應用上，對開發 MS-SOFC 電池堆亦具有相當的實用性。



圖七、潛變試驗之實驗裝置

四、微結構與破斷面觀察

利用各式微結構分析儀器（如 SEM、EDS、X-ray…等）對所測試之硬焊填料與金屬連接板接合件的微結構與其破斷面進行觀察分析，以瞭解此種接合件高溫變形與潛變破裂機制。

參、結果與討論

本研究的結果可分為三個部分做討論，第一部分是針對未時效的銀基硬焊填料與金屬連接板的接合件，分為張力及剪力試片，個別在高溫下受不同等應力作用下的耐久壽命值，以及其破裂模式分析作探討；第二部分是針對時效過後的接合件，做上述的探討及分析；第三部分則是綜合以上結果分為張力及剪力，比較未時效及時效試片之高溫耐久壽命圖，並以破裂模式作為輔助說明。

一、未時效處理接合件潛變行為

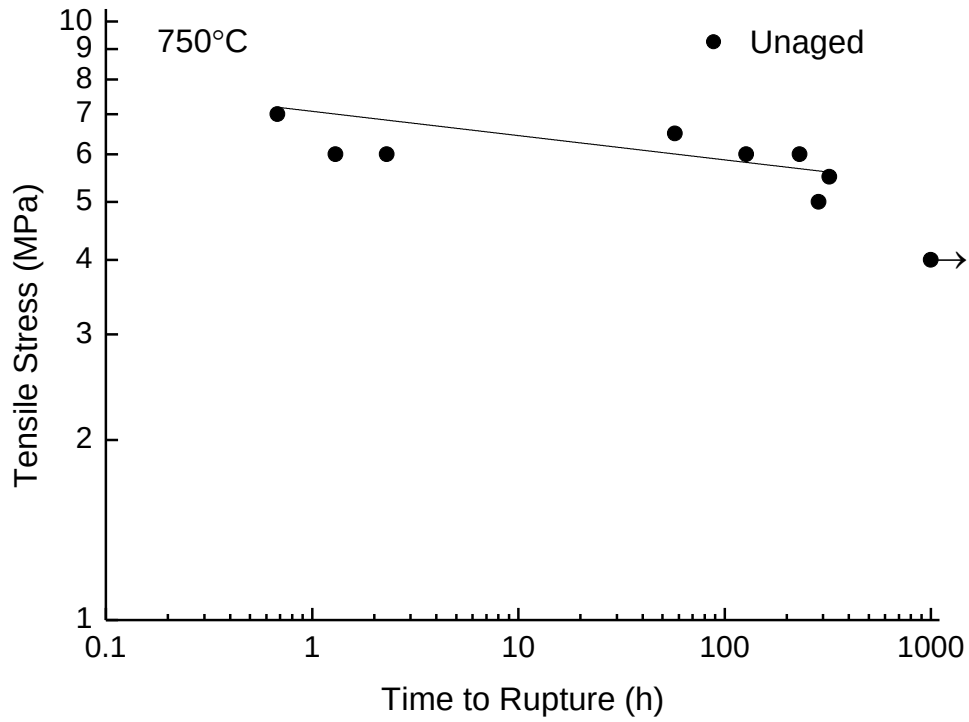
未時效接合件於 750°C 空氣中承受不同固定張應力或剪應力作用，產生的應力—斷裂時間曲線如圖八所示，對於兩種受力模式，應力值和斷裂時間之間的關係可以用簡單冪次定律方程式做出擬合曲線，圖八中的兩種受力模式的擬合曲線方程式及相關係數 (r^2) 如下所示，

$$\text{張力模式: } \sigma = 7.08t_r^{-0.041}, r^2 = 0.55 \quad (1)$$

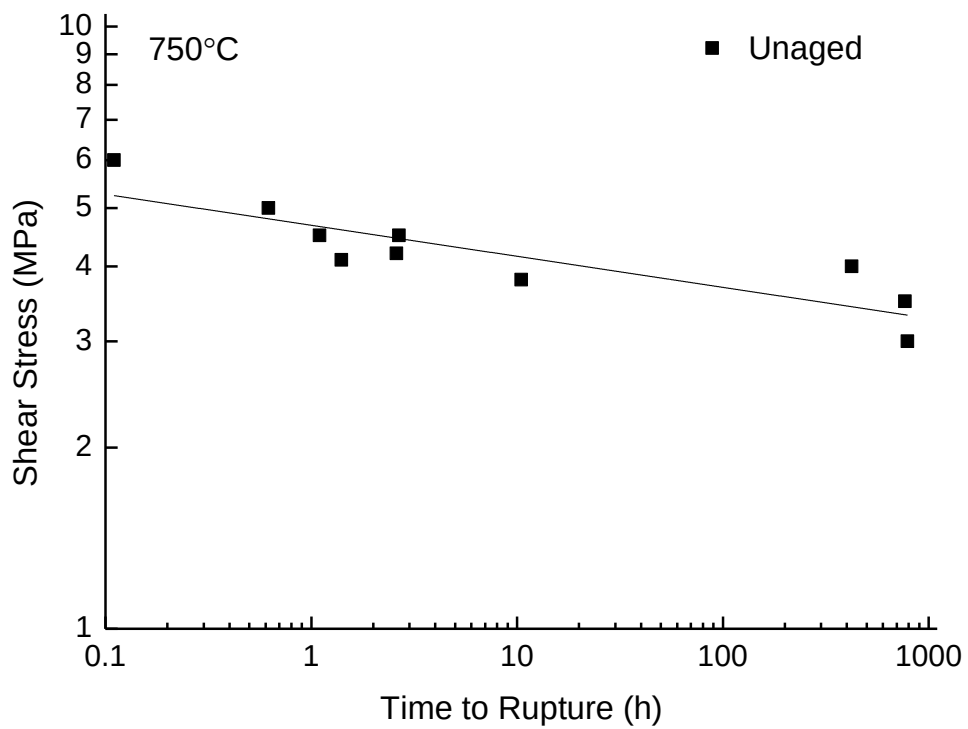
$$\text{剪力模式: } \tau = 4.68t_r^{-0.052}, r^2 = 0.72 \quad (2)$$

其中 σ 和 τ 分別代表了張應力及剪應力，單位為 MPa，而 t_r 則是斷裂時間，單位為小時。需要注意的是，有箭頭標示的試片並不會被計算至擬合方程式中，因為試片並未斷裂，係因進行至 1000 小時而終止

試驗。由於具有一定的相關係數值，可以透過這些擬合方程式來估算在 750°C 下的空氣中，承受固定張應力或剪應力接合件所能抵抗潛變斷裂的時間。如圖八所示，不論是受張應力或剪應力的接合件，隨著施加應力的減少，接合件所能承受至斷裂的時間壽命亦增加，根據擬合方程式 (1) 和 (2)，若施加張應力及剪應力分別大於 6.44 MPa 及 4.15 MPa，接合件之斷裂時間將會小於 10 小時；再者，若施加張應力及剪應力分別小於 5.86 MPa 及 3.68 MPa，接合件之斷裂時間將會大於 100 小時；最後，若施加張應力及剪應力分別小於 5.33 MPa 及 3.27 MPa，接合件之斷裂時間將會大於 1000 小時。比對先前一期委託研究計畫關於 SOFC 接合件硬焊封裝機械特性及應力分析研究發現，在 750°C 高溫空氣中，未時效張力接合件之潛變斷裂時間超過 1000 小時的極限張應力值為接合件高溫拉伸強度[42] (13.43 MPa) 的 40%；而未時效剪力接合件之潛變斷裂時間超過 1000 小時的極限剪應力值為接合件高溫剪力強度[42] (10.06 MPa) 的 33%。因此，對於未時效處理之張力及剪力接合件兩者而言，潛變分別對兩者所造成的損傷程度相近。



(a)



(b)

圖八、未時效處理接合件之應力—斷裂時間曲線:(a) 張應力模式；

(b) 剪應力模式

在本研究中，對於未時效處理接合件之破斷面破損分析，將試片之斷裂時間分為三個區段，也就是短斷裂時間 ($t_r < 10$ h)、中等斷裂時間 ($10 \text{ h} < t_r < 100 \text{ h}$)及長斷裂時間 ($t_r > 100 \text{ h}$)，再藉由 SEM、EDS…等分析接合件之破斷面的表面成分以了解其破斷模式，藉此了解破斷面與破斷時間之間的關係。

圖九顯示了未時效處理張力試片在三種不同斷裂時間之破斷面圖。如圖九 (a) 所示，對於較短斷裂時間之張力試片，破斷面主要發生於氧化鉻層及銀焊料層之間，圖十提供了對於較短斷裂時間破斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，圖十 (b) 中之顆粒狀微觀結構為氧化鉻，而圖十 (c) 中類似網狀微觀結構為銀焊料；圖十 (b)、圖十 (c) 之 EDS 元素分析如表二、表三所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。如圖九 (b) 所示，對於中等斷裂時間之張力試片，破斷面主要發生於鉻酸銀層及銀焊料層之間，圖十一 (b) 中之微觀結構為銀焊料，而圖十一 (c) 為區域 1 的局部區域之微觀結構，可以看到銀焊料層上沾附了部分氧化鉻以及鉻酸銀，說明了中等斷裂時間之張力試片的破斷面不僅發生於鉻酸銀層及銀焊料層之間，部分區域之破斷面發生在銀焊料層及氧化鉻層之間，圖十一 (d) 中之片狀微觀結構為鉻酸銀，而圖十一 (e) 為區域 2 的局部區域之微觀結構，包括了鉻酸銀以及氧化鉻，更說明了銀焊料層及氧化鉻層之間依然是可能的

破斷面；圖十一 (b)、圖十一 (d) 之 EDS 元素分析如表四、表五所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。如圖九 (c) 所示，對於較長斷裂時間之張力試片，破斷面主要發生於鉻酸銀層及銀焊料層之間，圖十二 (b) 中之微觀結構為鉻酸銀，圖十二 (c) 中之微觀結構為銀焊料，而圖十二 (d) 為區域 2 的局部區域之微觀結構，可以看到銀焊料層上沾附了部分鉻酸銀，說明了較長斷裂時間之張力試片的破斷面不僅發生於鉻酸銀層及銀焊料層之間，部分區域之破斷面亦發生在銀焊料層內部；圖十二 (b)、圖十二 (c) 之 EDS 元素分析如表六、表七所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。

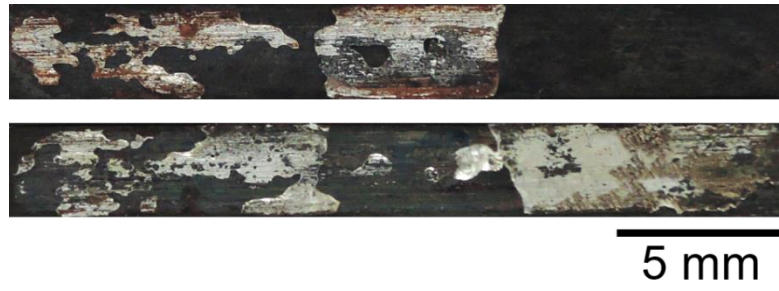
圖十三顯示了未時效處理之張力試片，經過 1000 小時仍未斷裂之試片的橫截面 SEM 圖，圖十三 (a) 中為三明治試片之低倍率圖，上下兩片金屬連接板仍然與中間之銀焊料接合在一起；圖十三 (a) 中觀察區域之高放大倍率圖如圖十三 (b) 所示，可以看到在銀焊料及鉻酸銀層之間產生了裂縫，被環氧樹脂充分填入，而鉻酸銀層內部也有部分被填入環氧樹脂，說明了裂縫也存在於鉻酸銀層內部，甚至是鉻酸銀層及氧化鉻層之間。在切割 1000 小時仍未斷裂之張力試片時，以極小的力量將試片分開，其破斷面如圖十四 (a) 所示，可知裂縫主要發生於鉻酸銀層及銀焊料層之間和鉻酸銀層內部，圖十四 (b) 中之微觀結構包含銀焊料以及鉻酸銀，圖十四 (c) 中之微觀結構為鉻酸銀，

圖十四 (d) 為區域 2 的局部區域之微觀結構，可以看到部分的氧化鉻存在，更說明了部分區域之破斷面發生在鉻酸銀層及氧化鉻層之間，而圖十四 (e) 中之微觀結構為鉻酸銀；圖十四 (b) 中 A 區域及 B 區域之 EDS 元素分析如表八、表九所示，而圖十四 (c) 及 (e) 之 EDS 元素分析如表十、表十一所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。

