

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

鈦-鎳-鈦箔層接合固態氧化物燃料電池中 316L 不鏽
鋼與鈮安定氧化鋯界面反應



Interfacial Reactions of Ti-Ni-Ti Foil Jointed 316L
Stainless Steel-Yttria Stabilized Zirconia Sandwich for
SOFC Application

研究生：陳奕呈

指導教授：林健正 博士

中華民國九十九年七月

鈦-鎳-鈦箔層接合固態氧化物燃料電池中 316L 不鏽鋼與鈮安定氧化

鋯界面反應

研究生：陳奕呈

指導教授：林健正

國立交通大學材料科學與工程學系

摘要

本實驗探討 Ti-Ni-Ti 的多層金屬薄片利用局部過度液相連接法(LTP)接合全安定氧化鋯(8Y -ZrO₂)與不鏽鋼(316L)，搭配不同溫度與時間來探討生成機構，並利用 SEM/EDS 分析其金屬-陶瓷側反應物之變化。從實驗結果發現在較低溫時(950°C)，不鏽鋼與鈦箔就會產生 (Ni,Fe)Ti₂、(Fe,Ni)Ti'+β-Ti、(Fe,Ni)Ti 與 σ 相；鈦-鎳箔內則會依序產生 Ti₂Ni、TiNi 與 TiNi₃；鈦箔和氧化鋯會反應產生 TiO_{2-x}。隨著溫度的提高(1150°C)，鈦-不鏽鋼側的反應物會存在(Fe,Ni)Ti、σ 相和 α-Fe；TiNi₃ 與 Ti₂Ni 會以不同形貌散佈於 TiNi 基材中。當溫度高達 1250°C,鈦氧反應層中的氧會部分擴散在液態的鈦鎳箔並在凝固時產生 TiO 與 Ti₂O₃。在 1050°C 持溫 0.1、0.5、1、3、36 小時，0.1 小時內發現(Ni,Fe)Ti₂、(Fe,Ni)Ti 與 σ 相。持溫 3hr 後，鈦箔幾乎完全消耗導致不鏽鋼與鈦箔間反應相會以(Fe,Ni)Ti 為主要的安定相；鈦-鎳箔片反應則以 TiNi₃ 為最安定相；鈦箔與氧化鋯則以 TiO_{2-x} 為主。

Interfacial Reactions of Ti-Ni-Ti Foil Jointed 316L Stainless Steel-Yttria Stabilized Zirconia Sandwich for SOFC Application

Student: Yi-Cheng Chen

Advisor: Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering National Chiao Tung University

Abstract

This work presents Scanning electron microscopy (SEM) analysis of the interfacial microstructure in 316L Stainless Steel-Yttria Stabilized Zirconia joints with Ti-Ni-Ti foil produced by partial transient liquid phase bonding (PTLP). At 950°C, interfacial structure between stainless steel and ti foil $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$, $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}' + \beta\text{-Ti}$, $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ and σ phase is formed after bonding process ; and interlayers Ti_2Ni , TiNi and TiNi_3 reaction layers observed between Ti-Ni foil ; TiO_{2-x} reaction formed at Yttria Stabilized Zirconia side. Temperature up to 1150°C only $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$, σ phase and $\alpha\text{-Fe}$ remained, and various morphology of TiNi_3 formed in TiNi matrix. At high Temperature 1250°C, oxygen of TiO_{2-x} diffused through Ti-Ni foil liquid phase and formed TiO and Ti_2O_3 during cooling. 1050°C annealing time 0.1, 0.5, 1, 3, 36 hours, at 0.1 hour $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$, $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ and σ phase observed. After annealing 3 hour, Ti foil almost completely consumed resulted $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ is the most stable phase; TiNi_3 of the Ti-Ni foil reactions; TiO_{2-x} of the Ti foil and Yttria Stabilized Zirconia.

致謝

隨著論文的撰寫，驚覺到兩年碩班生涯即將結束。隨著口試的結束，意味著我即將從交大畢業了。隨著致謝的文字，讓我心中充滿感激。這兩年幫助我的人很多很多，無論是實驗研究或是生活上，由衷感謝大家的幫助，而使論文可以順利完成。

首先要感謝指導教授 林健正博士，感謝老師這兩年在百忙之中，抽出非常寶貴時間在實驗上教導與指正，讓我獲益良多。此外，衷心感謝學長耀文、宏達、桓德、紳紘在論文與實驗上的指導，讓我對實驗更加了解與上手。最後也要感謝實驗室成昀、然翔、翊瑋以及學弟們在這兩年的幫忙與加油打氣。

口試期間非常感謝台灣大學段維新教授以及中研院林坤豐學長對於本論文的不吝指導，並給予寶貴的建議使得本論文更完善。

目錄

第一章	前言	1
第二章	原理與文獻回顧	4
2-1	燃料電池	4
2-1.1	燃料電池簡介	4
2-1.2	燃料電池的種類	5
2-1.3	固態氧化物燃料電池 (SOFC)	8
2-1.4	固態氧化物燃料電池工作原理	10
2-2	金屬陶瓷接合技術	12
第三章	實驗步驟	16
3.1	試片製作	16
3.2	接合條件	17
3.3	分析試片的製備	17
3.4	分析儀器	18
第四章	結果與討論	20
4-1	溫度效應	20
4-1.1	SEM/BEI 分析	20
4-1.2	SEM/EDS 分析	22
4-1.3	950°C~1250°C 擴散機構	26

4-2 時間影響.....	31
4-2.1 SEM/BEI 分析.....	31
4-2.2 SEM/EDS 分析.....	32
4-2.3 1050°C 反應機制討論.....	34
第五章 結論.....	37
參考文獻.....	39

表目錄

Table. 2-1. 燃料電池分類.....	43
Table. 2-2. 活性填料硬焊接合文獻.....	45
Table. 2-3. 熱壓擴散接合文獻.....	46
Table. 2-4. 局部過度液相連接文獻.....	47
Table. 4-1. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 950°C/1hr 擴散反應後不鏽 鋼 Ti 箔側反應層定量分析(EDS).....	54
Table. 4-2. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1050°C/1hr 擴散反應後不鏽 鋼 Ti 箔側反應層定量分析(EDS).....	55
Table. 4-3. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1150°C/1hr 擴散反應後不鏽 鋼 Ti 箔側反應層定量分析(EDS).....	56
Table. 4-4. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 950°C/1hr 擴散反應後 Ni 箔 Ti 箔側反應層定量分析(EDS).....	57

Table. 4-5. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1150°C/1hr 擴散反應後 Ti 箔 Ni 箔側反應層定量分析(EDS).....	59
Table. 4-6. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 950°C/1hr 擴散反應後氧化 鋯 Ti 箔側反應層定量分析(EDS).....	60
Table. 4-7. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1250°C/1hr 擴散反應後基底 反應層定量分析(EDS).....	62
Table. 4-8. 316L S-S/Ti-Ni-Ti/ZrO ₂ 系統下溫度效應生成相圖表...	63
Table. 4-9. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1050°C/0.1hr 擴散反應後 不鏽鋼 Ti 箔側反應層定量分析(EDS).....	66
Table. 4-10. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1050°C/36hr 擴散反應後 不鏽鋼 Ti 箔側反應層定量分析(EDS).....	67
Table. 4-11. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1050°C/3hr 擴散反應後 Ni 箔 Ti 箔側反應層定量分(EDS).....	68
Table. 4-12. 316L S-S/Ti-Ni-Ti/ZrO ₂ 系統下生時間影響成相圖表....	70

圖目錄

Fig. 2-1. 固態氧化物燃料電池之單元.....	44
Fig. 2-2. 固態氧化物燃料電池工作原理.....	44
Fig. 3-1. 實驗流程圖.....	48

Fig. 3-2. 夾具示意圖.....	49
Fig. 4-1. 8Y 氧化鋯利用 Ti-Ni-Ti 多層箔片接合 316L 不鏽 SEM/BE 全 景圖(a)950°C, (b)1050°C, (c)1150°C, (d)1250°C 持溫一小時..	50
Fig. 4-2. 8Y 氧化鋯利用 Ti-Ni-Ti 多層箔片接合 316L 不鏽鋼的模擬示 意圖(a)950°C, (b)1050°C, (c)1150°C, (d)1250°C 持溫一小時..	51
Fig. 4-3. Ti-Ni 二元相圖.....	52
Fig. 4-4. (a)Fe-Ni-Ti 三元液相線圖，(b) 1000°C Fe-Ni-Ti 三元相 圖.....	53
Fig. 4-5. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 950°C/1hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層放大圖(BEI).....	54
Fig. 4-6. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1050°C/1hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層放大圖(BEI).....	55
Fig. 4-7. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1150°C/1hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層放大圖(BEI).....	56
Fig. 4-8. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 950°C/1hr 擴散反應後 Ni 箔 Ti 箔側反應層放大圖(BEI).....	57
Fig. 4-9. (a)至(d)為 I. Rampin 等人所研究的 α -Ti 生成機構(e) α -Ti 橫 截面圖.....	58
Fig. 4-10. (a)316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1150°C/1hr 擴散反應後 Ti	

箔 Ni 箔側反應層放大圖(BEI);(b)反應物的放大圖.....	59
Fig. 4-11. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 950°C/1hr 擴散反應後氧化鋯	
Ti 箔側反應層放大圖(BEI).....	60
Fig. 4-12. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1050°C/1hr 擴散反應後氧化	
鋯 Ti 箔側反應層放大圖(BEI).....	61
Fig. 4-13. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1150°C/1hr 擴散反應後氧化	
鋯 Ti 箔側反應層放大圖(BEI).....	61
Fig. 4-14. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1250°C/1hr 擴散反應後基底	
反應層放大圖(BEI).....	62
Fig. 4-15. 8Y 氧化鋯利用 Ti-Ni-Ti 多層箔片接合 316L 不鏽鋼 SEM/BEI	
全景圖在 1050°C 下分別持溫(a)0.1, (b)0.5, (c)1, (d)3,(e)36 小	
時.....	63
Fig. 4-16. 8Y 氧化鋯利用 Ti-Ni-Ti 多層箔片接合 316L 不鏽鋼的模擬示	
意圖在 1050°C 下分別持溫(a)0.1, (b)0.5, (c)1, (d)3,(e)36 小時	
.....	65
Fig. 4-17. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1050°C/0.1hr 擴散反應後不鏽	
鋼 Ti 箔側反應層放大圖(BEI).....	66
Fig. 4-18. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1050°C/36hr 擴散反應後不鏽	
鋼 Ti 箔側反應層放大圖(BEI).....	67
Fig. 4-19. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO ₂ 經 1050°C/3hr 擴散反應後 Ni 箔	

Ti 箔側反應層放大圖(BEI).....68

Fig. 4-20. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ ZrO_2 經 $1050^\circ C/36hr$ 擴散反應後 Ni

箔 Ti 箔側反應層放大圖(BEI).....69



第一章 前言

人類對能源的大規模開發利用是在工業革命以後，直到二十世紀中期，煤碳依然是世界上最重要的燃料，但是石油的消耗量卻增長迅速。特別是近半個世紀以來，石油化工和交通業的發展使石油對世界經濟和日常生活的影響越來越大，石油不僅儲量有限，而且開採費用昂貴。更重要的是，它會對生態環境造成無法挽救的破壞。石油燃燒時向大氣層釋放二氧化碳，導致全球變暖。由於這一系列問題，世界各國正在緊鑼密鼓的進行開發石油替代能源的工作。

然而氫氣正是地球上最豐富而且用之不竭的能源，燃料電池的開發就是把氫氣轉換成能源既無污染又效率高的一種方式。燃料電池(fuel cell)是一種藉由電化學反應將化學能轉換為電能的裝置，從 1960 年代開始便有許多不同類型的燃料電池被發展出來。其中，固態燃料電池(solid oxide fuel cell, SOFC)被認為最具有發展潛力。因為 SOFC 具有以下不可被取代的優點：(1)多元化可被置換燃料，在陽極邊可通入 H_2 、 CH_4 、 CO ，陰極可通入氧氣或空氣。(2)採用模組化進行組裝，可依需求組裝所需要電量。(3)所有材料皆為固態。(4)產生的熱能可直接轉換成電能作為電力來源。(5)高轉換效率。再加上政府響應節能減碳趨勢勢必成為固態燃料電池未來的可以嶄露頭角的一環。但是固態燃料電池的操作溫度高($800\sim 1000^{\circ}C$)，並且氧化物電解質為

陶瓷材料，容易脆裂，電池堆組裝較困難。為保持發電高效能勢必要讓陰陽極(ZrO_2 薄膜)與金屬基連接板(Stainless steel)的接合良好，因此如何選用在高溫化學穩定性高且接合強度好的封裝技術 (sealing techniques)是一大嚴峻的難題。目前發展出的金屬陶瓷接合方式，較為重要的有(1)活性填料硬焊(active metal brazing)、(2)熱壓擴散(hot pressure diffusion bonding)、(3)局部過度液相連接(partial transient liquid phase bonding, PTLP)、(4)玻璃焊料接合(glass solder sealing)、(5)緊迫密封接合(compressive sealing)。目前一般商用固態燃料的封裝接合為活性填料硬焊，但是在一般以Ag為基底的商業焊料，氧化鋯側會產生隙小裂縫，並且接合反應層中間會產生以Ag為主的軟相，這都是不利於金屬陶瓷接合的部份^[1]。相同的情形也再以Au基為主的商業焊料上^[2,3]。並且慎重考量固態燃料電池之封裝所消耗的製造成本也一直為大量生產的詬病。

為了改善此缺點我們改採用局部過度液相連接法(partial transient liquid phase bonding, PTLP)，此接合法可在較低溫度與較低壓力下進行。選用 Ti-Ni-Ti 的多層金屬薄片接合，而且鈦金屬具有低密度及高熔點 ($1668^{\circ}C$) 特性，耐蝕性佳，比重輕，藉由其它元素添加及應變處理，可大幅提高強度。鈦金屬活性極強，易與陶模材料、金屬端發生化學反應。中間箔片層的產物 Ni，從文獻得知 Ni_xTi_y 反應物

冷卻到室溫後具備不錯的降伏強度^[4]。

本實驗主要探討 Ti-Ni-Ti 的多層金屬薄片對於全安定氧化鋯(8Y-ZrO₂)與不銹鋼(316L)之間的反應機制，並搭配不同溫度與時間做退火觀察，利用 SEM/EDS 分析其金屬-陶瓷側反應物之變化，並利用 Ti-Ni、Ti-Ni-Fe 相圖探討整體反應生成機制，在未來 SOFC 系統的整合上提供一些重要基礎的參考資料數據並且提供新型接合技術應用在固態燃料電池中的氧化鋯薄膜-不銹鋼基材。



