

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

SOFC 硬鋁封裝接合件熱機疲勞性質研究
Thermo-Mechanical Fatigue Properties
of Braze Sealing Joint for SOFC

計畫編號：110A005

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 110 年 3 月 10 日至 110 年 12 月 20 日

研究經費：新臺幣 伍拾伍萬陸仟 元

核研所聯絡人員：黃亮維

報告日期：110 年 12 月 6 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
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、熱機疲勞試驗	22
四、微結構與破斷面觀察	26
參、結果與討論	27
一、未時效處理接合件熱機疲勞行為與微結構分析.....	27
二、時效處理接合件熱機疲勞行為與微結構分析.....	40
三、未時效及時效處理接合件熱機疲勞行為之比較.....	46
肆、結論	56
伍、參考文獻.....	57

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 接合件之熱機疲勞性質分析與破壞模式之影響，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剪力負載來進行熱機疲勞實驗，同時評估氧化環境時效處理對接合件熱機疲勞性質的影響，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。

熱機疲勞試驗的結果顯示未時效及 1000 小時時效處理後之接合件，不論室溫或是高溫區段的應力值增加，皆會造成熱機疲勞循環壽命之下降，說明兩者皆有熱機疲勞效應；兩者相比較之下，在高溫區段低應力條件下的表現結果相近，但當高溫區段的應力值上升，未時效接合件對於室溫區段的應力值相對較為敏感。

接合件破斷面分析結果顯示，未時效剪力接合件在較短斷裂時間下，破斷面主要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，且破斷面逐漸轉移至鉻酸銀層及銀焊料層之間；對於時效剪力接合件，在所有斷裂時間下，破斷面周圍區域皆會發生於鉻酸銀層及銀焊料層之間，

且其比例隨著斷裂時間增加而增加，反之，破斷面位於氧化鉻層及鉻酸銀層之間的比例隨著斷裂時間的增加而減少。

Abstract

The purpose of this study is to characterize thermo-mechanical fatigue (TMF) 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 INER and a commercial Crofer 22 H ferritic steel. The TMF test is conducted by applying temperature-dependent load (shear mode) on the joint with thermal cycling between room temperature (RT) and 750 °C in air. Comparison of the TMF properties between unaged and aged specimens is also made.

The TMF life of both unaged and aged joints are decreased with increasing applied shear loading either at RT or at 750 °C. Such results indicate that the TMF effect does exist and impair the durability of the joints. Compared to each other, the results are quite similar while applying a lower load at 750 °C. However, the unaged joints are more sensitive to the load applied at RT than the aged joints, given a larger load applied at 750 °C.

For unaged shear joints, fracture mainly occurs at the interface between Cr_2O_3 and braze with a short TMF life. For a longer accumulated time at high temperature, more and more Ag_2CrO_4 forms at the joints with a medium or long TMF life. Fracture sites gradually transform to the interface between Ag_2CrO_4 and braze. For aged shear joints, fracture mainly occurs at the interface between Ag_2CrO_4 and braze. In addition, the longer TMF life the aged joints sustains, the more remarkable this

phenomenon is. On the other hand, for the aged joints with a shorter TMF life, more fracture occurs at the interface between Cr_2O_3 and Ag_2CrO_4 .

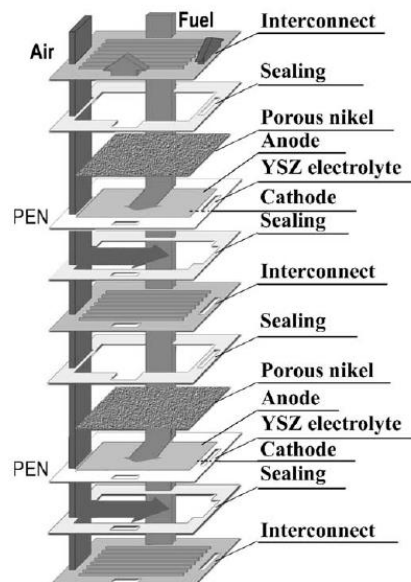
壹、計畫緣起與目的

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。

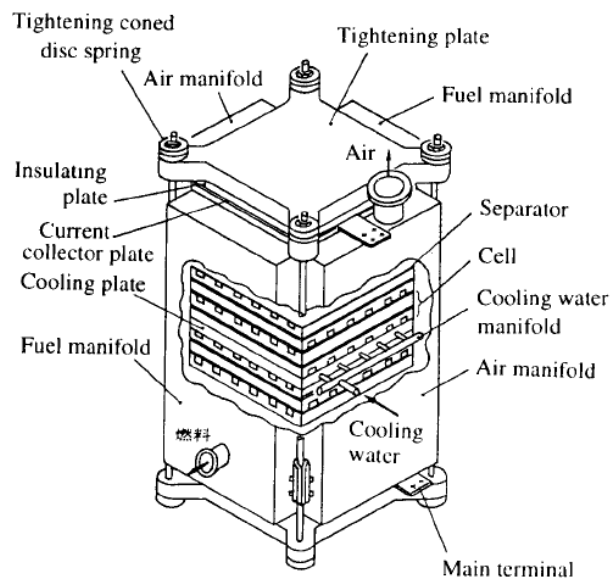
SOFC 系統大至 MW 等級發電廠，未來可作為工商業或住宅社區用電，小至 kW 等級可作為分散式電力、可攜式電力或偏遠地區用電。2011 年 3 月 11 日福島核災事故後，讓世界第三大經濟體系的日本重新思考整個能源政策，以 SOFC 為基礎的 700W 級 micro-CHP (combined heat and power, CHP) 民生住宅用熱電混合商業機型已成為替代能源選項之一。SOFC 的工作原理是利用高溫下具有氧離子傳導性的固態氧化物為電解質，然後在陽極 (anode) 通入燃料氣體 (如天然氣、煤氣、沼氣、氫氣)、陰極 (cathode) 通入氧化劑 (如空氣、氧氣)，再藉由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

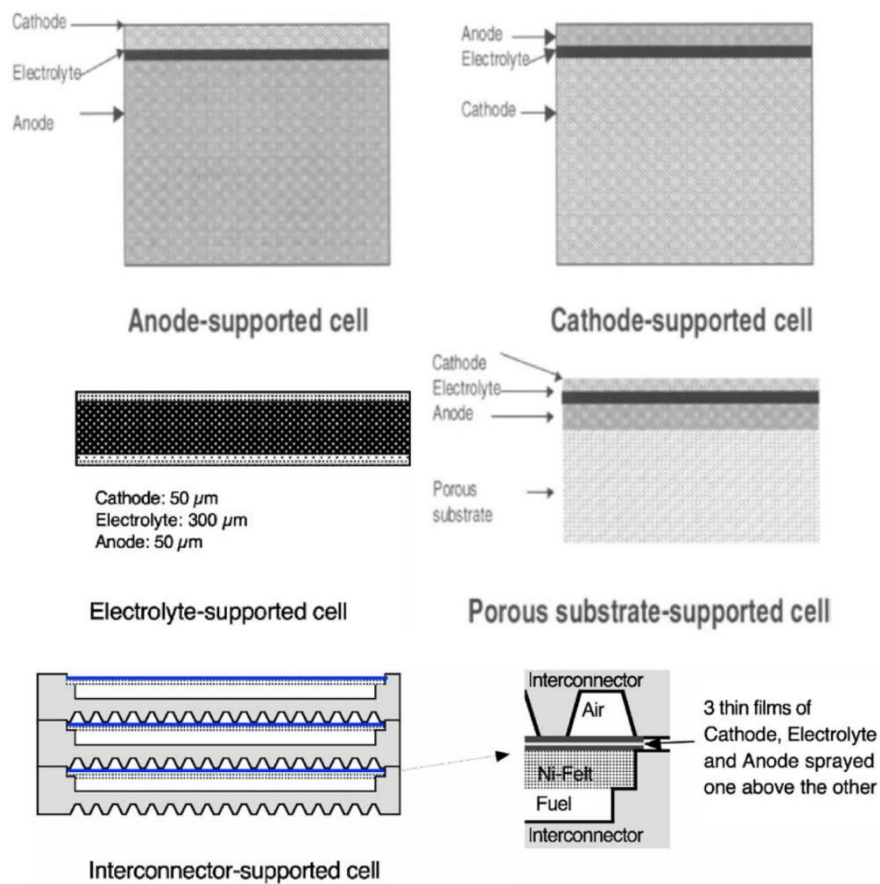


圖一、平板式 SOFC 電池堆構造示意圖 [2]