圖十五顯示了未時效處理剪力試片在三種不同斷裂時間之破斷面圖。如圖十五 (a) 所示，對於較短斷裂時間之剪力試片，破斷面主要發生於氧化鉻層及銀焊料層之間，圖十六 (b) 中之微觀結構為在金屬連接板上的氧化鉻，圖十六 (c) 中之微觀結構為銀焊料；而圖十六 (b)、圖十六 (c) 之 EDS 元素分析如表十二、表十三所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。如圖十五 (b) 所示，對於中等斷裂時間之剪力試片，破斷面主要發生於氧化鉻層及銀焊料層之間，圖十七 (b) 中之微觀結構為銀焊料，圖十七 (c) 及圖十七 (d) 為區域 1 的兩個局部區域之微觀結構，可以看到存在著鉻酸銀以及附著在鉻酸銀層上細絲狀的不連續鉻錳尖晶石，說明了有鉻錳尖晶石層的存在，圖十七 (e) 中之微觀結構為氧化鉻，圖十七 (f) 為區域 2 的局部區域之微觀結構，也可以看到覆蓋氧化鉻層的金屬連接板上的鉻錳尖晶石層，圖十七 (g) 中之微觀結構為氧化鉻，而圖十七 (h) 中之微觀結構為銀焊料；圖十七 (b)、(d)、(e)、(g)、(h) 之 EDS 元素分析如表十四、表

十五、表十六、表十七、表十八所示，其中，圖十七 (d) 中之鉻錳尖晶石之 EDS 元素分析如表十五所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。如圖十五 (c) 所示，對於較長斷裂時間之剪力試片，破斷面主要發生於鉻酸銀層及銀焊料層之間，圖十八 (b) 中之微觀結構為鉻酸銀，圖十八 (c) 中之微觀結構為銀焊料，圖十八 (a) 中相較於區域 1 及區域 2，區域 3 及區域 4 為銀焊料另一側之破斷面，說明了破斷面可能穿過銀焊料層，在各層之間的遊走情形，圖十八 (d) 及 (e) 中之微觀結構分別為鉻酸銀及銀焊料；圖十八 (b)、(c)、(d)、(e) 之 EDS 元素分析如表十九、表二十、表二十一、表二十二所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。

表二十三整理了不同斷裂時間的未時效張力及剪力試片破斷面位置，可以發現，在較短斷裂時間的試片，不論是張力或剪力，破斷面都偏向介於氧化鉻層及銀焊料層之間，隨著時間拉長，鉻酸銀層漸漸成長，在中等斷裂時間下，破斷面介於鉻酸銀層和氧化鉻層及銀焊料層之間，隨著時間更久，對於長斷裂時間之試片，破斷面往往發生在鉻酸銀及銀焊料層之間。



(a)



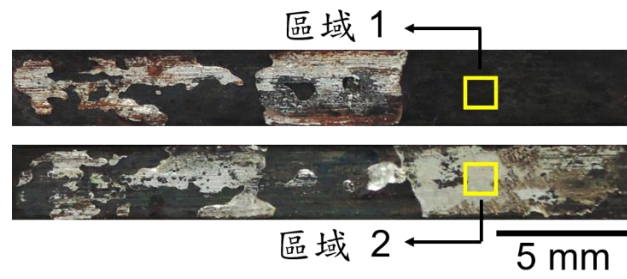
(b)



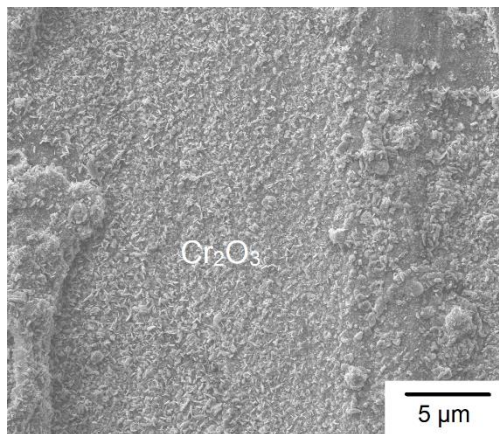
(c)

圖九、未時效處理張力試片在 750°C 下不同斷裂時間的破斷面圖:(a)

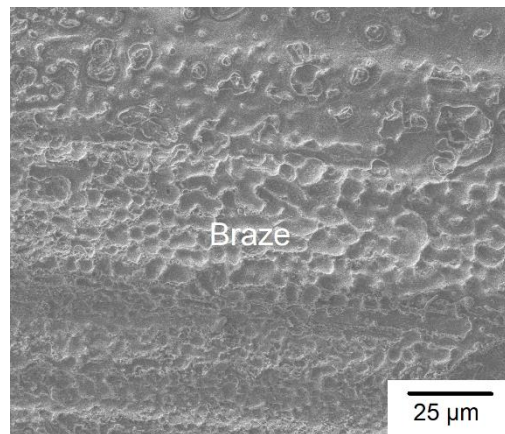
短斷裂時間；(b) 中斷裂時間；(c) 長斷裂時間



(a)



(b)



(c)

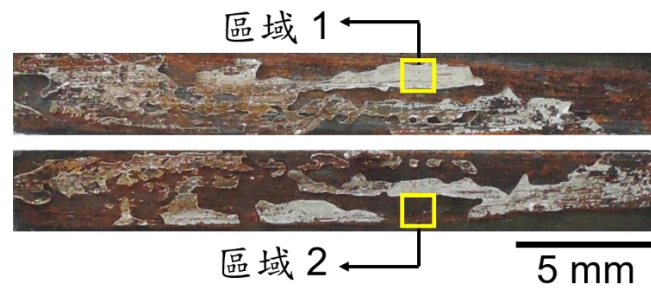
圖十、未時效處理短斷裂時間張力試片的破斷面:(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (氧化鉻層)；(c) 區域 2 之 SEM 圖 (銀焊料層)

表二、圖十 (a) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

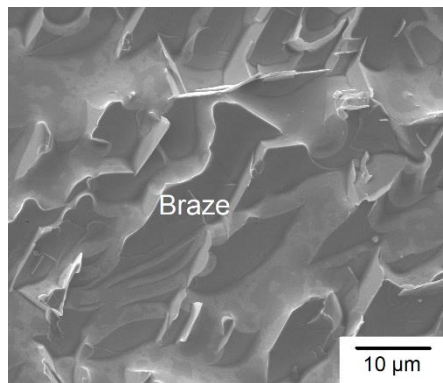
Element	at.%
O	47.44
Cr	39.32
Fe	4.00
Ag	2.60
Ge	0.29
Mn	6.35

表三、圖十 (a) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

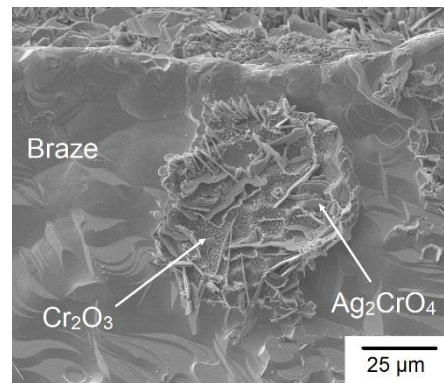
Element	at.%
O	13.77
Cr	0.00
Fe	0.00
Ag	85.79
Ge	0.44
Mn	0.00



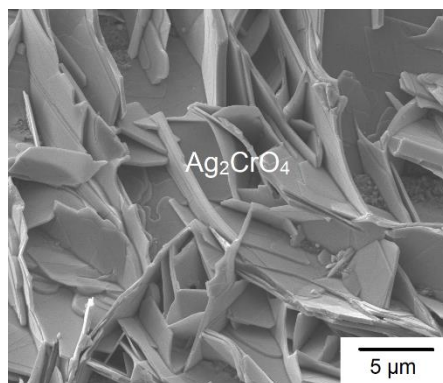
(a)



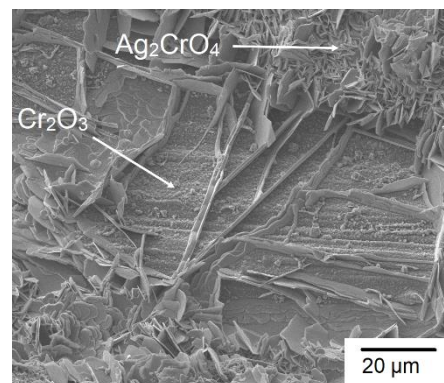
(b)



(c)



(d)



(e)

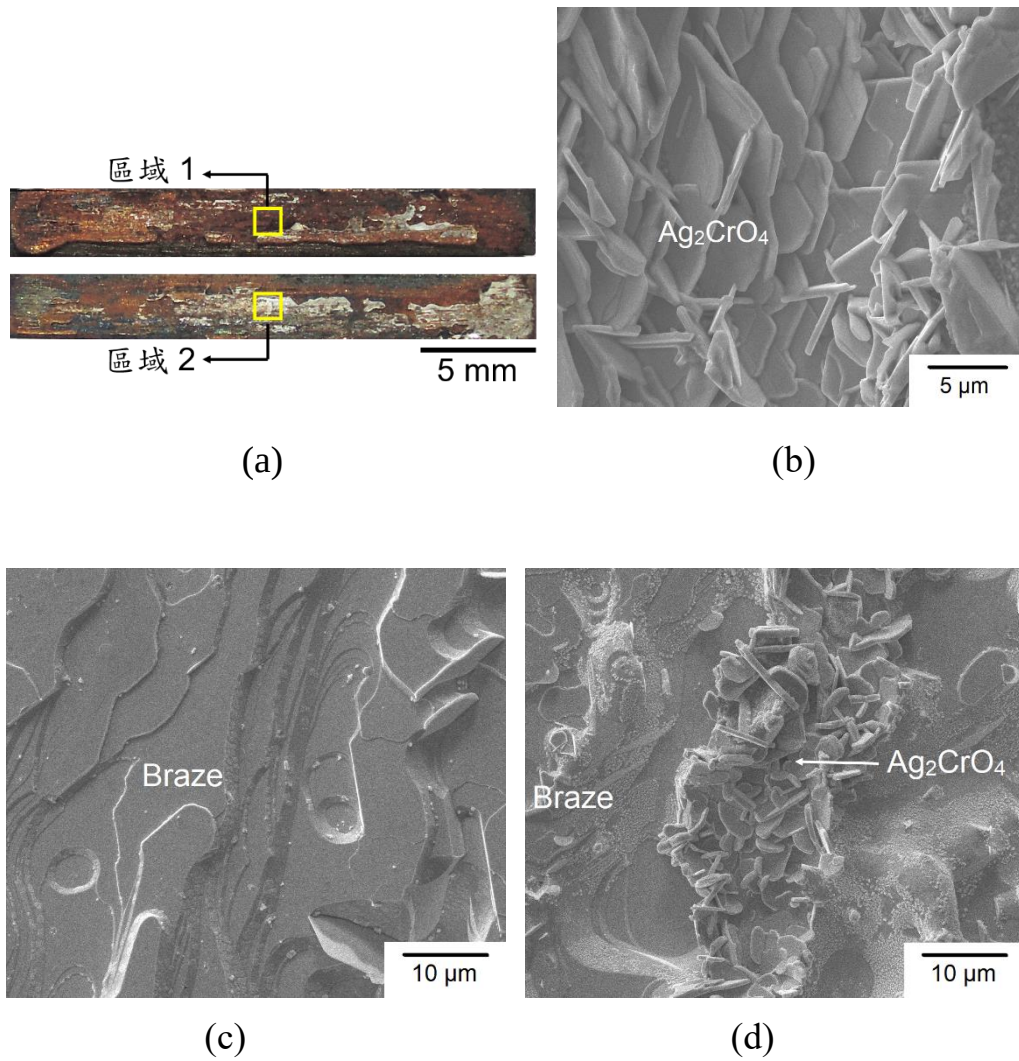
圖十一、未時效處理中斷裂時間張力試片的破斷面:(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (銀焊料層)；(c) 區域 1 之局部區域 SEM 圖；(d) 區域 2 之 SEM 圖 (鉻酸銀層)；(e) 區域 2 之局部區域 SEM 圖

表四、圖十一 (a) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	8.22
Cr	0.00
Fe	0.00
Ag	88.38
Ge	2.05
Mn	1.35

表五、圖十一 (a) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	50.82
Cr	25.71
Fe	1.18
Ag	21.17
Ge	0.37
Mn	0.75