第二章 理論基礎與文獻回顧

2-1 燃料電池

2-1.1 燃料電池簡介

燃料電池是一種將化學能直接轉換變成電能的裝置，它並不『儲存』能源，而是『轉換』能源，只要持續的補充燃料與氧化劑，即可連續運轉發電產生電流。

燃料電池之發電原理始於1839年由英國人威廉葛洛夫(W.R.Grove)從事水的電解反應時，發現水電解的逆反應可以產生電力。因此(W.R.Grove)發表了全世界第一篇有關燃料電池研究的報告，其構造是以鉑做為電極，以氫為燃料搭配氧為氧化劑，所研製出的單電池。到了1889年由Mord與Langev採用類似Grove的架構，發展出電流量約 0.2 A/cm^2 的單電池，並首度將其命名為燃料電池(Fuel Cell)。然而固態氧化物燃料電池的概念一直到1899年才由Nernst提出^[5]。

現今 SOFC 在大型發電廠中佔有能源利用效率最高的優勢（超過75%轉換率），視為應用的最主要領域。SOFC 在運輸方面之應用是把它作為輔助電源（APU，auxiliary power units）。獨立提供車上需要的電力（安全性和舒適性像後窗加熱、ABS、動力固定、座位調節和加熱、電機和齒輪箱的控制和其他用電系統等等），且開大功率的

空調不會影響汽車的加速動力並能節約燃料能量。自此帶動了各國研究機構、學術單位、能源業界、汽車工業界等持續且積極的研究開發^[6]。

2-1.2 燃料電池的種類

燃料電池若以操作溫度的高低可分為60~200°C的低溫型、160~220°C的中溫型、和600~1000°C的高溫型。利用電解質的相的型態分為固態燃料電池與液態燃料電池，Table. 2-1來輔助說明各種燃料電池的簡介及型式。

(A) 鹼性燃料電池(AFC)^[7]

使用氫氧化鉀(KOH)水溶作為電解質。相對於酸性燃料電池中H⁺離子從陽極傳送到陰極，在鹼性燃料電池中卻是OH⁻離子從陰極傳導至陽極。因此陽極和陰極的反應式為



但是KOH電解液中的濃度會隨著時間不斷下降。因為它的低溶解度使K₂CO₃(電解質產生物)會不斷從電解液中析出，而導致嚴重的問題。可利用CO₂清洗器(scrubbers)和持續供應新鮮KOH電解液在某種程度上會緩解這個問題。但上述兩種方法都必然導致額外的費用和系統

元件增加的麻煩。因為這些限制，鹼性燃料電池在經濟上不是很適用於當作大多數陸地上供電系統。但鹼性燃料電池顯示了驚人的高效率和功率密度，故在航空工業領域應用很顯著，例如鹼性燃料電池成功用於阿波羅任務和太空梭上。

(B) 質子交換膜燃料電池(PEMFC) [7]

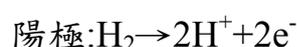
由一種質子導體聚合電解膜通常是一種氟化磺酸基高分子聚合物構成。因為高分子聚合物膜是質子導體，所以PEMFC與接下來介紹的PAFC陰極的反應式一樣分別為

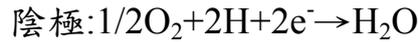


PEMFC適用於可攜式電源和運輸工具。大多數汽車公司開發的燃料電池也大都著重於PEMFC。

(C) 磷酸燃料電池(PAFC) [7]

基本組成多為多孔碳化矽基體夾在兩個塗有鉑催化劑的多孔石墨電極中間，液態 H_3PO_4 電解液被包含在這層很薄的多孔碳化矽基體中。氫氣作為燃料，而空氣或者氧氣則充當氧化劑。陽極和陰極所發生的化學反應分別為





由於磷酸燃料電池使用了鉑催化劑，所以它們在陽極很容易受到一氧化碳中毒影響。必須保持氫氣的高純度因此對於氫氣的純度要求極高是其缺點。

(D) 熔融碳酸鹽燃料電池(MCFC) [7]

電解質是一種固定在 LiOAlO_2 基體(matrix)中的鹼性碳酸鹽， Li_2CO_3 和 K_2CO_3 的熔融混合物。碳酸根離子 CO_3^{2-} 在MCFC中扮演可移動的電荷載體，陽極和陰極的反應為



在熔融碳酸鹽燃料電池中，在陽極產生 CO_2 ，在陰極消耗 CO_2 。所以MCFC系統必須從陽極排除 CO_2 並循環至陰極使用這種情況和AFC必須從陰極移除 CO_2 正好相反。一般來說，陽極的排氣被送入燃燒器(burner)燃燒掉多餘的燃料，產生的水蒸氣和 CO_2 的混合物與新鮮空氣一起混合，再供給到陰極燃燒器所釋放的熱量預熱了反應空氣，提高反應效率，並藉以維持了MCFC的反應溫度。鎳基電極提供良好的抗腐蝕特性、導電率和催化活性，添加的鉻保持高孔隙率和大比表面積的電極結構；在陰極，鋰化鎳氧化物將對鎳的溶解度降低到最小，以降低對燃料電池性能不良的影響。MCFC相對上比較高的反

應溫度(650°C)提供了燃料選擇的靈活性。 MCFC可以使用氫氣、普通的碳氫化合物像甲烷methane和普通的酒精。 另外MCFC不需要考慮CO的毒化性相反地，CO 還可以作為燃料使用而不是毒物。

固態氧化物燃料電池(SOFC)會在下章節再說明

2-1.3 固態氧化物燃料電池 (SOFC)

SOFC 單電池組成包括(1)陽極或燃料極(anode,fuel electrode)、(2)陰極或空氣極(cathode, air cathode)、(3)固體氧化物電解(electrolyte)、(4)雙極板(interconnect)等四大組件所構。以平板式 SOFC 如 Fig. 2-1 所示。



(1) 陽極(anode)

陽極材料用鎳金屬與摻入 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)電解質材料混合後製成金屬陶瓷電極。主因為具備良好的電催化活性、價格低廉、穩定的電極孔結構和足夠多的孔隙率。由於電解質材料的加入，調節了金屬陶瓷電極的熱膨脹係數，使之能與電解質的熱膨脹係數相匹配。

(2) 陰極(cathode)

陰極通常利用鋇摻雜的錳酸鋇(LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$)與電解質材料(如 YSZ)混合後製成電池的陰電極，選用鋇摻雜的錳酸鋇的主因為

當化學式中 x 值介於 0.1~0.3 時，其熱膨脹係數能與電解質的熱膨脹係數相匹配。此外，LSM 不但具有高氧還原之電催化劑活性，而且具有良好的電子導電性。

(3) 固體氧化物電解質(electrolyte)

固體氧化物電解質其材料具有以下性質：氧離子導電率高，產生出高電力以減小歐姆極化損失。電解質必需膜厚均勻，加工過程無污染。氧化或還原過程中，均能保持性能之穩定性避免產生元素之間的擴散產生導電差的新相。與極板間膨脹率匹配相容性好，必免在操作過程中產生應力造成元件損壞。並且必需高密度減少孔隙的產生防止燃料洩漏造成輸出功率下降。目前有許多開發出之新電解質材料，如： Bi_2O_3 、 CeO_2 、 Ta_2O_5 ，但YSZ仍然是目前公認最佳的電解質材料。絕大多數固態氧化物燃料電池均採用8%三氧化二鈮之氧化鋯為電解質材料。

(4) 雙極板(interconnect)

雙極板在固態氧化物燃料電池中扮演連接相鄰單電池陰極與陽極的作用，必須具備抗高溫氧化性、良好的導電性、以及與固態燃料其他元件相匹配的熱膨脹係數，同時具有導氣的作用。使用材料；

1. 摻入鈣或鋇的鉻酸鋁(Ca-doped LaCrO_3 , LCC；Sr-doped LaCrO_3 ,

LSC)。然而 LCC 燒結性能較差，不易製作成型，而且材料價錢高。

2. 鎳鉻合金，缺點是長期穩定性能較差。

3. 不銹鋼，較穩定而且價錢便宜的優點成為目前平板式 SOFC 常用的雙極板材。

密封材料

高溫密封材料是平板式固態氧化物燃料電池的關鍵材料之一，用於組裝電池時在電極和雙極板間的密封。高溫密封材料必須於高溫下密封性好、穩定度高，以及與固態電解質和雙極板材料的熱膨脹兼容性好等特點。目前，各家廠商都將高溫密封技術列為保密項目，因此材料的具體成份都未公開，已知用於 SOFC 高溫密封材料主要為玻璃 / 陶瓷複合材料等。然而，本實驗利用 Ti-Ni-Ti 多層薄片取代現今常用的 Ag、Au 基底的商業焊料改善其高溫不適用的缺點。

2-1.4 固態氧化物燃料電池工作原理^[5]

固態氧化物燃料電池(SOFC)是利用電化學反應將化學能轉換成電能的機制。操作原理即是將氧氣通往陰極且同時被催化為氧離子，此時的氧離子會經由固態電解質傳遞到陽極，而陽極端則通入燃料氣體，如氫氣(Hydrogen)或甲烷(Methane)等碳氫化合物，完成一個循環機制。如Fig. 2-2

- 陰極反應式 $O_2+4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
- 陽極反應式 1. $2O^{2-}+2H_2 \rightarrow 2H_2O+4e^-$ (通入 H_2)
2. $O^{2-}+CO \rightarrow CO_2+2e^-$ (通入 CO)

氧氣在陰極端因電化學作用解離成氧離子 (O^{2-}) 接著，氧離子在電解質兩側電位差與濃度驅動力的作用下，透過電解質中的氧空位，定向躍遷至陽極側，並與燃料（如氫）進行氧化反應，最後燃料氣體反應生成水或 CO_2 。此電化學反應，在使用氫氣為燃料之情形下，所示為氫氣之氧化生成水的反應，此即為水之電解的逆反應；若是使用一氧化碳為燃料的情形下，為一氧化碳之氧化生成二氧化碳的反應在此反應過程中陽極與陰極開始有電位差產生，造成電子流動，如同電池的作用。進行電化學反應產生電能與水。電解質主要功用利用電解質中的氧空位，使氧離子從陰極定向躍遷至陽極側。

2-2 金屬陶瓷接合技術

由於陶瓷與金屬材料化學鍵結構不同，造成此兩類材料的物理與化學性質差異大，要將這兩類材料做接合一定會遭遇不少困難。包括：(1)熔融金屬難以包覆陶瓷表面，陶瓷主要由共價鍵與離子鍵組成因此配位數少，金屬主要由金屬鍵構成因此配位數大，金屬陶瓷配位數差距甚大因此陶瓷很難被熔化的金屬潤濕。(2)膨脹係數差異過大，此為兩材料接合的最大困難點，膨脹係數的差異會使在升溫與冷卻的過程中產生殘留應力，造成接合處的機械性質與穩定性的下降。(3)陶瓷熔點過高，即使在金屬熔點下依然保持完整不易變形，因此陶瓷的連接表面處理必須要求非常平整與乾淨。(4)大部分陶瓷導熱導電性低，不易直接使用電焊與高能密度熱源加熱，因此金屬陶瓷接合必須採取特殊的措施。

為了解決潤濕性的問題，目前主要在金屬中加入 Ti、Zr、Hf、Pd 等活性元素提升對陶瓷的親和力，然而膨脹係數的問題則可以加入塑性中間層當做緩衝層，中和殘留熱應力。本實驗利用 Ti-Ni-Ti 的多層薄片接合 316L 不銹鋼與氧化鋯。其中 Ni 就是當作軟相的緩衝層使用下列分別舉出五種不同的結合方式分別比較各自的優異性。本實驗採用目前較新穎的局部過度液相連接(partial transient liquid phase bonding, PTLP)。

(1) 活性填料硬焊(active metal brazing)^[9]

此焊接方法又可分為兩類，一種在填料中加入活性元素在欲接合陶瓷上發生化學反應增加潤濕性，另一種是先對陶瓷金屬化然後再進行焊接。前者為現今金屬陶瓷接合最常見的一種方法，在焊料中加入 Ag、Au 等貴重金屬，不但有極佳的結合效果而且又有一定的耐蝕性但是 Ag、Au 不但價格而貴而且能使用溫度過低，通常在 700°C 以下。後者方法雖然沒有價格成本與使用溫度的問題，但是添加入陶瓷的金屬化元素因與母材結構不同，可能會造成孔隙率上升的問題，而且接合的金屬活性高該元素可能會反應造成接合強度下降。Table. 2-2 列出現今利用商業焊料接合不鏽鋼與 Ti 金屬，其中大部分用 Ag 基 Au 基為主，在焊料中間會產生富含 Ag、Au 為主的基底，但此基底為軟相且強度不佳。

(2) 熱壓擴散接合(hot pressure diffusion bonding)^[13]

此接合法主要是利用金屬陶瓷經由加壓加熱的方式，使金屬產生塑性變形而擴大接觸面積，增加原子相互擴散。熱壓擴散接合的優點在於有高的密封性且在高溫有好的耐蝕性，對於固態燃料電池必須在高溫耐蝕的苛刻應用條件下熱壓擴散連接是最適合的方式，但是此方法準備工作複雜無法批量生產使用價格昂貴。Table. 2-3 列出現今用熱壓接合不鏽鋼接合 Ti 金屬的例子，其中大部分的中間產物 FeTi、Fe₂Ti

為硬、脆相會降低接合強度。

(3)局部過度液相連接(partial transient liquid phase bonding,PTLP)^[19]

現今金屬-陶瓷接合大多利用在高溫高壓力下，但是在加壓的同時有可能會使母材的結構產生改變。局部過度液相接合法就是為了解決此問題而誕生的。此方法因為接合時形成液相，因此試片的表面加工處理比較不苛刻，但是使用的中間層是多層薄片會因為擴散速率的不同，而因 Kirkendall effect 產生空孔降低接合強度。Table. 2-4.列出現今利用局部過度液相法連接金屬陶瓷的例子，可看出大部分的熱處理溫度會比活性填料硬焊接合法高，在高溫操作的 SOFC 此方法比較適合其條件。



(4)玻璃焊料接合(glass solder sealing)^[25]

玻璃焊料接合也稱作氧化物焊料接合，係玻璃當作金屬陶瓷接合的中間層。玻璃具有穩定的化學性質不易與基材才發生反應是當做封裝接合的一大優勢。而且封合玻璃材中也可加入陶瓷填充劑，來增加機械強度、調整最終熱膨脹係數、促進結晶（如 Al_2O_3 、 ZrO_2 及 MnO_2 等）。但是在應用上有許多條件。如：玻璃本身的熱膨脹係數必須與基材相當，避免兩者間產生內應力。封合玻璃的軟化點溫度必須要低（通常低於 500°C ），避免待封合元件在熱處理過程中發生結構上的曲

扭變形。玻璃黏度是否恰當，即流動性與附着力間之配合。而且大部份玻璃抗熱抗壓差。如此的多種原因使玻璃焊料接合的應用領域相當受限制^[26]。

(5) 緊迫密封接合(compressive sealing)^[27]

緊迫密封接合法就是在兩基材中放入中間層再由外部施加裝配負載，介由中間層可與母材相互滑移的特性到達接合的效果，由於中間層與基材並非連結在一起因此可以容忍彼此間的熱膨脹係數的差異。目前中間層多使用雲母、Ni、Cu，但是由於此接合方式的密封性不佳因此不適用在 SOFC 的封裝接合上^[28]。