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。

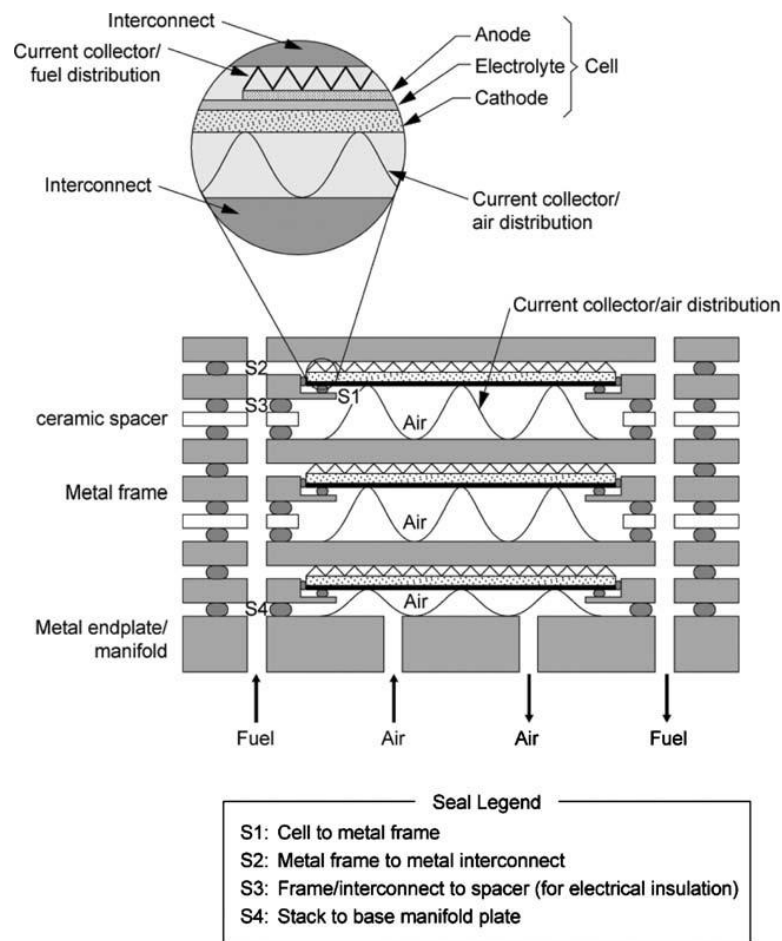
傳統自我支撐方式，無論是電解質支撐型 SOFC，還是電極支撐型 SOFC，其支撐體一般都採用陶瓷材料或金屬陶瓷複合材料。由於陶瓷材料不易加工，抗熱震性 (thermal shock) 及銲接性差，不利於堆疊組裝，使得 SOFC 的製備成本較高。因此，在近年來發展中低溫

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熔融與接合，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）及硬鋸封裝（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]。在硬鐸封裝設計中，金屬硬鐸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，鐸料選擇的部分主要為在空氣中較為穩定的銀、金、鉑等[10]，在硬鐸接合過程中，鐸料因高溫而熔融為液態相，並在冷卻時與接合面進行黏接，為了使鐸料在高溫熔融接合可以更完整，可以將 CuO 、 Al_2O_3 或 Al_2TiO_5 加入以達到更好的接合品質，目前常用的商用銀基硬鐸填料為添加不同 CuO 含量的 Ag-CuO 合金。硬鐸的過程可分為活性金屬硬鐸（active metal brazing）或空氣硬鐸（air brazing），兩者的特性說明如下[10]。活性金屬硬鐸：（1）鐸接過程應於惰性氣體或真空環境中進行；（2）鐸接需在高溫下進行；（3）鐸接接合面在高溫下會降解，容易造成材料的氧化。空氣硬鐸：（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。硬鉲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，硬鉲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 硬鉲封裝技術相關的文獻中，主要是以合金設計、硬鉲層微結構穩定性、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 硬鉲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[30-43]。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，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 的操作使用過程中會因為開機、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，造成 SOFC 電池堆構件所承受之應力與溫度同時產生循環變化，使得硬鉲填料/金屬連接板接合件產生熱機疲勞損傷，因此，有必要對此款接合件進行熱機疲勞試驗，以瞭解 MS-SOFC 電池堆接合件耐久機械性能。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 系統硬鉲封裝技術所用之硬鉲填料，進行與金屬連接板接合之鉲接件的熱機疲勞特性分析，以探討硬鉲耐久接合性對 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，同時也在前二期的委託研究計畫中，完成 MS-SOFC 電池堆硬鉲封裝接合件的室溫及高溫接合強度的探討，以及高溫潛變行為的分析。在這些既有的研究基礎上，本計畫將更深入探討 MS-SOFC 電池堆硬鉲封裝接合件的熱機疲勞性質，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鐸填料與金屬連接板進行硬鐸熔接後的接合件，分為未經熱時效處理及經熱時效處理二種試片，進行於室溫至預期工作溫度下之應力—溫度同步變化之熱機疲勞試驗，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。

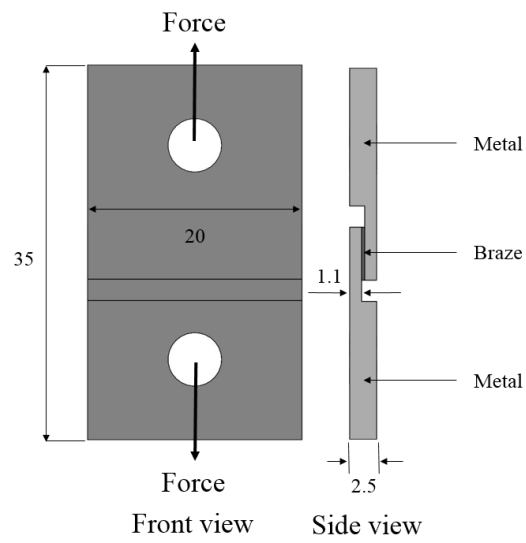
一、硬鐸填料與金屬連接板接合件試片製作

為了模擬接合件在 MS-SOFC 工作溫度下承受熱應力的條件，本研究設計了三明治試片（金屬/銀基焊料/金屬），用於了解銀基鐸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。所用的硬鐸填料是由 INER 為 MS-SOFC 開發的銀基合金，硬鐸填料的主要化學成分為 Ag，並添加若干合金元素，熔點為 950℃。硬鐸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、Crofer22 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	

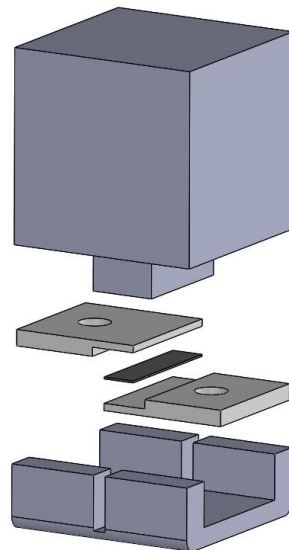
圖五顯示了三明治試片用於剪切測試(圖五)的接合件示意圖。將金屬板裁切成尺寸為 20 mm × 20 mm × 2.5 mm 的半試片並在試片上鑽一直徑為 5 mm 的圓孔，供插銷穿入並以插銷傳力(pin loading)的施力方式進行測試，並將每個半試片下端從原始厚度 2.5 mm 銑削至 1.1 mm，銑削面積為 20 mm × 7 mm。半試片加工完成之後，裁切適當大小之硬鉲填料薄片，剪切試片之硬鉲填料薄片面積為 20 mm × 5 mm。將上述裁切好的 Crofer22 H 連接板試片與硬鉲填料放置於特製的治具上，其爆炸圖如圖六所示。將兩個半試片相連接，中間放置硬鉲填料，並透過特製治具在上方施以 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，在高於硬鉲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 °C/min。



(b)

圖五、銀基硬鋅填料/金屬連接板接合件機械剪力試片示意圖

(單位: mm)



(b)

圖六、剪力試片接合治具爆炸圖

二、熱時效處理

為了探討硬鋁封裝接合件經過長時間暴露於類似 MS-SOFC 高溫工作環境下，其接合件硬鋁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。本計畫亦將評估硬鋁填料/金屬連接板接合件經過長時間熱時效處理後的熱機疲勞性質，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，另行製作一批硬鋁填料/金屬連接板接合件之剪力三明治試片，於 750 °C 進行 1000 小時的熱時效理，之後再進行熱機疲勞試驗，藉此瞭解熱時效處理對接合件熱機疲勞性質影響的情形。

三、熱機疲勞試驗

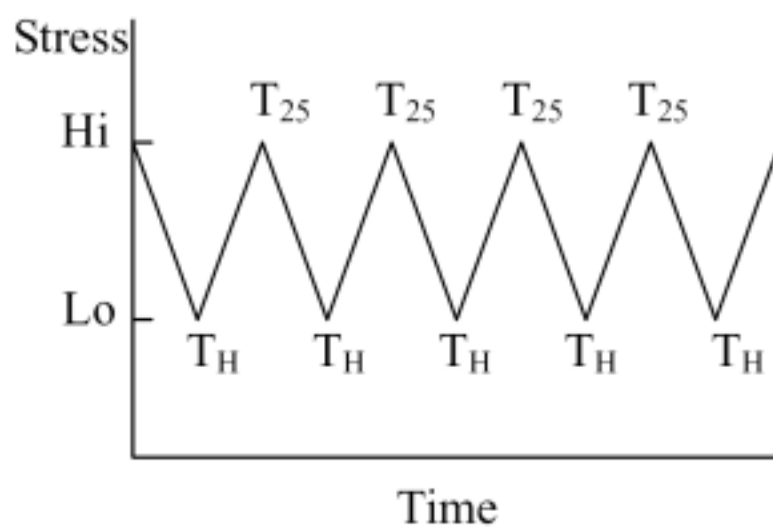
熱機疲勞試驗使用本實驗室所有之 MTS 810 液壓伺服動態材料試驗機搭配 MTS 653 材料機械性質試驗用高溫爐來執行，如圖七所示，透過調整 MTS 機台控制器之負荷波形產生器之頻率與高溫爐的循環升降溫頻率即可執行本研究所需之熱機疲勞試驗。完成試片製作及熱時效處理之後，將原始接合態及熱時效處理後之硬鋁填料/金屬連接板接合件剪力試片，分別進行如下圖八所示負載歷程的異相熱機疲勞試驗，所謂異相熱機疲勞是指應力達到最高值時溫度正好