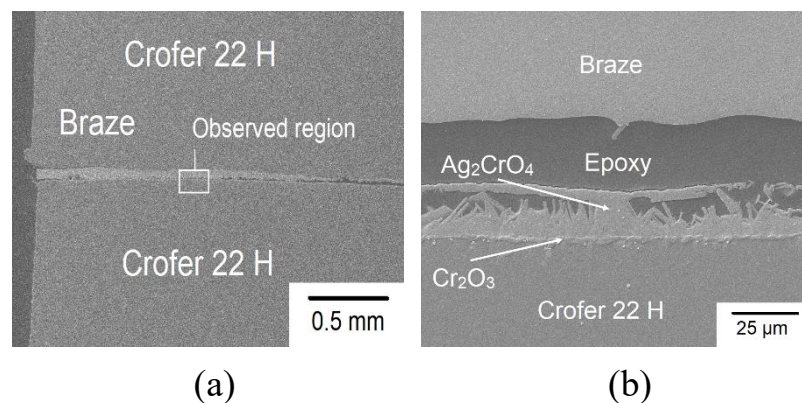
圖十二、未時效處理長斷裂時間張力試片的破斷面:(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (鉻酸銀層)；(c) 區域 2 之 SEM 圖 (銀焊料層)；(d) 區域 2 之局部區域 SEM 圖

表六、圖十二 (a) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	54.40
Cr	20.48
Fe	0.00
Ag	23.52
Ge	0.04
Mn	1.56

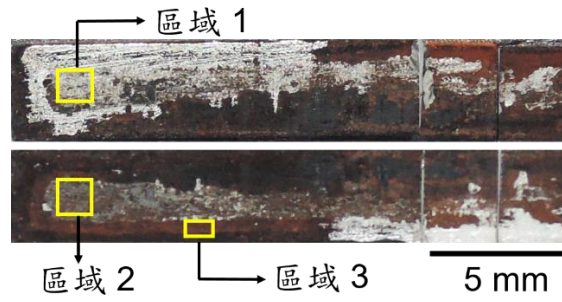
表七、圖十二 (a) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	18.34
Cr	5.84
Fe	0.00
Ag	74.29
Ge	1.30
Mn	0.23

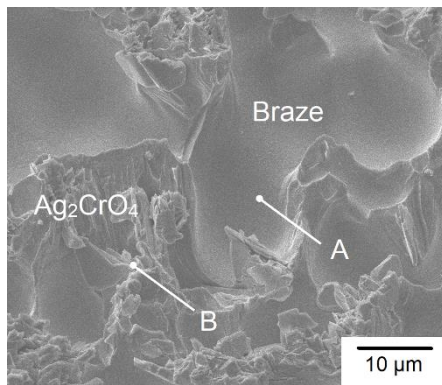


圖十三、未時效處理未斷裂張力試片 ($t_r > 1000$ h) 之橫截面圖：

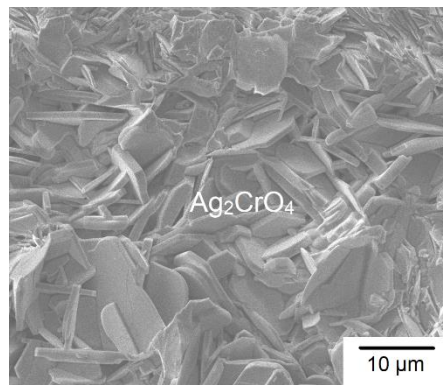
(a) 低倍率圖；(b) 圖 (a) 中觀察區域之高放大倍率圖



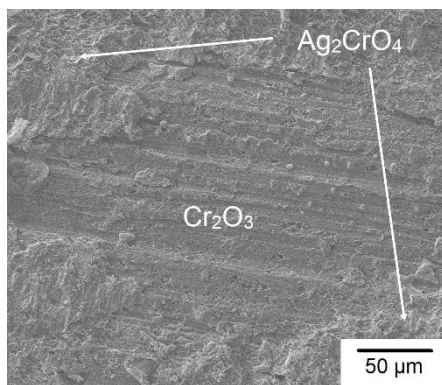
(a)



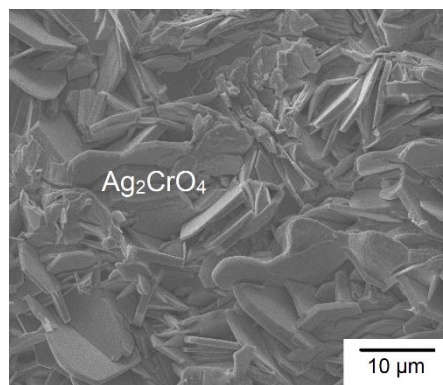
(b)



(c)



(d)



(e)

圖十四、未時效處理未斷裂張力試片 ($t_r > 1000$ h) 的破斷面：

- (a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖；(c) 區域 2 之 SEM 圖 (鉻酸銀層)；(d) 區域 2 之局部區域 SEM 圖；(e) 區域 3 之 SEM 圖 (鉻酸銀層)

表八、圖十四 (b) 中 A 區之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	11.24
Cr	0.49
Fe	0.00
Ag	84.74
Ge	0.8
Mn	2.72

表九、圖十四 (b) 中 B 區之元素百分比 (EDS)

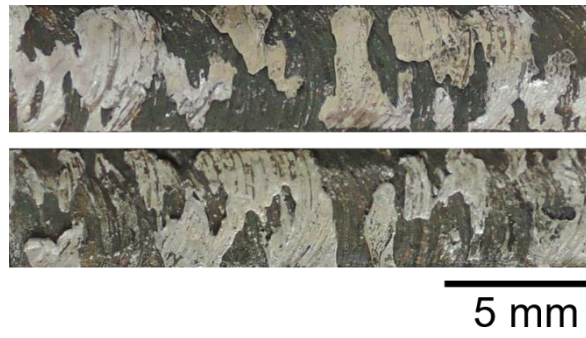
Element	at.%
O	33.21
Cr	31.38
Fe	3.50
Ag	30.23
Ge	0.07
Mn	1.62

表十、圖十四 (a) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

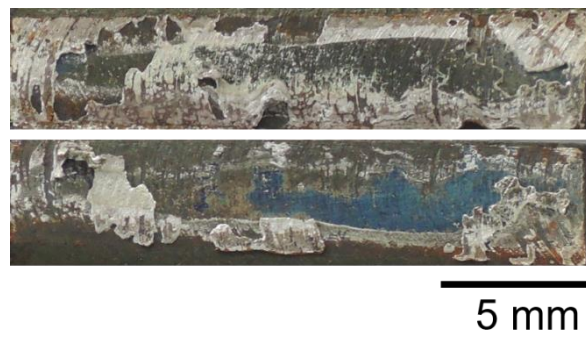
Element	at.%
O	35.23
Cr	25.30
Fe	2.35
Ag	33.60
Ge	0.00
Mn	3.52

表十一、圖十四 (a) 區域 3 之元素百分比 (EDS)

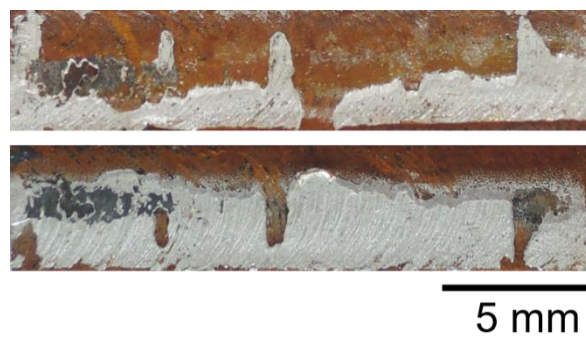
Element	at.%
O	44.00
Cr	27.82
Fe	3.99
Ag	23.70
Ge	0.00
Mn	0.48



(a)



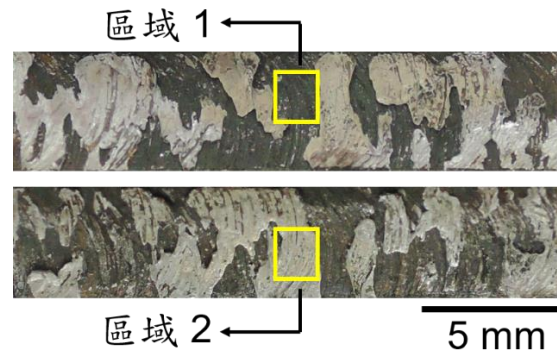
(b)



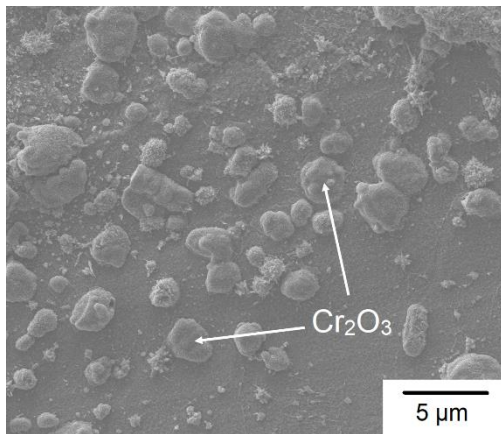
(c)

圖十五、未時效處理剪力試片在 750°C 下不同斷裂時間的破斷面

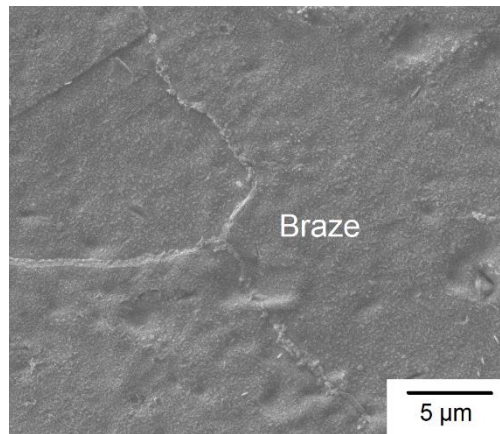
圖:(a) 短斷裂時間；(b) 中斷裂時間；(c) 長斷裂時間



(a)



(b)



(c)

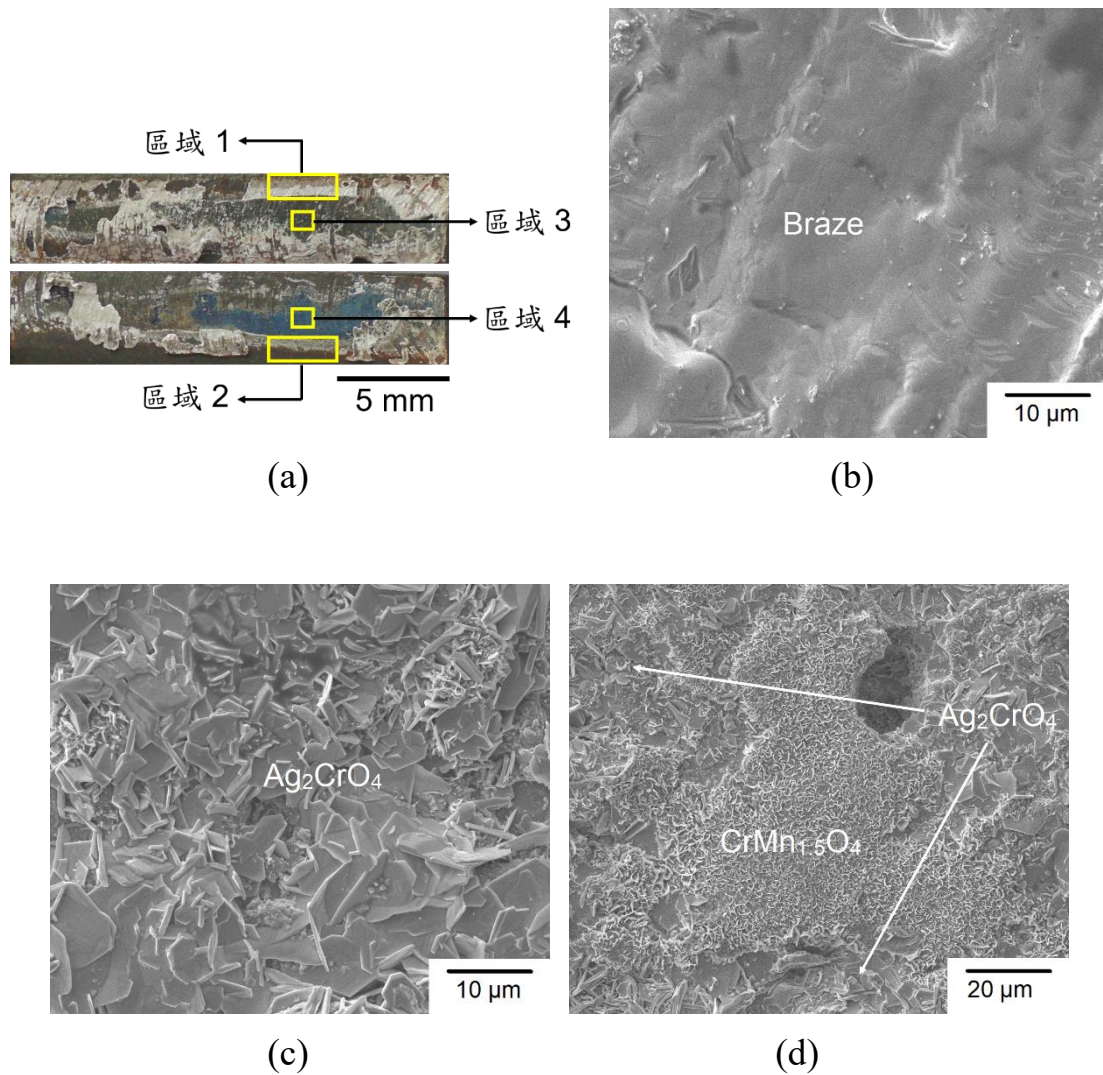
圖十六、未時效處理短斷裂時間剪力試片的破斷面:(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (氧化鉻層)；(c) 區域 2 之 SEM 圖 (銀焊料層)

