

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

SOFC 硬銲接合件熱機疲勞－潛變交互作用研究
Interactions of Thermo-Mechanical Fatigue and Creep of Braze
Sealing Joint for SOFC

計畫編號：111A007

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 111 年 2 月 23 日至 111 年 12 月 20 日

研究經費：新臺幣 陸拾伍萬 元

核研所聯絡人員：黃亮維

報告日期：111 年 12 月 1 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
ABSTRACT.....	3
壹、計畫緣起與目的.....	5
貳、研究方法與步驟.....	19
二、熱時效處理.....	22
三、熱循環－潛變交互作用試驗.....	22
一、硬鉚填料與金屬連接板接合件試片製作.....	19
四、微結構與破斷面觀察.....	25
參、結果與討論.....	26
一、未時效處理接合件熱循環疲勞與破斷面分析.....	26
二、時效處理接合件熱循環疲勞與破斷面分析.....	43
三、熱循環－潛變交互作用與純潛變行為之比較.....	60
肆、結論.....	65
伍、參考文獻.....	67

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 接合件之熱循環—潛變性質與破壞模式，所使用的高溫硬鋁材料為核能研究所開發適用 MS-SOFC 之高溫硬鋁銀鍍合金材料，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。在室溫與高溫 750 °C 的溫度循環下，於空氣中對接合件施予相對應的張力及剪力負載來進行熱循環—潛變實驗，同時評估氧化環境熱時效處理對接合件熱循環—潛變性質的影響，並透過破斷面觀察以及元素分析，來了解接合件之破裂模式。

熱循環—潛變試驗的結果顯示，接合件未時效及 1000 小時時熱效處理後，接合件於室溫與高溫(750 °C)環境下的張力及剪力試片，所能負荷的熱循環數皆隨著負載減少而增加。未時效張力與剪力接合件在累積高溫負載 1000 小時壽命之 100 次熱循環的對應負載強度分別為 5.04 MPa 與 3.5 MPa，相較於具 1000 小時斷裂壽命之純潛變強度，分別下降了 8%與 1.7%；時效處理張力與剪力接合件具 100 次熱循環壽命的對應負載強度分別為 4.66 MPa 與 3.04 MPa，相較於具 1000 小時斷裂壽命之純潛變強度，分別下降了 2.9%與 16.5%。由此可知熱循環—潛變交互作用，相較於純潛變機制，對未時效及時效接合件都會造成額外的損傷，降低累積的高溫斷裂壽命。

接合件破斷面分析結果顯示，未時效張力及剪力接合件，在較短循環數下，破斷面發生於氧化鉻層及銀鍍料層之間，而中、長循環數下，破斷面介於鉻酸銀層及銀鍍料層之間。時效處理張力及剪力接合件在所有循環數下，破斷面皆會發生於鉻酸銀層及銀鍍料層之介面或氧化鉻層及鉻酸銀層之介面。

Abstract

The purpose of this study was to characterize thermal cycling-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 were a Ag-Ge sealant developed at the Institute of Nuclear Energy Research and a commercial Crofer 22 H ferritic steel. The thermal cycling-creep test was conducted by applying a constant load (shear or tensile mode) on the joint under thermal cycling between room temperature and 750 °C. Effects of thermal aging were also considered. Fracture surfaces were analyzed using scanning electron microscopy to investigate the fracture patterns.

Experimental results showed that the number of cycles to rupture of both unaged and aged joints was increased with a decrease in the applied constant shear and tensile loading at 750 °C. The tensile and shear strength of unaged joint at 100 thermal cycles, equivalent to accumulated time of 1000 h at 750 °C, was 5.04 MPa and 3.5 MPa, respectively. In comparison with creep strength of unaged joint at 1000 h, it was reduced by 8% and 1.7%, respectively. The tensile and shear strength of aged joint at 100 thermal cycles was 4.66 MPa and 3.04 MPa, respectively. In comparison with creep strength of aged joint at 1000 h, it was reduced by 2.9% and 16.5%, respectively. Apparently, the combination of thermal cycling and creep would generate more damage than pure creep, leading to a shorter rupture time.

For unaged tensile and shear joints, fracture mainly occurred at the interface between Cr₂O₃ and braze with a short thermal cycling life. For a

longer accumulated time at high temperature, more and more AgCrO_2 formed at the joints with a medium or long thermal cycling life. Fracture sites gradually transformed to the interface between AgCrO_2 and braze. For aged tensile and shear joints, fracture mainly occurred at the interface between AgCrO_2 and braze. In addition, the longer thermal cycling life the aged joints sustained, the more remarkable this phenomenon was. On the other hand, for the aged joints with a shorter thermal cycling life, more fracture occurred at the interface between Cr_2O_3 and AgCrO_2 .

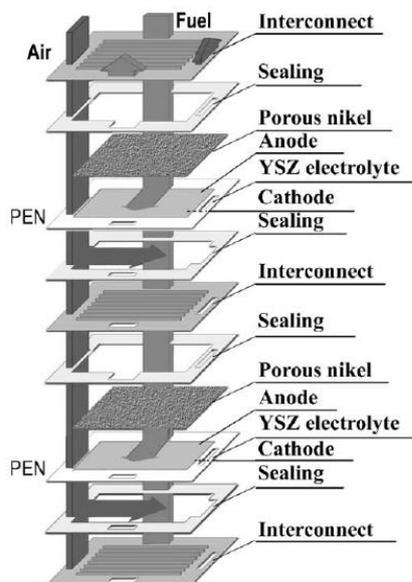
壹、計畫緣起與目的

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。

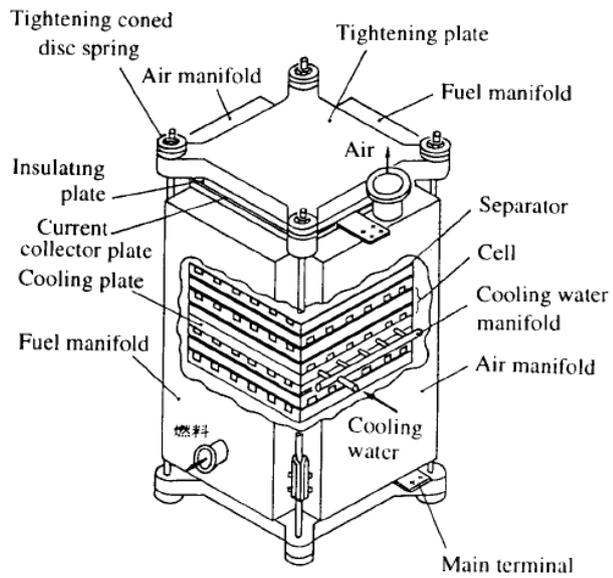
SOFC 系統大至 MW 等級發電廠，未來可作為工商業或住宅社區用電，小至 kW 等級可作為分散式電力、可攜式電力或偏遠地區用電。2011 年 3 月 11 日福島核災事故後，讓世界第三大經濟體系的日本重新思考整個能源政策，以 SOFC 為基礎的 700 W 級 micro-CHP (combined heat and power, CHP) 民生住宅用熱電混合商業機型已成為替代能源選項之一。SOFC 的工作原理是利用高溫下具有氧離子傳導性的固態氧化物為電解質，然後在陽極 (anode) 通入燃料氣體 (如天然氣、煤氣、沼氣、氫氣)、陰極 (cathode) 通入氧化劑 (如空氣、氧氣)，再藉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

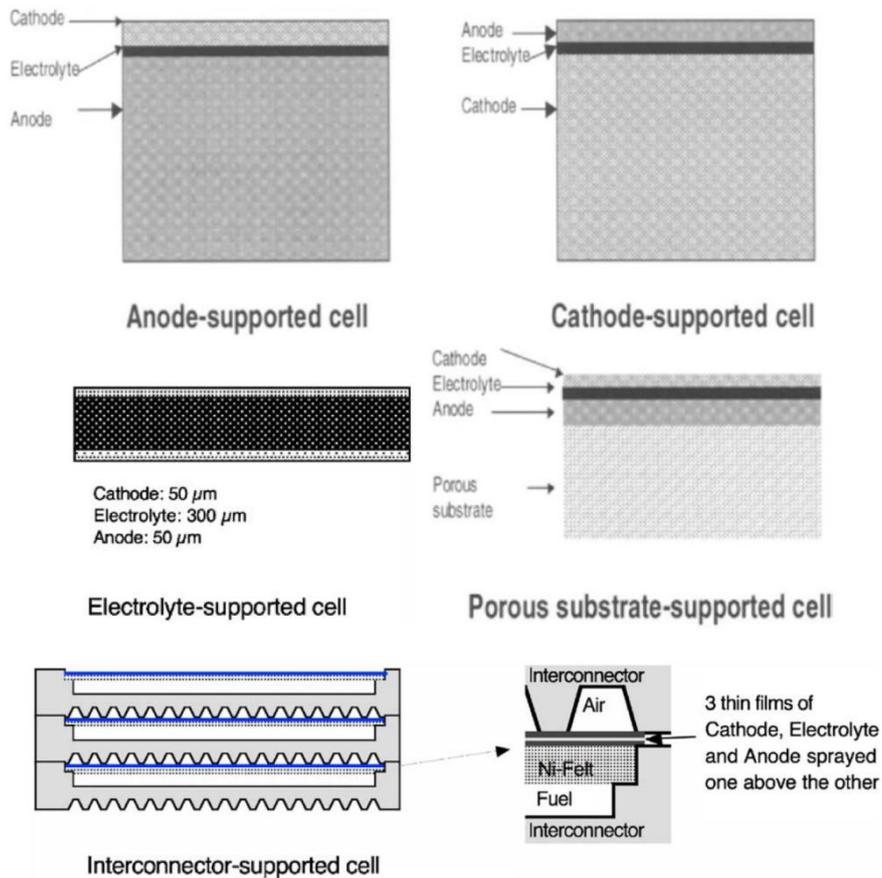


圖一、平板式 SOFC 電池堆構造示意圖 [2]。

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。

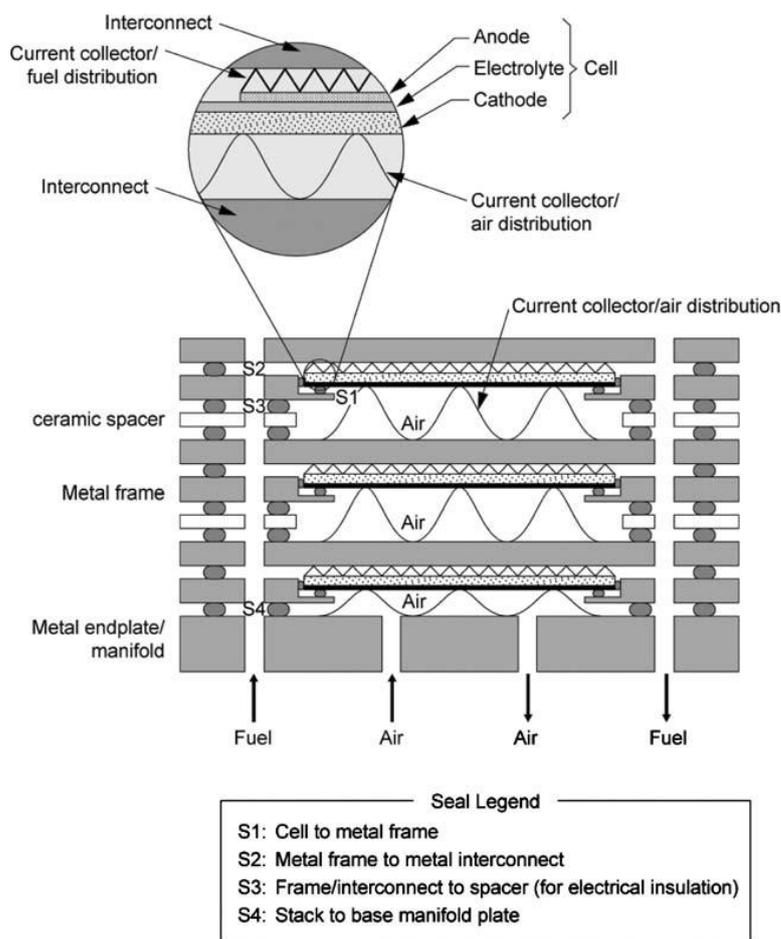
傳統自我支撐方式，無論是電解質支撐型 SOFC，還是電極支撐型 SOFC，其支撐體一般都採用陶瓷材料或金屬陶瓷複合材料。由於陶瓷材料不易加工，抗熱震性 (thermal shock) 及銲接性差，不利於堆疊組裝，使得 SOFC 的製備成本較高。因此，在近年來發展中低溫

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，因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）及硬鐸封裝（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]。在硬銲封裝設計中，金屬硬銲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，銲料選擇的部分主要為在空氣中較為穩定的銀、金、鉑等[10]。在硬銲接合過程中，銲料因高溫而融化為液態相，並在冷卻時與接合面進行黏接，為了使銲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銲填料為添加不同 CuO 含量的 Ag-CuO 合金。硬銲的過程可分為活性金屬硬銲（active metal brazing）或空氣硬銲（air brazing），兩者的特性說明如下[10]。活性金屬硬銲：(1) 銲接過程應於惰性氣體或真空環境中進行；(2) 銲接需在高溫下進行；(3) 銲接接合面在高溫下會降解，容易造成材料的氧化。空氣硬銲：(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。硬銲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，硬銲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 硬銲封裝技術相關的文獻中，主要是以合金設計、硬銲層微結構穩定性、氣密性及室溫下的接合機械強度為考量[13-28]，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 硬銲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，系統化的探討此議題的論文仍然有限[15,16]，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[29-32]。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、硬鉲封裝填料、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[33-47]。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，除了主持人對封裝材料、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，然而這是評估 SOFC 電池堆結構可靠度不可或缺的研究領域。