為最低值，反之亦然，即應力與溫度的循環變化剛好為 180° 的相差。

圖八中的溫度循環低溫值設定為停機狀態的室溫值(即 $T_{25}=25^\circ\text{C}$)，而高溫值(T_H)則選擇在 MS-SOFC 穩態高溫工作階段之代表性溫度值，即 $T_H=750^\circ\text{C}$ ，與前期研究之潛變試驗[43]所選定的溫度值維持一致性。負載歷程中之應力設定值，由於在 SOFC 中各元件在高溫與室溫的環境中可能承受不同熱應力的組合，故在低應力值(L_o)部份，參考前二期研究[42]所得到硬鋁填料/金屬連接板接合件在 750°C 高溫下所對應之機械強度值，選取三組不同的接合強度比例值(Joint Strength Ratio, JSR)，分別為 0.2、0.4 及 0.6，作為應力施加條件，意即取接合強度值的 20%、40%及 60%作為熱機疲勞試驗中模擬 SOFC 運作時所產生的熱應力；而在高應力值(H_i)部份，則以硬鋁填料/金屬連接板接合件在室溫之機械強度值為依據，選取同樣的三組接合強度比例值 0.2、0.4 及 0.6 作為應力施加條件，如此高低應力值組合便產生 9 種熱機疲勞試驗條件，以未時效剪力試片為例，如表二所示，其接合件在 750°C 高溫下所對應之機械強度值為 10.06 MPa，在室溫之機械強度值為 40.02 MPa。如此週而復始進行異相溫度與應力循環負載，直至試片斷裂為止，記錄疲勞壽命週期數，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、熱機疲勞試驗裝置



圖八、異相熱機疲勞負載歷程示意圖

表二、未時效處理接合件在剪力模式下的熱機疲勞應力條件組合

Applied shear stress (JSR)	Applied shear stress (JSR)
at 750°C (MPa)	at RT (MPa)
2.01 (0.2)	8.00 (0.2)
2.01 (0.2)	16.01 (0.4)
2.01 (0.2)	24.01 (0.6)
4.02 (0.4)	8.00 (0.2)
4.02 (0.4)	16.01 (0.4)
4.02 (0.4)	24.01 (0.6)
6.04 (0.6)	8.00 (0.2)
6.04 (0.6)	16.01 (0.4)
6.04 (0.6)	24.01 (0.6)

實驗採用較保守的 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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，但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 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，但 100°C 降溫至室溫時速率約為 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，同時施加應力速率亦依比例調整，整個降溫過程約費時約 3.5 小時，故執行一完整熱機疲勞循環費時約 6 小時。

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）對所測試之硬鉲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兩個部分做討論，第一部分是針對未時效的銀基硬鉕填料與金屬連接板的接合件，在高溫及室溫循環下受不同反向應力循環作用的耐久壽命，以及其破斷面分析及破裂模式作探討；第二部分是針對時效處理過後的接合件，做上述相同的探討及分析。

一、未時效處理接合件熱機疲勞行為與微結構分析

未時效接合件在空氣中於高溫 750°C 與室溫中循環，配合應力作用進行熱機疲勞試驗，表三統整了未時效處理接合件在剪力模式下的熱機疲勞循環壽命數，並以經歷 60 個循環作為測試終點。結果顯示不論是高應力值(Hi)或低應力值(Lo)，都會相當程度影響其熱機疲勞循環壽命，當室溫的應力值相同時，熱機疲勞壽命對高溫區段所施加的應力值相當敏感，隨著高溫區施加應力值的增大，其循環壽命大幅下降，尤其是在室溫區高應力的條件下。另外，當高溫的應力值相同時，熱機疲勞壽命對室溫區段所施加的應力值同樣敏感，但影響程度相較於高溫區段所施加的應力值求得小，同樣地，在高溫區高應力值的條件下，其循環壽命亦大幅下降。

表三、未時效處理接合件在剪力模式下的熱機疲勞循環壽命值

Applied shear stress (JSR) at RT	Number of cycles to failure		
	Applied shear stress (JSR) at 750 °C		
	2.01 MPa (0.2)	4.02 MPa (0.4)	3.04 MPa (0.6)
8.00 MPa (0.2)	>60*	>60*	1
16.01 MPa (0.4)	>60*	<1	<1
24.01 MPa (0.6)	4	<1	<1

*Runout test

有鑑於熱機疲勞實驗在高溫時仍施加一定的應力，因此潛變作用為不可忽略的一大因素，根據前期所做的高溫耐久機械性質研究[43]，在空氣中高溫 750 °C 的環境下之施加應力與潛變壽命關係圖所得之冪次回歸關係式與相關係數(r^2)如下：

$$\text{剪力模式：} \quad \tau = 4.93t_r^{-0.047}, \quad r^2 = 0.87 \quad (1)$$

其中 τ 為所施加的剪力應力值，單位為 MPa， t_r 為接合件斷裂壽命，單位為小時。

在熱機疲勞實驗中，由於溫度升降的速率皆為 5 °C/min，接合試片在每個循環下所暴露於最高溫環境中(745-750 °C)的時間約為 2 分鐘，根據表二與式(1)，得到表四為未時效處理接合件在剪力模式下的熱機疲勞最高溫累計時間及預估高溫潛變壽命。從表四結果得知在最高溫區高應力(JSR = 0.6)條件下，預估潛變破裂作用的壽命值與實驗值較接近，但其壽命皆不長；而最高溫區低應力值(JSR = 0.2, 0.4)的

條件下，其熱機疲勞壽命皆會受到室溫應力值的影響而減少，且與推估高溫潛變破裂作用的壽命值相去甚遠，可知未時效剪力試片的熱機疲勞壽命並非只受到高溫潛變作用而逐漸產生損傷，在與室溫下應力作用的循環效應亦為一重要的因素，確實有所為熱機疲勞效應的存在。

表四、未時效處理接合件在剪力模式下的熱機疲勞最高溫累計時間及預估高溫潛變壽命值

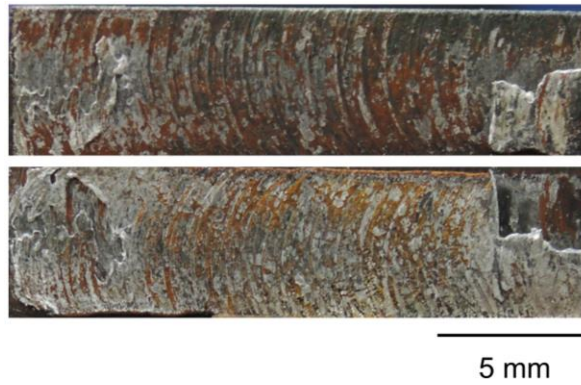
Applied shear stress (JSR) at RT	Accumulated time at 745-750°C (min)		
	Applied shear stress (JSR) at 750 °C		
	2.01 MPa (0.2)	4.02 MPa (0.4)	3.04 MPa (0.6)
8.00 MPa (0.2)	>120*	>120*	2
16.01 MPa (0.4)	>120*	<2	<2
24.01 MPa (0.6)	8	<2	<2
Estimated creep rupture time	1.15 x 10 ¹⁰	4,513	0.808

*Runout test

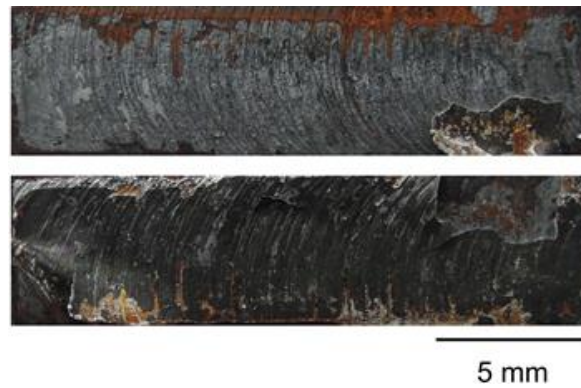
圖九顯示了未時效處理剪力試片在三種不同斷裂循環數之破斷面圖，以應力條件(Hi, Lo)=(0.2, 0.6)斷裂壽命1週期為例，如圖九(a)所示，對於較短斷裂循環數之剪力試片，其破斷面主要發生於氧化鉻層及銀鋅料層之間的介面，圖十提供了破斷面選定區域之SEM微觀結構加以佐證，圖十(b)中之微觀結構為銀鋅料，而圖十(c)中之顆粒狀結構為氧化鉻；圖十(b)、圖十(c)之EDS元素分析分別如表五、表六，可以加以佐證斷面個別之元素組成。



(a)

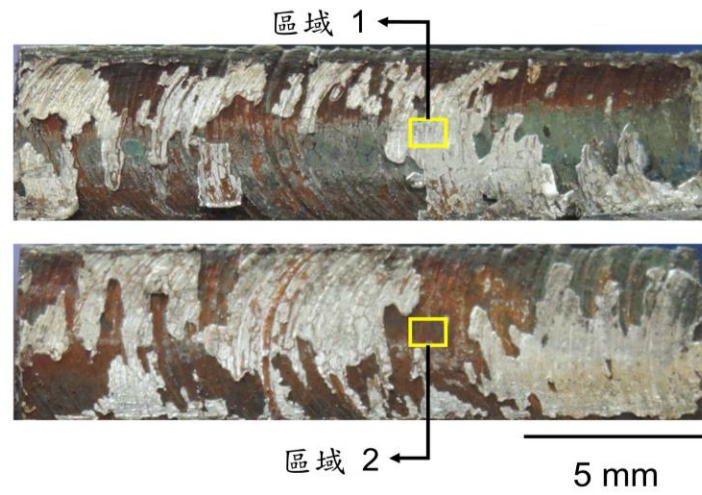


(b)

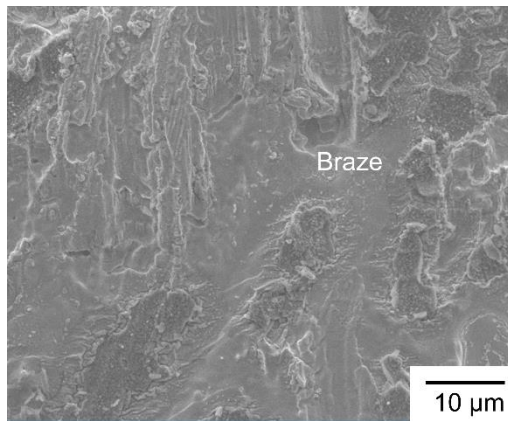


(c)