第三章 實驗方法與步驟

本實驗將氧化鋯(8Y-ZrO₂)與 316L 不銹鋼利用 Ti-Ni-Ti 箔片以部份暫態液相接合法接合，分別在不同溫度同一時間下或同一溫度配合不同時間進行燒結動作，並研究其微觀介面之反應。實驗流程如 Fig.3-1 所示，分別詳細簡介試片製備流程與儀器分析。

3-1 試片之製備

Table. 3-1. 316L 不銹鋼成分比例

Alloy(wt%)	C	Fe	Cr	Mo	P	S	Si	Ni	Mn
316L不銹鋼	0.01	Bal	18.0	2.5	0.04	0.09	0.23	10.42	1.05

製造廠商：中國鋼鐵股份有限公司

Table. 3-2. 8Y-氧化鋯成分比例

Ceramic(wt%)	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
8Y-氧化鋯	13.8	Bal	0.2	0.002	0.005	0.005	0.002

平均粒徑：0.3um

製造廠商：Ultimate Materials Technology Co.,Ltd

鈦箔厚度 50 μm (commercial pure titanium, cp-Ti .99.9 wt% Ti, <0.1

wt% C、N、Fe, Ultimate Materials Technology Co.,Ltd)

鈦箔厚度 100 μm (99.9 wt% Ni, <0.1 wt% C、N、Fe, Ultimate Materials Technology Co.,Ltd)

3-2 接合條件

將氧化鋯與不銹鋼切割成 10mm*10mm*2mm 大小，鈦箔鎳箔也剪成 10mm*10mm 之大小。進一步研磨、拋光，再使用超音波丙銅震盪、清洗、烘乾，將鈦箔鎳箔置於氧化鋯與不銹鋼中間放入夾具如 Fig.3-2 所示，為了避免鎢鋼夾具與不銹鋼、氧化鋯發生反應，在鎢鋼夾具與不銹鋼、氧化鋯之間置入石墨墊片石作為阻隔。本實驗的熱處理條件為持溫 1hr：950°C, 1050°C, 1150°C, 1250°C。另在 1050°C 下分別持溫 0.1, 0.5, 1, 3, 6, 36hr。1050°C 為沃斯田鐵化溫度主要為用來晶粒細化而產生均勻且適合晶粒尺寸大小的分佈顯微結構，之後將夾具放入管型爐中 (Tube Franace, Lindberg / Blue M, Asheville NC, USA) 燒結。升溫前須先將管型爐抽至真空 2×10^{-4} torr 並通入一大氣壓保護氣體，重複三次後開始升溫加熱，在加熱過程中要隨時保持以一大氣壓的保護氣體以免金屬陶瓷側氧化，升溫與降溫速率皆控制在 5°C/min，待管型爐冷卻至室溫後再取出試片作後續切割動作。

3.3 分析試片的製備

以慢速切割機 (Low Speed Saw, ISOMET BUEHLER) 搭配鑽石刀片切取不同熱處理條件下的接合試片，接合試片則沿著垂直於氧化鋯與不銹鋼介面的方向切取試片，製作 SEM 之試片。

(一) SEM 試片：將氧化鋁與不鏽鋼接合的介面試片切割成適當大小(約 10mm*5mm)後，依製備金相試片的標準程序將試片表面加以研磨先從 400 號粗細度砂紙研磨試片表面依序換 600、1200、2000 號砂紙，之後以氧化鋁粉拋光處理。

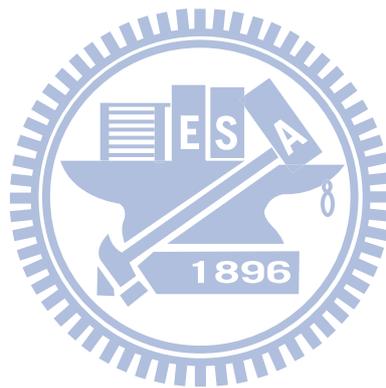
3.4 分析儀器

(一)掃瞄式電子顯微鏡 (SEM/EDS)

掃瞄式電子顯微鏡是利用電子槍產生電子束經柵極聚集而形成數 μm 大小的點光源，在陽極加速電壓作用下經過電磁透鏡所組成的電子光學系統。由電子槍放射出的電子束與標本的電子雲交互作用釋出低能量電子，這些電子被偵測器偵測時，訊號經由放大器送至螢幕成像。入射電子撞擊試片外層原子，會釋放出弱鍵結的電子，稱為二次電子。

因為是低能量的電子，二次電子產生的數量，會受到試片表面起伏狀況的影響，所以可以偵測出試片表面的形貌特徵。當入射電子撞擊試片原子核產生彈性碰撞的高能量電子，稱為背向散射電子。反射電子的數量會因試片元素種類的不同而有所差異，主要是用來觀察原子序對比影像。本實驗使用熱場發射掃瞄式電子顯微鏡 (FESEM,

JSM-6500F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) 之背向散射電子成像 (BEI) 與二次電子成像 (SEI), 觀察氧化鋁陶瓷與316L不鏽鋼接合介面之微觀組織與元素擴散行為, 並以EDS鑑定試片中各相組成元素分析, SEM之操作電壓為20kV。因陶瓷部分試片不導電, 為避免在腔體內觀察試片時產生電荷累積放電 (charging) 現象, 需使用Ion coater在試片表面度上一層鉑(Pt), 設定電流為20mA, 濺鍍時間為120秒。



第四章 結果與討論

4-1 溫度效應

4-1.1 SEM/BEI 分析

Fig. 4-1. 為 8Y 氧化鋯利用 Ti-Ni-Ti 多層箔片接合 316L 不鏽鋼的 SEM/BEI 全景圖，左側為 316L 不鏽鋼(標記為 S-S)，右側為 8Y 氧化鋯 (標記為 ZrO_2)，其中圖(a)-(d)分別為 950°C, 1050°C, 1150°C, 1250°C 固定持溫一小時。在 Fig. 4-1(a) 比較兩邊的鈦箔反應程度發現不鏽鋼側的鈦箔反應比氧化鋯的鈦箔更加劇烈，這是因為不鏽鋼部分元素與鎳箔都向鈦箔方向反應擴散導致產生。從左側觀察不鏽鋼與鈦箔處介面之擴散反應約有四層，推測鈦-鐵-鎳三元素互擴散導致於層狀反應相生成。注意有數量眾多細微球狀析出物 ($<1 \mu m$) 分佈在第二反應層中與部分累積在邊界中，這是因為邊界是釋放應變能最佳地方所在。觀察左側鈦箔內有深色 α -Ti 針狀物析出在灰色基材，但在右側鈦箔卻多出現 Ti_2Ni 淺色條狀與深色 α -Ti 析出物此為三相共存區。中間鎳箔與左右兩側鈦箔形成三層層狀反應相且左右幾乎對稱，從 Fig. 4-3 鈦-鎳相圖中固容量可解釋出第二層的層狀反應相相對於其他左右兩層明顯增厚許多。鈦箔與氧化鋯產生反應相則因為鈦與氧親合力高產生一層薄薄的深色層狀反應相。

圖 Fig. 4-1(b)中可看出當升溫至 1050°C 時，兩側鈦箔因鐵或鎳元素劇

烈擴散反應導致變更薄，原本存在於左側鈦箔中深色 α -Ti 針狀物消失不見，初步推測原因是因為大量的鐵、鎳擴散至鈦箔導致。不鏽鋼與鈦箔的反應層增加到五層而且都明顯增厚，尤其黑色小點明顯變大($>1\ \mu\text{m}$)且不只單存存在反應層中並且大量擴散累積至層狀反應物兩側邊界上，由於能量需趨向較低表面能且應變能最低而促使深色微小析出物出現團聚並且累積在兩側邊界上。鈦箔與鎳箔中間三層反應層都增厚且依舊左右對稱。右側鈦箔內的淺色 Ti_2Ni 條狀物消失深色 α -Ti 析出物會分佈在鈦箔鎳箔反應層邊界。隨著溫度的增加鈦箔與氧化鋯經氧化還原反應而產生反應相有增厚的趨勢。



圖 Fig. 4-1(c)比較上述之間不鏽鋼與鈦箔間反應層邊界已經明顯分辨不清且鈦箔完全被反應消耗導致於反應由原先五層減少到三層。鈦-鎳箔間相較於前述較低溫條件只剩下兩層反應層，在淺灰反應層內出現不同形貌的析出物，例如：羽毛狀、針狀、條狀反應相和深色類似球狀團塊反應物。至於右側各反應相也與之前差異不大。

圖 Fig. 4-1(d)由於溫度高達 1250°C ，可發現除氧化鋯側還有一層明顯的反應層，剩餘上述所有清楚界面已經溶解為單一淺色基底相，在靠近不鏽鋼與氧化鋯側反應層有 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ 的淺色相在基材內會有深色顆粒狀和淺色條狀的反應物。

4-1.2 SEM/EDS 分析

把 950°C~1150°C 反應層分為三個部份：不鏽鋼與鈦箔、Ti-Ni-Ti 多層箔片、鈦箔與氧化鋯。我們針對這三處做 EDS 的定量分析。

(a) 950°C~1150°C 之不鏽鋼鈦箔反應 SEM/EDS 分析

Fig. 4-5. 為 316L 不鏽鋼與鈦箔在 950°C/1hr 的反應層 BEI 放大圖，可以把此反應區分作四層形貌皆為層狀。由內到外可分厚度約 4~5 μm 的 $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ ，EDS 定量分析為 68.4 at%Ti、10.3 at%Fe、21.3 at%Ni。與厚度皆為 1~2 μm 的 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}' + \beta\text{-Ti}$ 、 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ ，EDS 定量分析為 59.1 at%Ti、22.9 at%Fe、14.4 at%Ni、3.6 at%Cr + 76.8 at%Ti、15.2 at%Fe、2.9 at%Ni、5.1 at%Cr， $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 層 52.2 at%Ti、33.7 at%Fe、8.8 at%Ni、5.3 at%Cr。 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}'$ 層裡面有大量深色小點 $\beta\text{-Ti}$ 析出物，可視為兩相區。此三層都顯示大量的鐵、鎳元素存在可判定不鏽鋼擴散入鈦箔的距離會比鈦擴散入不鏽鋼的距離要大很多。由文獻指出鎳在鈦的擴散速率大於鐵在鈦的擴散速率^[29]，所以 $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ 中鎳元素的比例會較高。對照 L. I. Duarte 等人所做的 Fe-Ni-Ti 研究文獻這些相符合^[30]，其中 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}'$ 可能為 $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ 在反應成為 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 時的一個暫態相。 σ 成分比列為為 5.3 at%Ti、56.8 at%Fe、5.6 at%Ni、32.3 at%Cr，此反應相在許多不鏽鋼的接合中經常發生。

Fig. 4-6. 為 316L 不鏽鋼與鈦箔在 1050°C/1hr 的 BEI 放大圖，五層形貌皆為層狀。與 950°C/1hr 相比之下除了反應層都增厚之外還多了一層 α -Fe，EDS 定量分析為 68.3 at%Fe、3.3 at%Ni、28.4 at%Cr。由內到外也依序分作 $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ 、 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}' + \beta\text{-Ti}$ 、 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 、 σ ，EDS 定量分析； $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ 層為 68.2 at%Ti、13.2 at%Fe、18.6 at%Ni， $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}' + \beta\text{-Ti}$ 層 57.6 at%Ti、27.4 at%Fe、11.4 at%Ni、3.6 at%Cr + 78.3 at%Ti、14.1 at%Fe、2.7 at%Ni、4.9 at%Cr， $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 層 47.2 at%Ti、37.8 at%Fe、8.7 at%Ni、6.3 at%Cr， σ 層 4.3 at%Ti、57.8 at%Fe、3.3 at%Ni、34.6 at%Cr，前四層與 950°C/1hr 一致，第五層則是在 σ 相產生時常會伴隨產生的 α -Fe。



Fig. 4-7. 為 316L 不鏽鋼與鈦箔在 1150°C/1hr 反應層 BEI 放大圖，此溫度下不鏽鋼側產生很大的變化，不鏽鋼與鈦箔由五層反應層減少為三層，鈦箔已完全消耗殆盡變成以鈦鎳為基底的反應物。三層反應物分別為 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 、 σ 、 α -Fe，而且可發現會有少量的 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 在 TiNi 基底形成圓球狀。EDS 定量分析； $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 層為 42.0 at%Ti、39.7 at%Fe、10.3 at%Ni、8.0 at%Cr， σ 層 9.6 at%Ti、62.4 at%Fe、6.3 at%Ni、21.7 at%Cr， α -Fe 層 70.3 at%Fe、5.4 at%Ni、24.3 at%Cr 也因為鈦箔的完全消耗消失使得無法再持續供給鈦元素，造成 $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ 與 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}'$ 這種富含鈦的相消失。

(b) 950°C~1150°C 之 Ti-Ni-Ti 多層箔片反應 SEM/EDS 分析

Fig. 4-8. 為鎳箔與鈦箔在 950°C/1hr 的反應層 BEI 放大圖，分成靠近鈦箔厚度 5 μ m 的層狀 Ti₂Ni 相、中間厚度 15 μ m 的兩相區 Ti₂Ni+TiNi 與最靠近鎳箔厚度 3 μ m 的層狀 TiNi₃ 相，且在 TiNi₃ 層的靠近鎳箔側的地方有因 Kirkendall effect 所產生的空孔。經 EDS 定量分析 Ti₂Ni 層為 66.4 at%Ti、6.9 at%Fe、26.7 at%Ni，TiNi 層 50.9 at%Ti、49.1 at%Ni，TiNi₃ 層 25.8 at%Ti、74.2 at%Ni。在鈦箔側的此三相反應產生也可判定鎳散入鈦的距離會比鈦擴散入鎳的距離要大很多。在 1050°C/1hr 的 Ti-Ni-Ti 多層箔片反應並無太大差別因此不再加以討論。



Fig. 4-10. (a) 為 316L 不鏽鋼與 Ti 箔在 1150°C/1hr，基底為 45.8 at%Ti、7.1 at%Fe、47.1 at%Ni 此為 TiNi 相，在基底內會有如條狀和羽毛狀針狀的 TiNi₃ 產生。圖 4-10. (b) 為黑色團狀物的放大圖，放大之後可發現除了深色蟲狀反應物之外，還有顏色偏灰色的蟲狀反應物。依照相的形貌與顏色可能為凝固所產生下來的 β -Ti 與 Ti₂Ni。

(c) 950°C~1150°C 之鈦箔與氧化鋯反應 SEM/EDS 分析

Fig. 4-11. 為氧化鋯與鈦箔在 950°C/1hr 的反應層 BEI 放大圖，深色層狀反應層厚度約為 3 μ m 取任意三點當取 EDS 做定量分析，如

表 4-6. Ti 與 O 的比例接近 1:2，命名為 TiO_{2-x} ，生成機制為氧化還原反應，造成氧化鋯中大量的氧擴散到鈦側形成 TiO_{2-x} 。此反應層也有效抑制鋯擴散到鈦側，使鋯與鈦的交互擴散無反應，被視為當做阻擋層的效果。Fig. 4-12、Fig. 4-13 為為氧化鋯與鈦箔在 $1050^\circ\text{C}/1\text{hr}$ 、 $1150^\circ\text{C}/1\text{hr}$ 的反應層 BEI 放大圖，再更高溫下氧化還原反應更加劇烈 TiO_{2-x} 也有增厚的趨勢。