表十二、圖十六 (a) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

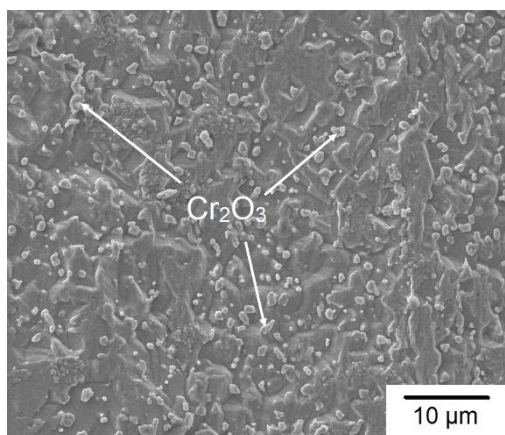
Element	at.%
O	42.07
Cr	30.60
Fe	18.05
Ag	2.79
Ge	4.75
Mn	1.74

表十三、圖十六 (a) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

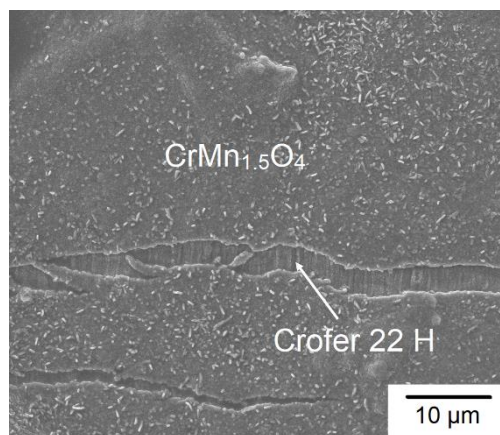
Element	at.%
O	4.72
Cr	1.03
Fe	1.29
Ag	91.17
Ge	1.80
Mn	0.00



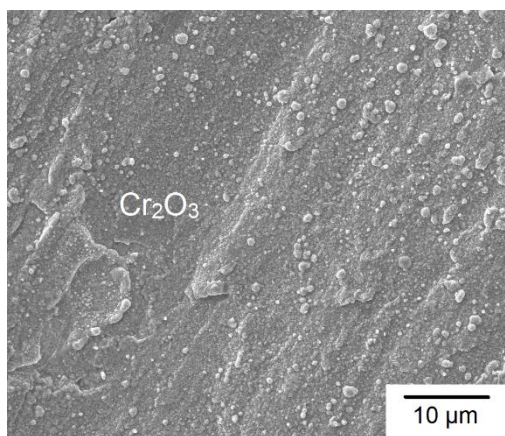
圖十七、未時效處理中斷裂時間剪力試片的破斷面:(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (銀焊料層)；(c) 區域 1 之局部區域 SEM 圖；(d) 區域 1 之另一局部區域 SEM 圖；(e) 區域 2 之 SEM 圖 (氧化鉻層)；(f) 區域 2 之局部區域 SEM 圖；(g) 區域 3 之 SEM 圖 (氧化鉻層)；(h) 區域 4 之 SEM 圖 (銀焊料層)



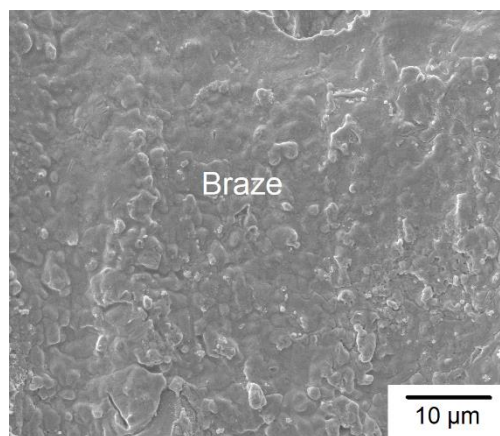
(e)



(f)



(g)



(h)

圖十七、(接續上頁)

表十四、圖十七 (a) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	17.75
Cr	0.00
Fe	1.60
Ag	79.69
Ge	0.41
Mn	0.55

表十五、圖十七 (d) 中 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	44.97
Cr	32.96
Fe	5.76
Ag	0.62
Ge	0.05
Mn	15.64

表十六、圖十七 (a) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

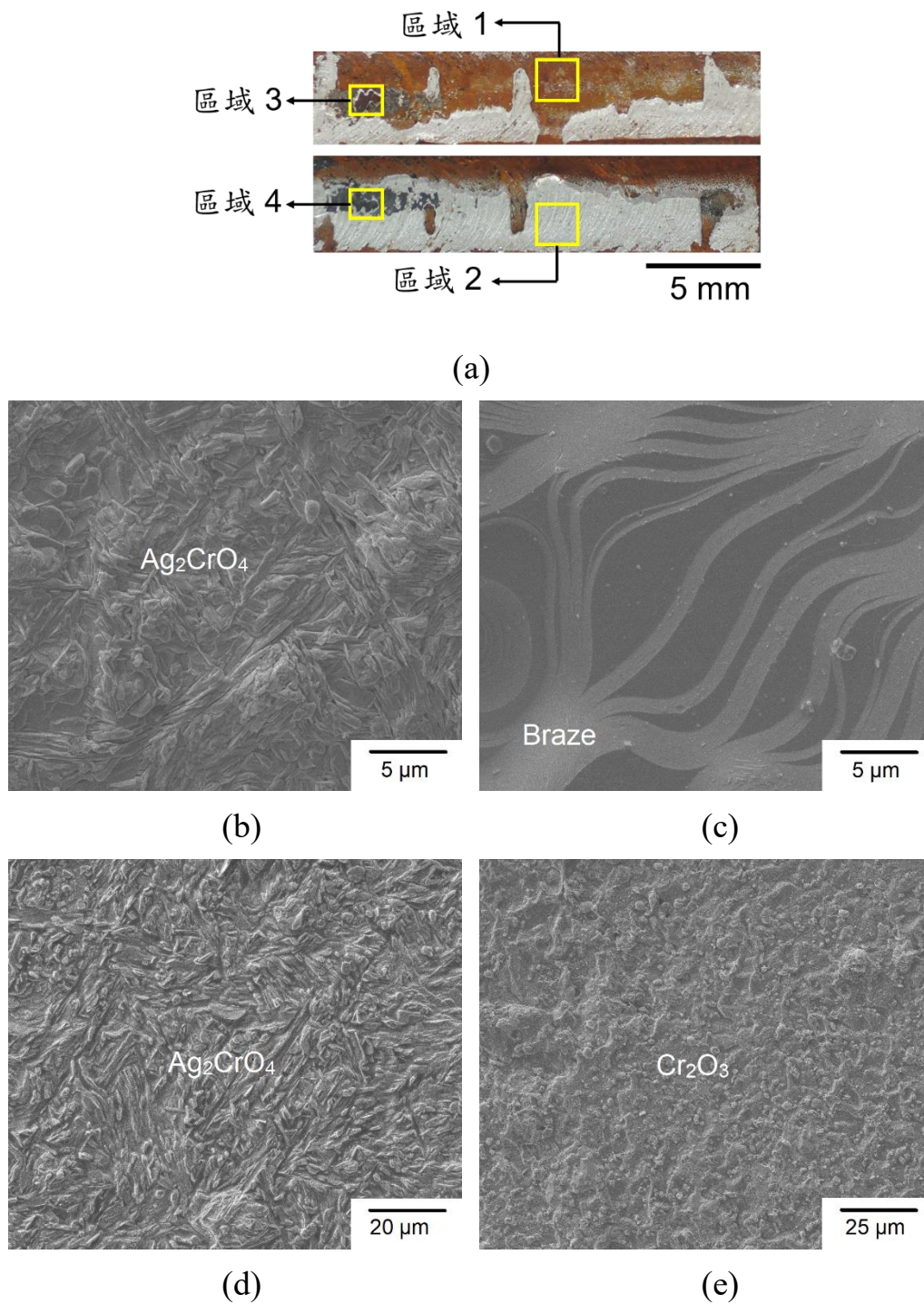
Element	at.%
O	18.22
Cr	21.21
Fe	57.99
Ag	0.29
Ge	2.30
Mn	0.00

表十七、圖十七 (a) 區域 3 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	46.21
Cr	33.69
Fe	6.30
Ag	1.73
Ge	3.07
Mn	9.00

表十八、圖十七 (a) 區域 4 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	23.16
Cr	0.00
Fe	0.00
Ag	76.25
Ge	0.59
Mn	0.00



圖十八、未時效處理長斷裂時間剪力試片的破斷面:(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (鉻酸銀層)；(c) 區域 2 之 SEM 圖 (銀焊料層)；(d) 區域 3 之 SEM 圖 (鉻酸銀層)；(e) 區域 4 之 SEM 圖 (氧化鉻層)

表十九、圖十八 (a) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	34.33
Cr	19.41
Fe	1.69
Ag	40.76
Ge	3.81
Mn	0.00

表二十、圖十八 (a) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	7.91
Cr	0.00
Fe	0.00
Ag	89.88
Ge	0.75
Mn	1.45

表二十一、圖十八 (a) 區域 3 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	32.88
Cr	18.38
Fe	2.72
Ag	40.04
Ge	2.41
Mn	3.58

表二十二、圖十八 (a) 區域 4 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	47.47
Cr	32.65
Fe	16.46
Ag	0.26
Ge	0.19
Mn	2.97

表二十三、未時效處理之張力及剪力試片破斷面位置

斷裂時間	負重模式	時效條件	破斷面位置*
短斷裂時間	張力	未時效	A
中斷裂時間	張力	未時效	A+B
長斷裂時間	張力	未時效	B+E
大於 1000 小時	張力	未時效	B+C+E
短斷裂時間	剪力	未時效	A
中斷裂時間	剪力	未時效	A+C
長斷裂時間	剪力	未時效	B+C+D+E