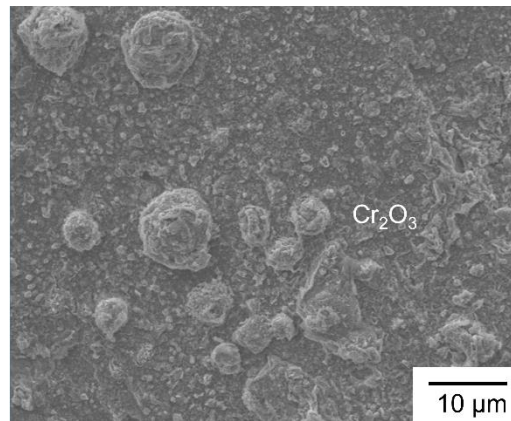
圖九、未時效處理剪力試片在不同斷裂循環數的破斷面圖:(a) 短斷裂循環數(1 週期)、 $(H_i, L_o) = (0.2, 0.6)$ ；(b) 中等斷裂循環數(4 週期)、 $(H_i, L_o) = (0.6, 0.2)$ ；(c) 長斷裂循環數(> 60 週期)、 $(H_i, L_o) = (0.4, 0.2)$



(a)



(b)



(c)

圖十、未時效處理短斷裂循環數(1週期)之剪力試片的破斷面:(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)

表五、圖十 (b) 區域 1 之元素百分比 (EDS)

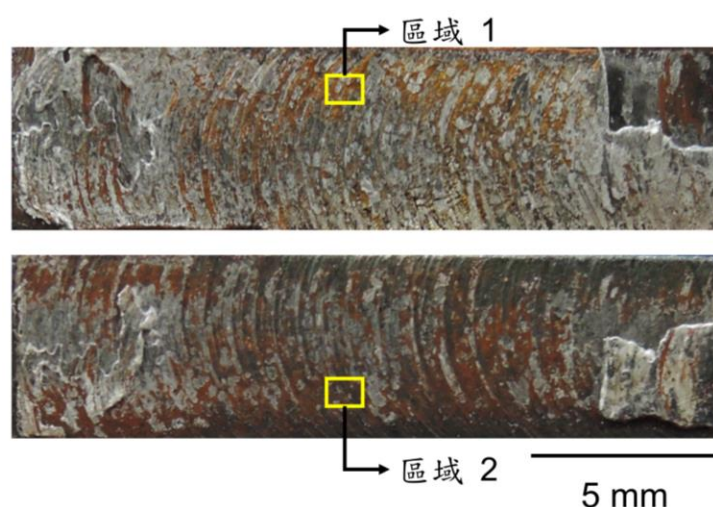
Element	at. %
O	8.85
Cr	2.00
Fe	2.86
Mn	0.00
Ag	85.46
Ge	0.83

表六、圖十 (c) 區域 2 之元素百分比 (EDS)

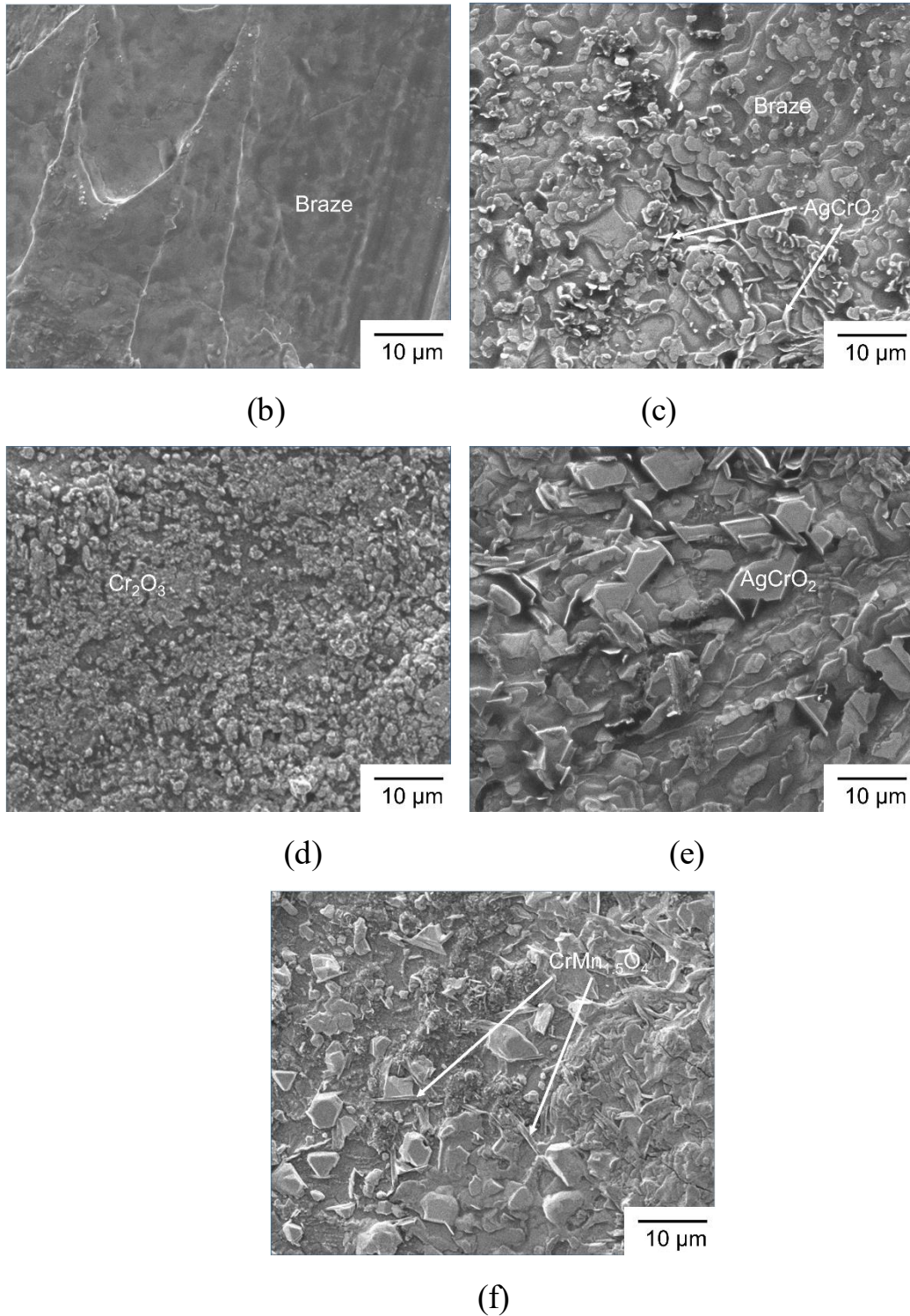
Element	at. %
O	32.54
Cr	41.67
Fe	19.09
Mn	5.62
Ag	0.33
Ge	0.75

圖九 (b) 所示，對於中等斷裂循環數(4 週期)之剪力試片，歷經 4 個熱機疲勞循環後斷裂，應力條件為(Hi,Lo)=(0.6,0.2)，其破斷面主要發生於氧化鉻層與銀鋅料層之間的介面，圖十一提供了破斷面選定區域之 SEM 微觀結構加以佐證，圖十一 (b) 為區域 1 所觀察到的結構主要為銀鋅料，而同樣在區域 1 亦可在圖十一 (c) 中看到有沾附部分片狀鉻酸銀(AgCrO_2)的結構，表七為其 EDS 元素分析結果，說

明了破斷面的路徑不僅會發生於氧化鉻層與銀鋅料層之間的介面，有時也會轉移至鉻酸銀層與銀鋅料層之間，圖十一 (d)為區域 2 之 SEM 為結構圖，其成分為氧化鉻，另外圖十一(e) 可看到區域 2 亦有沾附鉻酸銀，表示鉻酸銀層與銀鋅料層亦是可能的破裂位置，圖十一 (f) 中觀察到在鉻酸銀層上有針狀不連續的鉻錳尖晶石($\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$)產生，經由表八中的 EDS 元素分析可以得到驗證。統整上述發現中等斷裂循環數(4 週期)之剪力試片的破斷面位置會在氧化鉻層與鋅料層之間、鉻酸銀層與鋅料層之間、鉻酸銀層與氧化鉻層之間的三種介面發生。



(a)



圖十一、未時效處理中等斷裂循環數(4週期)之剪力試片的破斷面:(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (銀鋅料層)；(c) 區域 1 之局部區域 SEM 圖 (鉻酸銀層與銀鋅料層)；(d) 區域 2 之 SEM 圖 (氧化鉻層)；(e) 區域 2 之 SEM 圖 (鉻酸銀層)；(f) 區域 2 之另一局部 SEM 圖

表七、圖十一 (c) 區域 2 之鉻酸銀(AgCrO_2)元素百分比(EDS)