(d) 1250°C SEM/EDS 分析

由圖 Fig. 4-14. 為 8Y 氧化鋯利用 Ti-Ni-Ti 多層箔片接合 316L 不鏽鋼在 1250°C 持溫一小時基地的 SEM/BEI 放大圖。此溫度下氧化鋯側鈦箔也消耗殆盡，無法分別鈦箔鎳箔的原始介面基底產生許多深色 γ -(Fe,Ni) 與淺色板條狀 TiNi_3 。 γ -(Fe,Ni) 為 8.8 at%Ti、36.5 at%Fe、44.6 at%Ni、10.1 at%Cr， TiNi_3 元素分析 24.7 at%Ti、10.9 at%Fe、62.4 at%Ni、2.0 at%Cr。可發現在 TiNi_3 淺色板條狀也有在 γ -(Fe,Ni) 相成散亂條狀分布。深色塊狀鈦氧化物可分做兩種不同成分比例分別是 40.6 at%Ti、59.4 at%O 的 Ti_2O_3 與 48.2 at%Ti、51.8 at%O 的 TiO ，其中靠近氧化鋯側 Ti_2O_3 的成分比例分部較多 TiO 相對較少代表氧分部在基底內是呈現 downhill 擴散機制。

4-1.3 950°C~1250°C 擴散機構

Fig. 4-2. 為 8YZrO₂/Ti-Ni-Ti/316LS-S 接合後的微觀反應示意圖，分別在(a)950°C/1hr, (b)1050°C/1hr, (c)1150°C/1hr, (d)1250°C/1hr。從介面可清楚界定三個不同的擴散機構；較低溫度(950°C, 1050°C)在冷卻時通過共晶溫度(942°C)形成 β -Ti 和 Ti₂Ni，高溫度(1150°C)經由共晶溫度(1118°C)冷卻行成 TiNi 與 TiNi₃，液相溫度(1250°C) 最後形成 TiNi₃ 與 γ -(Fe,Ni)。

不鏽鋼側鈦箔擴散變化相當複雜因為同時與相鄰兩側(鎳箔跟 316L)反應，在溫度 950°C 下，因鐵、鉻、鎳與鈦彼此之間互擴散能力不同，由文獻可知鎳、鐵擴散至 α -鈦(或 β -鈦)的擴散係數遠大於 α -鈦(或 β -鈦)進入鎳或鐵，當擴散反應產生時主要產生的相會在 Fe-Ni-Ti 三元相圖的鈦側端。且在超過 900°C 以上將在 Ti-Ni 端造成液相(Liquid phase)產生，所以當溫度升到 950°C 在 316L/Ti 箔界面處產生接觸熔化(contact melting)，而造成液相原因為 Ti₂Ni 與 β -Ti 的共晶溫度為 942°C，當接觸熔化結束後界面處會有共晶熔化(eutectic melt)產生的反應層 Ti₂Ni，在冷卻過程中鐵與鎳會往鈦箔處持續固化擴散(solid-state diffusion)，因為鐵與鎳晶格(lattice)相近由文獻指出鐵可以取代鎳 30-50%，導致 Ti₂Ni 中的部分鎳被鐵所取代而使冷卻後最終相(Ni,Fe)Ti₂^[30]。持續冷卻過程當中，鐵或鎳原子再持續的經由固化

擴散持續不斷的往(Ni,Fe)Ti₂ 界面進行固態擴散導致兩相區形成 (Fe,Ni)Ti'+ β -Ti，此區為 Ti₂Ni 到 TiNi 過渡區。此過渡區反應結束候就是穩定態的(Fe,Ni)Ti，當(Fe,Ni)Ti 固溶體形成時因鈦可以固溶鉻的含量很少，導致鉻集中堆積在某一區域之後冷卻下來形成 σ phase^[31]。升溫到 1050°C 實可發現四層反應都因溫度上生反應更加劇烈厚度增厚，而且多產生了一層反應層 α -Fe。生成機構為因鉻為結構 BCC 肥粒鐵(ferritic)穩定元素，當升溫至 1050°C 時，鉻的 uphill diffusion 程度更加明顯使靠近 σ 相的不鏽鋼側也產生鉻元素比例上升的現象，在冷卻時會由原本沃斯田鐵(austenite)轉變為肥粒鐵 (α -Fe)^[31]。原在(Fe,Ni)Ti'裡的 β -Ti 黑點析出的量變多，在冷卻過程當中 β -Ti 為降低應變能而往兩側擴散且沿晶界處形成長條狀 β -Ti 或較大 β -Ti 黑點。升溫到 1150°C 此反應溫度高原子擴散不均勻造成界面彎曲呈現不規則狀，鈦箔完全反應消耗完畢在 1150°C 已完全呈現液相，此時擴散阻力變小導致不銹鋼中大量的鐵、鉻、鎳原子固溶至液相中，在緩慢冷卻過程當中，靠近左側的 S-S 因為基材效應使液相中鐵、鉻、鎳原子集中於左側並造成(Fe,Ni)Ti 固溶體的反應層產生，(Fe,Ni)Ti 固溶體產生也促使鉻原子在(Fe,Ni)Ti/S-S 介面處有 uphill diffusion 現象並在冷卻過程當中析出 σ 相與 α -Fe。而剩餘液相會轉變為 β -Ti 析出於(Fe,Ni)Ti 晶界上。

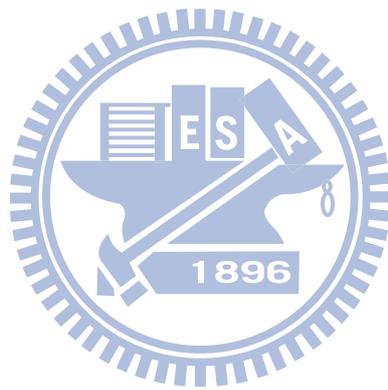
再來介紹 Ti-Ni-Ti 多層箔片擴散變化，在接合中提供兩端不鏽鋼-陶瓷間應力緩衝處另外從示意圖看出鎳箔厚度隨溫度提升而變薄，代表在升溫過程當中大量的鎳是以 outer diffusion 進入鈦箔產生連續反應相。位於 Ti-Ni 界面處連續一串的孔洞(voids)就是說明 Ni/Ti 間彼此互擴散程度不同所造的 Kirkendall voids，越高溫擴散程度越劇烈而孔洞也明顯且變大。當大量的鎳進入鈦側因為共晶現象(942°C)造成界面有液相產生，配合鈦-鎳二元相圖會先形成距離 Ti 較近的 Ti_2Ni 與 $\beta-Ti$ ，當滿足形成一定量的 Ti_2Ni ，Ni 會尋找下一個自由能更低的相介於 Ni 與 Ti_2Ni 之間，依序這樣推測其相為 $TiNi$ ，因此產生 Ti_2Ni 與 $TiNi$ 的反應層，之後鎳再供給 $TiNi$ 形成 $TiNi_3$ 。其中 950°C 鈦箔內 $\alpha-Ti$ 會生長成針狀的原因如 Fig. 4-9 所示， $\alpha-Ti$ 會在 $\beta-Ti$ 的晶界成核，由於鐵鎳為 $\beta-Ti$ 的安定元素但不利於 $\alpha-Ti$ 的生長，所以 $\alpha-Ti$ 會在 $\beta-Ti$ 中鐵或鎳分部較少的區域成長最後以針狀的形貌出現。但鐵或鎳擴散隨溫度逐漸提升而大量固溶鈦箔表面，所以當結構較鬆散的 $\beta-Ti$ 被鐵鎳所佔滿，抑制了 $\alpha-Ti$ 生長又加上鐵鎳佔據使晶格應變能變大，要從 $\beta-Ti$ 轉變成 $\alpha-Ti$ 的機率大大降低所導致 1050°C 只剩部分的 $\beta-Ti$ 。超過 1150°C 會經由共晶溫度(1118 °C)冷卻形成 $TiNi$ 與 $TiNi_3$ ，因為共晶形成兩相共存區在冷卻時兩相凝固率不同 $TiNi_3$ 與組相對量不同所導致有羽毛狀、長條狀針狀等。在固態遠端

最後凝固的液體為低溫共晶(942°C)的現象使 β -Ti 與 Ti_2Ni 產生，此為黑色團狀物的產生原因。

右側氧化鋯鈦箔擴散變化相較之下較不複雜，因為主要只與鎳箔反應，因此在此側的鈦箔內鎳含量相對於較高冷卻時會析出鈦鎳反應相，在溫度 950°C 下由鈦-鎳二元相圖可知因受到鎳擴散入箔片的影響會在冷卻析出淺色的 Ti_2Ni 與深色 α -Ti，文獻所敘述在形成 Ti_2Ni 時附近的鎳濃度降低使得 α -Ti 的形貌顯得粗大^[32]，隨著溫度的增加(1050°C ~1150°C) 鎳擴散入鈦箔的含量增加造成 β -Ti、 α -Ti+ Ti_2Ni 的轉變溫度降低，始 α -Ti+ Ti_2Ni 生成不易。只有在 β -Ti 與層狀 Ti_2Ni 邊界上有少許的 α -Ti 析出。

最後升至 1250°C 高溫相，此溫度下鈦鎳已呈液相無法區分原箔片介面，而且也因晶格相的瓦解導致在 TiO_{2-x} 側的氧可以擴散到內部形成 TiO 與 Ti_2O_3 ^[33]，而且靠近氧化鋯側 Ti_2O_3 分佈較多遠離則是 TiO 分佈多此為 downhill 的擴散形式。在主要含鐵鎳鈦的液相凝固時首先會由熔點較高 γ -(Fe,Ni) 在靠近固態的不銹鋼與 TiO_{2-x} 生成厚度約 20~30 μm ，之後液相冷卻下來時產生 γ -(Fe,Ni) 和 $TiNi_3$ 基底。另外由 Fe-Ni-Ti 三元液相線相圖，1250°C 時所產生的相主要在 Ti 占有

率 50 at%以下，由液相冷卻下來時產生 γ -(Fe,Ni)和 TiNi_3 ，這與 EDS
量測結果相符合。



4-2 時間影響

4-2.1 SEM/BEI 分析

為了更進一步了解反應層的變化趨勢，我們選在接近 316L 不鏽鋼沃斯田鐵溫度(Austenite temperature) 1050°C 做不同時間影響。選 0.1hr, 0.5hr, 1hr, 3hr, 36 五組不同持溫時間。 Fig. 4-15 為 8Y 氧化鋯利用 Ti-Ni-Ti 多層箔片接合 316L 不鏽鋼的 SEM/BEI 全景圖，左側為 316L (標記為 S-S)，右側為 8Y 氧化鋯 (標記為 ZrO₂)，其中圖(a)-(e)分別為 0.1hr, 0.5hr, 1hr, 3hr, 36hr 固定溫度 1050°C。 Fig. 4-15 (a) 1050°C 持溫時間 0.1hr 不鏽鋼鈦箔反應相為三層，可以針對這三層去做 EDS 定量分析，找出最初的相。鈦箔鎳箔反應仍成左右對稱由外向內依序生成 Ti₂Ni, TiNi, TiNi₃，氧化鋯側則是與鈦箔反應產生 TiO_{2-x}，也因極短時間持溫使針狀 α -Ti 的成核成長時間不足而無法生成。但在 Fig. 4-15(b)1050°C 持溫時間 0.5hr 鈦箔被消耗量兩側反應層明顯增厚許多，鈦箔不鏽鋼出現五層反應與 1050°C 持溫 1hr 的反應相似分別為(Ni,Fe)Ti₂、(Fe,Ni)Ti' + β -Ti、(Fe,Ni)Ti、 σ 相與 α -Fe，在(Fe,Ni)Ti'層附近也有為了釋放應變能聚集的 β -Ti 顆粒，鈦箔內有因鐵鎳擴散而產生的針狀 α -Ti，估計 α -Ti 在此持溫時間獲得夠多的額外活化能因此可在此成核成長。但是在 Fig. 4-15(c)持溫時間 1hr 原來在 0.5hr 存在的針狀 α -Ti 卻消失不見，推測主要原因鐵鎳擴散至

鈦箔的相對量於短時間 0.5hr 多，有利 β -Ti 但不利 α -Ti 生長造成針狀 α -Ti 消失。

Fig. 4-15(d) 1050°C 持溫時間 3hr，鈦箔幾乎消耗完畢只剩下一些殘留的鈦箔導致反應層 $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ 、 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 和 Ti_2Ni 消失，但是在 TiNi 基底中有許多深色 Ti_2Ni 顆粒狀反應物。另外在靠近層狀的 TiNi_3 側有許多淺色針狀反應物應同為 TiNi_3 。Fig. 4-15(e) 不鏽鋼側鈦箔完全反應消失只剩最 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 、 σ 相與 α -Fe。 β -Ti 顆粒聚集成直徑約 $3\mu\text{m}$ 的大顆粒與蟲狀，此形貌對於 Ti 顆粒有最低的應變能最為安定。在 TiNi 基底中的深色 Ti_2Ni 顆粒狀反應物消失， TiNi 基底縮減 TiNi_3 反應層大大增厚在基底析出大量的針狀。

4-2.2 SEM/EDS 分析

從 Fig. 4-15. 可看出鈦箔的存在與否為主要影響反應層的主因，因此把持溫三小時鈦箔消耗完畢當做持溫短時間長時間的分隔。

(a) 持溫 0.1hr, 36hr 之不鏽鋼鈦箔反應 SEM/EDS 分析

Fig. 4-17 為 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ ZrO_2 經 1050°C/0.1hr 擴散反應後不鏽鋼側鈦箔反應層放大圖(BEI)，三層反應層分別為 $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ 、 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 與 σ 相經 Table.4-9. EDS 定量分析， $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ 層為 67.0 at%Ti、1.7 at%Cr、15.6 at%Ni、15.7 at%Fe， $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 層 50.3 at%Ti、

5.4 at%Cr、8.4 at%Ni、35.9 at%Fe， σ 相層 4.2 at% Ti、26.7 at%Cr、5.6 at%Ni、63.5 at%Fe。 Fig. 4-18 為 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/36hr 擴散反應後不鏽鋼側鈦箔反應層放大圖(BEI)，三層反應層分別為(Fe,Ni)Ti、 σ 相與 α -Fe 經表 4-10. EDS 定量分析，(Fe,Ni)Ti 層為 44.8 at%Ti、6.1 at%Cr、14.1 at%Ni、35.0 at%Fe， σ 層 6.4 at%Ti、25.3 at%Cr、6.9 at%Ni、61.4 at%Fe， α -Fe 層 29.4 at%Cr、4.7 at%Ni、65.9 at%Fe。