*A: 氧化鉻層及銀焊料層之介面；B: 鉻酸銀層及銀焊料之介面；C: 鉻酸銀層及氧化鉻層之介面；D: 銀焊料層；E: 鉻酸銀層。

二、時效處理接合件潛變行為

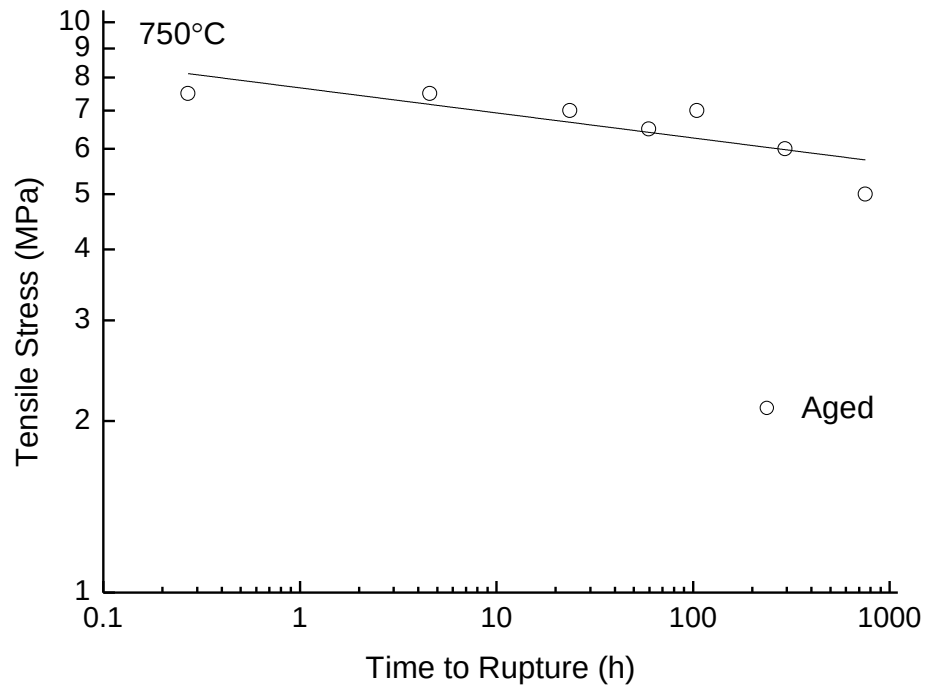
時效接合件於 750°C 空氣中承受不同固定張應力或剪應力作用，產生的應力—斷裂時間曲線如圖十九所示，對於兩種受力模式，應力值和斷裂時間之間的關係可以用簡單冪次定律方程式做出擬合曲線，圖十九中的兩種受力模式的擬合曲線方程式及相關係數 (r^2) 如下所示，

$$\text{張力模式: } \sigma = 7.68t_r^{-0.044}, r^2 = 0.6 \quad (3)$$

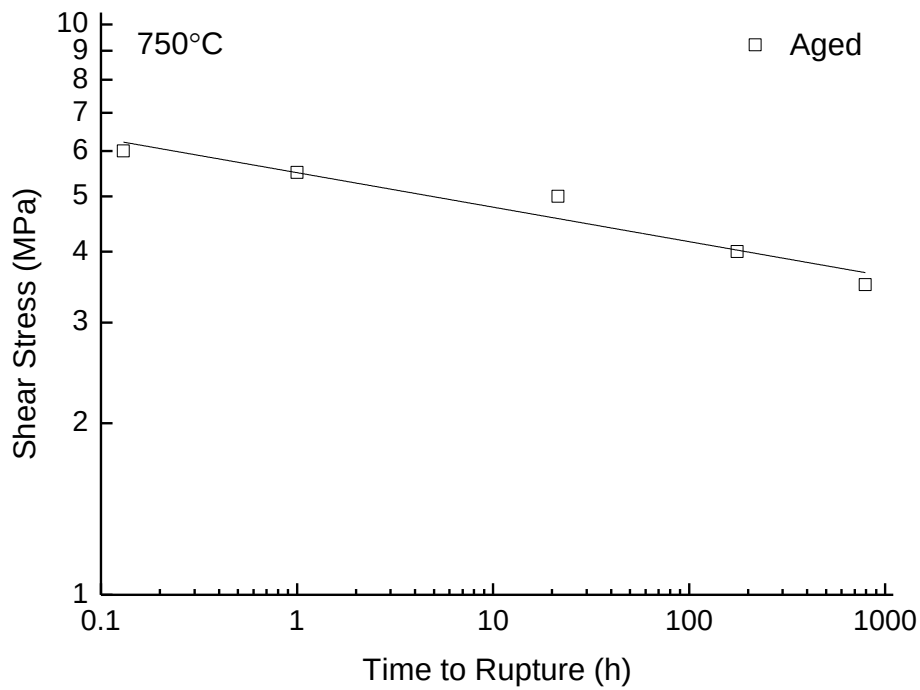
$$\text{剪力模式: } \tau = 5.5t_r^{-0.06}, r^2 = 0.92 \quad (4)$$

如圖十九所示，不論是受張應力或剪應力的接合件，隨著施加應力的減少，接合件所能承受至斷裂的時間壽命亦增加，根據擬合方程式 (3) 和 (4)，若施加張應力及剪應力分別大於 6.94 MPa 及 4.79 MPa，接合件之斷裂時間將會小於 10 小時；再者，若施加張應力及剪應力分別小於 6.27 MPa 及 4.17 MPa，接合件之斷裂時間將會大於 100 小時；最後，若施加張應力及剪應力分別小於 5.67 MPa 及 3.63 MPa，接合件之斷裂時間將會大於 1000 小時。比對先前一期委託研究計畫關於 SOFC 接合件硬焊封裝機械特性及應力分析研究發現，在 750°C 高溫空氣中，時效張力接合件之潛變斷裂時間超過 1000 小時的極限張應力值為接合件高溫拉伸強度[42] (14.23 MPa) 的 40%；而時效剪力接

合件之潛變斷裂時間超過 1000 小時的極限剪應力值為接合件高溫剪力強度[42] (9.69 MPa) 的 37%。因此，對於時效處理之張力及剪力接合件兩者而言，潛變分別對兩者所造成的損傷程度相近。



(a)



(b)

圖十九、時效處理接合件之應力—斷裂時間曲線:(a) 張應力模式；

(b) 剪應力模式

在本研究中，對於時效處理接合件之破斷面破損分析，如同未時效處理接合件，將試片之斷裂時間分為三個區段，也就是短斷裂時間 ($t_r < 10$ h)、中等斷裂時間 ($10 \text{ h} < t_r < 100$ h)及長斷裂時間 ($t_r > 100$ h)，再藉由 SEM、EDS…等分析接合件之破斷面的表面成分以了解其破斷模式，藉此了解破斷面與破斷時間之間的關係。

圖二十顯示了時效處理張力試片在三種不同斷裂時間之破斷面圖。如圖二十 (a) 所示，對於較短斷裂時間之張力試片，破斷面主要發生於氧化鉻層內部，部分區域破斷面發生於銀焊料及鉻酸銀層之間，圖二十一提供了對於較短斷裂時間破斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，圖二十一 (b) 中顯示之微觀結構為銀焊料上沾附些許鉻酸銀，圖二十一 (c) 中之微觀結構為鉻酸銀，而圖二十一 (d)、(e) 中之微觀結構皆為氧化鉻層上沾附些許鉻酸銀；圖二十一 (b) 之 EDS 元素分析如表二十四所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。

如圖二十 (b) 所示，對於中等斷裂時間之張力試片，破斷面主要發生於銀焊料層及鉻酸銀層之間，部分區域破斷面發生於氧化鉻層及鉻酸銀層之間，圖二十二提供了對於中等斷裂時間破斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，圖二十二 (b) 中顯示之微觀結構為在氧化鉻層上成長的鉻酸銀層，圖二十二 (c) 中之微觀結構為氧化鉻

層沾附些許鉻酸銀，圖二十二 (d) 中之微觀結構為鉻酸銀，而圖二十二 (e)、(f) 中之微觀結構顯示了銀焊料層及鉻酸銀層之介面；圖二十二 (c)、(d) 之 EDS 元素分析如表二十五、表二十六所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。

如圖二十 (c) 所示，對於較長斷裂時間之張力試片，破斷面主要發生於銀焊料及鉻酸銀層之間，部分區域破斷面發生於銀焊料及金屬連接板之間，圖二十三提供了對於較長斷裂時間破斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，圖二十三 (b) 中顯示之微觀結構為銀焊料，圖二十三 (c) 中之微觀結構為鉻酸銀，而圖二十三 (d) 中之微觀結構為金屬連接板上沾附些許銀焊料；圖二十三 (b)、(c)、(d) 之 EDS 元素分析如表二十七、表二十八、表二十九所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。

圖二十四顯示了時效處理剪力試片在三種不同斷裂時間之破斷面圖。如圖二十四 (a) 所示，對於較短斷裂時間之剪力試片，破斷面主要發生於氧化鉻層內部，部分區域破斷面發生於銀焊料及鉻酸銀層之間，圖二十五提供了對於較短斷裂時間破斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，圖二十五 (b)、(c) 中顯示之顯微結構皆為氧化鉻，圖二十五 (d) 中顯示之顯微結構為氧化鉻層及裸露的金屬連接板，圖二十五 (e) 中顯示之顯微結構為鉻酸銀，而圖二十五 (f) 中顯

示之顯微結構為銀焊料；圖二十五 (b)、(c)、(e)、(f) 之 EDS 元素分析如表三十、表三十一、表三十二、表三十三所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。

如圖二十四 (b) 所示，對於中等斷裂時間之剪力試片，破斷面主要發生於銀焊料及鉻酸銀層之間，部分區域破斷面發生於氧化鉻層內部，圖二十六提供了對於中等斷裂時間破斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，圖二十六 (b) 中顯示之顯微結構為氧化鉻，圖二十六 (c) 中顯示之顯微結構為氧化鉻層上沾附著些許鉻酸銀，圖二十六 (d) 中顯示之顯微結構為銀焊料，而圖二十六 (e) 中顯示之顯微結構為鉻酸銀；圖二十六 (b)、(d)、(e) 之 EDS 元素分析如表三十四、表三十五、表三十六所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。

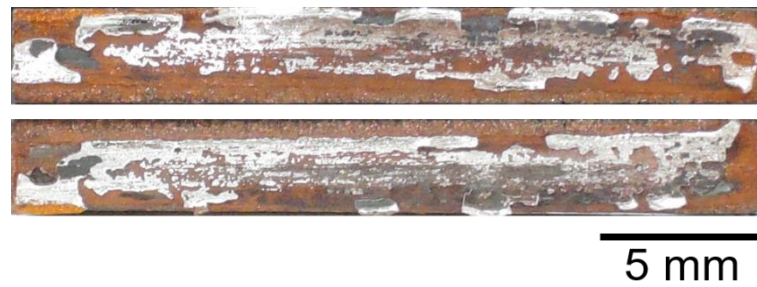
如圖二十六 (c) 所示，對於較長斷裂時間之剪力試片，破斷面主要發生於銀焊料及鉻酸銀層之間，部分區域破斷面發生於氧化鉻層內部，圖二十七提供了對於較長斷裂時間破斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，圖二十七 (b) 中顯示之顯微結構為氧化鉻，圖二十七 (c) 中顯示之顯微結構為氧化鉻層上沾附著些許鉻酸銀，圖二十七 (d) 中顯示之顯微結構為鉻酸銀，圖二十七 (e) 中顯示之顯微結構為銀焊料，而圖二十七 (f) 中顯示之顯微結構為銀焊料層上沾附

些許鉻酸銀；圖二十七 (b)、(d)、(e) 之 EDS 元素分析如表三十七、表三十八、表三十九所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。

表四十整理了不同斷裂時間的時效處理張力及剪力試片破斷面位置，可以發現，在任何斷裂時間的時效處理試片，不論是張力或剪力，破斷面都包含介於鉻酸銀層及銀焊料層之間，可以合理推測係因為事先時效處理所致，因此破斷面傾向由鉻酸銀層兩側破裂。對於較短斷裂時間的時效處理試片，不論是張力或剪力，破斷面大部分都介於氧化鉻層附近，少部分介於銀焊料及鉻酸銀層之間，隨著時間拉長，在中等及較長斷裂時間下，破斷面大部分都介於銀焊料及鉻酸銀層之間，少部分介於氧化鉻層附近。



(a)



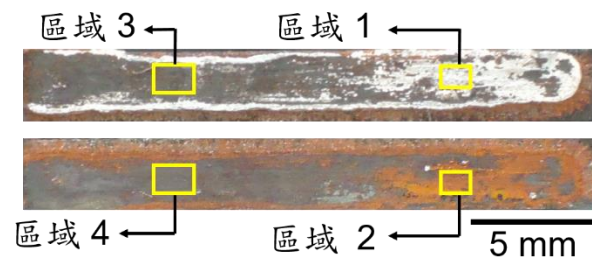
(b)



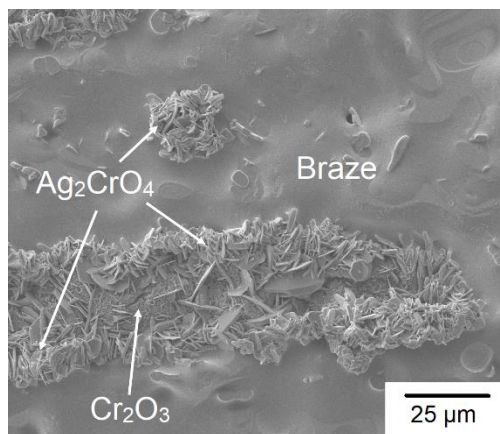
(c)

圖二十、時效處理張力試片在 750°C 下不同斷裂時間的破斷面圖:(a)