由於 SOFC 長期處在高溫之穩態工作階段，各組件熱膨脹不匹配所產生的穩態熱應力，會造成硬鉲填料/金屬連接板接合件產生潛變變形；此外，在 SOFC 的操作使用過程中亦會因為開機、待機或停機的狀態，反覆的升溫至高溫工作環境、高溫持溫及降溫回到室溫，產生的循環熱應力會使得硬鉲填料/金屬連接板接合件產生熱機疲勞損傷，因此，有必要對接合件進行熱循環—潛變交互作用試驗，以瞭解 MS-SOFC 電池堆接合件高溫耐久機械性能，此乃本計畫之工作重點。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，本研究計畫對核研所已開發適用於新一代平板式 MS-

SOFC 系統硬鋁封裝技術所用之硬鋁填料，進行與金屬連接板接合之鋁接件的熱循環－潛變交互作用特性分析，以探討硬鋁耐久接合性對 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，同時也在前三期的委託研究計畫中，完成 MS-SOFC 電池堆硬鋁封裝接合件的室溫及高溫接合強度的探討，以及高溫潛變及熱機疲勞行為的分析。在這些既有的研究基礎上，本計畫更深入探討 MS-SOFC 電池堆硬鋁封裝接合件的熱循環－潛變交互作用性質。

貳、研究方法與步驟

本計畫針對核研所開發之銀基硬鉲填料與金屬連接板進行硬鉲熔接後的接合件，分為未經熱時效處理及經熱時效處理二種試片，進行室溫至 750 °C 間熱循環－潛變交互作用試驗，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、硬鉲填料與金屬連接板接合件試片製作

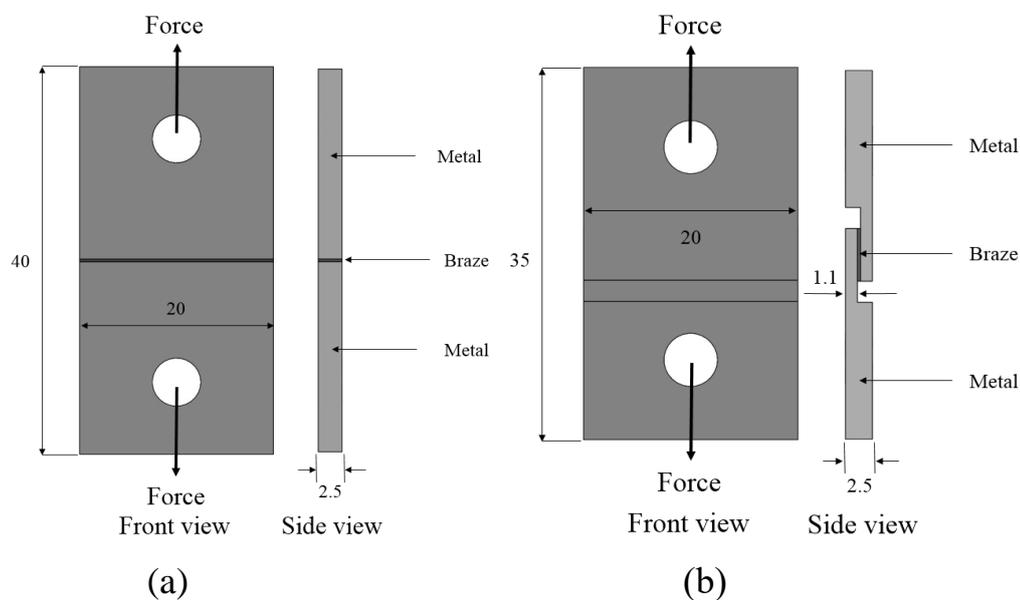
為了模擬接合件在 MS-SOFC 工作溫度下承受熱應力的條件，本研究設計了兩款三明治試片（金屬/銀基鉲料/金屬），用於了解銀基鉲料與金屬連接板接合鍵結界面受熱循環－潛變交互作用之影響及其破裂模式。在本研究中，金屬連接板使用目前常用於 SOFC 電池堆之商用的 Crofer 22 H 肥粒鐵型不銹鋼，其元素成分組成列於表一。所用的硬鉲填料是由核能研究所為 MS-SOFC 開發的銀基合金，硬鉲填料的主要化學成分為 Ag，並添加若干合金元素，熔點為 950 °C。硬鉲填料經廠商熔煉而成再經滾軋處理至本研究所需之薄片厚度，其厚度為 0.3 mm。

表一、Crofer 22 H 的元素組成 (wt.%).

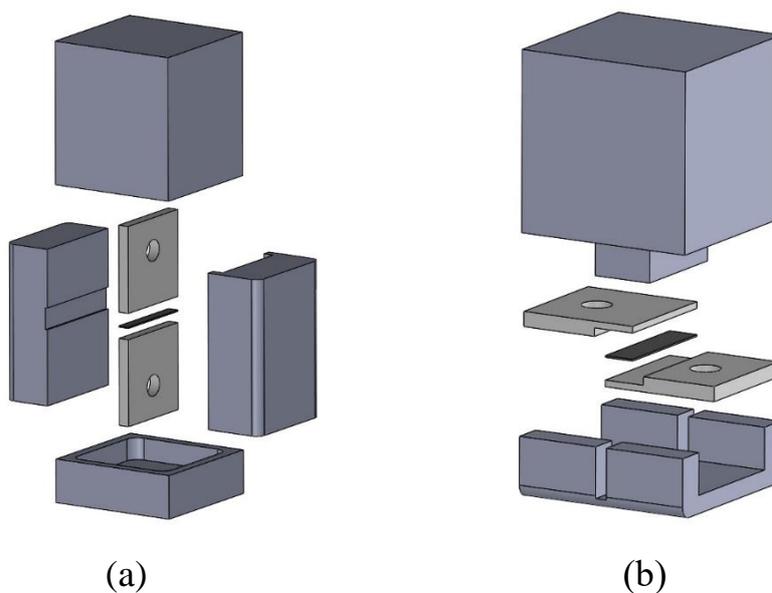
Fe	C	Cr	Mn	Si	Ti	Nb
Bal.	0.007	22.93	0.43	0.21	0.07	0.51
Cu	S	P	Al	W	La	
0.02	<0.002	0.014	0.02	1.94	0.08	

圖五分別顯示了二款三明治試片用於張力測試 (圖五 (a)) 和剪力測試 (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；而剪力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，裁切適當大小之硬鋁填料薄片，張力試片與剪力試片之硬鋁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 連接板試片與硬鋁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，中間放置硬鋁填料，並透過特製治具在上方施以 0.03 MPa 的均勻壓力以獲得良好的接合品質。依據核研所 MS-SOFC 電池堆的製程條件，在高於硬鋁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 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。



圖五、銀基硬錫填料/金屬連接板接合件尺寸及機械受力示意圖：(a) 張力測試；(b) 剪力力測試（單位：mm）。



圖六、製作接合件之治具爆炸圖：(a) 張力試片接合治具；(b) 剪力試片接合治具。

二、熱時效處理

為了探討硬銲封裝接合件經過長時間暴露於類似 MS-SOFC 高溫工作環境下，其接合件硬銲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。本計畫亦評估硬銲填料/金屬連接板接合件經過長時間熱時效處理後的熱循環－潛變交互作用性質，由於核研所開發中之 MS-SOFC 系統設定的穩態工作溫度為 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，另行製作硬銲填料/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 小時的熱時效處理，之後再進行熱循環－潛變交互作用試驗，藉此瞭解熱時效處理對接合件熱循環－潛變交互作用性質影響的情形。

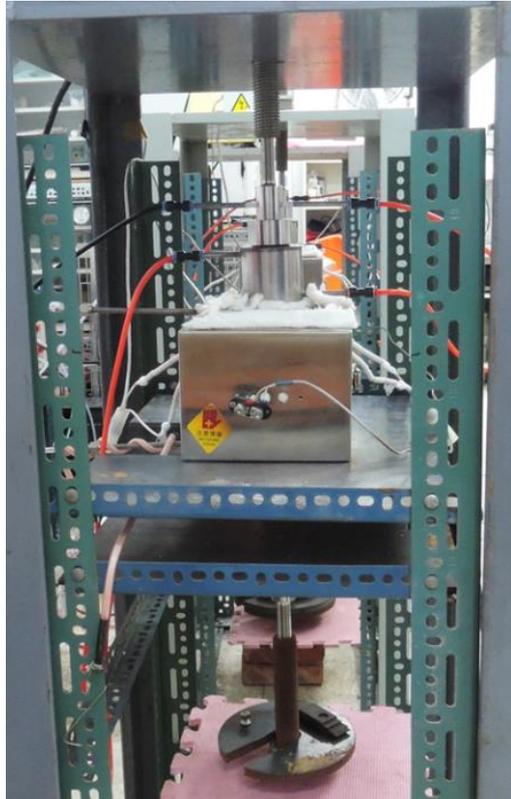
三、熱循環－潛變交互作用試驗

熱循環－潛變交互作用試驗將使用本研究室在執行前期有關 SOFC 硬銲封裝接合件高溫潛變委託研究計畫中，所建置可執行高溫試驗之直接吊掛荷重式潛變試驗機台（如圖七所示），再搭配固定負載與熱循環進行完整之實驗（如圖八所示）。完成試片製作及熱時效處理之後，將原始接合態及熱時效處理後之硬銲填料/金屬連接板接合件試片，進行固定負載伴隨熱循環之熱循環－潛變交互作用試驗，

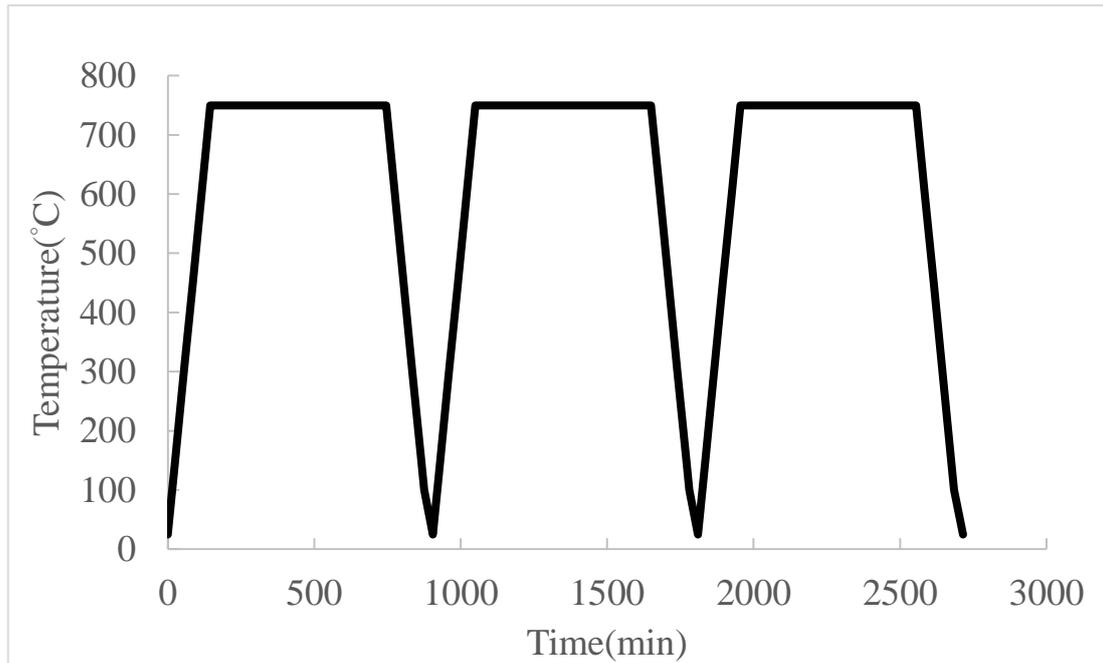
負載將以力量控制方式實施，採用置放砝碼吊掛方式施以固定負荷即可達成。為了模擬 SOFC 電池堆在從室溫停機至穩態高溫工作階段的熱循環，將以高溫爐設定為溫度循環變化的方式來執行，透過調整溫度控制器的設定來產生熱循環，藉此將機械試驗的環境溫度控制在室溫至 750°C 之間循環變化，並在高溫 750°C 停留 10 小時，讓試片承受固定負載之潛變作用，之後再降溫至室溫階段，完成一個溫度變化—潛變交互作用之循環，並重複此熱循環，直至試片斷裂或到達預設之終止循環數而停止。實驗採用較保守的 5 °C/min 作為升降溫速率值，目的為避免過快的溫度速率導致試片產生較大的溫度梯度，進而產生多餘的內部應力。從室溫升至 750°C 費時約 2.5 小時，並在 750°C 維持 10 小時，因降溫受限於高溫爐的冷卻能力，從 750 °C 降溫至 100 °C 速率維持 5 °C/min，但 100 °C 降溫至室溫時速率約為 1 °C/min，整個降溫過程約費時約 3 小時，故執行一完整熱循環交互作用循環費時約 15.5 小時。