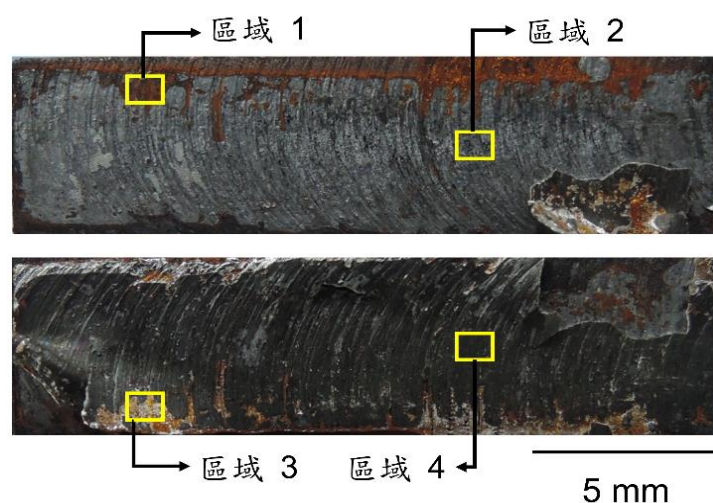
Element	at. %
O	45.01
Cr	24.58
Fe	2.67
Mn	0.26
Ag	25.78
Ge	1.70

表八、圖十一 (f) 區域 2 之 $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ 元素百分比(EDS)

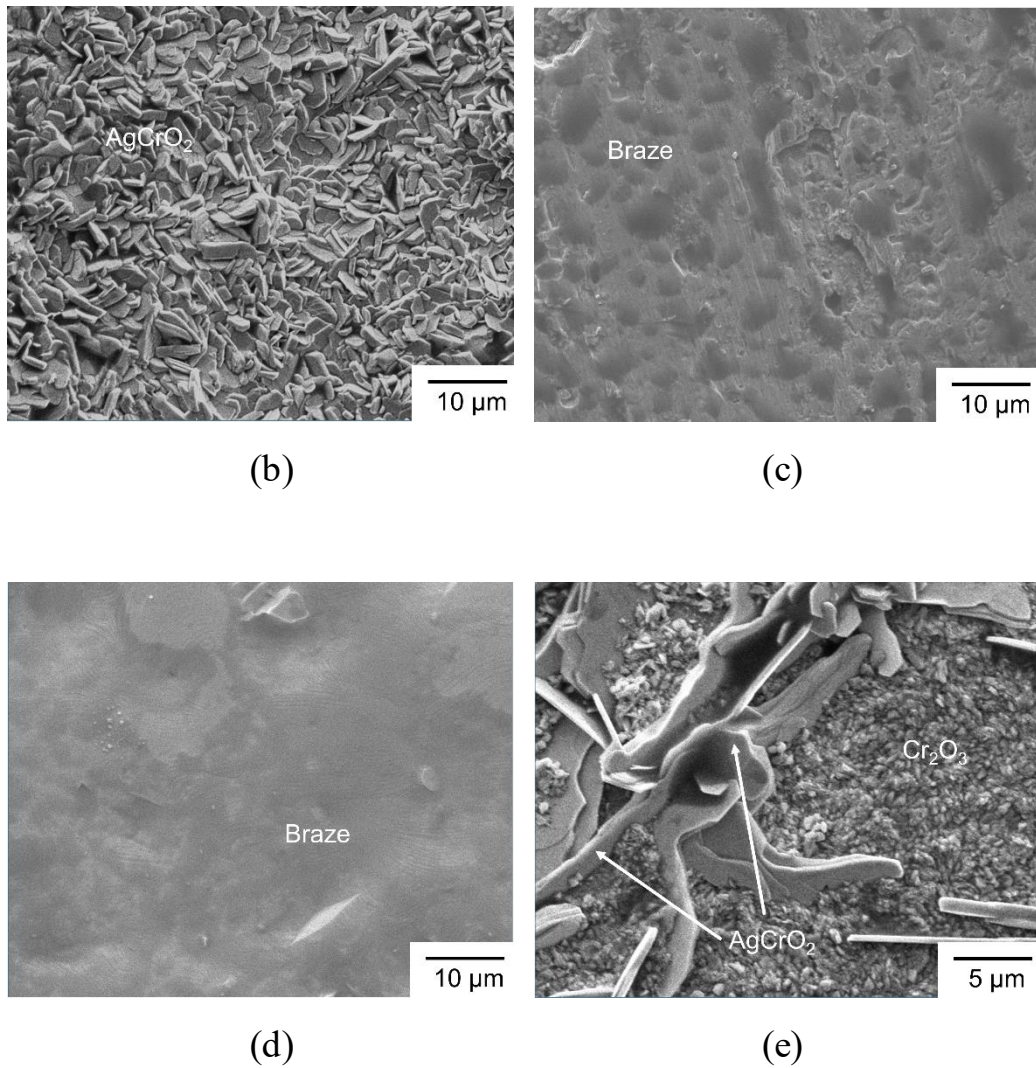
Element	at. %
O	51.82
Cr	21.44
Fe	0.00
Mn	20.31
Ag	6.40
Ge	0.02

圖九(c)為歷經 60 個熱機疲勞循環試驗後仍未斷裂的試片，在室溫下將其拉斷所產生的破斷面，圖十二提供了破斷面選定區域之 SEM 微觀結構加以佐證，圖十二(b)、(d)為破斷面邊緣區域的相對面，一邊為緻密的鉻酸銀，另一邊為銀鋅料層沾附少許的鉻酸銀，推測是周圍區域在高溫時直接與空氣接觸，在產生裂縫的同時亦生成許多鉻酸銀，且破斷面發生於銀鋅料層與鉻酸銀層

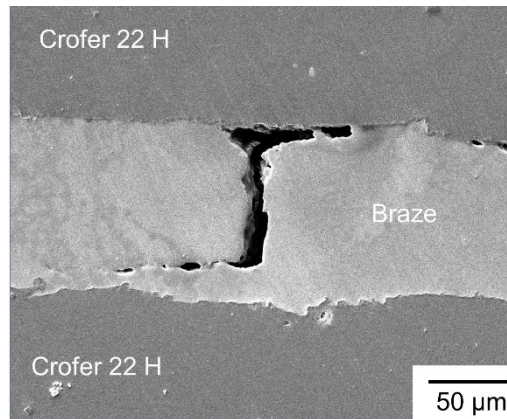
之間，圖十二(c)、(e)為破斷面中間區域的相對面，分別為銀鋅料與鉻酸銀，顯示破斷面亦發生於兩者之間，因位置在破斷面的中間區域，高溫接觸空氣的機率較低，造成區域3的鉻酸銀不如前者來得緻密，仍可觀察到下層的氧化鉻，上述兩種成分之EDS元素分析呈現於表九、表十，另外在圖十二(a)中，區域1、3為相對面，相較於區域2、4為銀鋅料另一側的破斷面，說明了破斷面可能會穿過銀鋅料層，並在各層之間遊走的情形；另外，圖十三為歷經60個熱機疲勞循環試驗後仍未斷裂的試片之橫切面SEM微觀結構，證明了裂縫亦會穿越銀鋅料層到達另一側的接合區域。



(a)



圖十二、未時效處理歷經 60 個熱機疲勞循環試驗測試終點未斷裂之剪力試片的破斷面：(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 (銀鋅料層)；(e) 區域 4 之 SEM 圖 (氧化鉻層)



圖十三、未時效處理剪力試片歷經 60 個熱機疲勞循環試驗測試終點
未斷裂之橫切面

表九、圖十二 (e) 區域 4 之氧化鉻元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	59.63
Cr	32.44
Fe	6.65
Mn	0.00
Ag	1.16
Ge	0.13

表十、圖十二 (e) 區域 4 之鉻酸銀元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	42.90
Cr	25.15
Fe	0.21
Mn	1.95
Ag	27.85
Ge	1.94

表十一統整了承載不同熱機疲勞循環數的未時效剪力試片破斷面發生位置，從結果中可以發現較短熱機疲勞循環數的試片，其破斷面皆發生於氧化鉻層及銀鐸料層之間的介面，且尚未有鉻酸銀的產生。隨著熱機疲勞循環數增加，慢慢可以在破斷面觀察到鉻酸銀的生成，且破斷面也慢慢轉移至氧化鉻層與銀鐸料層之間的介面，亦有部分游移至鉻酸銀層及氧化鉻層之間的介面。到達測試終點而未斷裂的試片在室溫下拉斷的結果顯示，其破斷面有更多轉移至鉻酸銀層及氧化鉻層之間的介面，也會有穿越銀鐸料層到另一側硬鐸接合區域的情形。

表十一、未時效處理之剪力試片破斷面位置

熱機疲勞循環數	負重模式	時效條件	破斷面位置
短	剪力	未時效	A
中	剪力	未時效	A+B+C
長	剪力	未時效	B+C+D

A: 氧化鉻層及銀鐸料層之介面；B: 鉻酸銀層及銀鐸料之介面；C: 鉻酸銀層及氧化鉻層之介面；D: 銀鐸料層。

二、時效處理接合件熱機疲勞行為與微結構分析

時效接合件在空氣中於高溫 750 °C 與室溫中循環，配合不同應力作用進行熱機疲勞試驗，表十二統整了時效處理接合件在剪力模式下的熱機疲勞循環壽命數，同樣以經歷 60 個循環作為測試終點。結果顯示不論是高應力值(Hi)或低應力值(Lo)，都會相當程度的影響其熱機疲勞循環壽命，在最高溫區段的應力值，隨著在室溫區段的應力值增加，其熱機疲勞壽命皆有顯著的下降。另外，在室溫區段給定一相同應力值的情況下，隨著高溫區段的應力值增加，熱機疲勞壽命亦有下降的趨勢。

表十二、時效處理接合件在剪力模式下的熱機疲勞循環壽命數

Applied shear stress (JSR) at RT	Number of cycles to failure		
	Applied shear stress (JSR) at 750 °C		
	1.94 MPa(0.2)	3.88 MPa(0.4)	5.81 MPa(0.6)
6.10 MPa(0.2)	>60*	30	13
12.19 MPa(0.4)	>60*	21	1
18.29 MPa(0.6)	9	4	<1