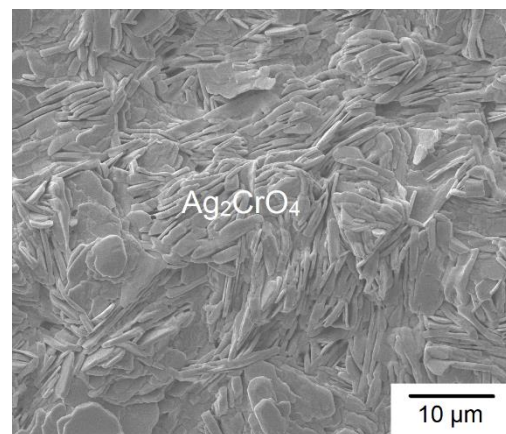
短斷裂時間；(b) 中斷裂時間；(c) 長斷裂時間



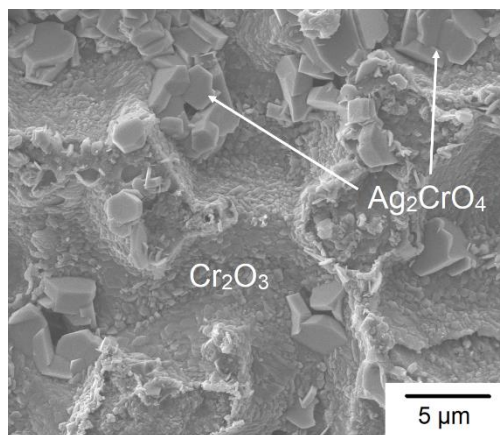
(a)



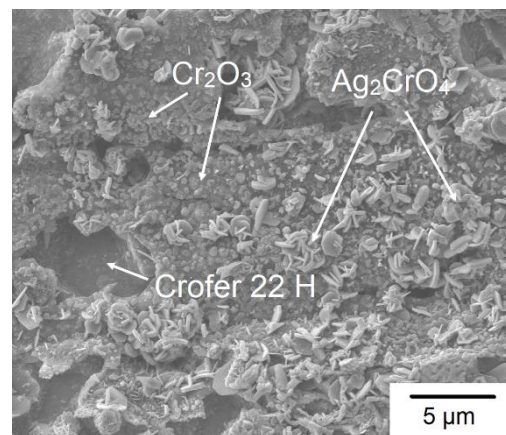
(b)



(c)



(d)

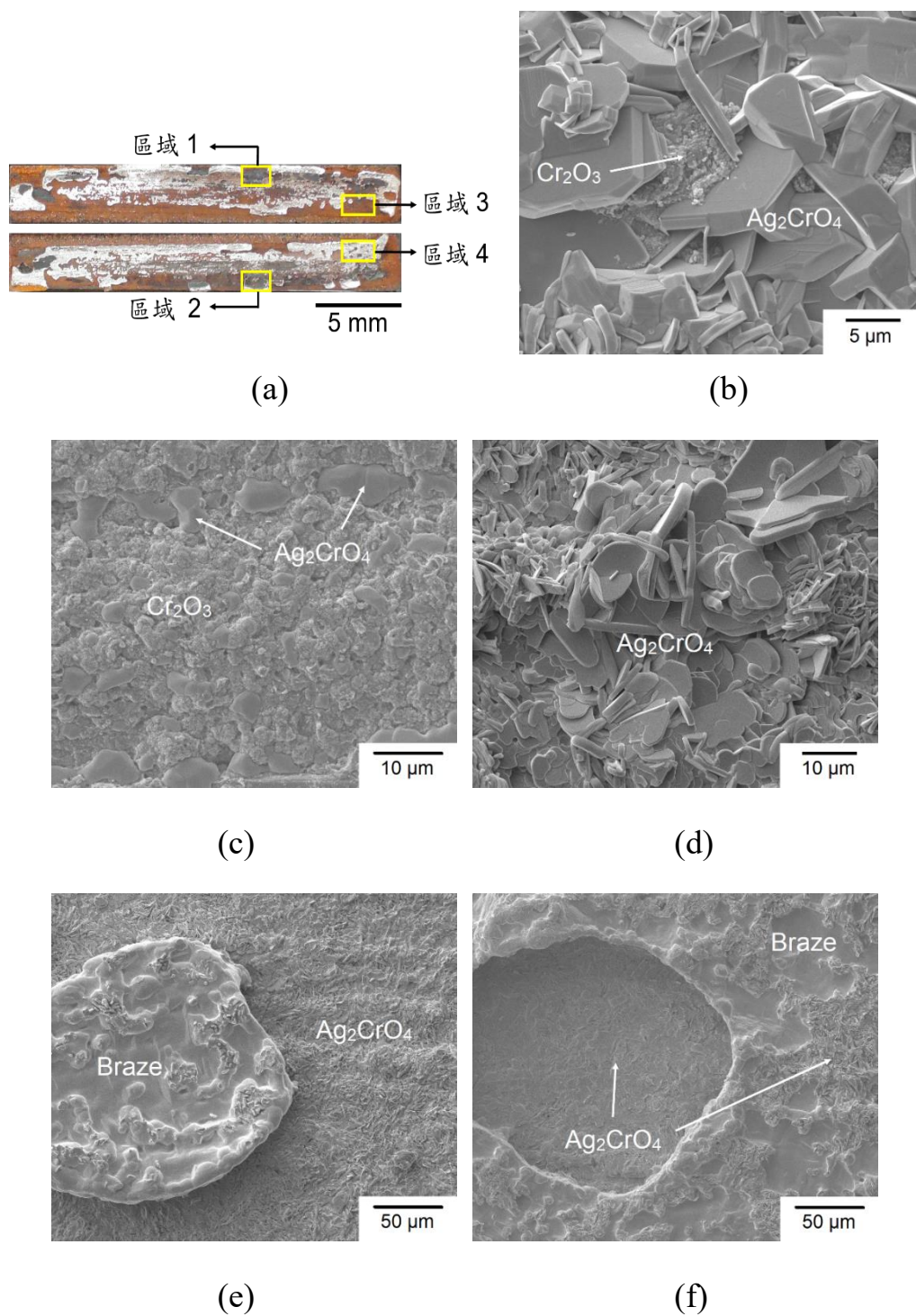


(e)

圖二十一、時效處理短斷裂時間張力試片的破斷面：(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖；(c) 區域 2 之 SEM 圖（鉻酸銀層）；(d) 區域 3 之 SEM 圖；(e) 區域 4 之 SEM 圖

表二十四、圖二十一 (a) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	25.87
Cr	20.68
Fe	1.97
Ag	41.78
Ge	1.10
Mn	8.59



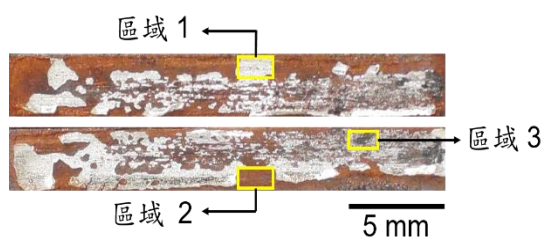
圖二十二、時效處理中斷裂時間張力試片的破斷面:(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖；(c) 區域 2 之 SEM 圖 (氧化鉻層)；(d) 區域 3 之 SEM 圖 (鉻酸銀層)；(e) 區域 3 之局部區域 SEM 圖；(f) 區域 4 之 SEM 圖

表二十五、圖二十二 (a) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

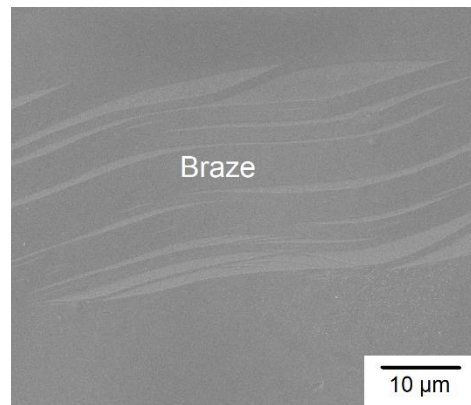
Element	at.%
O	55.53
Cr	41.75
Fe	1.55
Ag	0.42
Ge	0.24
Mn	0.51

表二十六、圖二十二 (a) 區域 3 之元素百分比 (EDS)

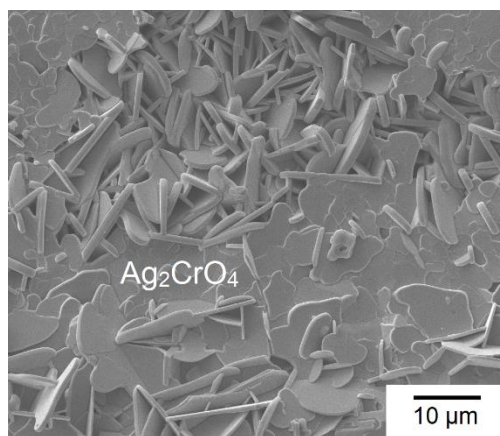
Element	at.%
O	36.17
Cr	17.25
Fe	2.07
Ag	40.94
Ge	2.32
Mn	1.26



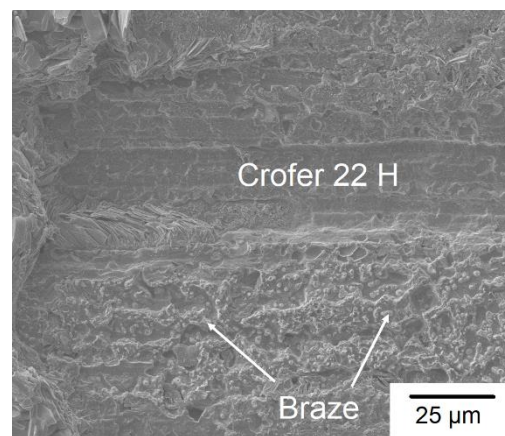
(a)



(b)



(c)



(d)

圖二十三、時效處理長斷裂時間張力試片的破斷面:(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (銀焊料層)；(c) 區域 2 之 SEM 圖 (鉻酸銀層)；(d) 區域 3 之 SEM 圖 (Crofer 22 H)

表二十七、圖二十三 (a) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

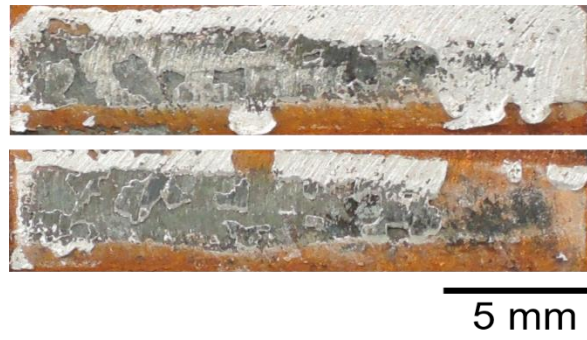
Element	at.%
O	10.18
Cr	0.00
Fe	0.00
Ag	89.43
Ge	0.39
Mn	0.00

表二十八、圖二十三 (a) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

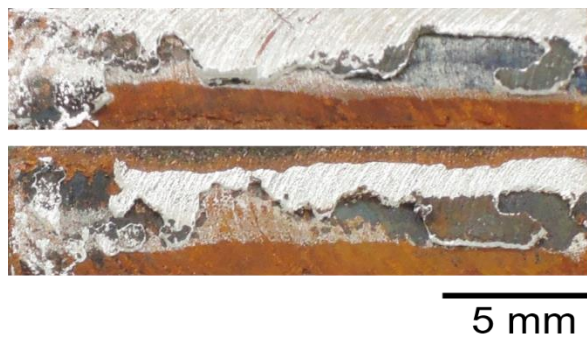
Element	at.%
O	31.15
Cr	18.66
Fe	0.95
Ag	42.57
Ge	0.05
Mn	6.62

表二十九、圖二十三 (a) 區域 3 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	1.86
Cr	19.14
Fe	76.32
Ag	0.63
Ge	0.57
Mn	1.48



(a)