實驗將分張力與剪力二種受力模式進行，各取一定數量的張力及剪力試片，並依據前期研究之潛變試驗結果，若干個應力值作為施力的條件，即控制施加外力 F 之大小，以求取銀基鋅填料與金屬連接板接合件在該等應力及溫度熱循環長期作用下的耐久壽命值，所產生的壽命循環數及總時間，將與前期潛變研究在固定負載及溫度

(750°C) 下的潛變壽命時間進行比較，藉此探討熱循環對潛變壽命之影響，進而探討熱循環－潛變交互作用之損傷機制。



圖七、熱循環－潛變交互作用試驗裝置。



圖八、固定負載—熱循環示意圖。

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）對所測試之硬銲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，以瞭解此種接合件在熱機疲勞循環中的破裂機制。

參、 結果與討論

本研究的結果可分為三個部分討論，第一部分是針對未時效的銀基硬鉍填料與金屬連接板的接合件，分為張力及剪力試片，個別在熱循環下受不同負載作用下的耐久壽命值，以及其破裂模式分析作探討；第二部分是針對熱時效處理過後的接合件，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，與先前所做的高溫潛變耐久壽命圖[43]做比較。

一、未時效處理接合件熱循環疲勞與破斷面分析

未時效接合件於室溫與 750 °C 的空氣中進行熱循環作用，給予不同固定張力或剪力負載作用。產生的應力—循環壽命曲線如圖九所示，對於兩種受力模式，應力值和循環壽命之間的關係可以用簡單冪次定律方程式做出擬合曲線，圖九中的兩種受力模式擬合曲線方程式及相關係數 (r^2) 如下所示，

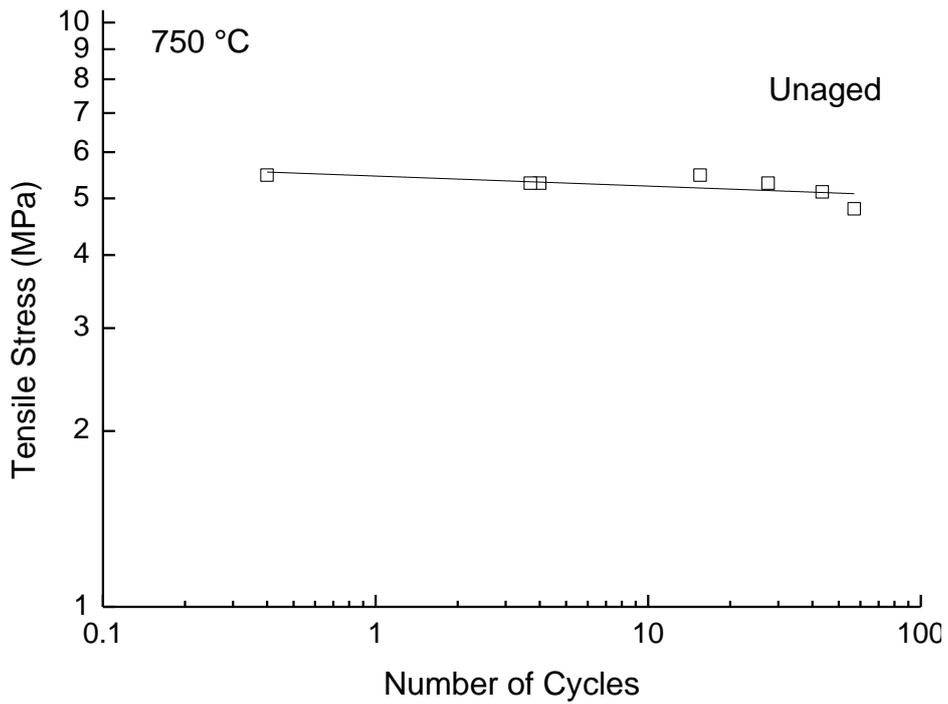
$$\text{張力模式: } \sigma = 5.46N_f^{-0.017}, r^2 = 0.43 \quad (1)$$

$$\text{剪力模式: } \tau = 3.91N_f^{-0.024}, r^2 = 0.68 \quad (2)$$

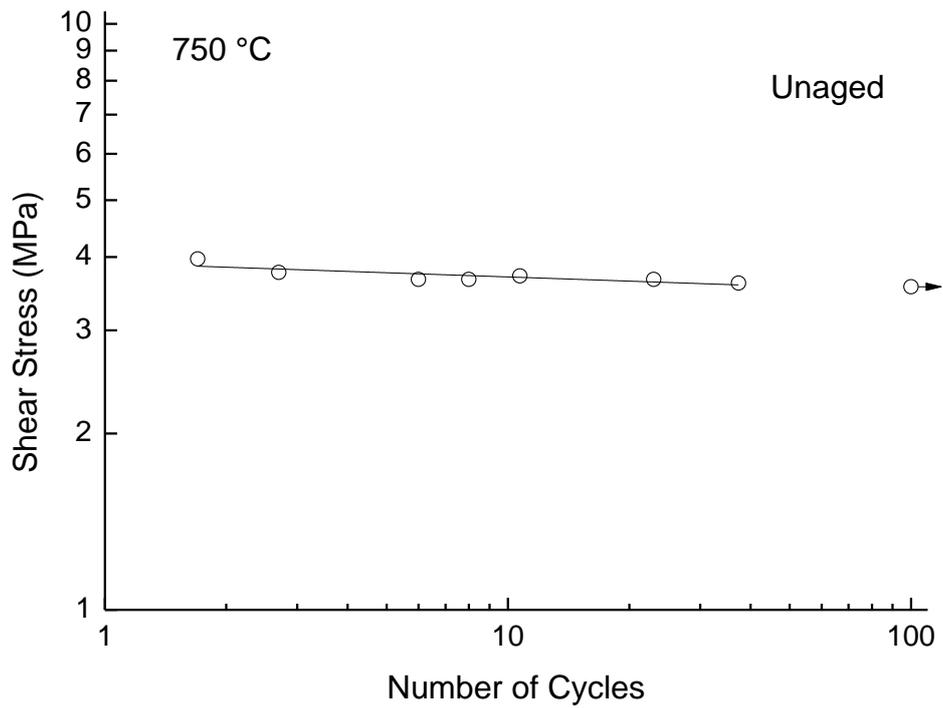
其中 σ 和 τ 分別代表了張應力及剪應力，單位為 MPa，而 N_f 則是熱循環數。需要注意的是，有箭頭標示的試片並不會被計算至擬合方程式中，因為試片並未斷裂，係因在高溫累計進行至 100 循環數而終止試

驗。可以透過這些擬合方程式來初略估算接合件在承受各種不同大小的固定負載時所能承受的熱循環數。

如圖九所示，受不同張應力或剪應力情況下的接合件，隨著施加負載的減少，接合件所能承受至斷裂的熱循環數亦增加。根據擬合方程式 (1) 和 (2)，若施加張應力及剪應力分別大於 5.46 MPa 及 3.91 MPa，接合件所能承受的熱循環數將會將會小於 1 次；再者，若施加張應力及剪應力分別小於 5.25 MPa 及 3.7 MPa，接合件所能承受的熱循環數將會大於 10 次；最後，若施加張應力及剪應力分別小於 5.04 MPa 及 3.5 MPa，接合件所能承受的熱循環數將會大於 100 次。



(a)



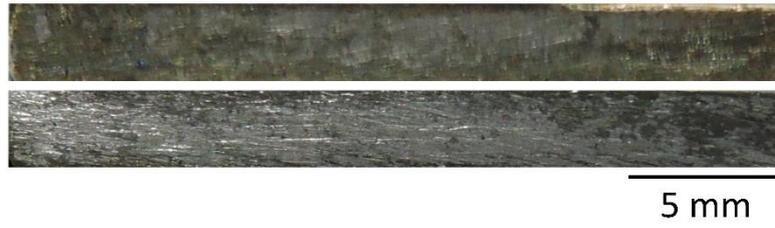
(b)

圖九、未時效處理接合件之應力—熱循環數曲線：(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，也就是低熱循環數 ($N_f < 1$ Cycle)、中循環數 ($1 \text{ Cycle} < N_f < 10 \text{ Cycles}$)及高循環數 ($N_f > 10 \text{ Cycles}$)，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。

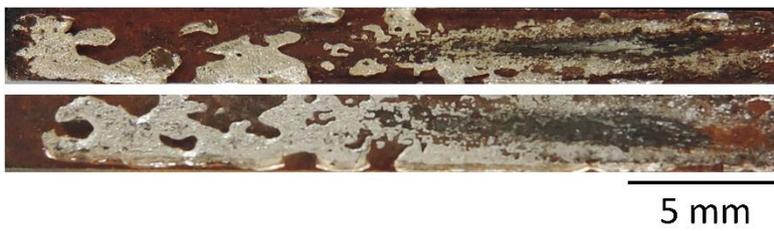
圖十顯示了未時效處理張力試片在三種不同熱循環數斷裂之破斷面圖。如圖十 (a) 所示，對於低循環數斷裂之張力試片，破斷面主要發生於氧化鉻層(灰黑色)及銀鍍料層(銀白色)之間；圖十一提供了低循環數張力試片破斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，破斷面選定區域之 SEM 照片於圖十一 (a) 顯示，圖十一 (b) 中顯示的微觀結構為區域 1 之部分區域 SEM 照片，圖十一 (c) 為區域 1 之 SEM 圖為氧化鉻層的微觀結構，圖十一 (d) 為區域 2 之 SEM 圖為 Crofer-22H 上的氧化鉻層的微觀結構；圖十一 (c)、(d) 之 EDS 元素分析如表二與表三所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。在中循環數斷裂之張力試片中，破斷面主要發生於鉻酸銀層(橘紅色)以及銀鍍料層之間，如圖十 (b) 所示。而對於較高循環數斷裂之張力試片，破斷面主要發生於鉻酸銀層、氧化鉻層及銀鍍料層之間，如圖十 (c) 所示。



(a)

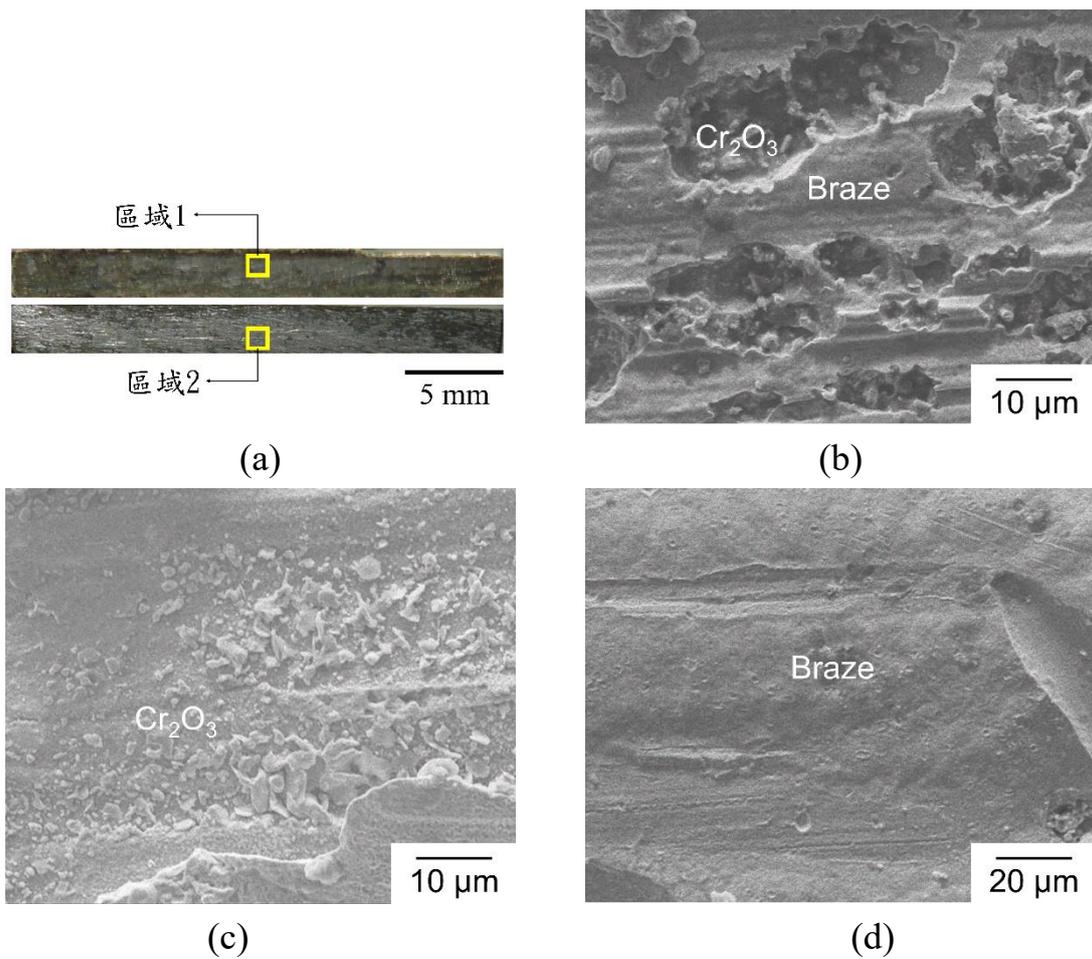


(b)