*Runout test

有鑑於熱機疲勞實驗在高溫時仍施加一定的應力，因此潛變作用為不可忽略的一大因素，根據前期所做的高溫耐久機械性質研究[43]，在空氣中高溫 750°C 的環境下之施加應力與潛變壽命關係圖所得之冪次回歸關係式與相關係數(r^2)如下：

$$\text{剪力模式：} \quad \tau = 5.51t_r^{-0.006}, \quad r^2 = 0.93 \quad (2)$$

其中 τ 為所施加的剪力應力值，單位為 MPa， t_r 為接合件斷裂壽命，單位為小時。

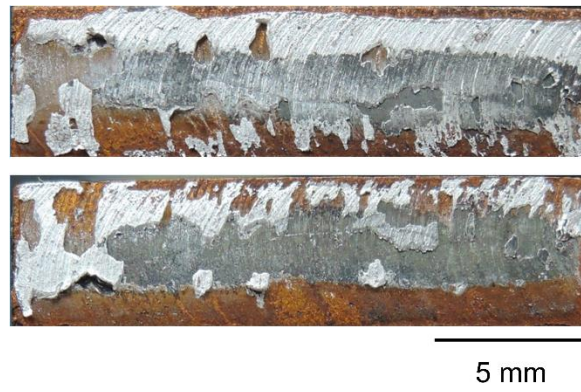
根據表十二與式(2)，所得表十三為時效處理接合件在剪力模式下的熱機疲勞高溫累計時間及預估高溫潛變壽命。從表十三結果得知在高溫區高應力(JSR = 0.6)與室溫區低應力(JSR = 0.2)組合條件下，預估潛變破裂作用的壽命值與實驗值非常接近，但當室溫區的應力值上升，其實際熱機疲勞壽命時間遠小於預估潛變斷裂壽命時間；而在高溫區中應力(JSR = 0.4)的條件下，其熱機疲勞壽命時間隨著室溫區應力值的增加而下降，且皆遠小於預估潛變斷裂壽命時間；另外，在高溫區低應力(JSR = 0.2)的條件下，只有與室溫區高應力值(JSR = 0.6)的組合會產生較短的熱機疲勞壽命時間，其餘組合皆能到達測試終點；以上敘述皆顯示了在室溫區的應力值會對熱機疲勞壽命時間造成影響，顯示有熱機疲勞的效應。

表十三、時效處理接合件在剪力模式下的熱機疲勞高溫累計時間及預估高溫潛變壽命值

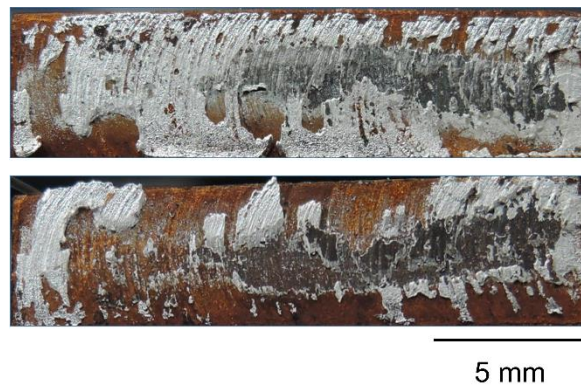
Applied shear stress (JSR) at RT	Accumulated time at 745-750°C (min)		
	Applied shear stress (JSR) at 750 °C		
	1.94 MPa (0.2)	3.88 MPa (0.4)	5.81 MPa (0.6)
6.10 MPa (0.2)	>120*	30	26
12.19 MPa (0.4)	>120*	21	2
18.29 MPa (0.6)	18	8	<2
Estimated creep rupture time	2.2 x 10 ⁹	21,100	24

*Runout test

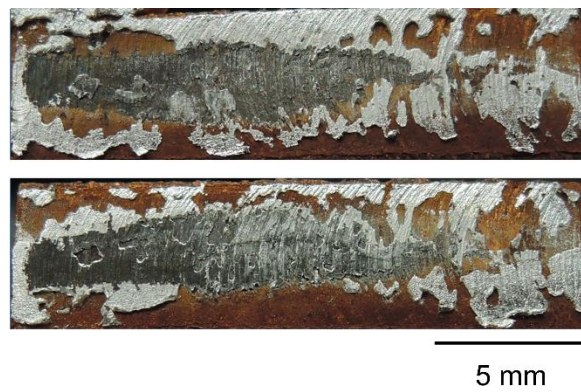
圖十四顯示了時效處理剪力試片在三種不同斷裂循環數之破斷面圖，以應力條件(Hi, Lo)=(0.4, 0.6)、斷裂壽命 1 週期為例，其破斷面如圖十四(a)所示，其破斷面選定區域之 SEM 照片於圖十五(a)顯示，對於此較短斷裂循環數之剪力試片，其中間區域破斷面主要發生於氧化鉻層內部，圖十五(b)與(c)顯示區域 1 與區域 2 為氧化鉻與部分銀鐳料層結構，說明了部分破斷面於氧化鉻層與銀鐳料層之間；而在接合區域外圍如區域 3 及區域 4 的地方，由於時效處理而有許多鉻酸銀的產生，破斷面主要發生於鉻酸銀與鐳料層之間的介面，如圖十五(d)與(e)所示；圖十五(b)、(c)、(d)、(e)之 EDS 元素分析如表十四、表十五、表十六、表十七所示，以驗證上述之各斷面個別元素組成。



(a)

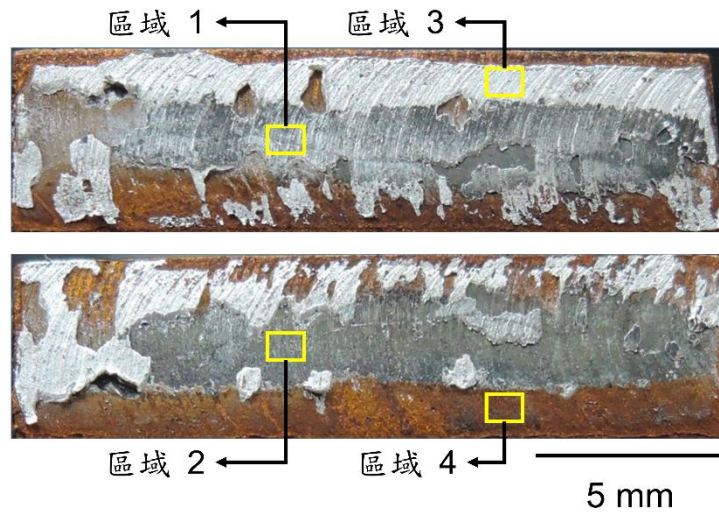


(b)

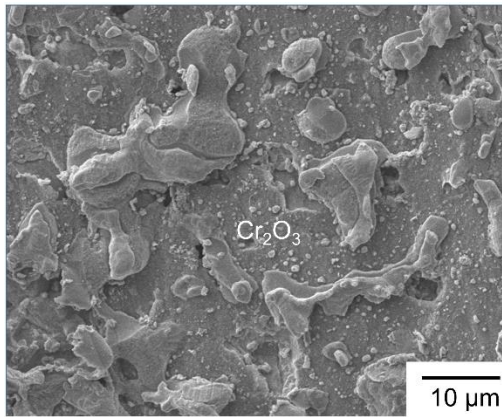


(c)

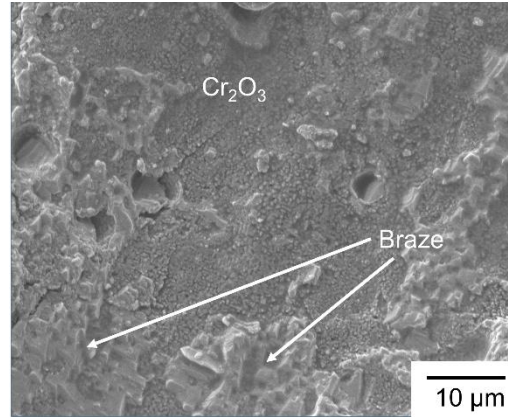
圖十四、時效處理剪力試片在不同斷裂循環數的破斷面圖:(a) 短斷裂循環數(1 週期)、 $(H_i, L_o) = (0.4, 0.6)$; (b) 中等斷裂循環數(21 週期)、 $(H_i, L_o) = (0.4, 0.4)$; (c) 長斷裂循環數(30 週期)、 $(H_i, L_o) = (0.4, 0.2)$



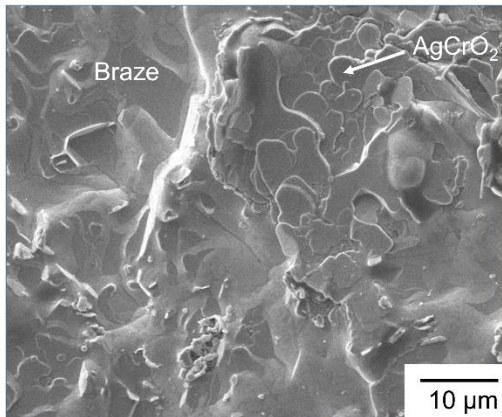
(a)



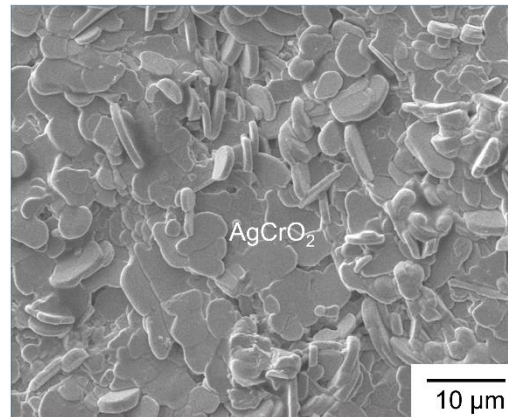
(b)