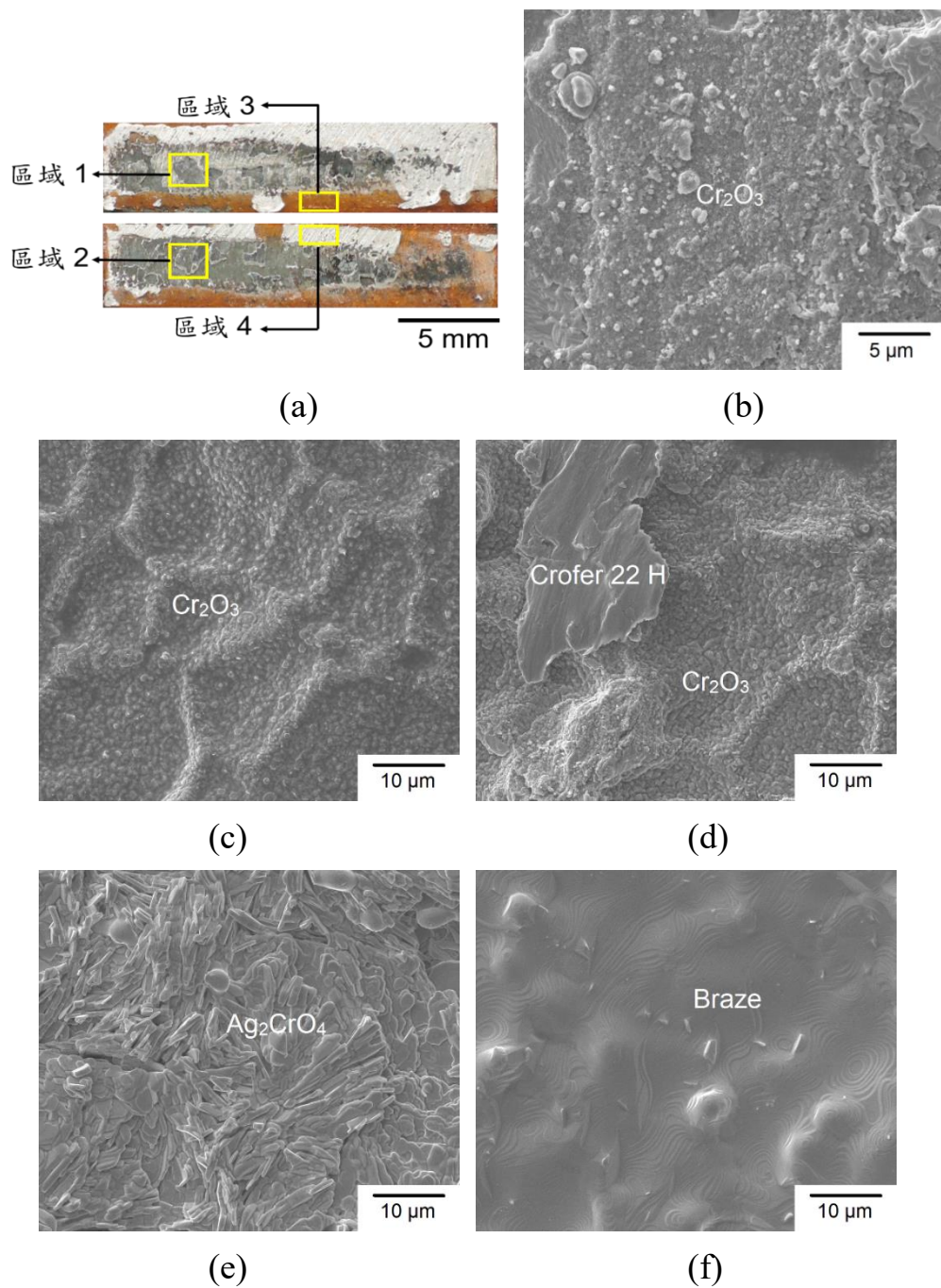
(b)



(c)

圖二十四、時效處理剪力試片在 750°C 下不同斷裂時間的破斷面

圖:(a) 短斷裂時間；(b) 中斷裂時間；(c) 長斷裂時間



圖二十五、時效處理短斷裂時間剪力試片的破斷面：(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (氧化鉻層)；(c) 區域 2 之 SEM 圖 (氧化鉻層)；(d) 區域 2 之局部區域 SEM 圖；(e) 區域 3 之 SEM 圖 (鉻酸銀層)；(f) 區域 4 之 SEM 圖 (銀焊料層)

表三十、圖二十五 (a) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	45.78
Cr	31.69
Fe	6.53
Ag	2.11
Ge	0.00
Mn	13.89

表三十一、圖二十五 (a) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

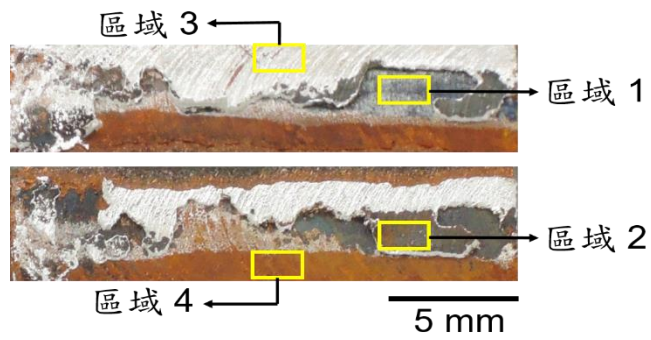
Element	at.%
O	40.63
Cr	53.50
Fe	3.32
Ag	0.19
Ge	0.53
Mn	1.83

表三十二、圖二十五 (a) 區域 3 之元素百分比 (EDS)

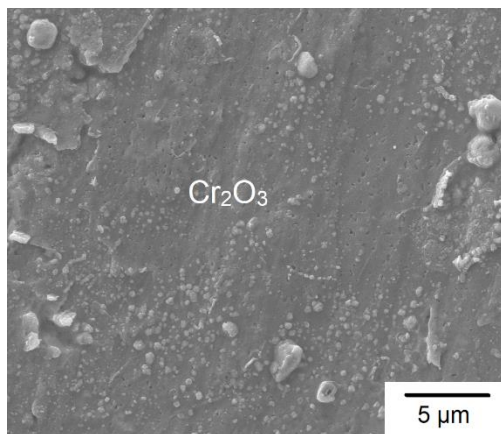
Element	at.%
O	35.14
Cr	17.65
Fe	0.00
Ag	42.21
Ge	1.44
Mn	3.56

表三十三、圖二十五 (a) 區域 4 之元素百分比 (EDS)

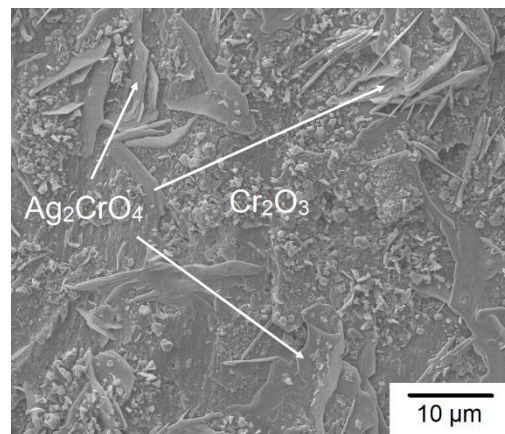
Element	at.%
O	7.29
Cr	1.00
Fe	0.00
Ag	89.64
Ge	0.15
Mn	1.92



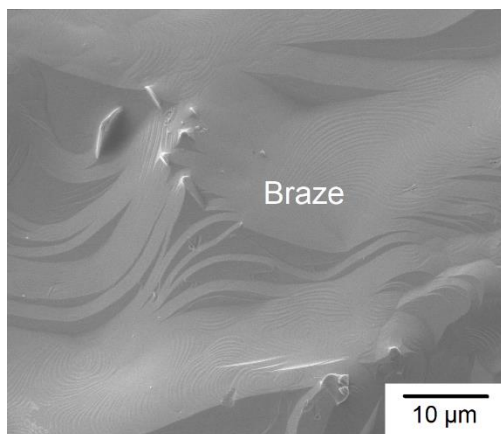
(a)



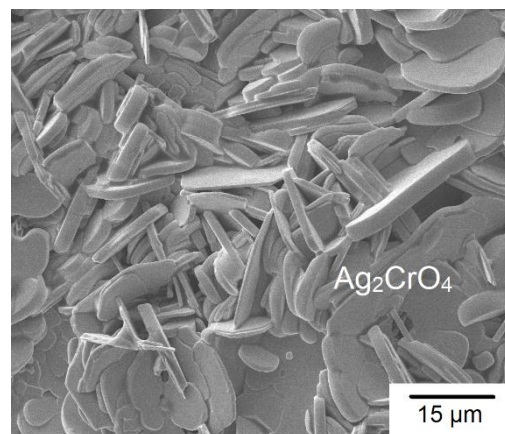
(b)



(c)



(d)



(e)

圖二十六、時效處理中斷裂時間剪力試片的破斷面:(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (氧化鉻層)；(c) 區域 2 之 SEM 圖；(d) 區域 3 之局部區域 SEM 圖 (銀焊料層)；(e) 區域 4 之 SEM 圖 (鉻酸銀層)

表三十四、圖二十六 (a) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

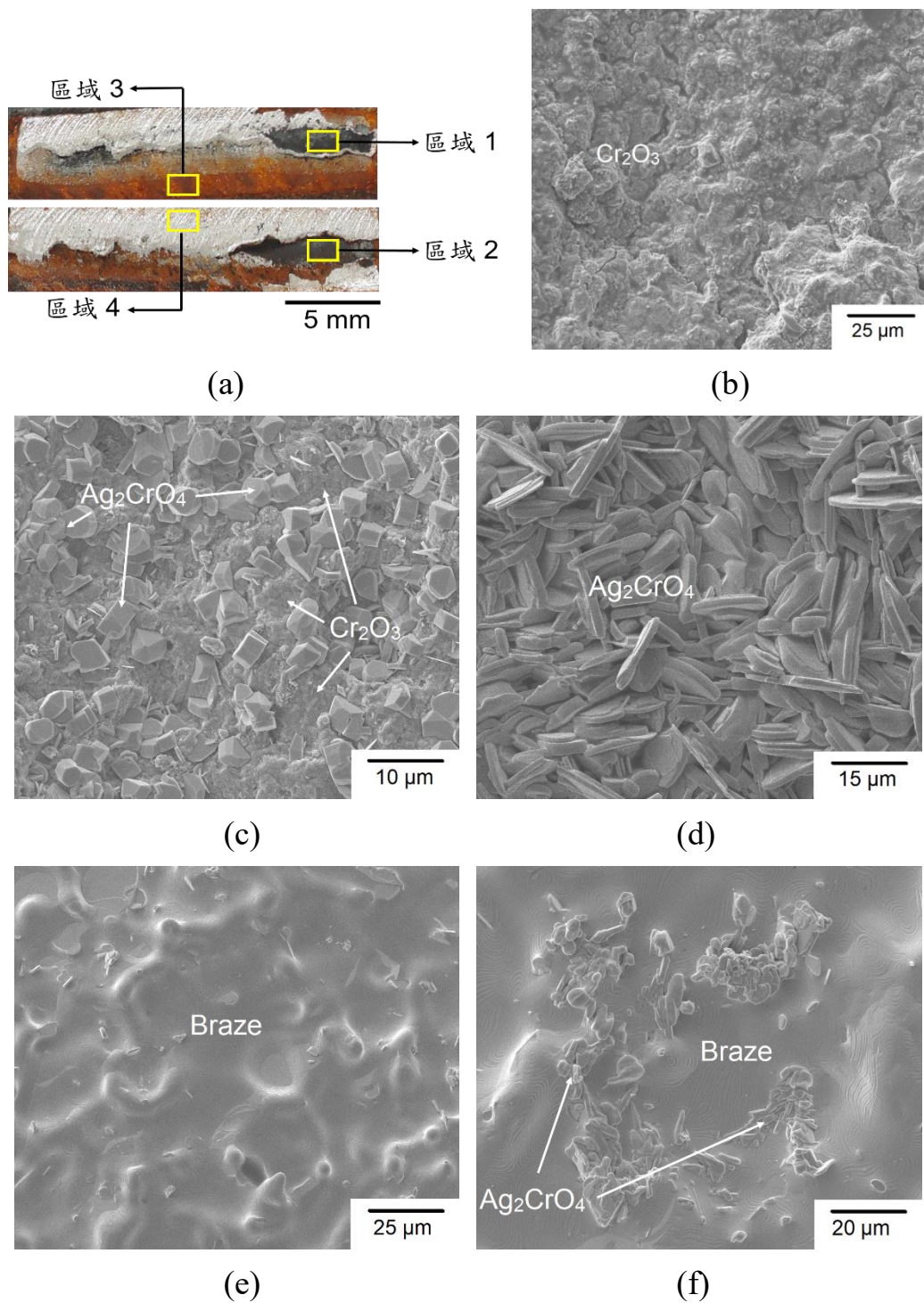
Element	at.%
O	54.33
Cr	41.48
Fe	1.89
Ag	0.70
Ge	0.05
Mn	1.55

表三十五、圖二十六 (a) 區域 3 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	3.01
Cr	1.45
Fe	3.20
Ag	91.81
Ge	0.14
Mn	0.39

表三十六、圖二十六 (a) 區域 4 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	39.73
Cr	12.43
Fe	3.08
Ag	39.82
Ge	1.07
Mn	3.87



圖二十七、時效處理長斷裂時間剪力試片的破斷面:(a) SEM 觀察區域;(b) 區域 1 之 SEM 圖 (氧化鉻層);(c) 區域 2 之 SEM 圖;(d) 區域 3 之 SEM 圖 (鉻酸銀層);(e) 區域 4 之 SEM 圖 (銀焊料層);(f) 區域 4 之局部區域 SEM 圖