(c)

圖十、未時效處理張力試片在不同熱循環數斷裂的破斷面圖：(a) 低循環數；(b) 中循環數；(c) 高循環數。



圖十一、未時效處理低循環數張力試片的破斷面：(a) SEM 觀察區域；(b) 區域1 部分區域之 SEM 圖；(c) 區域1 之 SEM 圖（氧化鉻層）；(d) 區域2 之 SEM 圖（銀鋅料層）。

表二、圖十一 (c) 區域1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	39.5
Cr	35.48
Fe	14.26
Ag	0.19
Ge	0.09
Mn	10.48

表三、圖十一 (d) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	13.33
Cr	1.87
Fe	0.63
Ag	83.15
Ge	1.03
Mn	0.63

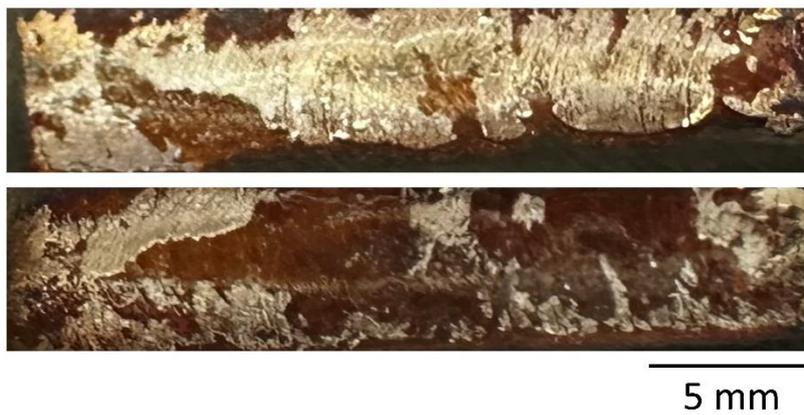
圖十二顯示了未時效處理剪力試片在三種不同熱循環數下斷裂之破斷面圖。圖十二 (a) 顯示，較低循環數斷裂之剪力試片，破斷面與未時效低循環數的張力試片雷同，主要發生於氧化鉻層及銀鋅料層之間；圖十三提供了低循環數剪力試片破斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，破斷面選定區域之 SEM 照片於圖十三 (a) 顯示，圖十三 (b) 中顯示之微觀結構為銀鋅料層，圖十三 (c) 為另一側 Crofer-22H 上的氧化鉻層的微觀結構；圖十三 (b)、(c) 之 EDS 元素分析如表四與表五所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。



(a)



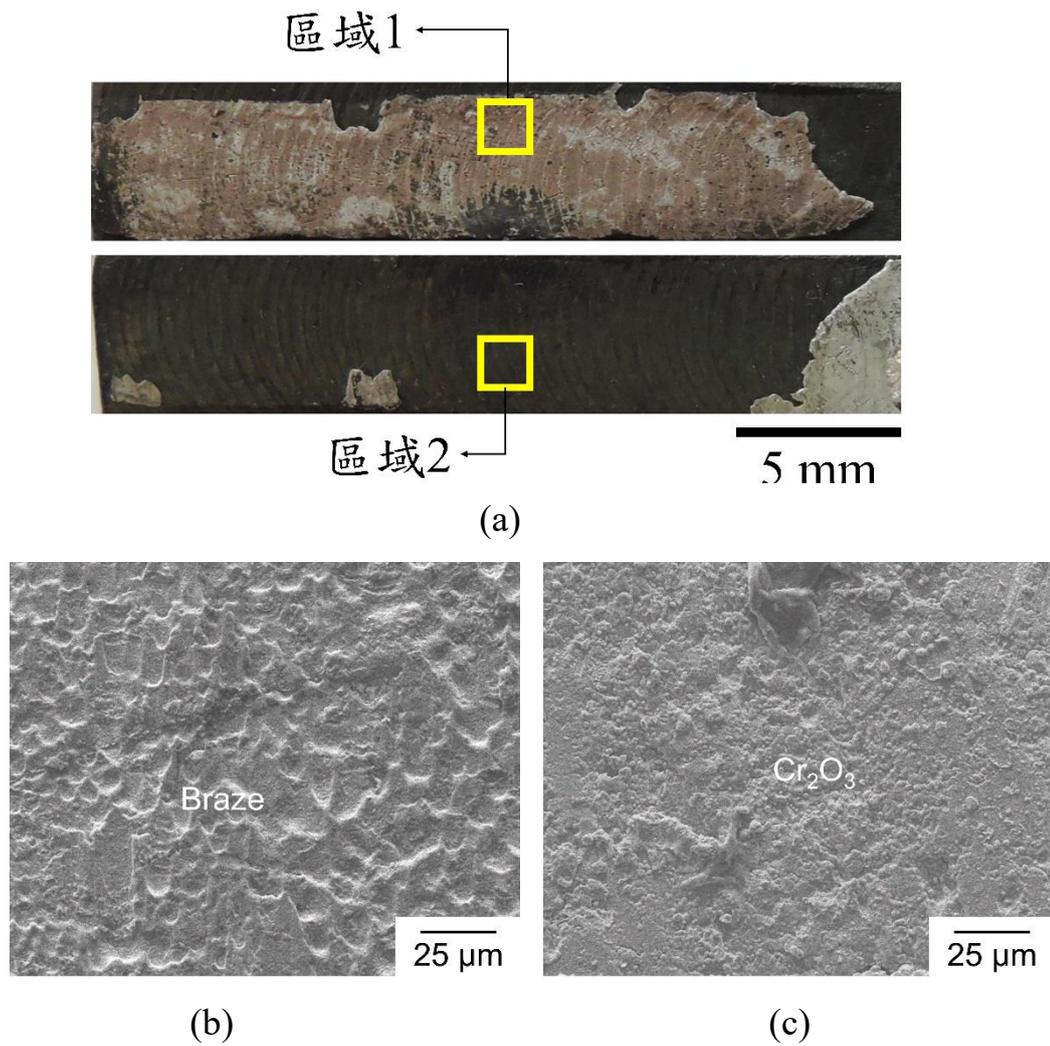
(b)



(c)

圖十二、未時效處理剪力試片在不同熱循環數斷裂的破斷面圖：(a)

低循環數；(b) 中循環數；(c) 高循環數。



圖十三、未時效處理低循環數剪力試片的破斷面：(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (銀鋅料層)；(c) 區域 2 之 SEM 圖 (氧化鉻層)。

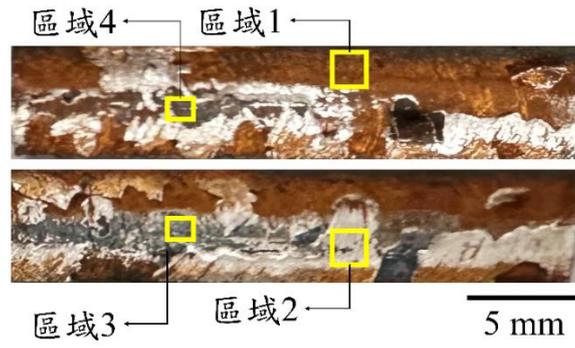
表四、圖十三 (b) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	22.96
Cr	2.03
Fe	2.0
Ag	68.29
Ge	2.28
Mn	2.45

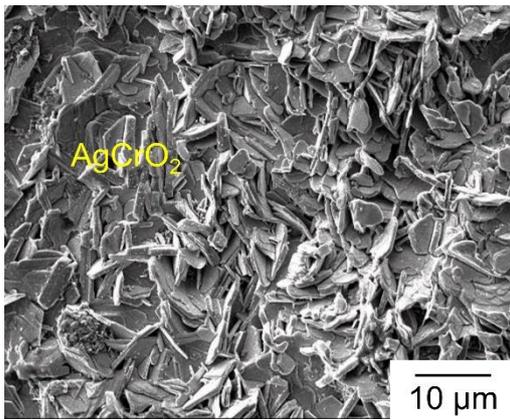
表五、圖十三 (c) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	48.75
Cr	24.76
Fe	3.54
Ag	2.92
Ge	6.33
Mn	3.24

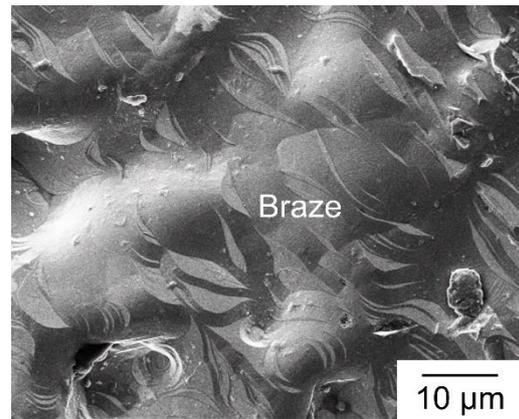
對於中循環數斷裂之剪力試片破斷面主要發生於鉻酸銀層、氧化鉻層及銀鋅料層之間，如圖十二 (b) 所示；圖十四提供了對於中循環數破斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，圖十四 (b) 中顯示之微觀結構為鉻酸銀層，圖十四 (c) 可看到一整片的銀鋅料層，圖十四 (d) 為氧化鉻層，其對應面可發現在銀鋅料層上顆粒狀的氧化鉻顆粒，如圖十四 (e) 所示。



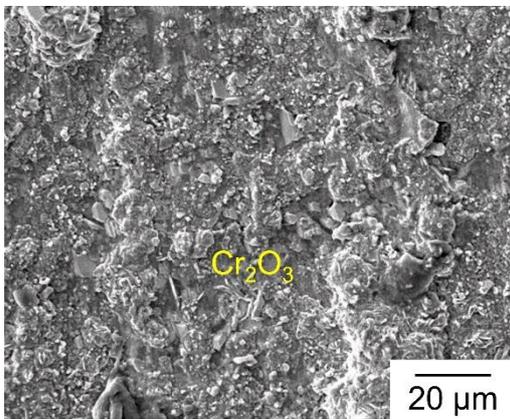
(a)



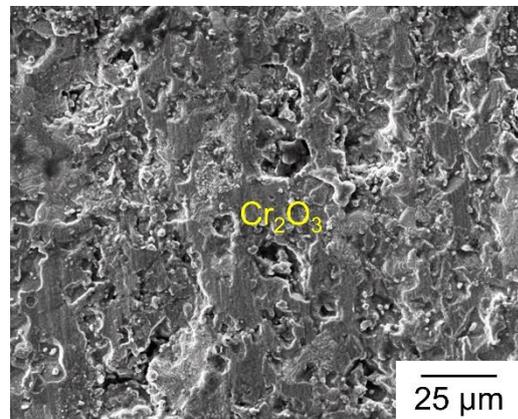
(b)



(c)



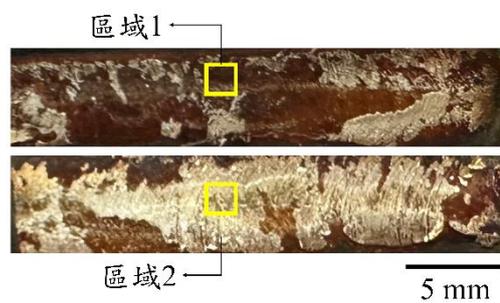
(d)



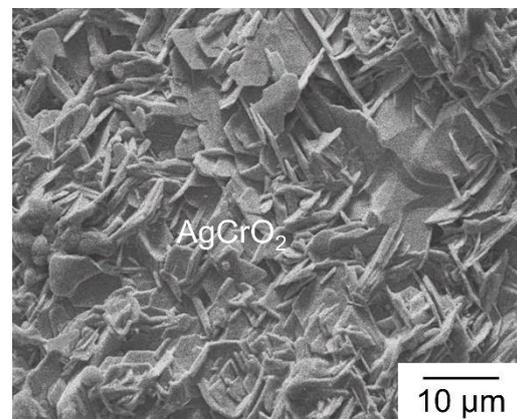
(e)

圖十四、未時效處理中循環數剪力試片的破斷面：(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
 鋅料層)；(d) 區域 3 之 SEM 圖 (氧化鉻層)；(e) 區域 4 之
 SEM 圖 (鉻酸銀層)。

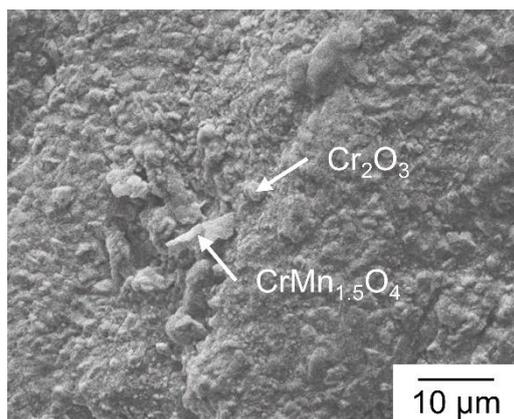
對於高循環數之剪力試片，破斷面主要發生於鉻酸銀層及銀鋅料層之間，如圖十二 (c) 所示；圖十五 (a) 提供了高循環數剪力試片破斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，圖十五 (b) 中顯示之微觀結構為區域 1 中的鉻酸銀層，圖十五 (c) 為區域 1 局部微觀結構，可看出氧化鉻層附著部分鉻錳氧化物，圖十五 (d) 中顯示之微觀結構為銀鋅料層；圖十五 (b)、(c)、(d) 之 EDS 元素分析如表六、表七與表八所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。