(b) 長時間持溫 Ti-Ni-Ti 多層箔片反應 SEM/EDS 分析

Fig. 4-19 為 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/3hr 擴散反應後鈦箔鎳箔側反應層放大圖(BEI)，基底析出的小深色點為 Ti₂Ni 淺色針狀為 TiNi₃，經表 4-11. EDS 定量分析: Ti₂Ni 層為 64.6 at%Ti、30.8 at%Ni、4.6 at%Fe，TiNi₃；26.7 at% Ti、68.3 at%Ni 5.0 at%Fe，基地 48.6 at% Ti、50.4 at%Ni、5.0 at%Fe。 Fig. 4-20 為 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/36hr 擴散反應後鎳箔鈦箔側反應層放大圖(BEI) 在長持溫下層狀 Ti₂Ni 會瓦解變成一顆顆小點析出在 TiNi 基底，TiNi 基底與 TiNi₃ 都有增厚的趨勢。

4-2.3 1050°C 反應機制討論

Fig. 4-16 為 8Y 氧化鋯利用 Ti-Ni-Ti 多層箔片接合 316L 不鏽鋼的模擬示意圖，左側為 316L (標記為 S-S)，右側為 8Y 氧化鋯 (標記為 ZrO₂)，其中圖(a)-(e)分別為 0.1hr, 0.5hr, 1hr, 3hr, 36hr 固定溫度 1050°C。在最短時間 0.1hr 時鈦箔片側首先生成 (Fe,Ni)Ti₂ 和 (Fe,Ni)Ti，由上個章節所提到鐵鎳擴散進入鈦的距離都比鈦擴散進入鐵的距離大很多所以在側會形成 Fe-Ni-Ti 三元為主的結構，在 1050°C 鎳會最先與鈦形成部分液相之後冷卻形成 Ti₂Ni，緊接鐵擴散進入 Ti₂Ni 取代部分鎳形成 (Ni,Fe)Ti₂。(Ni,Fe)Ti₂ 再與不鏽鋼反應形成 (Fe,Ni)Ti。持溫時間的增加到 0.5hr 鈦箔不鏽鋼互擴散形成液相也相對增多，完全冷卻形成 (Ni,Fe)Ti₂ 的時間也增加，為了形成的 (Fe,Ni)Ti 會先反應成 (Fe,Ni)Ti' + β-Ti 的暫態相以便反應進行。

1050°C 下持溫時間越長鎳擴散入鈦箔所先形成的液體形成越多，鈦箔在持溫三小時之後幾乎消耗完畢，但是不鏽鋼中的鐵鎳元素相對於是無限供給會一直持續擴散入液相當中。1050°C 在持溫 36hr 下，鎳鐵元素持續不斷擴散入鈦鎳液相內，由三元相圖可之鐵鎳含量的增加會提高液相線溫度，使液相轉變為固相形成 (Fe,Ni)Ti，在 (Fe,Ni)Ti 會有深色球狀顆粒狀的 β-Ti。冷卻過程中，因鎳堆積形成 σ 相與 α-Fe。比較持溫反應前後的實驗結果發現不鏽鋼側鈦箔型

態的改變，在固/液反應過程中鈦原子不斷的往兩側擴散消耗，隨著持溫時間的增加，由 β -Ti 中生成 α -Ti 之後 α -Ti 消失以 β -Ti 的形態持續反應消失， $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}_2$ 、 $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ 隨著態箔消失而消失，介面主要以 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 相為主。

Ti-Ni-Ti 多層箔片極短時間 0.1hr 就會依序產生 Ti_2Ni 、 TiNi 、 TiNi_3 三相，當持溫時間到達 3hr 鈦箔幾乎消耗完畢，鎳元素持續不斷擴散入液態中，當鎳元素擴散入一定量形成以 TiNi 為基底的相，冷卻時基底析出深色的顆粒狀 Ti_2Ni 與淺色針狀 TiNi_3 ，再將持溫時間拉長至 36hr 深色的顆粒狀 Ti_2Ni 消失，層狀 TiNi 反應層變小 TiNi_3 變大。代表在 1050°C 下長時間持溫 TiNi_3 反應層比 TiNi 安定，在 Peng He 等人所研究的 TiNi 反應中^[34]，此三相的自由能公式各為；

$$G(\text{Ti}_2\text{Ni}) = -49120 + 17.208T \text{ (J/mole)}$$

$$G(\text{TiNi}_3) = -55585 + 15.962T \text{ (J/mole)}$$

$$G(\text{TiNi}) = -54600 + 18.133T \text{ (J/mole)}$$

把實驗溫度 1050°C 代入；

$$G(\text{Ti}_2\text{Ni}) = -31051 \text{ (J/mole)}$$

$$G(\text{TiNi}_3) = -38824 \text{ (J/mole)}$$

$$G(\text{TiNi}) = -35560 \text{ (J/mole)}$$

由能量觀點自由能最低代表最安定，與實驗符合。

在以 TiNi 為基底中 Ti_2Ni 生成圓球狀而 TiNi_3 卻析出針狀；因為 TiNi 、 Ti_2Ni 皆為立方晶結構(cubic)，當 Ti_2Ni 析出時所產生的應變自由能較小，可允許產生體積較大因此呈現圓球狀。 TiNi_3 為六方晶

(hexgonal)所產生的應變自由能較大，因此會以針狀的形貌在 TiNi 基底出現。



第五章 結論

1. 不銹鋼與鈦箔在 950°C 持溫一小時下就會反應產生 $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ 、 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}' + \beta\text{-Ti}$ 、 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 、 σ phase 四層反應，升溫到 1050°C 多產生一層 $\alpha\text{-Fe}$ ，升到更高溫 1150°C 鈦箔完全反應成液相不銹鋼反應側只剩下 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 、 σ phase、 $\alpha\text{-Fe}$ 三層。
2. Ti-Ni-Ti 多層箔片在 950°C 就會依序生成 Ti_2Ni 、 TiNi 、 TiNi_3 三相而且左右對稱，而且在鈦箔內會析出針狀 $\alpha\text{-Ti}$ 。升溫到 1050°C 因鐵鎳的大量擴散導致鈦箔內的針狀 $\alpha\text{-Ti}$ 消失，升到更高溫 1150°C 鈦箔完全消耗變成以 TiNi 為基底，在基底中有許多不同形貌的 TiNi_3 生成物。
3. 鈦箔會與氧化鋯生成 TiO_{2-x} 的氧化物，再更高溫下氧化還原反應更加劇烈 TiO_{2-x} 也有增厚的趨勢。
4. 1250°C 下已完全變成液相且反應相拉長，鈦氧化物中的氧可介由液態擴散到中間反應層形成 TiO 、 Ti_2O_3 ，在液態冷卻時會先在固態不銹鋼鈦氧化物生成 $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ ，最後在形成以 $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ 、 TiNi_3 交錯的基底。

5. 在 1050°C 不同持溫下不鏽鋼與鈦箔的反應在 0.1 小時極短時間生成 $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ 、 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 、 σ 相 3 層反應相，0.5hr 會生成 5 層反應相，隨著持溫時間增加鈦箔被不鏽鋼側的鐵鎳持續消耗最後只會剩下 α -Fe、 σ phase 和 $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$ 。
6. 在 1050°C 下鈦箔與鎳箔在短時間(1~3hr)之反應為 $\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{TiNi}/\text{TiNi}_3$ 依序層狀排列，隨持溫時間增加使 Ti_2Ni 形貌會從層狀變成小球狀在反應後母材 TiNi 產生； TiNi 層會經時間拉長後變成母材均勻分佈其中， TiNi_3 為最安定之生成相且在 TiNi 基底會有針狀的反應物產生。



參考文獻

1. Mrityunjay Singh, Tarah P. Shpargel “Brazing of yttria-stabilized zirconia (YSZ) to stainless steel using Cu, Ag, and Ti-based brazes,” *J.Mater Sci*, (2008) 43:23–32.
2. K.ScottWeil, Joseph P. Rice, “Substrate effects on the high-temperature oxidation behavior of a gold-based braze filler metal,” *Scripta Mater.*” 52 (2005) 1081–1085.
3. M. Singh, T. P. Shpargel, R. Asthana. “Brazing of Stainless Steel to Yttria-Stabilized Zirconia Using Gold-Based Brazes for Solid Oxide Fuel Cell Applications.” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 4 [2] 119–133 (2007).
4. I. Rampin, K. Brunelli, M. Dabala, M. Magrini. “Effect of diffusion of Ni and B on the microstructure and hardness of Ti Cp.” *J. Alloy. Compd* 481 (2009) 246–253.
5. 倪學光,李雄,固態氧化物燃料電池金屬連接板之氧化研究,(2007).
6. 楊哲化教授,固態氧化物燃料電池(SOFC)原理與檢測.
7. 燃料電池基礎,ch8 燃料電池類型概述.
8. http://whyfiles.org/shorties/174fuel_cell
9. 蘇建瑋,顏怡文,以銀銅鈦活性填料接合固態氧化物燃料電池不鏽鋼雙極板與鎳鈮安定氧化鋯陶瓷陽極之介面反應與時效研究,(2007).
10. M. Ghosh, S. Chatterjee , B. Mishra. “The effect of intermetallics on the strength properties of diffusion bonds formed between Ti-5.5Al-2.4V and 304 stainless steel.” *Mat. Sci.Eng A-Struct* 363 (2003) 268–274.
11. M. Singh, T.P. Shpargel, R. Asthana. “Braze oxidation behavior and joint microstructure in YSZ/steel joints made using palladium brazes

for SOFC applications. ” *Mat. Sci.Eng A-Struct* 485 (2008) 695–702.

12. G.W. Liu, W. Li, G.J. Qiao, H.J. Wang, J.F. Yang, T.J. Lu.
“Microstructures and interfacial behavior of zirconia/stainless steel joint prepared by pressureless active brazing. ” *J. Alloy. Compd* 470 (2009) 163–167.
13. 張建軍,張樹杰, “非氧化物陶瓷連接技術的進展. ” 硅酸鹽學報, 第3卷第1期,(2002)
14. M. Ghosh, S. Chatterjee, “Characterization of transition joints of commercially pure titanium to 304 stainless steel” *Materials Characterization* 48 (2002) 393– 399.
15. M. Ghosh, S. Chatterjee, “Diffusion bonded transition joints of titanium to stainless steel with improved properties” *Materials Science and Engineering A*358 (2003) 152-158.
16. S. Kundu, M. Ghosh, S. Chatterjee, “Diffusion bonding of commercially pure titanium and 17-4 precipitation hardening stainless steel”, *Materials Science and Engineering A* 428 (2006) 18–23.
17. S. Kundu, M. Ghosh, A. Laik, K. Bhanumurthy, G.B. Kale, S. Chatterjee, “Diffusion bonding of commercially pure titanium to 304 stainless steel using copper interlayer” *Materials Science and Engineering A* 407 (2005) 154–160.
18. M. Ghosh, K. Bhanumurthy, G.B. Kale, J. Krishnan, S. Chatterjee, “Diffusion bonding of titanium to 304 stainless steel”, *J.Nuclear Materials* 322 (2003) 235–241.
19. J.X. Zhang, R.S. Chandel, Y.Z. Chen, H.P. Seow, “Effect of residual stress on the strength of an alumina–steel joint by partial transient liquid phase (PTLP) brazing, ” *J.Mater.Process. Technol.*, 122 (2002) 220–225.

20. G.Ceccone, M.G.Nicholas, S.D.Peteves, A.P.Tomsia, B.J.Dalgleish, A.M.Glaesetr, “An evaluation of the partial transient liquid phase bonding of Si₃N₄ using Au coating Ni-22Cr foils”, *Acta mater.* Vol. 44, No. 2, pp. 657-667, 199.
21. Chunguang Zhang, Guanjun Qiao, Zhihao Jin, “Active brazing of pure alumina to Kovar alloy based on the partial transient liquid phase (PTLP) technique with Ni–Ti interlayer”, *J.Eur.Ceram.Soc*, 22 (2002) 2181–2186.
22. Jae Joong Kim, Jin-Woo Park, Thomas W. Eagar, “Interfacial microstructure of partial transient liquid phase bonded Si₃N₄-to-Inconel 718 joints”, *Mate.Sci.Eng.A-Struct*, 344 (2003) 240_/244.
23. Zheng Chena, M.S. Cao, Q.Z. Zhao, J.S. Zoua, “Interfacial microstructure and strength of partial transient liquid-phase bonding of silicon nitride with Ti/Ni multi-interlayer”, *Mate.Sci.Eng.A-Struct*, 380 (2004) 394–401.
24. Huiping Duan, Jun Luo, Karl-Heniz Bohm, Mustafa Kocak, “Effect of the formation process of transient liquid phase (TLP) on the interface structure of TiAl joints”, *J.Univ.Sci.Technol B*, 12 (5) 431.
25. Maxime J-F Guinel, M. Grant Norton, “Selection criteria for sealing glasses for SiC packaging”, *J.Non-Cryst.Solids* 347 (2004) 173–179
26. 葉志賢,徐錦志,” 無鉛低熔點 SnO-MgO-P₂O₅ 玻璃” ,(2004).
27. 田傑文,林志光,“固態氧化物燃料電池元件熱應力與機械性質分析,(2009).
28. K. Scott Weil, Christopher A. Coyle, John S. Hardy, Jin Y. Kim, “Guan-Guang Xia Alternative planar SOFC sealing concepts”
29. S. Dziallach, W. Bleck, M. Köhler, G. Nicolini and S. Richter, “Roll-Bonded Titanium/Stainless-Steel Couples, Part 1:Diffusion and

- Interface-Layer Investigations”, *Adv. Eng. Mater.*, 11, 1-2(2009).
30. L.I. Duarte, U.E. Klotz, C. Leinenbach, M. Palm c, F. Stein, J.F. ,
“ Loffler Experimental study of the Fe–Ni–Ti system”, *Intermetallics*
xxx (2009) 1–11.
 31. B.Aleman, I.Gutierrez, and J.J.Urcola,“Interface microstructures in
diffusion bonding of titanium alloys to stainless and low alloy steels”,
*Mater. Sci. Technol.*9(1993)633-641.
 32. I. Rampin, K. Brunelli, M. Dabala, M. Magrini , “Effect of diffusion
of Ni and B on the microstructure and hardness of Ti Cp”, *J. Alloys.
Comp* 481 (2009) 246–253
 33. T.G. Mazhuga, T.Ya. Velikanova, A.V. Gapon, P.S. Martsenyuk, E.L.
Semenova “The Ti–TiNi–TiOs system”,*J. Alloys.Comp.* 363 (2004)
189–193
 34. Peng He, Jiu hai Zhang, Ronglin Zhou, and Xiaoqiang Li, “Diffusion
Bonding Technology of a Titanium Alloy to a Stainless Steel Web
With an Ni Interlayer. ”