(c)



(d)



(e)

圖十五、時效處理短斷裂循環數(1週期)之剪力試片的破斷面:(a)SEM觀察區域;(b)區域1之SEM圖(氧化鉻層);(c)區域2之局部區域SEM圖(氧化鉻層及銀鋅料層);(d)區域3之SEM圖(銀鋅料層);(e)區域4之SEM圖(鉻酸銀層)

表十四、圖十五 (b) 區域 1 之 Crofer22 H 元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	11.63
Cr	18.69
Fe	69.04
Mn	0.00
Ag	0.00
Ge	0.65

表十五、圖十五 (c) 區域 2 之銀鍍料元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	12.71
Cr	0.00
Fe	0.00
Mn	0.00
Ag	87.29
Ge	0.00

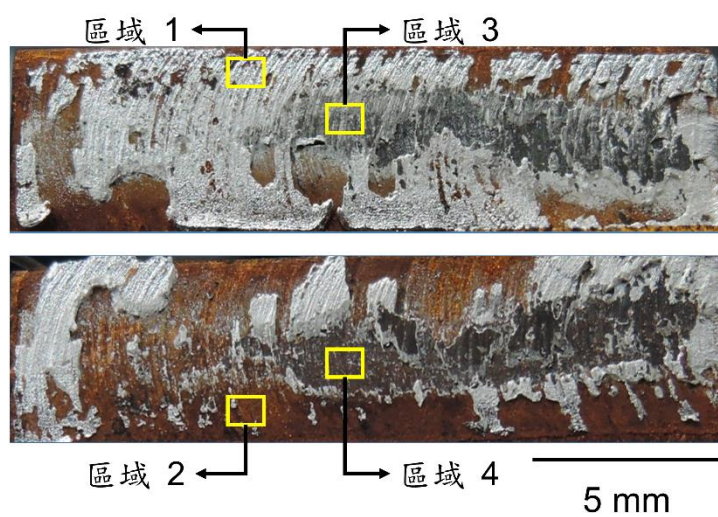
表十六、圖十五 (d) 區域 3 之銀鍍料層元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	3.55
Cr	2.95
Fe	3.33
Mn	0.78
Ag	89.40
Ge	0.00

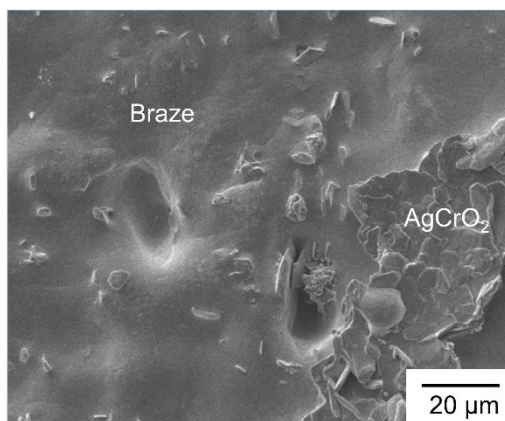
表十七、圖十五 (e) 區域 4 之鉻酸銀(AgCrO_2)元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	36.55
Cr	28.26
Fe	2.40
Mn	3.25
Ag	29.54
Ge	0.00

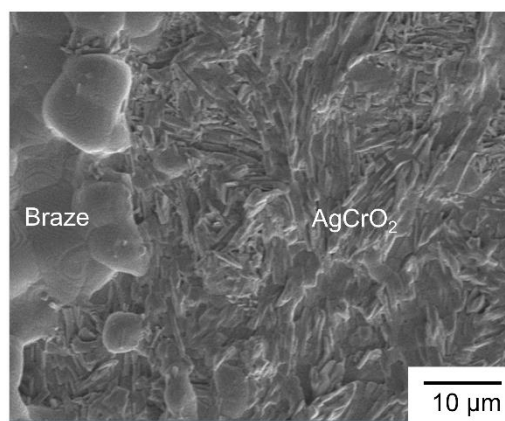
對於中等斷裂循環數(21 週期)之時效處理剪力試片，應力條件為 $(H_i, L_o) = (0.4, 0.4)$ ，其破斷面如圖十四(b)所示，破斷面選定區域之 SEM 照片於圖十六(a)顯示，在接合區域外圍如區域 1 及區域 2 的地方，可由圖十六(b)與(c)觀察，破斷面兩側分別主要為銀鋅料層與鉻酸銀層的結構，且都有部分成分沾黏於另一側的破斷面上，顯示破斷面主要發生於銀鋅料層與鉻酸銀層之間的介面；而在中央區域如區域 3 及區域 4，其 SEM 影像如圖十六(d)與(e)，破斷面兩側分別主要為銀鋅料層與氧化鉻層的結構，但與前述短斷裂循環數之破斷面中央區域比較，發現介面間夾雜著許多鉻酸銀成分，故推測在熱機疲勞過程中，在高溫區段有與空氣接觸，進而造成鉻酸銀在銀鋅料層與鉻酸銀層之間形成；圖十六(b)、(c)、(e)之 EDS 元素分析如表十八、表十九、表二十、表二十一所示，以驗證上述之各斷面個別元素組成。



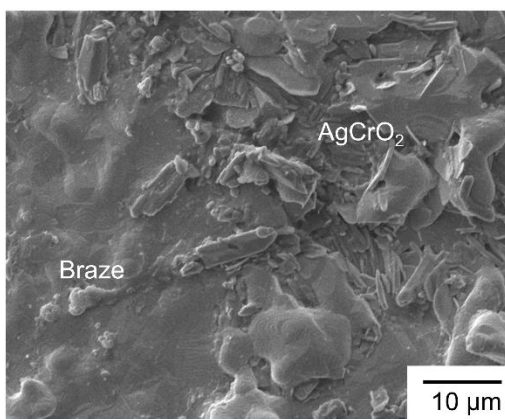
(a)



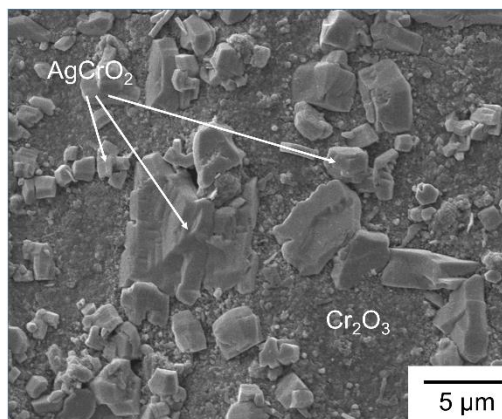
(b)



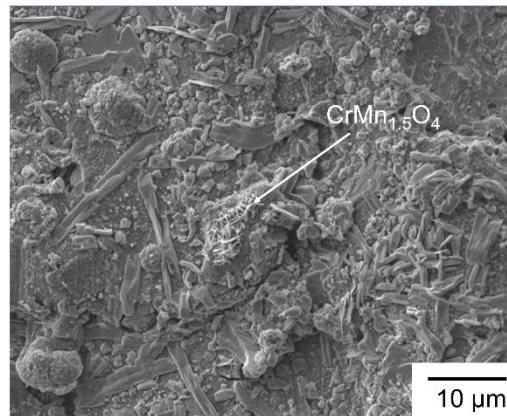
(c)



(d)



(e)



(f)

圖十六、時效處理中等斷裂循環數(21 週期)之剪力試片的破斷面：(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (銀鋅料層及部分沾黏之鉻酸銀)；(c) 區域 2 之局部區域 SEM 圖 (鉻酸銀層及部分沾黏之銀鋅料)；(d) 區域 3 之 SEM 圖 (銀鋅料層及鉻酸銀)；(e) 區域 4 之 SEM 圖 (氧化鉻層及鉻酸銀)；(f) 區域 4 之另一局部 SEM 圖 (鉻錳尖晶石)

表十八、圖十六 (b) 區域 1 之銀鋅料層元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	8.11
Cr	1.11
Fe	2.85
Mn	0.00
Ag	87.93
Ge	0.00

表十九、圖十六 (c) 區域 2 之鉻酸銀(AgCrO_2)元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	38.26
Cr	30.51
Fe	1.83
Mn	2.94
Ag	26.41
Ge	0.05

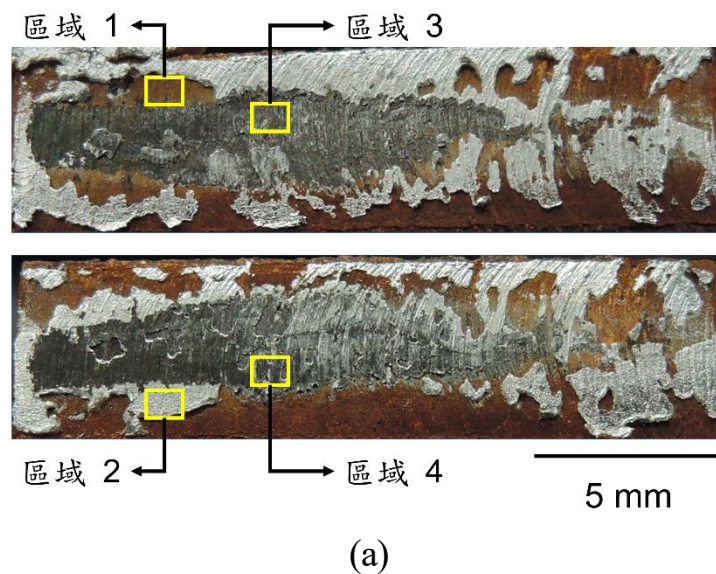
表二十、圖十六 (e) 區域 4 之鉻酸銀(AgCrO_2)元素百分比 (EDS)