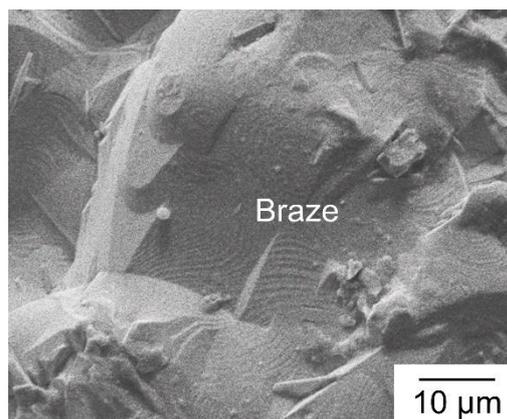
(a)



(b)



(c)



(d)

圖十五、未時效處理長循環數剪力試片的破斷面：(a) SEM 觀察區域；
 (b) 區域 1 之 SEM 圖 (鉻酸銀層)；(c) 區域 1 之局部區域
 SEM 圖 (氧化鉻層)；(d) 區域 2 之 SEM 圖 (銀鐸料層)。

表六、圖十五 (b) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	32.05
Cr	17.49
Fe	5.59
Ag	39.95
Ge	2.37
Mn	2.56

表七、圖十五 (c) 區域 1 局部區域(氧化鉻層)之元素百分比(EDS)

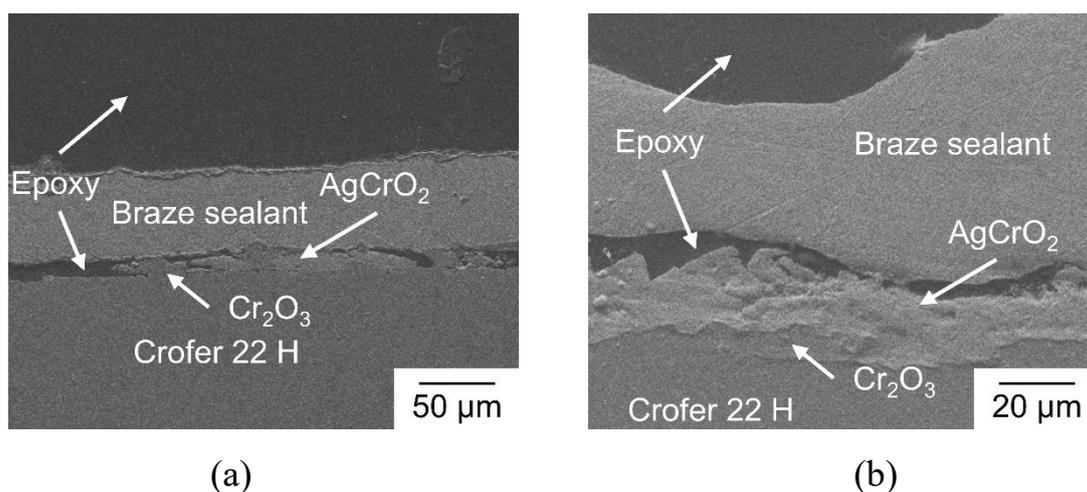
Element	at.%
O	50.47
Cr	27.80
Fe	4.38
Ag	0.01
Ge	0.00
Mn	17.35

表八、圖十五 (d) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	27.11
Cr	0.00
Fe	0.00
Ag	72.89
Ge	0.00
Mn	0.00

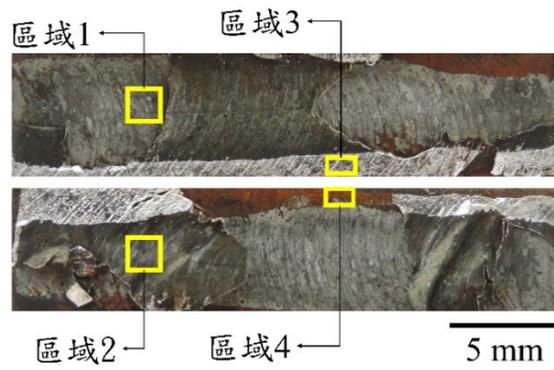
圖十六顯示了未時效處理之剪力試片，經過 1000 小時仍未斷裂之試片的橫截面 SEM 圖，圖十六 (a) 中為三明治試片之低倍率圖，金屬連接板仍然與中間之銀錐料接合在一起；圖十六 (a) 中觀察區域之高放大倍率圖如圖十六 (b) 所示，可以看到在銀錐料及鉻酸銀層之間產生了裂縫，被環氧樹脂充分填入，而鉻酸銀層及氧化鉻層之間也產生了微裂縫，說明了裂縫不只會在鉻酸銀層內部，也存在於鉻酸銀層

及氧化鉻層之間。在切割 1000 小時仍未斷裂之剪力試片時，以極小的力量將試片分開，其破斷面如圖十七(a) 所示，可知裂縫主要發生於氧化鉻層及銀鋅料層之間，圖十七 (b) 中之微觀結構包含銀鋅料以及氧化鉻，更說明了區域 1 與 2 之破斷面發生在銀鋅料層及氧化鉻層之間，圖十七 (c) 中之微觀結構為氧化鉻，圖十七 (d) 為區域 3 之微觀結構，可看到明顯的銀鋅料層，而圖十七 (e) 中之微觀結構為區域 4 之鉻酸銀；圖十七 (b) 與 (e) 之 EDS 元素分析如表九與表十所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。

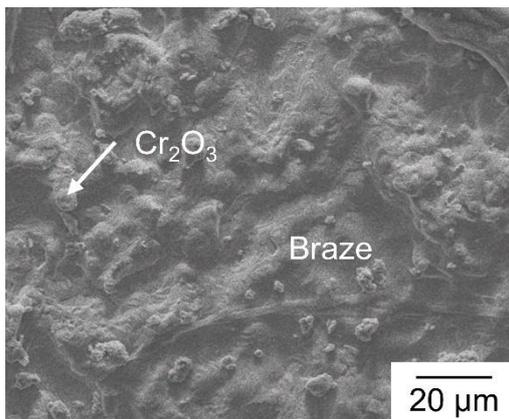


圖十六、未時效處理未斷裂剪力試片 ($N_f > 100$ Cycles) 之橫截面

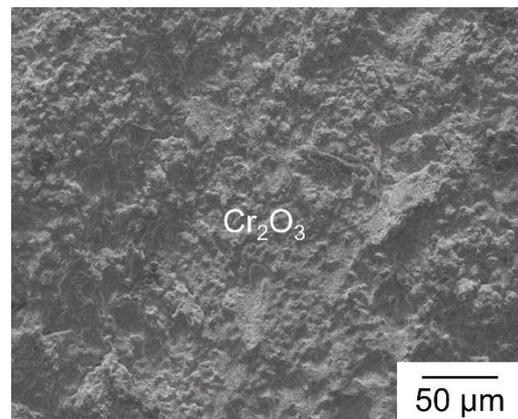
圖：(a) 低倍率圖；(b) 圖 (a) 中觀察區域之高放大倍率圖。



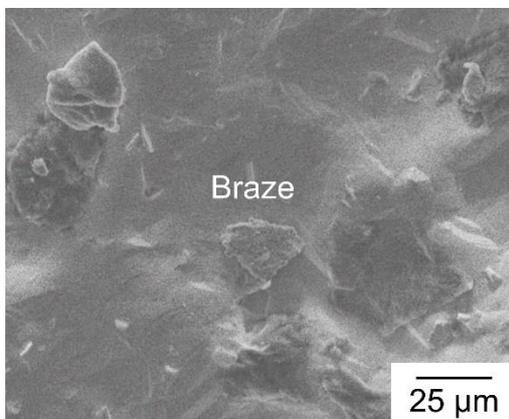
(a)



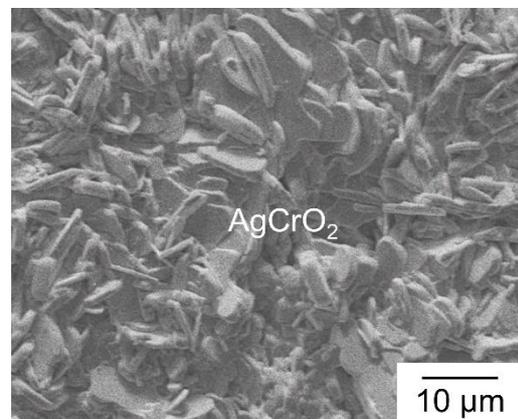
(b)



(c)



(d)



(e)

圖十七、未時效處理未斷裂剪力試片 (N_f > 100 Cycles) 的破斷面：(a) SEM 觀察區域；(b) 區域1之SEM圖；(c) 區域2之SEM圖；(d) 區域3之SEM圖(銀鋅料層)；(e) 區域4之SEM圖(鉻酸銀層)。

表九、圖十七 (b) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	25.28
Cr	6.74
Fe	3.33
Ag	58.52
Ge	5.13
Mn	0.7

表十、圖十七 (e) 區域 4 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	30.81
Cr	21.05
Fe	4.21
Ag	37.54
Ge	0.99
Mn	5.38

表十一統整了承載不同熱循環數的未時效張應力與剪應力試片破斷面發生位置，從結果中可以發現較低循環數的試片，其破斷面皆發生於氧化鉻層及銀鋅料層之間的介面，且尚未有鉻酸銀的產生。隨著熱循環數增加，在超過 4 次熱循環數後，可在接合件的邊緣觀察到鉻酸銀的生成，且破斷面也會因鉻酸銀的生成轉移至氧化鉻層與銀鋅料層之間的介面，亦有部分游移至鉻酸銀層及氧化鉻層之間的介面。

至於到達測試終點(100 循環數)而未斷裂的未時效剪力試片，在室溫下拉斷的結果顯示，其破斷面有更轉移至鉻酸銀層及氧化鉻層之間的介面，也會有穿越銀鍍料層到另一側硬鍍接合區域的情形。

表十一、未時效處理之張力及剪力試片破斷面位置

熱循環數	負重模式	時效條件	破斷面位置*
低循環數	張力	未時效	A
中循環數	張力	未時效	A+B+C
高循環數	張力	未時效	A+B+C
低循環數	剪力	未時效	A
中循環數	剪力	未時效	A+C
高循環數	剪力	未時效	B+E+D
大於 100 次循環	剪力	未時效	B+C+D+E

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

二、時效處理接合件熱循環疲勞與破斷面分析

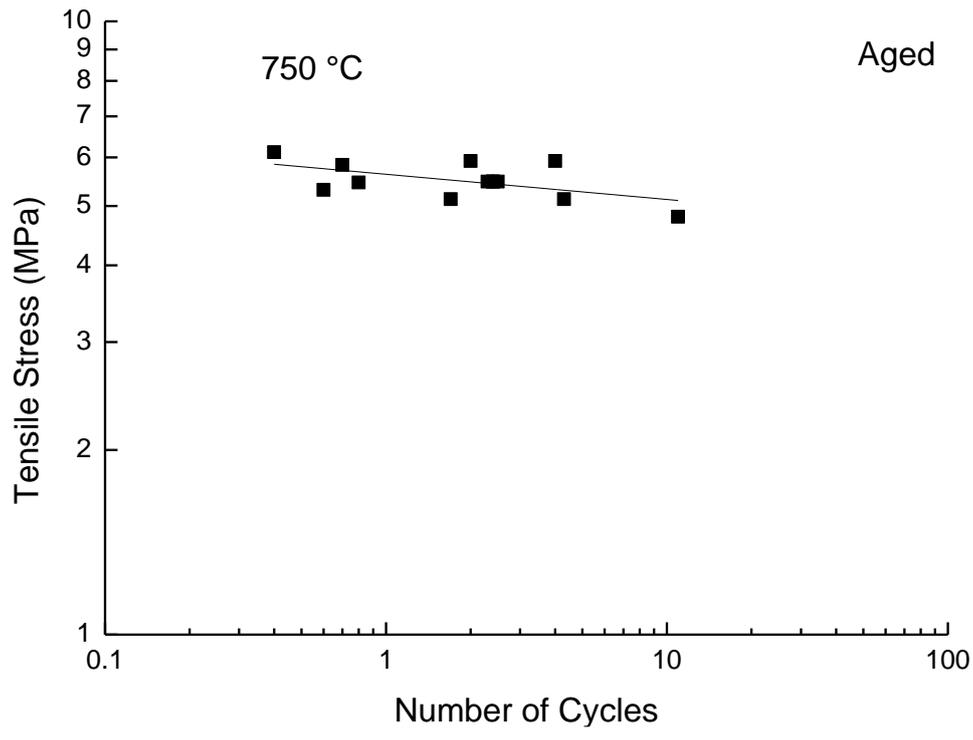
時效接合件於室溫與 750 °C 的空氣中進行熱循環作用，給予不同固定張力或剪力負載作用。圖十二所示為其產生的應力—循環壽命