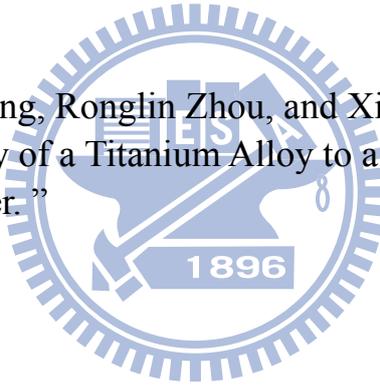


Table 2-1. 燃料電池分類

溫度類型	低溫型(60~200°C)		中溫型(160~220°C)	高溫型(600~1000°C)	
種類	鹼性(AFC)	質子交換膜(PEMFC)	磷酸型(PAFC)	熔融碳酸鹽(MCFC)	固態氧化物(SOFC)
電解質	氫氧化鉀	高分子薄膜	磷酸	熔融碳酸鹽	氧化鋯
電解質型態	液態	固態	液態	液態	固態
陽極	白金/碳	白金/碳	白金/碳	鎳/鉻、鋁	鎳/鋯
陰極	白金(鎳)/碳	白金/碳鉑黑	白金/碳	氧化鎳	錳酸鋇
發電效率	60~70%	43~58%	37~42%	45~60%	50~65%
燃料	純氫	氫、甲醇	氫氣	氫、煤氣、天然氣、沼氣	氫氣、煤氣、天然氣、沼氣
氧化劑	純氧	氧氣、空氣	空氣、氧氣	空氣、氧氣	空氣、氧氣
主要用途	太空、運輸	太空、運輸攜帶動力	熱電合併電廠	熱電合併電廠、複合電廠	熱電合併電廠、複合電廠、住家
優點	1.陰極可以使用鎳當作催化劑 2.室溫常壓工作	1.壽命長 2.可用空氣氧化劑 3.室溫工作	1.對 CO ₂ 不敏感 2.極佳的可靠性長效性	1.可用空氣作氧化劑 2.可用天然氣或甲烷作燃料	1.可用空氣作氧化劑 2.可用天然氣或甲烷作燃料
缺點	1.需以純氧氧化劑 2.電解液需要經常地再補充	1.對 CO 非常敏感 2.反應物需要加濕 3.成本高	1.對 CO 敏感 2.成本高 3.低于峰值功率輸出時性能下降	工作溫度過高	工作溫度過高

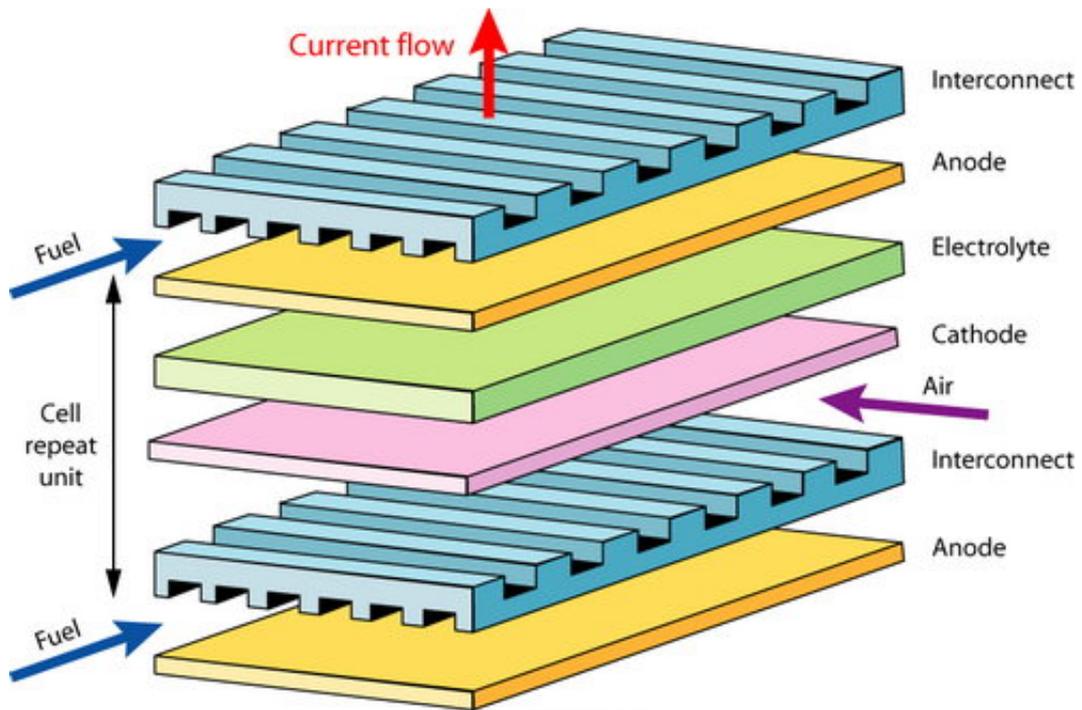


Fig. 2-1. 固態氧化物燃料電池之單元^[8]

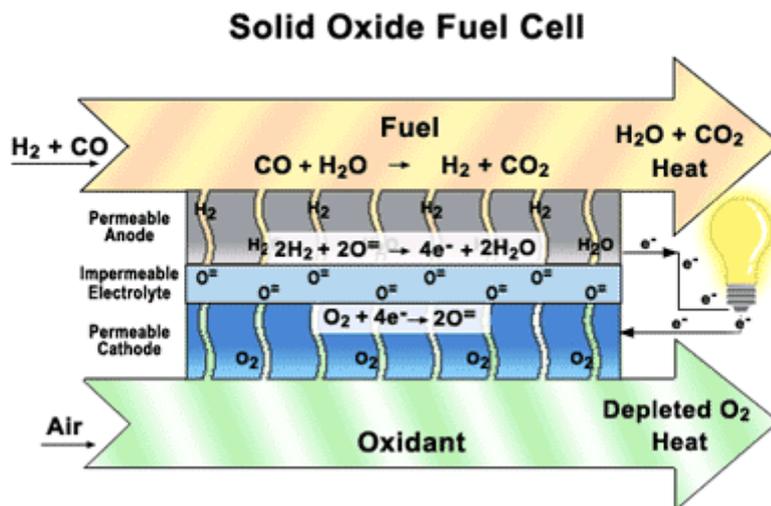


Fig. 2-2. 固態氧化物燃料電池工作原理

Table. 2-2. 活性填料硬焊接合文獻

Type of sample	Annealing Condition	Analyzing instruments	Reaction products	References
YSZ/Ticusil(66.8Ag-26.7Cu-4.5Ti)/304 s-s	Annealing at 750°C for 5 min	SEM/EDS , TGA	AgTi , Ti ₂ Cu ₃ , TiCu ₂	Mrityunjay Singh • Tarah P <i>et al.</i> ¹
Ti/Ti-5.5Al-2.4V/304 s-s	Annealing at 800°C-950°C for 1hr	OM , SEM , XRD	σ , Fe ₂ Ti , FeTi Fe ₂ Ti ₄ O	M.Ghosh,S.Chatterjee <i>et al.</i> ¹⁰
YSZ/Palco(65Pd-35Co)/304 s-s	Annealing at 850°C-950°C for 5 min	OM , SEM/EDS , TGA	Not clear discuss	M. Singh <i>et al.</i> ¹¹
YSZ/Palcusil-10(59Ag-31Cu-10Pd)/304 s-s	Annealing at 850°C-950°C for 5 min	OM , SEM/EDS , TGA	Not clear discuss	M. Singh <i>et al.</i> ¹¹
YSZ/72Ag-28Cu/304 s-s	Annealing at 820°C-860°C for 10-50 min	SEM/EDS , XRD , XPS	Ti ₃ Cu ₃ O , Cu ₄ Ti ₃ , CuTi ₃ , ZrO ₂ (Ti)	G.W.Liu <i>et al.</i> ¹²
YSZ/93Au-5Ni-2Ti/304 s-s	Annealing at 700°C for 5 min	SEM/EDS , TGA	Not clear discuss	M. Singh <i>et al.</i> ³

Table. 2-3. 熱壓擴散接合文獻

Type of sample	Annealing Condition	Analyzing Instruments	Reaction Products	References
304 s-s/Cp-Ti	Annealing at 850°C-900°C for 1 hr	OM, EPMA, XRD	σ phase , FeTi Fe ₂ Ti , Fe ₂ Ti ₄ O	M. Ghosh, S. Chatterjee ¹⁴
304 s-s/Cp-Ti	Annealing at 800°C-900°C for 1.5 hr	OM, EPMA, XRD	σ phase , FeTi Fe ₂ Ti , Fe ₂ Ti ₄ O Cr ₂ Ti	M. Ghosh, S. Chatterjee ¹⁵
17-4s-s/ Cp-Ti	Annealing at 850°C-950°C for 2hr	OM, SEM/BSE, EPMA, XRD	$\lambda + \chi + \alpha$ -Fe , $\lambda + \chi$ $\lambda + \text{Fe}_2\text{Ti}$, $\lambda + \alpha$ -Fe FeTi+ β -Ti , $\lambda + \text{FeTi}$	S. Chatterjee <i>et al.</i> ¹⁶
304s-s/Cu/Cp-Ti	Annealing at 850°C-950°C for 1.5hr	OM, SEM/BSE, SEM/EDS, XRD	CuTi ₂ , CuTi , Cu ₃ Ti ₂ Cu ₄ Ti ₃ , FeTi , Fe ₂ Ti Cr ₂ Ti , T2(Ti ₄₀ Cu _{60-x} Fe _x ; 5<x < 17) , T3 (Ti ₄₃ Cu _{57-x} Fe _x ; 21<x < 24) , T5 (Ti ₄₅ Cu _{55-x} Fe _x ; 4<x < 5)	S. Chatterjee <i>et al.</i> ¹⁷
304 s-s/Cp-Ti	Annealing at 850°C-950°C for 2hr	OM, SEM/BSE, EPMA, XRD	σ phase+ χ (particles) Fe ₂ Ti(Cr, Ni) , Cr ₂ Ti(Fe) FeTi(Cr, Ni) β -Ti	G. B. Kale <i>et al.</i> ¹⁸

Table. 2-4. 局部過度液相連接文獻

Type of sample	Annealing Condition	Analyzing instruments	Reaction products	References
Si ₃ N ₄ /(Au-NiCr-Au)/Si ₃ N ₄	Annealing at 960°C~1100°C for 0.5~9hr	SEM/EDS , EMPA	Ni ₅ Si ₂ , CrN	G. Ceccone <i>et al.</i> ²⁰
Kovar/Ni-Ti-Ni/Al ₂ O ₃	Annealing at 965°C~1025°C for 20~100min	SEM/EDS , XRD	Ti ₂ Ni , Ni ₂ Ti ₄ O	Chunguang Zhang <i>et al.</i> ²¹
Si ₃ N ₄ /TiCu-Ni/Inconel 718	Annealing at 900°C for 1hr	OM , TEM	CuTi ₅ Ni ₁₄ , Ti ₂ Ni , TiNi ₃	Jae Joong Kim <i>et al.</i> ²²
Si ₃ N ₄ /Ti-Ni-Ti/Si ₃ N ₄	Annealing at 1000°C~1200°C for 0.4~2 hr	SEM , XRD , EMPA	TiN , Ti ₅ Si ₃ +Ti ₅ Si ₄ , Ni ₃ Si , TiNi , TiNi ₃	Zheng Chena <i>et al.</i> ²³
Al ₂ O ₃ /80Ni20Cr/304s-s Al ₂ O ₃ /80Ni20Cr/Al ₂ O ₃	Annealing at 1150°C ~1250°C for 3hr	FEM	Not clear discuss	J.X. Zhang <i>et al.</i> ¹⁹
TiAl/Ti-Cu/TiAl TiAl/Ti-Fe/TiAl TiAl/Ti-Ni/TiAl	Annealing at 1000°C~1150°C for 1hr	SEM/EDS , MPD	Not clear discuss	Huiping Duan <i>et al.</i> ²⁴