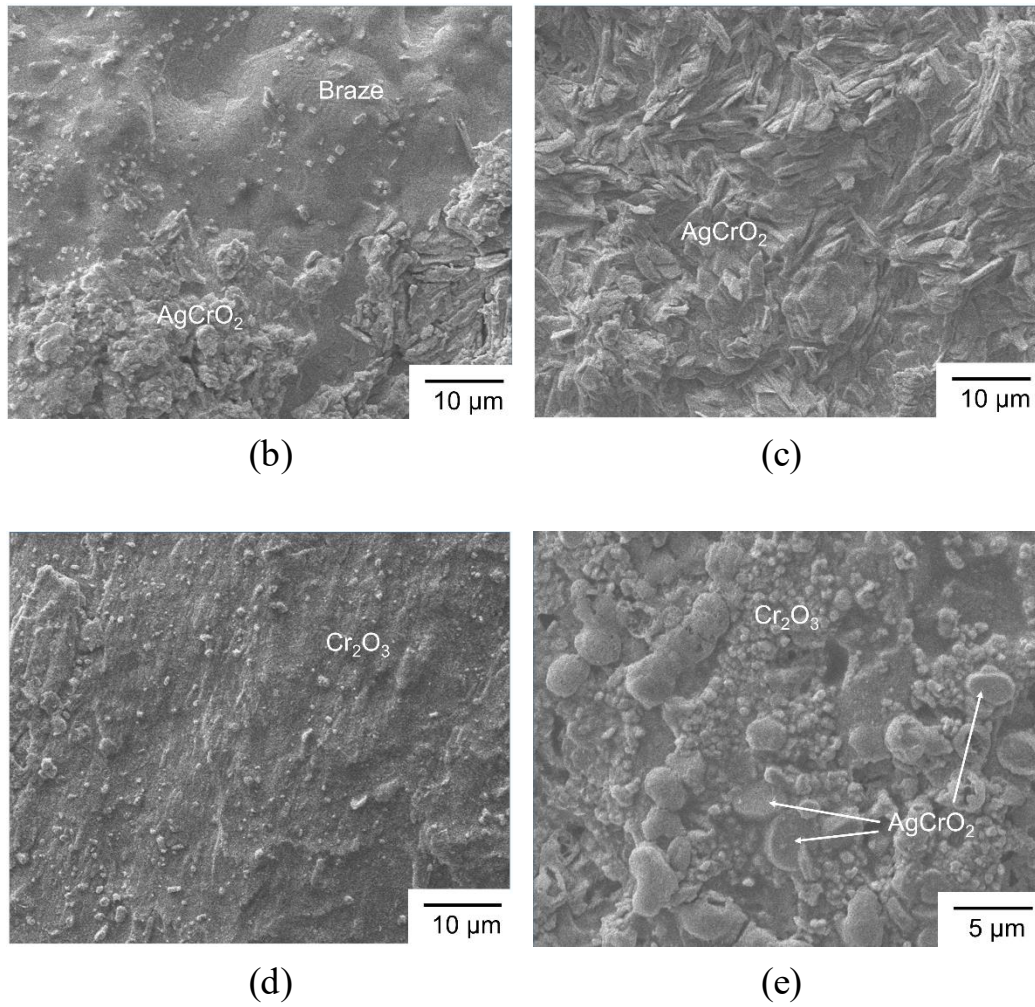
Element	at. %
O	30.96
Cr	27.49
Fe	2.29
Mn	3.86
Ag	35.07
Ge	0.33

表二十一、圖十六 (e) 區域 4 之氧化鉻元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	42.30
Cr	30.61
Fe	16.35
Mn	8.16
Ag	2.51
Ge	0.07

圖十四(c)為長斷裂循環數(30 週期)之時效處理剪力試片，應力條件為 $(H_i, L_o) = (0.4, 0.2)$ ，圖十七(a)提供了破斷面選定區域之 SEM 微觀結構加以佐證，在破斷面的邊緣，區域 1 及區域 2 呈現了部分銀色及橘色的結構，由圖十七(b)、(c)確認主要為緻密的鉻酸銀及部分銀鋅料層，說明了破斷面的發生與前述較短壽命及中等壽命之時效試片有相似的結果，位於銀鋅料層與鉻酸銀層之間；而在接合中央區域如區域 3 及區域 4，圖十七(d)、(e)皆可觀察到緻密的氧化鉻層，顯示破斷面主要發生於氧化鉻層內部，另外在區域 4 也能看到部分生成於破斷面上的鉻酸銀；圖十七(d)、(e)之 EDS 元素分析如表二十二、表二十三所示，以驗證上述之各斷面個別元素組成。





圖十七、時效處理長斷裂循環數(30 週期)之剪力試片的破斷面：(a) SEM 觀察區域；(b) 區域 1 之 SEM 圖 (銀鉚料層及部分沾黏之鉻酸銀)；(c) 區域 2 之局部區域 SEM 圖 (鉻酸銀層)；(d) 區域 3 之 SEM 圖 (氧化鉻層) ；(e) 區域 4 之 SEM 圖 (氧化鉻層及鉻酸銀)

表二十二、圖十七 (d) 區域 3 之氧化鉻元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	52.85
Cr	37.89
Fe	6.25
Mn	2.17
Ag	0.54
Ge	0.30

表二十三、圖十七 (e) 區域 4 之鉻酸銀(AgCrO_2)元素百分比 (EDS)

Element	at. %
O	18.94
Cr	26.17
Fe	4.51
Mn	6.07
Ag	44.31
Ge	0.00

表二十四整理了不同斷裂時間的時效處理剪力試片破斷面位置，可以發現不論在任何斷裂時間的時效處理試片，破斷面都包含介於鉻酸銀層及銀焊料層之間，可以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，而對於較短熱機疲勞壽命之試片，其破斷面大部分都位於氧化鉻層附近，而隨著壽命時間逐漸拉長，如中長熱機疲勞壽命之試片，氧化鉻層附近

的破斷面比例逐漸縮小，取而代之的是更多的鉻酸銀層及銀焊料層的破斷面。

表二十四、時效處理之剪力試片破斷面位置

熱機疲勞循環數	負重模式	時效條件	破斷面位置
短	剪力	時效	A+B+F
中	剪力	時效	A+B
長	剪力	時效	B+F

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

三、未時效及時效處理接合件熱機疲勞行為之比較

未時效及時效接合件於室溫及 750°C 空氣中承受不同剪應力作用，產生之熱機疲勞循環壽命如表三與表十二所示，相較於時效試片，未經熱時效處理的試片在高溫區段低應力值(JSR=0.2)的表現與時效試片結果相近；但當高溫區段應力值增加至 JSR=0.4，雖然結果顯示在室溫區段低應力值(JSR=0.2)有較佳的表現，但其熱機疲勞循環數對於室溫區段的應力值較為敏感；若高溫區段應力值增加至 JSR=0.6，不論是未時效或是時效試片，其熱機疲勞循環數皆大幅下降，只有時

效試片的在室溫區段低應力值($JSR = 0.2$)條件下符合預估的高溫潛變壽命值。

未時效及時效處理之剪力試片破斷面位置之比較如表二十五所示，對於未時效接合件，在經過較短熱機疲勞循環數即斷裂的試片破斷面，由於高溫下暴露於空氣中的時間短，橘色的鉻酸銀層僅少部分形成於破斷面，因此破斷面位置傾向於氧化鉻層及銀鋅料層之間的介面。隨著施加應力減少使熱機疲勞循環數增加，試片在高溫區段暴露於空氣中的時間增加，有助於更多的鉻酸銀生成，也能在 SEM 圖中證實，破斷面位置逐漸轉往與鉻酸銀層相鄰的介面，亦有裂縫穿透銀鋅料層到達另一側。

對於時效接合件，不論其熱機疲勞循環數的長短，破斷面的周圍區域皆可觀察到銀鋅料層及橘色的鉻酸銀層，對於較短熱機疲勞循環數之試片，在中央區域的結構與未時效試片類似，推測熱時效僅對於接合區域周圍產生影響，主要的破斷面仍在氧化鉻層及銀鋅料層之間的介面；而隨著施加應力減少使熱機疲勞循環數增加，破斷面位置介於鉻酸銀層及銀焊料之間的比例也大幅上升，即使破斷面介面位於氧化鉻層及銀鋅料層之間，也能在其中發現少許鉻酸銀的生成。

表二十五、未時效及時效處理之剪力試片破斷面位置比較

熱機疲勞循環數	負重模式	時效條件	破斷面位置
短	剪力	未時效	A
中	剪力	未時效	A+B+C
長	剪力	未時效	B+C+D
短	剪力	時效	A+B+F
中	剪力	時效	A+B
長	剪力	時效	B+F

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；F: 氧化鉻層。

先前的研究[43]顯示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，而在此研究結果顯示在熱機疲勞試驗中施加高溫與室溫區段下不同的應力負載組合，較長熱機疲勞循環數之試片皆擁有較高比例的鉻酸銀，推測在高溫區段產生氧化的效應，在熱機疲勞試驗中為影響壽命的重要因素之一。

肆、結論

1. 未時效與時效剪力接合件進行室溫與高溫 750°C 之熱機疲勞試驗，接合強度比例值(JSR)分別為 0.2、0.4、0.6，結果顯示不論室溫或是高溫區段的應力值增加，皆會造成熱機疲勞循環壽命的下降，說明兩者皆有熱機疲勞效應。
2. 對於未時效剪力接合件，在較短斷裂時間下，破斷面發生於氧化鉻層及銀鐸料層之間，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，並且破斷面多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。
3. 對於時效剪力接合件，在所有斷裂時間下，破斷面周圍區域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. A*348 (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. 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.