曲線，兩種受力模式之應力值和循環壽命之間的關係可以用簡單冪次定律方程式做出擬合曲線，圖十二兩種受力模式擬合曲線方程式及相關係數 (r^2) 如下所示，

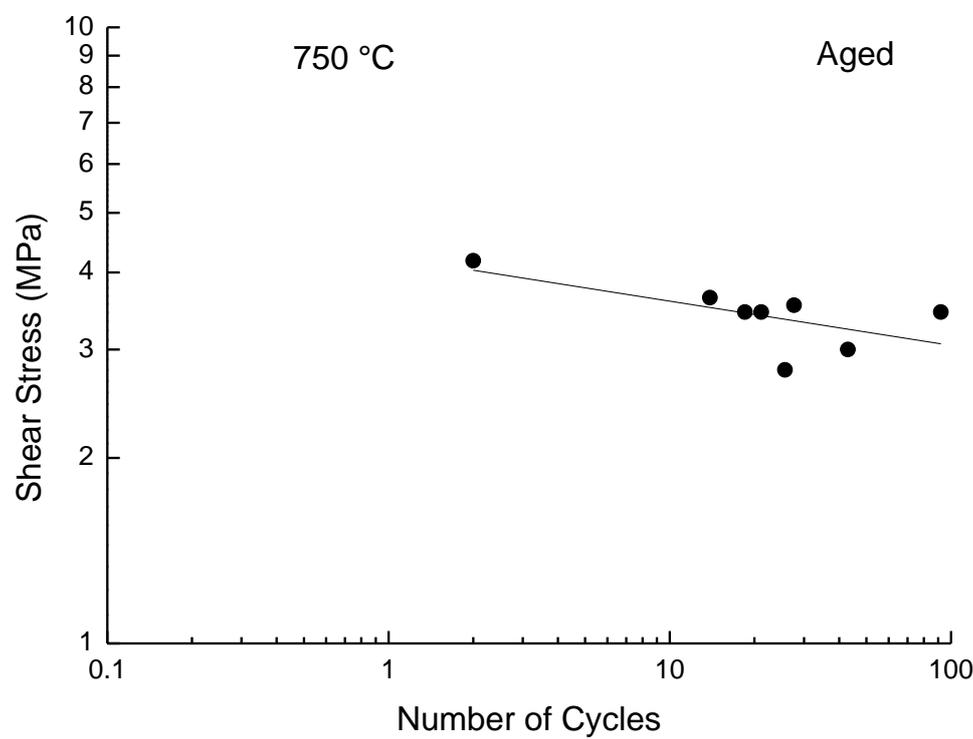
$$\text{張力模式: } \sigma = 5.63N_f^{-0.041}, r^2 = 0.31 \quad (3)$$

$$\text{剪力模式: } \tau = 4.24N_f^{-0.072}, r^2 = 0.42 \quad (4)$$

如圖十二所示，受不同張應力或剪應力作用下的接合件，當施加負載減少時，接合件所能承受至斷裂的熱循環數會隨之增加。根據擬合方程式 (3) 和 (4)，若施加張應力及剪應力分別大於 5.73 MPa 及 4.59 MPa，接合件所能承受的熱循環數將會將會小於 1 次；再者，若施加張應力及剪應力分別小於 5.1 MPa 及 3.6 MPa，接合件所能承受的熱循環數將會大於 10 次；最後，若施加張應力及剪應力分別小於 4.53 MPa 及 2.82 MPa，接合件所能承受的熱循環數將會大於 100 次。



(a)



(b)

圖十八、時效處理接合件之應力—熱循環數曲線：(a)張應力模式；(b)剪應力模式。

時效處理張力試片在三種不同熱循環數斷裂之破斷面，如圖十九所示。對於較低及中循環數斷裂之張力試片，破斷面主要都發生於銀鍍料及鉻酸銀層之間，部分區域破斷面發生於氧化鉻層內部；圖二十提供低循環數張力試片破斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，破斷面選定區域之 SEM 照片於圖二十(a) 顯示，圖二十 (b) 中顯示之微觀結構為氧化鉻層，圖二十 (c) 為鉻酸銀層的微觀結構，圖二十 (d) 為的銀鍍料層的微觀結構；圖二十 (b)、(c) 與 (d) 之 EDS 元素分析如表十二、表十三與表十四所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。對於高循環數斷裂之張力試片，破斷面主要都發生於銀鍍料、氧化鉻與鉻酸銀層之間。



(a)

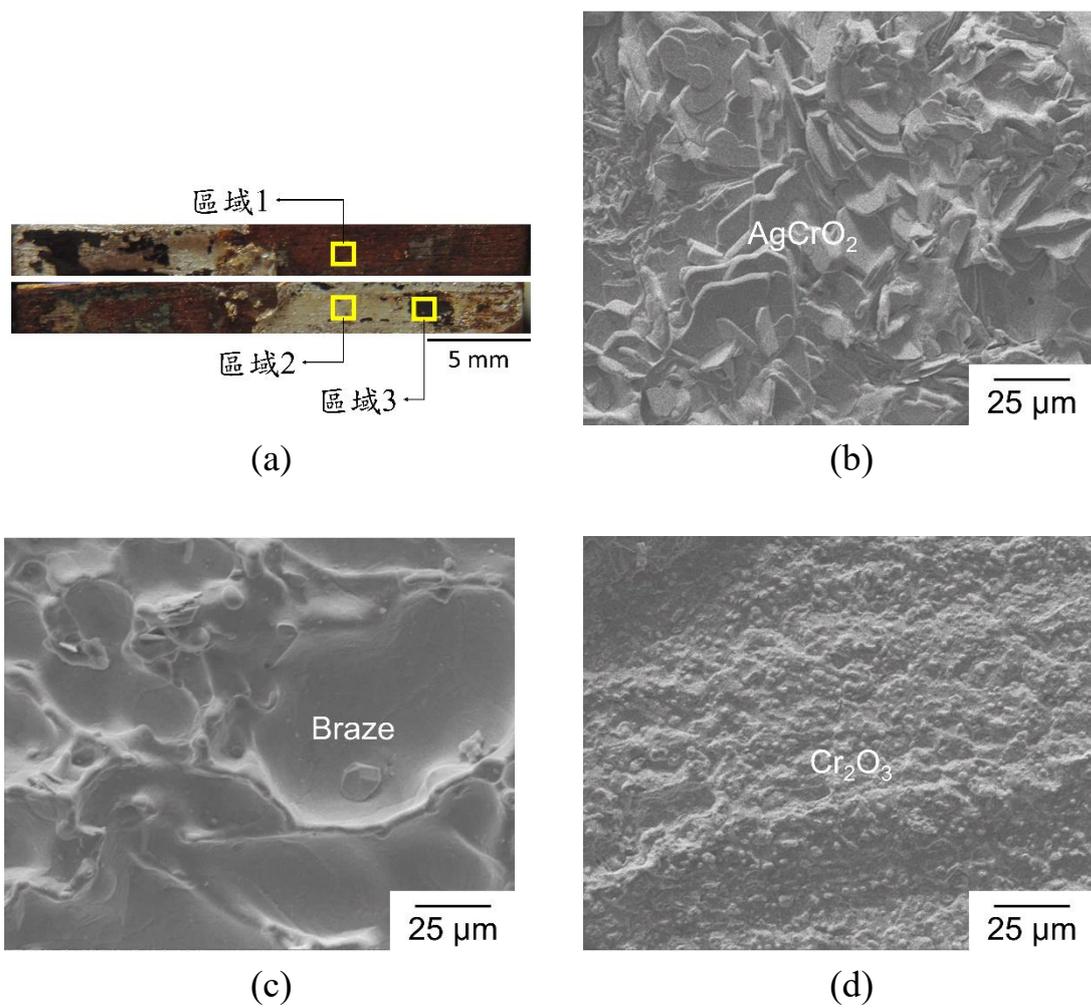


(b)



(c)

圖十九、時效處理張力試片在不同熱循環數的破斷面圖：(a) 低循環數；(b) 中循環數；(c) 高循環數。



圖二十、時效處理低循環數張力試片的破斷面：(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖(鉻酸銀層)；(c) 區域 2 之 SEM 圖 (銀鋅料層)；(d) 區域 3 之 SEM 圖 (氧化鉻層)。

表十二、圖二十 (b) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	37.66
Cr	16.91
Fe	4.18
Ag	36.46
Ge	2.81
Mn	1.97

表十三、圖二十 (c) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	11.47
Cr	3.69
Fe	0.52
Ag	82.27
Ge	0.15
Mn	1.89

表十四、圖二十 (d) 區域 3 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	35.75
Cr	22.01
Fe	28.82
Ag	10.52
Ge	1.82
Mn	1.09

圖二十一顯示了時效處理剪力試片在三種不同熱循環數斷裂之破斷面圖。如圖二十一 (a) 所示，對於較低熱循環數斷裂之剪力試片，破斷面主要發生於氧化鉻層及銀鍍料層之間；圖二十二提供低循環數剪力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銀鍍料層，圖二十二 (c) 為區域 2 微觀結構，可看出氧化鉻附著在金屬連接板上，圖二十二 (d) 中顯示區域 3 之微觀結構為鉻酸銀層，圖二十二 (e) 可發現區域 4 之微觀結構，部分氧化鉻附著於銀鍍料層上；圖十三 (b)、(c) 與 (d) 之 EDS 元素分析如表十五、表十六與表十七所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。



(a)

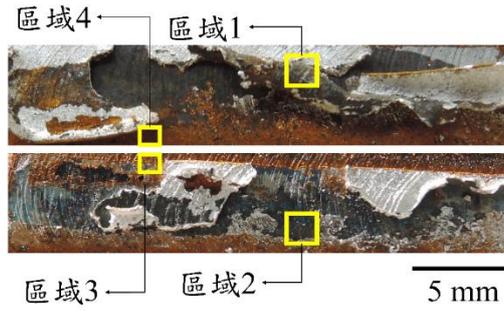


(b)

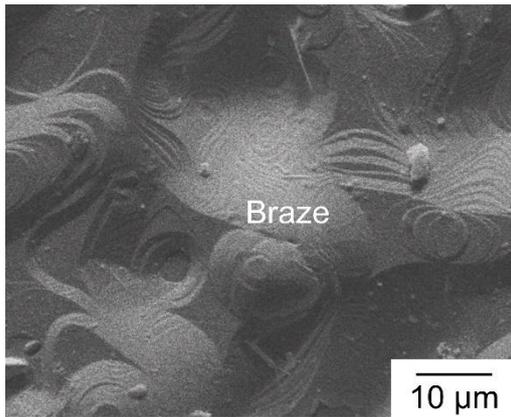


(c)

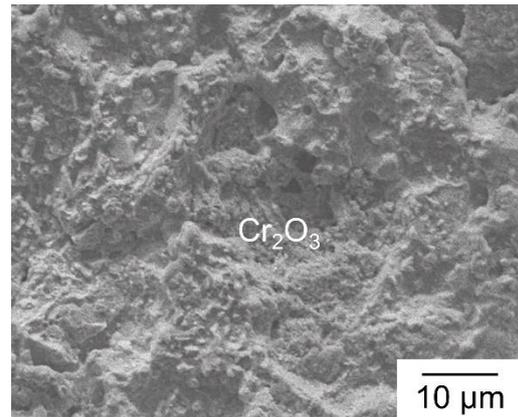
圖二十一、時效處理剪力試片在不同熱循環數的破斷面圖：(a) 低循環數；(b) 中循環數；(c) 高循環數。



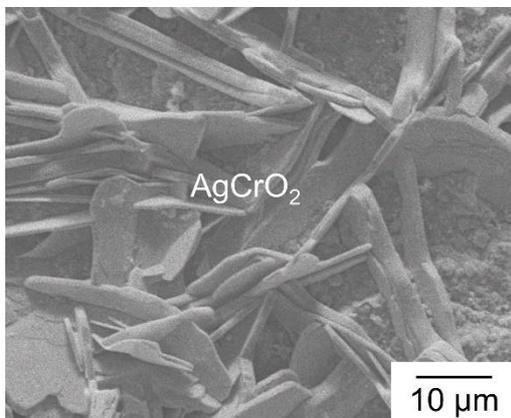
(a)



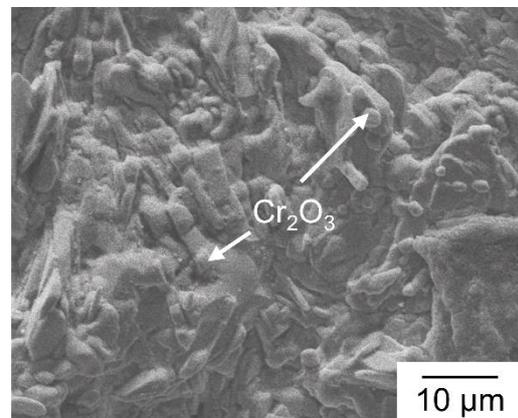
(b)



(c)



(d)



(e)

圖二十二、時效處理低循環數剪力試片的破斷面：(a) SEM 觀察區域；
 (b) 區域 1 之 SEM 圖 (銀鋅料層)；(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 4 之 SEM 圖 (氧化鉻層)。

表十五、圖二十二 (b) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	21.48
Cr	0.00
Fe	0.00
Ag	74.57
Ge	3.94
Mn	0.00