表三十七、圖二十七 (a) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	48.49
Cr	37.88
Fe	10.11
Ag	1.08
Ge	0.40
Mn	2.04

表三十八、圖二十七 (a) 區域 3 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	30.41
Cr	4.04
Fe	0.00
Ag	43.97
Ge	3.04
Mn	1.36

表三十九、圖二十七 (a) 區域 4 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	10.75
Cr	0.00
Fe	0.49
Ag	88.37
Ge	0.40
Mn	0.00

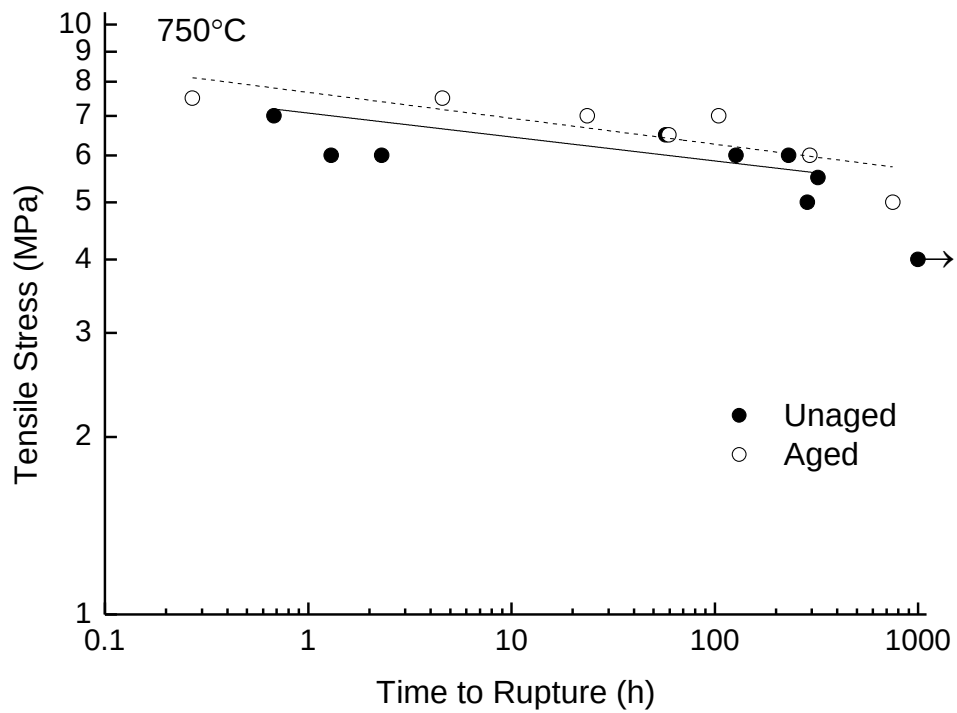
表四十、時效處理之張力及剪力試片破斷面位置

斷裂時間	負重模式	時效條件	破斷面位置*
短斷裂時間	張力	時效	B+F
中斷裂時間	張力	時效	B+C
長斷裂時間	張力	時效	A+B
短斷裂時間	剪力	時效	B+F
中斷裂時間	剪力	時效	B+C+F
長斷裂時間	剪力	時效	B+C+F

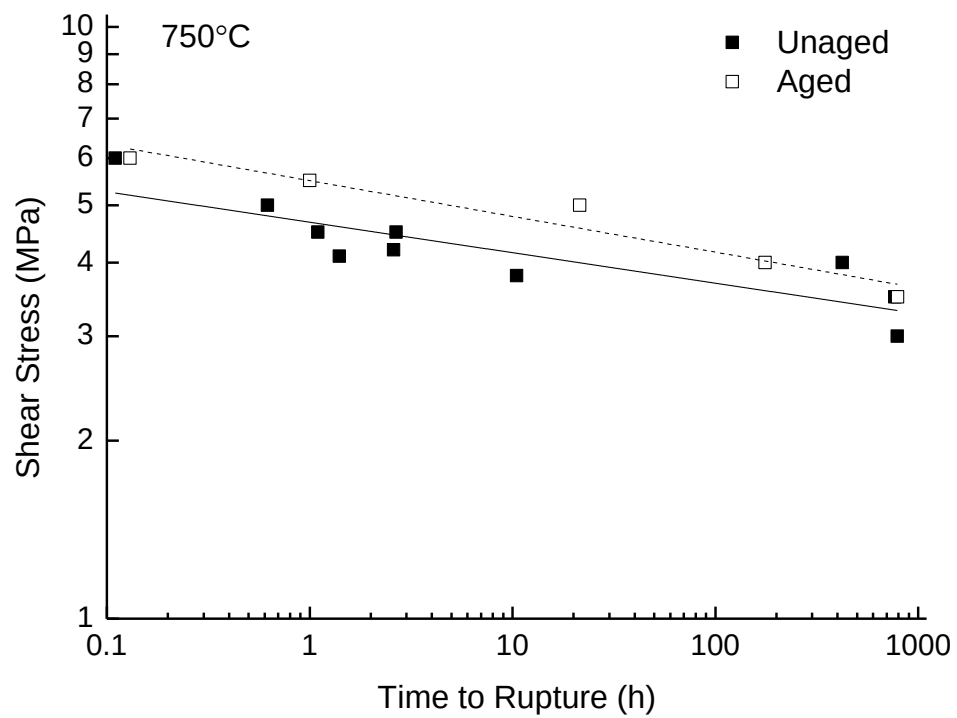
*A: 氧化鉻層及銀焊料層之介面；B: 鉻酸銀層及銀焊料之介面；C: 鉻酸銀層及氧化鉻層之介面；D: 銀焊料層；E: 鉻酸銀層；F: 氧化鉻層

三、未時效及時效處理接合件潛變行為之比較

未時效及時效接合件於 750°C 空氣中承受不同固定張應力或剪應力作用，產生的應力—斷裂時間曲線之比較如圖二十八所示，可以發現四種條件下之接合件皆隨著施加應力的減少，增加了接合件所能承受至斷裂的時間壽命。如圖二十八 (a) 所示，在施加相同張應力之條件下，時效處理接合件之斷裂壽命皆高於未時效接合件，並且根據擬合曲線方程式，在施加固定張應力 6 MPa 時，時效處理接合件之斷裂壽命為未時效接合件之 3.8 倍，而在同樣 1000 小時斷裂壽命下，時效處理接合件之潛變張應力強度值較未時效接合件增加了 6.25%。如圖二十八 (b) 所示，在施加相同剪應力之條件下，僅一未時效接合件高於同應力下之時效處理接合件，其餘時效處理接合件之斷裂壽命皆高於未時效接合件，並且根據擬合曲線方程式，在施加固定剪應力 4 MPa 時，時效處理接合件之斷裂壽命為未時效接合件之 8.9 倍，而在同樣 1000 小時斷裂壽命下，時效處理接合件之潛變剪應力強度值較未時效接合件增加了 11.2%。綜上所述，經過時效處理之接合件擁有較高的耐潛變能力。



(a)



(b)

圖二十八、未時效及時效處理接合件之應力—斷裂時間曲線比較

圖:(a) 張應力模式；(b) 剪應力模式

未時效及時效處理之張力及剪力試片破斷面位置之比較如表四十一所示，對於短斷裂時間及中斷裂時間之接合件，由於未時效接合件之橘色鉻酸銀層並未完整分布於破斷面，因此破斷面位置傾向於氧化鉻層及銀焊料層之介面，而對於較長斷裂時間之未時效接合件，由於經過長時間高溫環境下的施力作用，接合件之微結構形成類似於時效處理接合件之模式，破斷面位置介於鉻酸銀層及銀焊料之間的比例也大幅提升；而對於時效處理接合件，僅有其中極小區域觀察到破斷面介於氧化鉻層及銀焊料層之間，其餘部分並未觀察到此類型破斷面，而破斷面位置介於鉻酸銀層及銀焊料之間的比例也隨著越長之斷裂時間而逐漸增加。

比對接合件之潛變應力強度值及破斷面位置可以發現，即使結晶片狀結構鉻酸銀不具有良好的延展性，但不可否認的是，在較長斷裂時間下之接合件之破斷面，皆擁有高比例之鉻酸銀分布並且破裂於鉻酸銀層及銀焊料之間，因此初步研判，在破斷面上擁有較高比例鉻酸銀之接合件，表現出較高的耐潛變能力。如先前各種條件下接合件之破斷面圖所示，破斷面並不僅位於單一介面而已，而是在相鄰不同微結構層間遊走，此種特性更能闡明對於失效介面判斷的準確性。

表四十一、未時效及時效處理之張力及剪力試片破斷面位置比較

斷裂時間	負重模式	時效條件	破斷面位置*
短斷裂時間	張力	未時效	A
中斷裂時間	張力	未時效	A+B
長斷裂時間	張力	未時效	B+E
大於 1000 小時	張力	未時效	B+C+E
短斷裂時間	剪力	未時效	A
中斷裂時間	剪力	未時效	A+C
長斷裂時間	剪力	未時效	B+C+D+E
短斷裂時間	張力	時效	B+F
中斷裂時間	張力	時效	B+C
長斷裂時間	張力	時效	A+B
短斷裂時間	剪力	時效	B+F
中斷裂時間	剪力	時效	B+C+F
長斷裂時間	剪力	時效	B+C+F

*A: 氧化鉻層及銀焊料層之介面；B: 鉻酸銀層及銀焊料之介面；C: 鉻酸銀層及氧化鉻層之介面；D: 銀焊料層；E: 鉻酸銀層；F: 氧化鉻層

肆、結論

1. 對於未時效接合件在 750°C 下進行之潛變實驗，若施加張應力及剪應力分別大於 6.44 MPa 及 4.15 MPa，接合件之斷裂時間將會小於 10 小時；若施加張應力及剪應力分別小於 5.86 MPa 及 3.68 MPa，接合件之斷裂時間將會大於 100 小時；若施加張應力及剪應力分別小於 5.33 MPa 及 3.27 MPa，接合件之斷裂時間將會大於 1000 小時。
2. 在 750°C 下，未時效張力接合件之潛變斷裂時間超過 1000 小時的極限張應力值為接合件高溫拉伸強度的 40%；而未時效剪力接合件之潛變斷裂時間超過 1000 小時的極限剪應力值為接合件高溫剪力強度的 33%。因此，對於未時效處理之張力及剪力接合件兩者而言，潛變分別對兩者所造成的損傷程度相近。
3. 對於時效接合件在 750°C 下進行之潛變實驗，若施加張應力及剪應力分別大於 6.94 MPa 及 4.79 MPa，接合件之斷裂時間將會小於 10 小時；若施加張應力及剪應力分別小於 6.27 MPa 及 4.17 MPa，接合件之斷裂時間將會大於 100 小時；若施加張應力及剪應力分別小於 5.67 MPa 及 3.63 MPa，接合件之斷裂時間將會大於 1000 小時。

4. 在 750°C 下，時效張力接合件之潛變斷裂時間超過 1000 小時的極限張應力值為接合件高溫拉伸強度的 40%；而時效剪力接合件之潛變斷裂時間超過 1000 小時的極限剪應力值為接合件高溫剪力強度的 37%。因此，對於時效處理之張力及剪力接合件兩者而言，潛變分別對兩者所造成的損傷程度相近。
5. 經過時效處理能略微提升接合件的耐潛變能力，在同樣 1000 小時斷裂壽命下，時效處理張力接合件之潛變應力強度值較未時效張力接合件增加了 6.25%，而時效處理剪力接合件之潛變應力強度值較未時效剪力接合件增加了 11.2%。
6. 對於未時效張力及剪力接合件，在較短斷裂時間下，破斷面發生於氧化鉻層及銀焊料層之間，而中、長斷裂時間下，觀察到破斷面有與時效接合件相同成分之鉻酸銀層出現，並且破斷面介於鉻酸銀層及銀焊料層之間，少部分區域之破斷面在各層之間游走。
7. 對於時效張力及剪力接合件，在所有斷裂時間下，破斷面皆會發生於鉻酸銀層及銀焊料層之間，並且隨著越長的斷裂時間比例越多，反之，破斷面位於氧化鉻層及鉻酸銀層之間之比例隨著越長的斷裂時間越少，而少部分區域之破斷面在各層之間游走。

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. Koepfel, *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.Y.-W. Tseng, *Mechanical Properties and Stress Analysis for the Joint of Metallic Interconnect and Braze Sealant in Solid Oxide Fuel Cell*, M.S. Thesis, National Central University, Tao-Yuan, Taiwan, 2020.