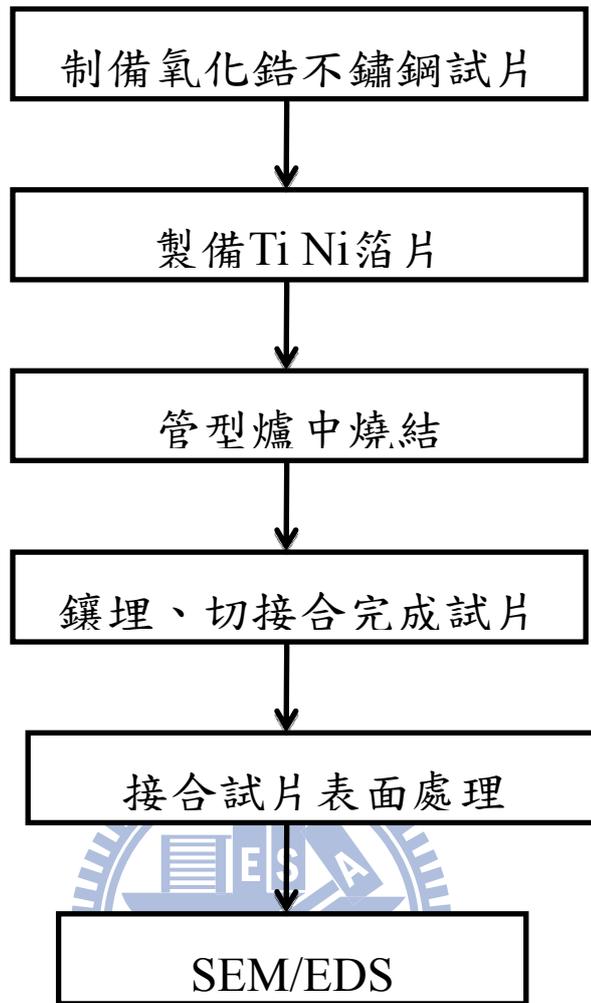


Fig. 3-1. 實驗流程圖

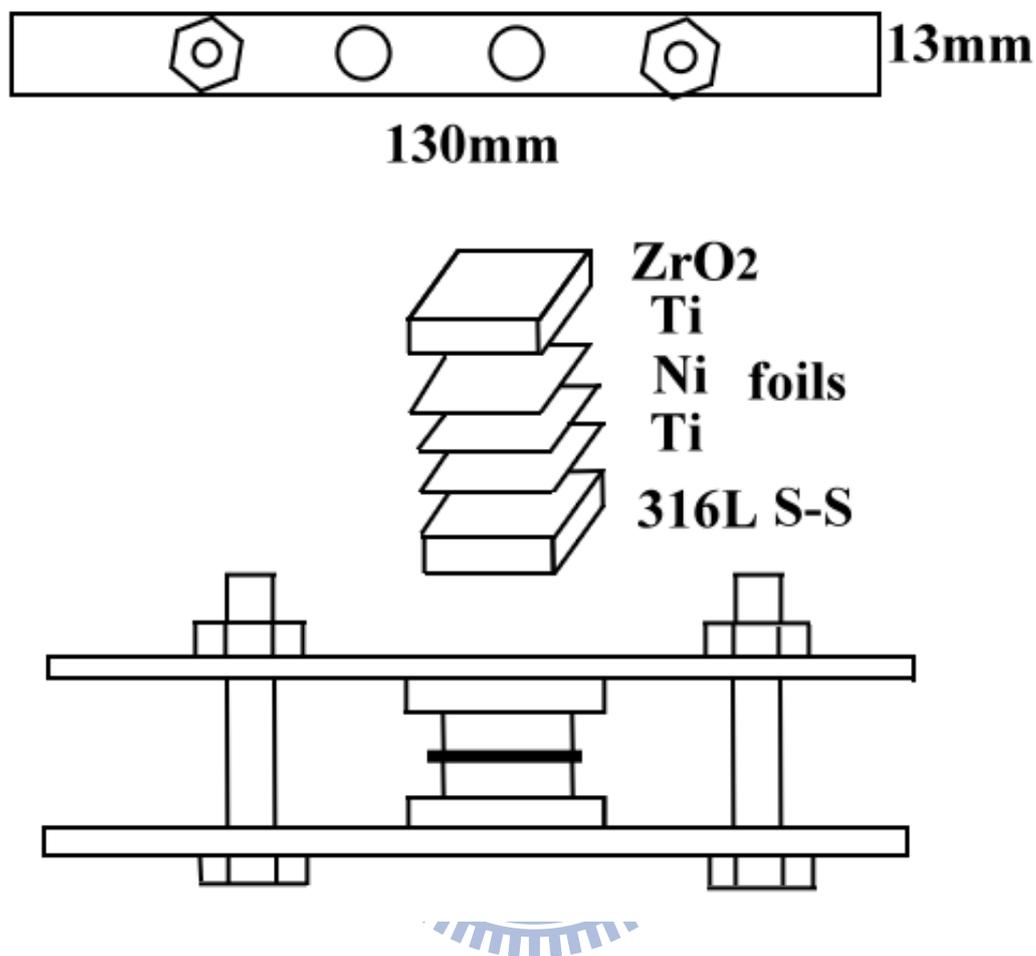


Fig. 3-2. 夾具示意圖

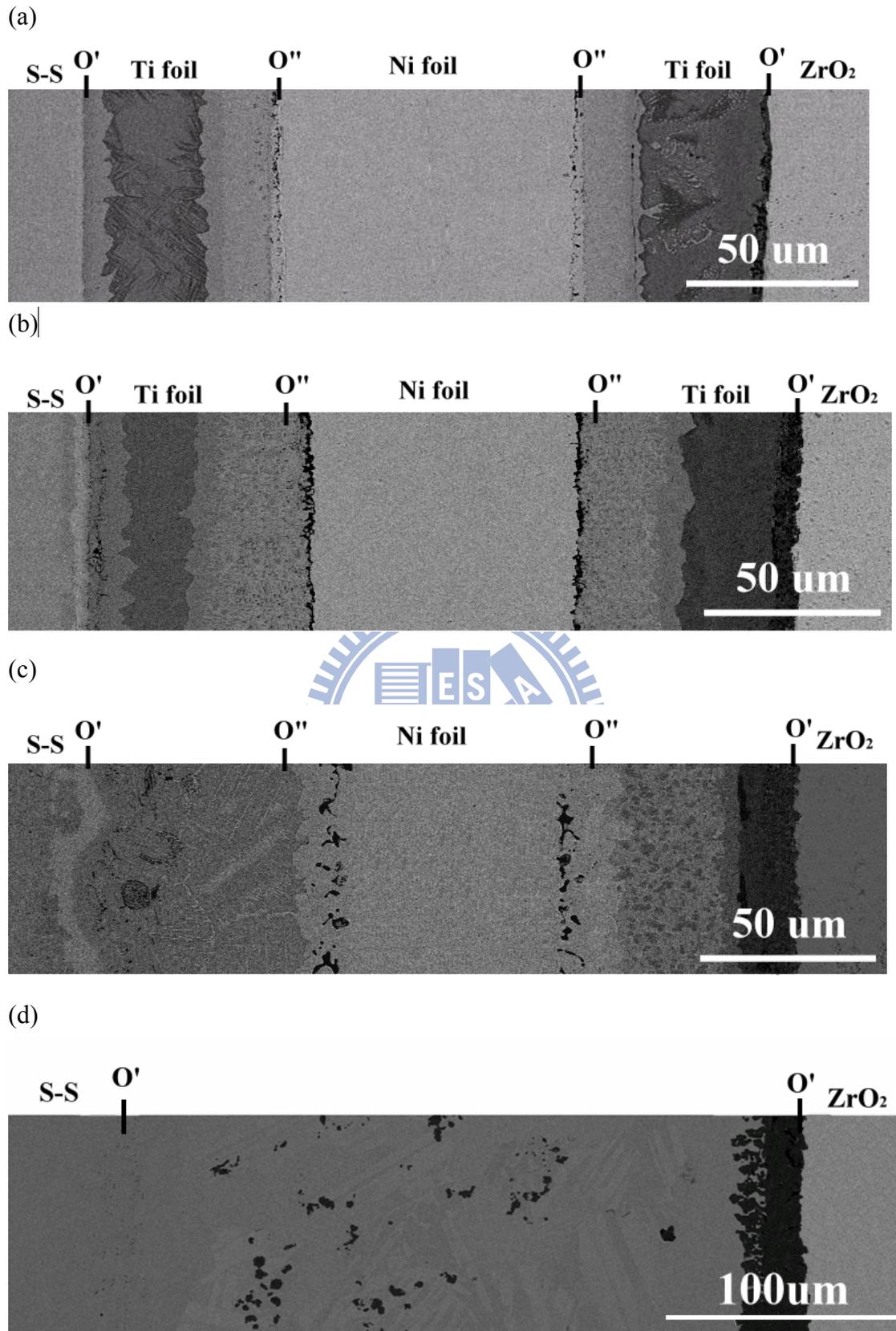


Fig. 4-1. 8Y 氧化鋯利用 Ti-Ni-Ti 多層箔片接合 316L 不鏽鋼的 SEM/BEI 全景圖 (a)950°C, (b)1050°C, (c)1150°C, (d)1250°C 持溫一小時。

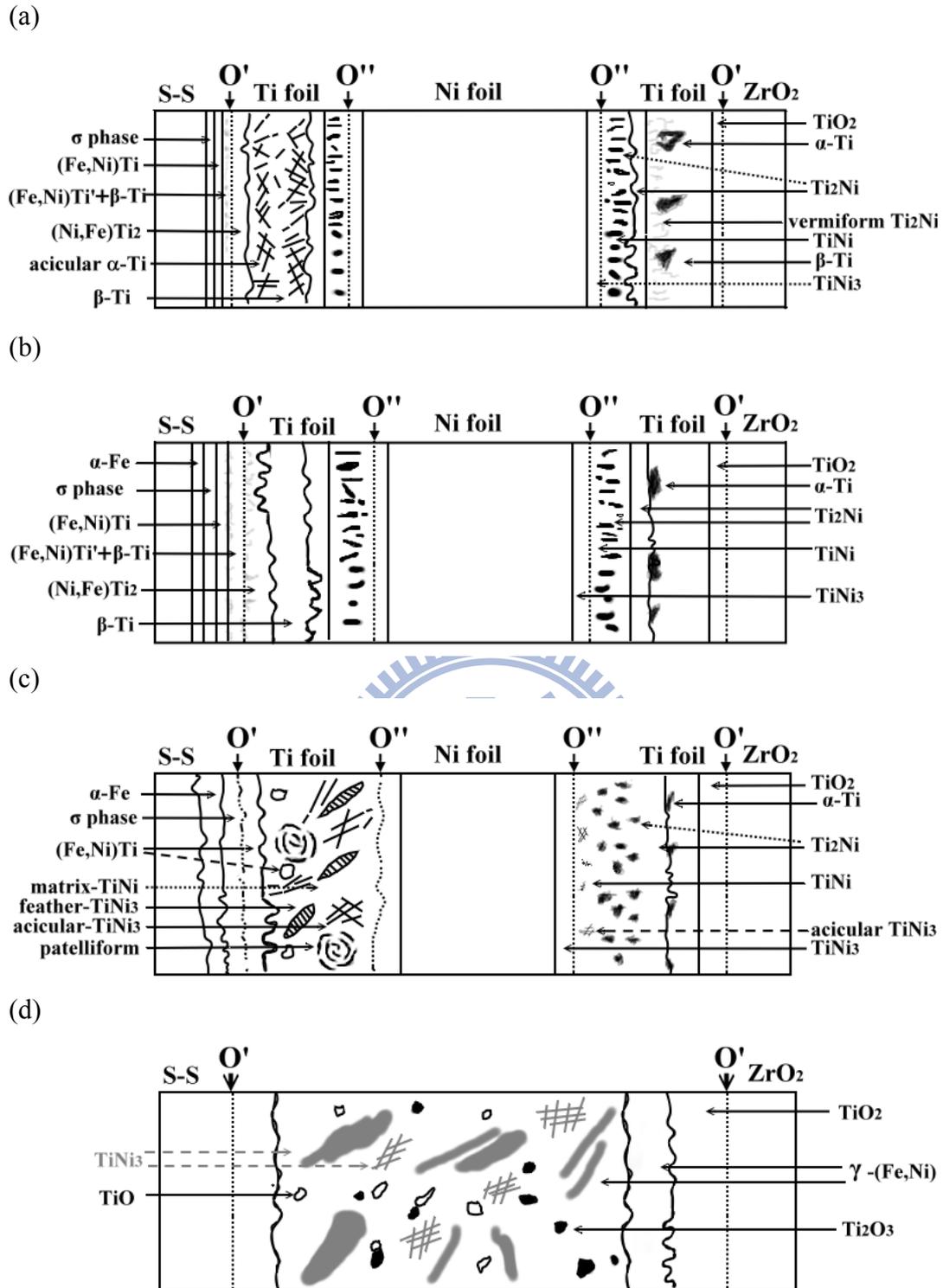


Fig. 4-2. 8Y 氧化鋯利用 Ti-Ni-Ti 多層箔片接合 316L 不鏽鋼的模擬示意圖 (a)950°C, (b)1050°C, (c)1150°C, (d)1250°C 持溫一小時。

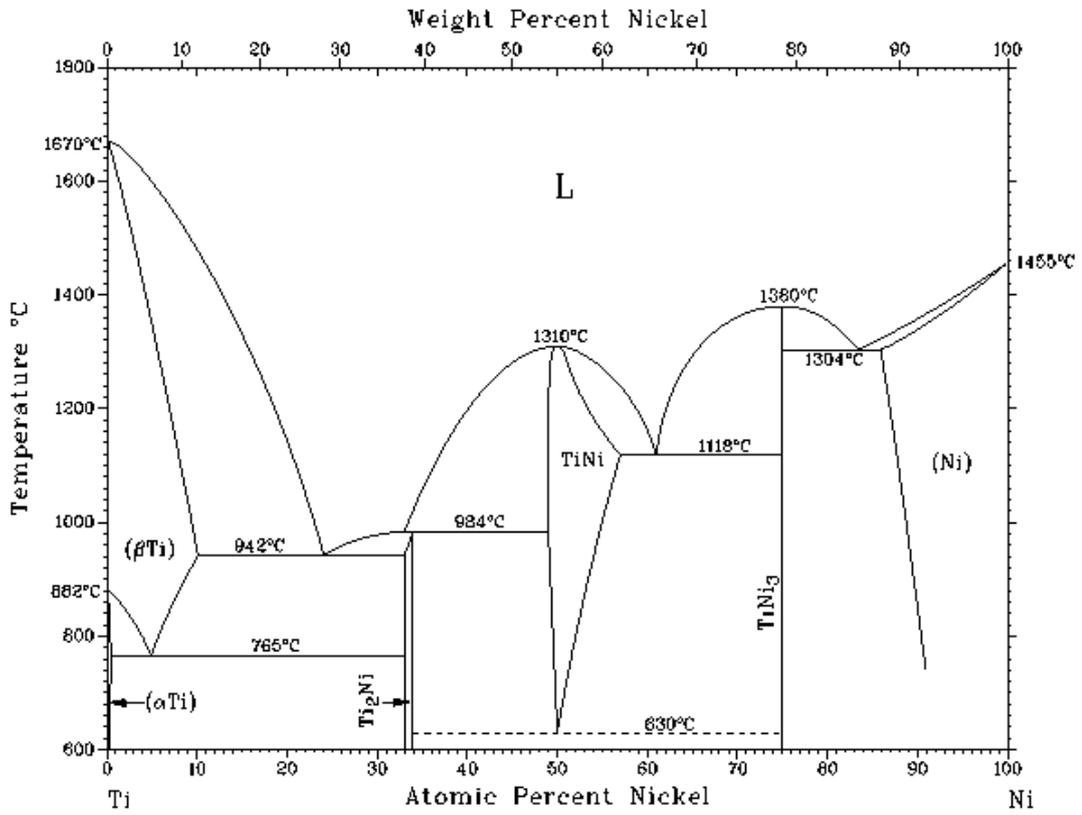
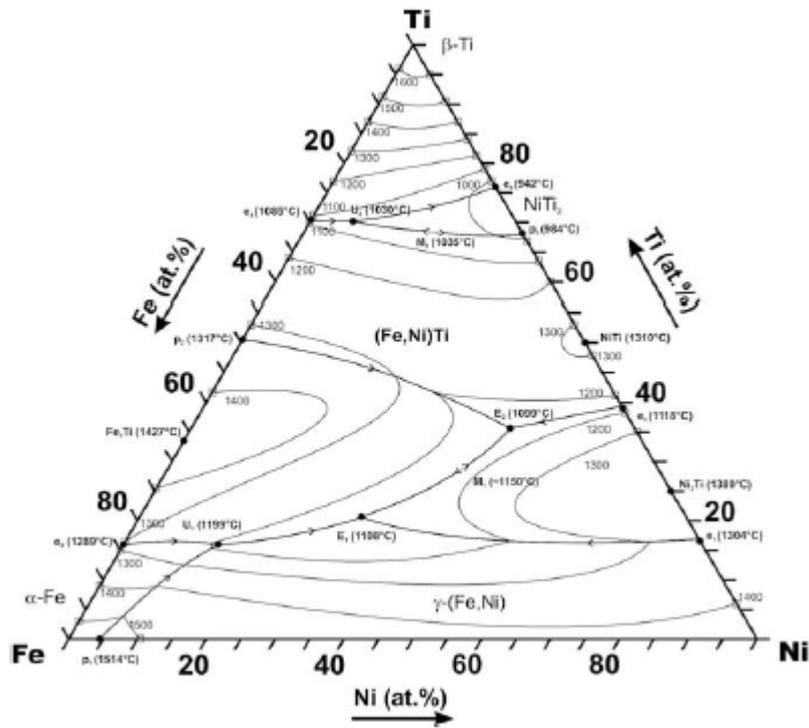


Fig. 4-3. Ti-Ni 二元相圖

(a)



(b)