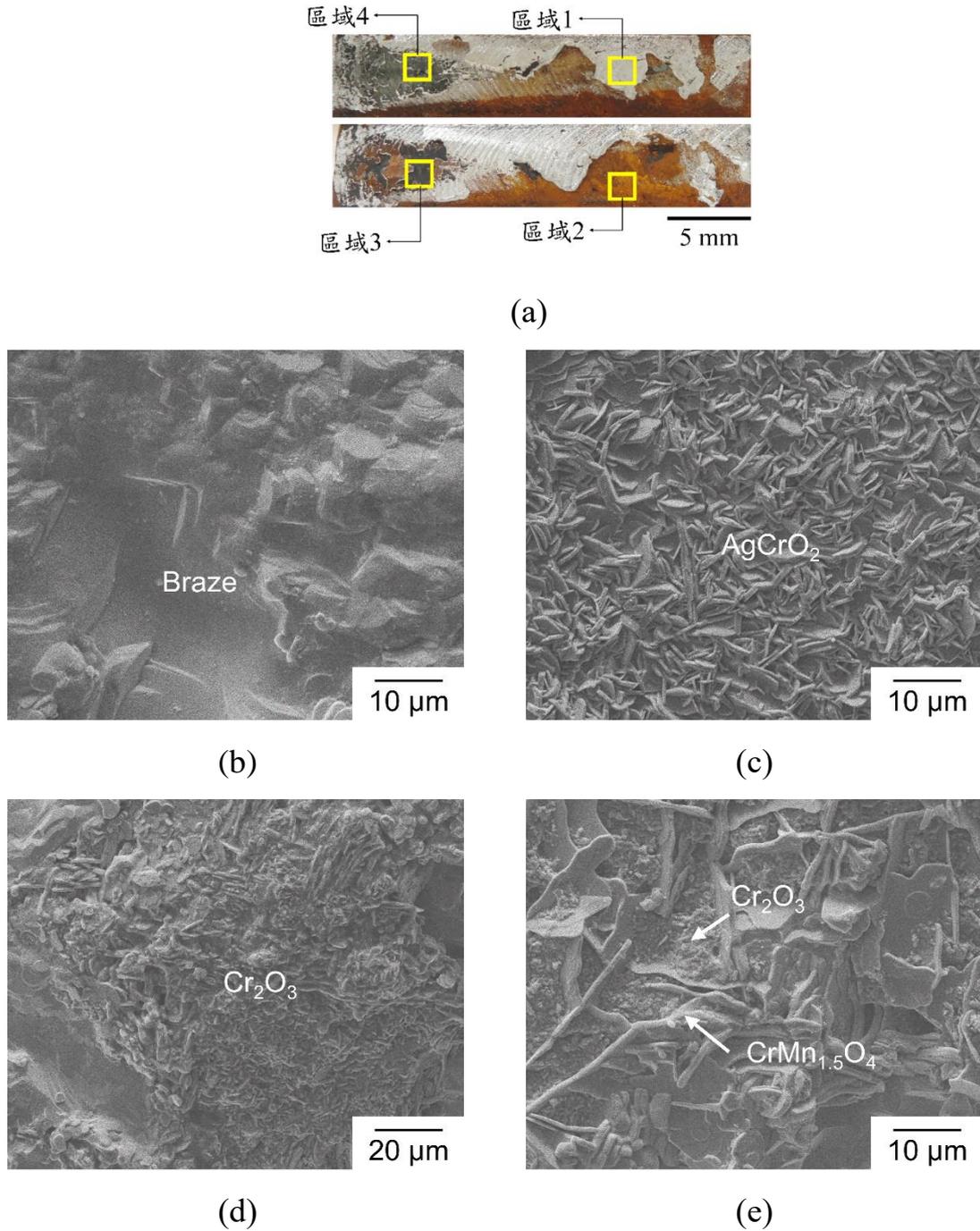
表十六、圖二十二 (c) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	24.60
Cr	75.40
Fe	0.00
Ag	0.00
Ge	0.00
Mn	0.00

表十七、圖二十二 (d) 區域 3 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	35.50
Cr	13.88
Fe	0.00
Ag	45.78
Ge	4.84
Mn	0.00

中循環數斷裂之剪力試片破斷面主要發生於鉻酸銀層及銀鋅料層之間，部分區域破斷面發生於氧化鉻層內部，如圖二十一 (b) 所示。圖二十三提供中循環數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區域 1 中銀鋅料層，圖二十三 (c) 為區域 2 微觀結構，可一整片的氧化鉻層附著於金屬連接板上，圖二十三 (d) 中顯示之微觀結構為氧化鉻層，圖二十三 (e) 可發現區域 4 之微觀結構，部分氧化鉻與線條狀的鉻錳氧化物。圖二十三(b)、(c) 與 (e) 之 EDS 元素分析如表十八、表十九與表二十所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。



圖二十三、時效處理中循環數剪力試片的破斷面：(a) SEM 觀察區域；
 (b) 區域 1 之 SEM 圖 (銀鋅料層)；(c) 區域 2 之 SEM 圖
 (鉻酸銀層)；(d) 區域 3 之局部區域 SEM 圖 (氧化鉻層)；
 (e) 區域 4 之 SEM 圖 (氧化鉻層與部分鉻錳氧化物)。

表十八、圖二十三 (b) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	18.72
Cr	3.09
Fe	0.22
Ag	75.15
Ge	0.70
Mn	2.11

表十九、圖二十三 (c) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

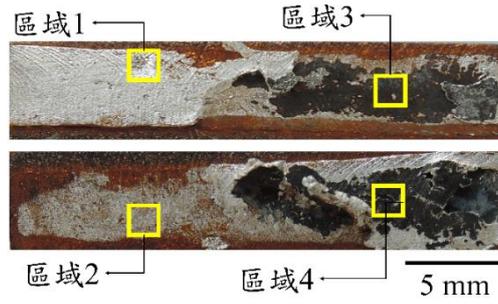
Element	at.%
O	13.52
Cr	14.94
Fe	57.09
Ag	14.37
Ge	0.09
Mn	0.00

表二十、圖二十三 (e) 區域 4 之元素百分比 (EDS)

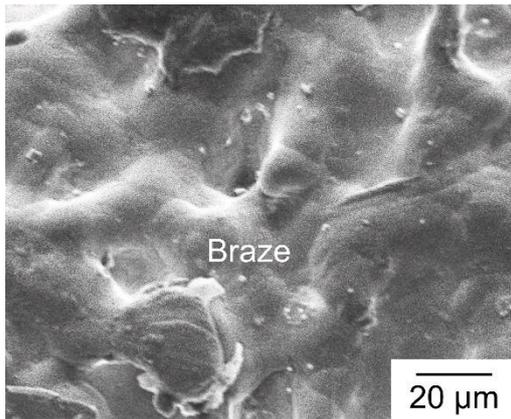
Element	at.%
O	23.57
Cr	16.61
Fe	43.79
Ag	6.57
Ge	1.87
Mn	8.38

由圖二十一 (c) 可發現，對於高循環數之剪力試片破斷面主要發生於鉻酸銀層、氧化鉻層及銀鋅料層之間；圖二十四 (a) 提供高循環數破剪力斷面選定區域之光學顯微及 SEM 照片加以佐證，圖二十四 (b) 中顯示之微觀結構為區域 1 中銀鋅料層，圖二十四 (c) 為區域 2 微觀結構，可發現氧化鉻與銀鋅料上面附著了微量氧化鉻與線條狀的鉻錳氧化物，圖二十四 (d) 中顯示之微觀結構為氧化鉻層，圖二十四 (e) 可發現區域 4 之微觀結構部分氧化鉻附著於銀鋅料中。圖二十四 (b)、(c)與(d) 之 EDS 元素分析如表二十一、表二十二與表二十三所示，驗證了上述各斷面之個別元素組成。

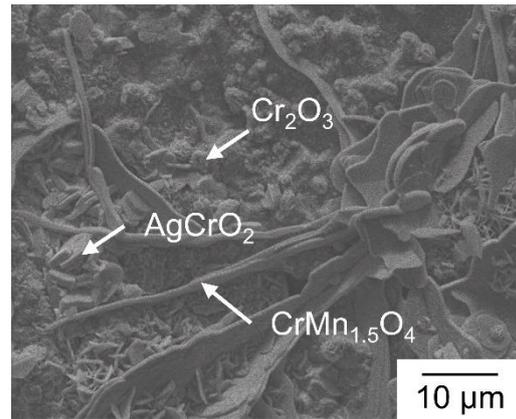
承載不同熱循環數的時效張應力與剪應力試片破斷面發生位置統整於表二十四中，從表二十四可以發現不論低、中或高循環數之張力或剪力試片，破斷面皆有出現於鉻酸銀與銀鋅料層之間，可合理推測因事先時效處理所致，故破斷面傾向由鉻酸銀層兩側破裂。由圖十九可發現，隨著熱循環數的增加，時效張應力試片之破斷面發生在氧化鉻層的面積也逐漸增加，此現象可能是來自於氧化鉻層與銀鋅料層的 CTE 不匹配，加上熱循環所導致熱應力的能量積累，氧化鉻層無法完全吸收，因此導致斷裂。在時效剪應力的試片中可發現隨著熱循環數的增加，氧化鉻層會慢慢滲透過鉻酸銀層與銀鋅料層，最後在銀鋅料之中形成一層氧化鉻層，如圖二十一所示。



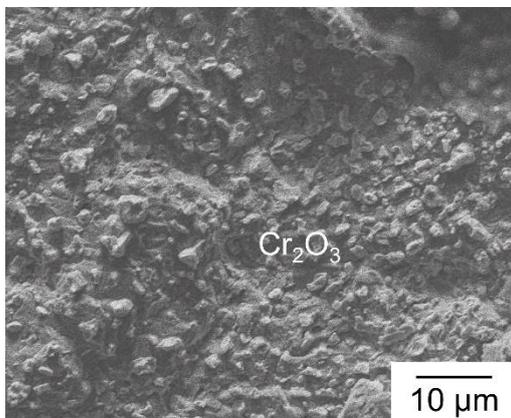
(a)



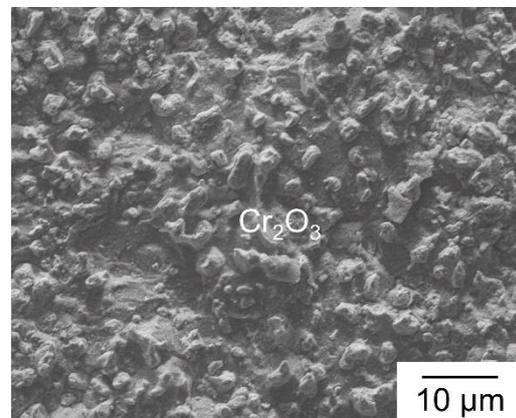
(b)



(c)



(d)



(e)

圖二十四、時效處理高循環數剪力試片的破斷面：(a) SEM 觀察區域；
 (b) 區域 1 之 SEM 圖；(c) 區域 2 之 SEM 圖；(d) 區域 3
 之 SEM 圖；(e) 區域 4 之 SEM 圖。

表二十一、圖二十四 (b) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	28.37
Cr	0.11
Fe	1.14
Ag	69.71
Ge	0.66
Mn	0.00

表二十二、圖二十四 (c) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	31.90
Cr	17.98
Fe	6.52
Ag	39.06
Ge	2.71
Mn	2.10

表二十三、圖二十四 (d) 區域 3 之元素百分比 (EDS)

Element	at.%
O	51.59
Cr	35.59
Fe	9.98
Ag	0.78
Ge	0.00
Mn	1.98

表二十四、時效處理之張力及剪力試片破斷面位置

熱循環數	負重模式	時效條件	破斷面位置*
低循環數	張力	時效	A+B
中循環數	張力	時效	B+C
高循環數	張力	時效	A+B+C
低循環數	剪力	時效	A+B+F
中循環數	剪力	時效	B+C+F
高循環數	剪力	時效	B+C+F

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

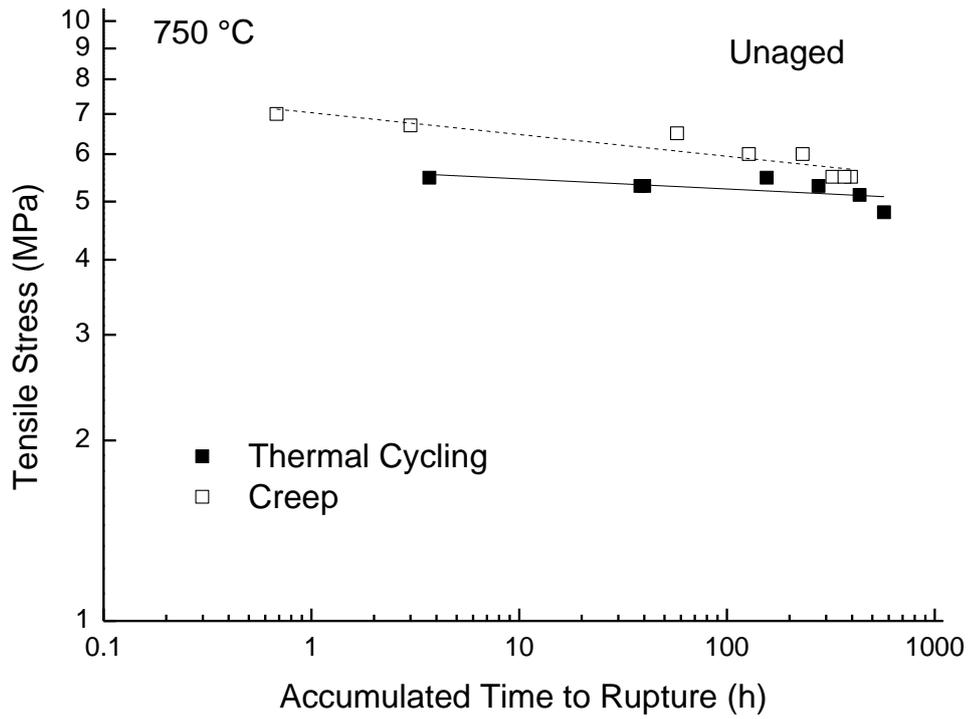
三、熱循環－潛變交互作用與純潛變行為之比較

在 SOFC 的操作使用過程中不太可能永遠是開機後停留在待機狀態，一定會有開機、待機或停機等狀態。在此過程中會反覆的升溫至高溫工作環境、高溫持溫及降溫回到室溫，由於這些運作條件產生的熱循環應力會使得接合件產生熱機疲勞損傷，因此本次研究將需要探討熱循環－潛變交互作用與純潛變行為之間的差異，由此了解熱循環所帶來的影響。

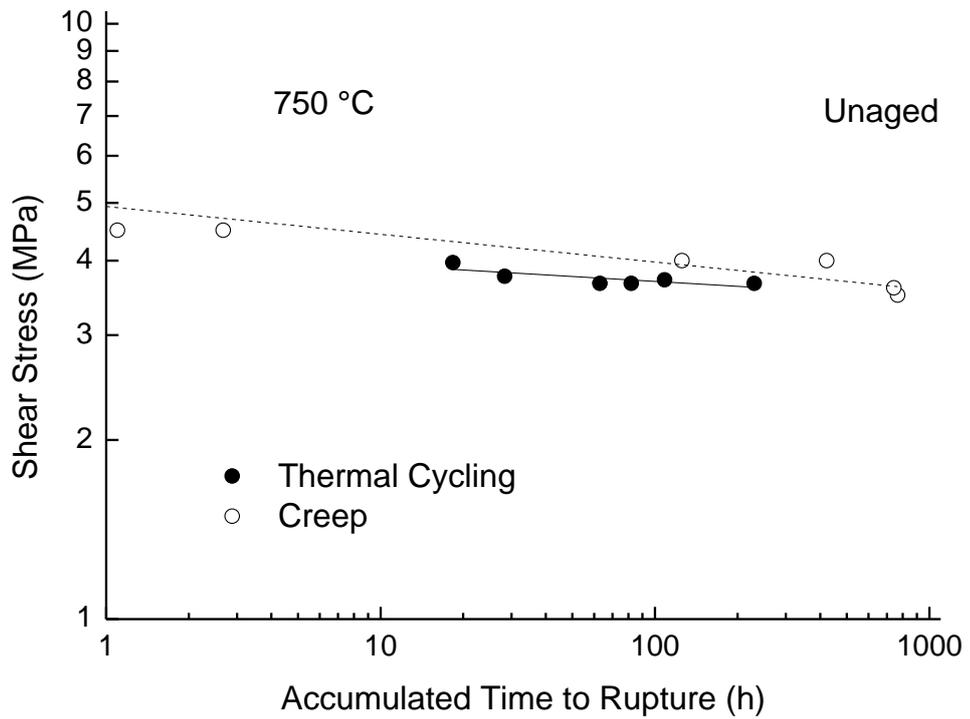
由於先前潛變研究計算在高溫(750 °C)下持續承受固定負載的時間，而本研究完成一次的热循環需 15.5 個小時包含升溫 2.5 小時與降溫 3 小時，而每一循環實際在高溫(750 °C)的持續承受負載的時間有 10 個小時。故在此次的研究中亦取在高溫(750 °C)持續累積固定負載時間進行比較，以瞭解熱循環—潛變交互作用及純潛變的斷裂時間的差異，如圖二十五與圖二十六所示。

相較於先前委託研究計畫關於 SOFC 硬鉲封裝接合件潛變研究發現，未時效張力接合件在室溫與 750 °C 中進行熱循環—潛變實驗，低於 1 次循環(累積 10 小時)與超過 100 次循環(累積 1000 小時)對應的應力值，分別為 5.46 MPa 及 5.04 MPa，與未時效張力接合件之潛變斷裂時間低於 10 小時與超過 1000 小時的應力值 (6.47 MPa 與 5.48 MPa) [43] 對比，分別下降了 15.6%和 8%，如圖二十五 (a) 所示。而未時效剪力接合件在室溫與 750 °C 中進行熱循環—潛變實驗，低於 1 次循環與超過 100 次循環對應的應力值，分別為 3.91 MPa 及 3.5 MPa，與未時效剪力接合件之潛變斷裂時間低於 10 小時與超過 1000 小時的應力值 (4.42 MPa 與 3.56 MPa) [43] 對比，下降了 11.5%和 1.7%，如圖二十五 (b) 所示。因此，對未時效處理之張力及剪力接合件兩者而言，熱循環—潛變作用相較於純潛變，分別對兩者皆有更嚴重的損傷程度。

在圖二十六(a) 中可知，時效張力接合件在室溫與 750 °C 中進行熱循環—潛變實驗，低於 1 次循環與超過 100 次循環對應的應力值，分別為 5.63 MPa 及 4.66 MPa，與時效張力接合件之潛變斷裂時間低於 10 小時與超過 1000 小時的應力值 (6.9 MPa 與 4.8 MPa) [43] 對比，分別下降 18.4%和 2.9%。而時效剪力接合件在室溫與 750 °C 中進行熱循環—潛變實驗，低於 1 次循環與超過 100 次循環對應的應力值，分別為 4.24 MPa 及 3.04 MPa，與時效剪力接合件之潛變斷裂時間低於 10 小時與超過 1000 小時的應力值 (5.43 MPa 與 3.64 MPa) [43] 對比，分別下降了 21.9%和 16.5%，如圖二十六 (b) 所示。依上述熱循環—潛變對比先前潛變研究結果，不管是未時效或時效接合件，在相同的負載下，接合件在 750 °C 的累積負載時間皆有縮短。本研究推測，除了在高溫下發生潛變會使接合件的壽命下降外，熱循環所造成的損傷也會對接合件的壽命有一定的影響力，由此可知額外的熱循環損傷也會是導致接合件壽命下降的重要因數之一。



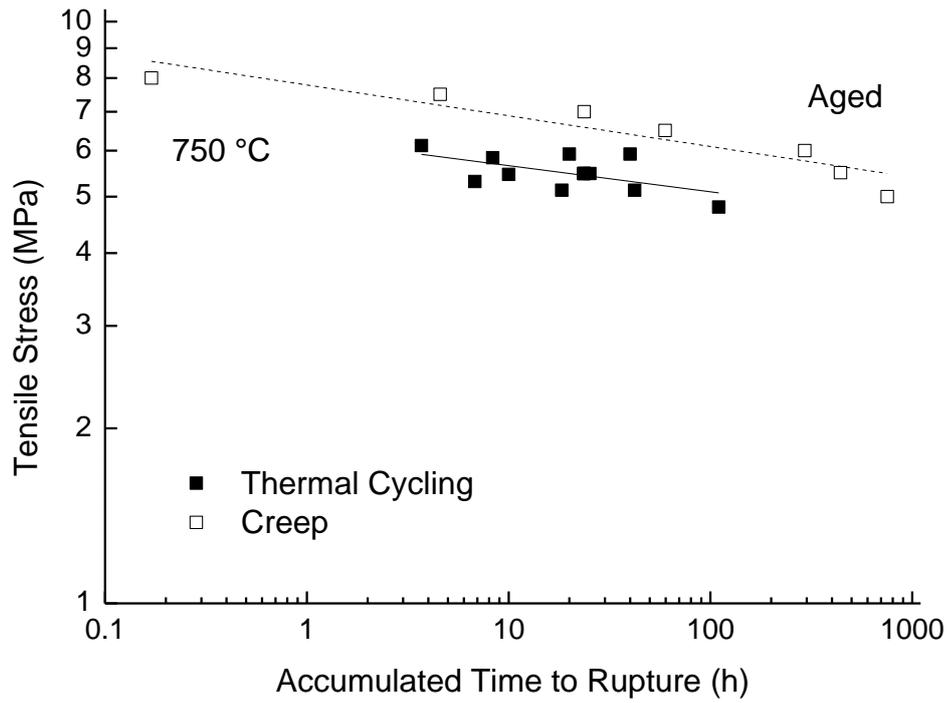
(a)



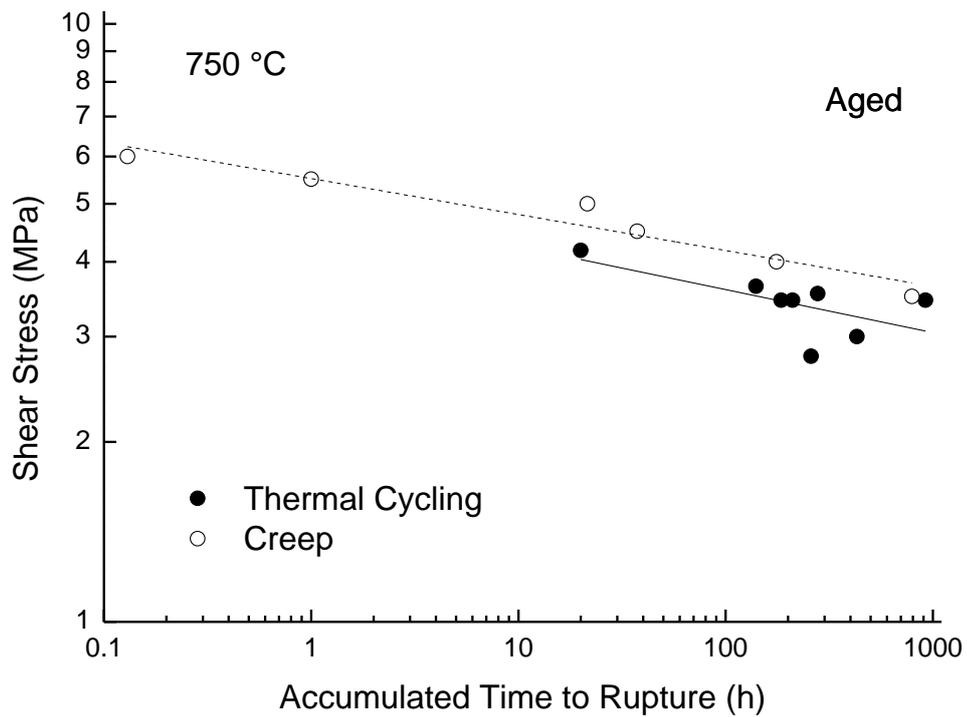
(b)

圖二十五、未時效處理接合件之熱循環—潛變與純潛變應力—斷裂

時間曲線：(a)張應力模式；(b) 剪應力模式。



(a)



(b)

圖二十六、時效處理接合件之熱循環—潛變與純潛變應力—斷裂時間曲線：

(a)張應力模式；(b) 剪應力模式。

肆、 結論

1. 未時效張力與剪力接合件試片在熱循環—潛變交互作用的情形下，循環壽命數會隨著負載的下降而提升，但相較於純潛變壽命皆有明顯下降，由此可知熱循環的作用會影響接合件的壽命。
2. 未時效張力試片在熱循環—潛變作用下的累積斷裂時間之擬合曲線，與純潛變斷裂時間擬合曲線相比，10 小時與 1000 小時的應力值則分別下降了 15.6%和 8%；未時效剪力試片 10 小時與 1000 小時的應力值則分別下降了 11.5%和 1.7%。
3. 時效張力試片在熱循環—潛變作用下的累積斷裂時間之擬合曲線，與純潛變斷裂時間擬合曲線相比，10 小時與 1000 小時的應力值分別下降了 18.4%和 2.9%；時效剪力試片的低 10 小時與 1000 小時的應力值分別下降了 21.9%和 16.5%。
4. 未時效低循環數試片的斷裂位置通常發生在氧化鉻層和銀鍍料層之間；中、高循環數的破斷面外圍大部分發生在銀鍍料層與鉻酸銀層，中心位置部分發生在氧化鉻層。
5. 中、高循環數的未時效試片與所有時效試片破斷面皆有發生在鉻酸銀層，可判斷鉻酸銀層為較脆弱的區域。
6. 未時效高循環數與時效低循環試之試片，皆會有裂痕發生在銀鍍料與連接板之間的鉻酸銀層，故可合理判斷此裂痕是來自於 CTE

的不匹配與經過長時間所產生的氧化物(鉻酸銀層)無法吸收熱循環所產生的熱應力，因此產生裂痕。

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. 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.
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.
 43. W.-T. Hung, *Creep Properties for the Joint of Metallic Interconnect and Braze Sealant in Solid Oxide Fuel Cell*, M.S. Thesis, National Central University, Tao-Yuan, Taiwan, 2021.