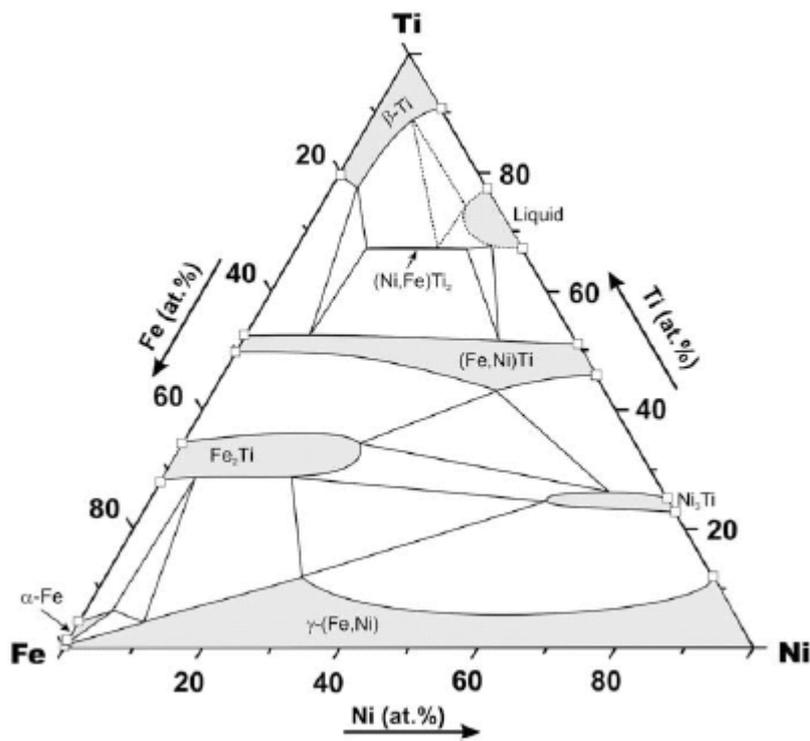


Fig. 4-4. (a)Fe-Ni-Ti 三元液相線圖，(b) 1000°CFe-Ni-Ti 三元相圖。

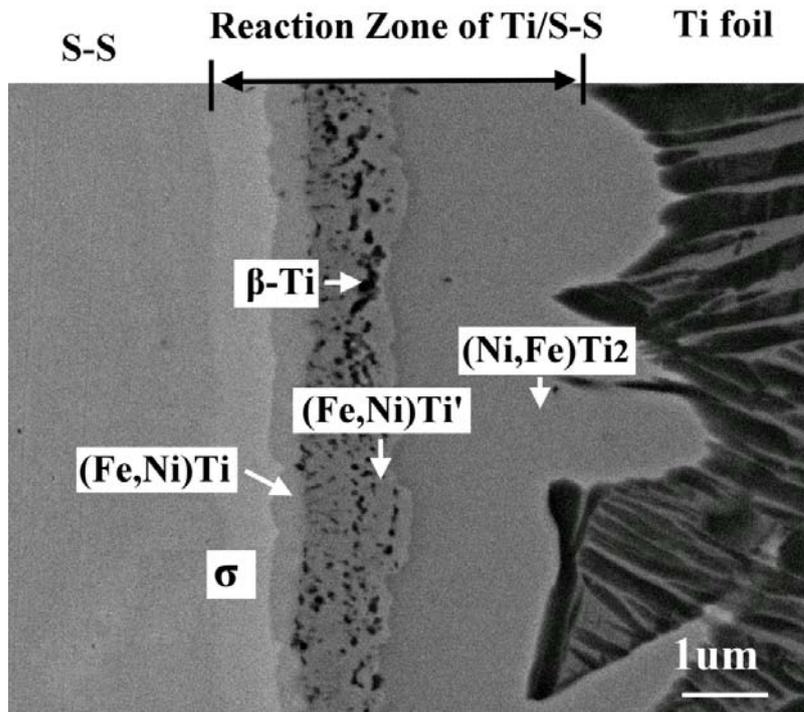


Fig. 4-5. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 950°C/1hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層放大圖(BEI)

Table. 4-1. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 950°C/1hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層定量分析(EDS)

	Ti	Cr	Fe	Ni
(Ni,Fe)Ti₂	68.4		10.3	21.3
(Fe,Ni)Ti'	59.1	3.6	22.9	14.4
β-Ti	76.8	5.1	15.2	2.9
(Fe,Ni)Ti	52.2	5.3	33.7	8.8
σ phase	5.3	32.3	56.8	5.6

All results in atomic%

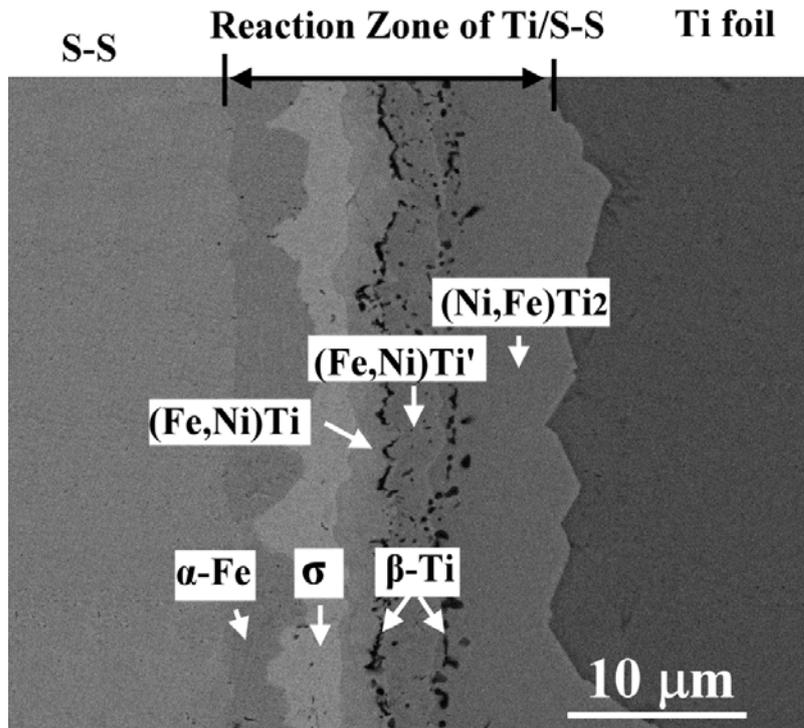


Fig. 4-6. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/1hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層放大圖(BEI)。

Table. 4-2. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/1hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層定量分析(EDS)。

	Ti	Cr	Fe	Ni
(Ni,Fe)Ti ₂	68.2		13.2	18.6
(Fe,Ni)Ti'	57.6	3.6	27.4	11.4
β -Ti	78.3	4.9	14.1	2.7
(Fe,Ni)Ti	47.2	6.3	37.8	8.7
σ phase	4.3	34.6	57.8	3.3
α -Fe		28.4	68.3	3.3

All results in atomic%

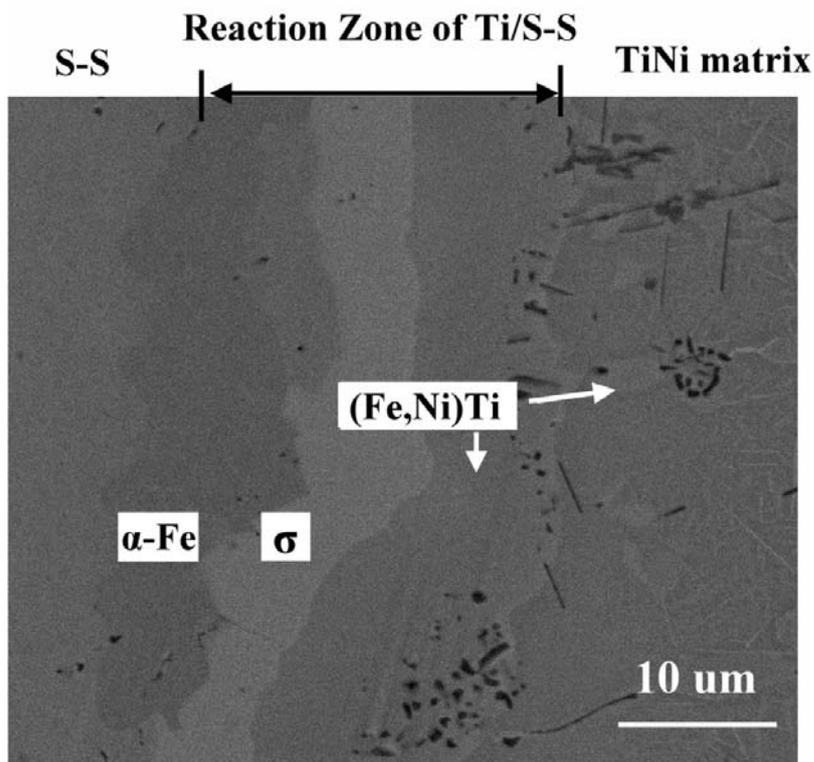


Fig. 4-7. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1150°C/1hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層放大圖(BEI)。

Table. 4-3. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1150°C/1hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層定量分析(EDS)。

	Ti	Cr	Fe	Ni
(Fe,Ni)Ti	42.0	8.0	39.7	10.3
σ phase	9.6	21.7	62.4	6.3
α-Fe		24.3	70.3	5.4

All results in atomic%

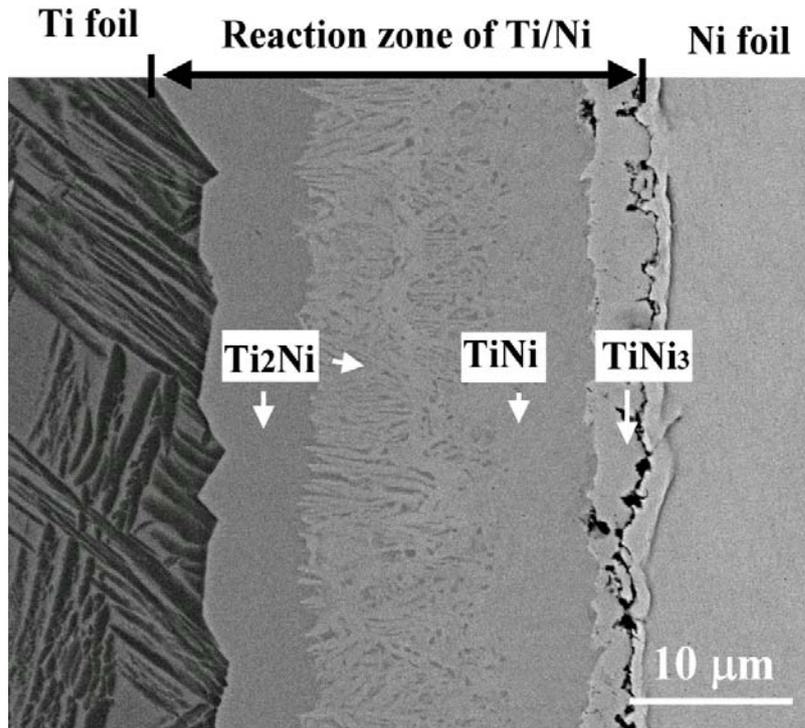
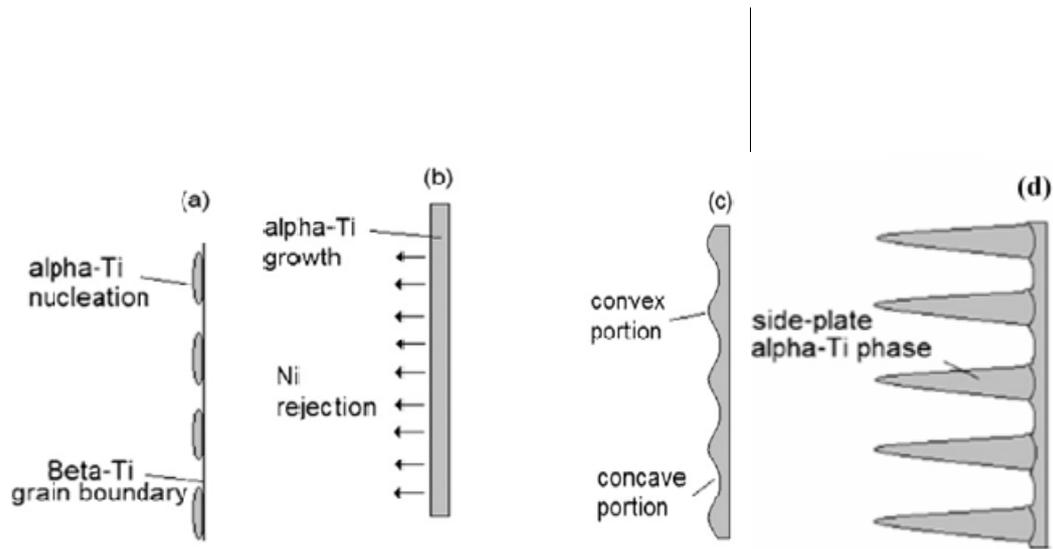


Fig. 4-8. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 950°C/1hr 擴散反應後 Ni 箔 Ti 箔側反應層放大圖(BEI)。

Table. 4-4. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 950°C/1hr 擴散反應後 Ni 箔 Ti 箔側反應層定量分析(EDS)

	Ti	Fe	Ni
Ti₂Ni	66.4	6.9	26.7
TiNi	50.9		49.1
TiNi₃	25.8		74.2

All results in atomic%



(e)

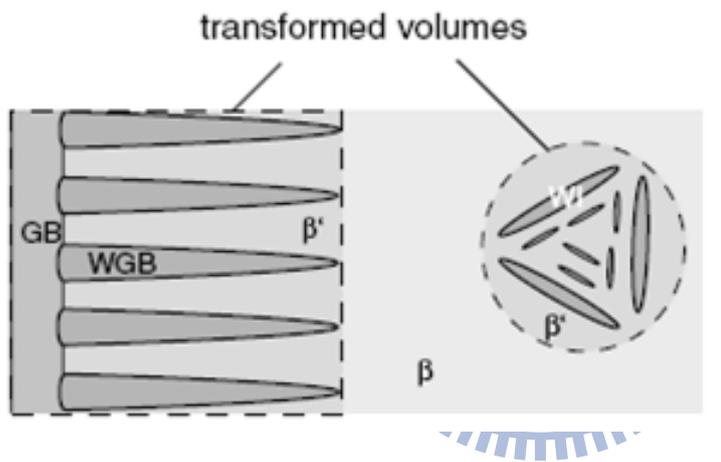


Fig. 4-9. (a)至(d)為 I. Rampin 等人所研究的 α -Ti 生成機構(e) α -Ti 橫截面圖。

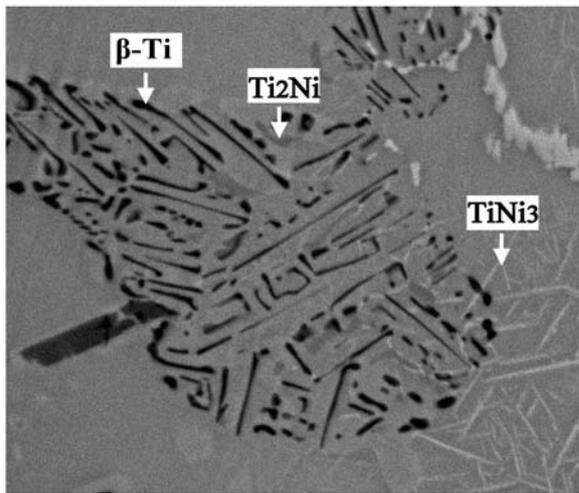
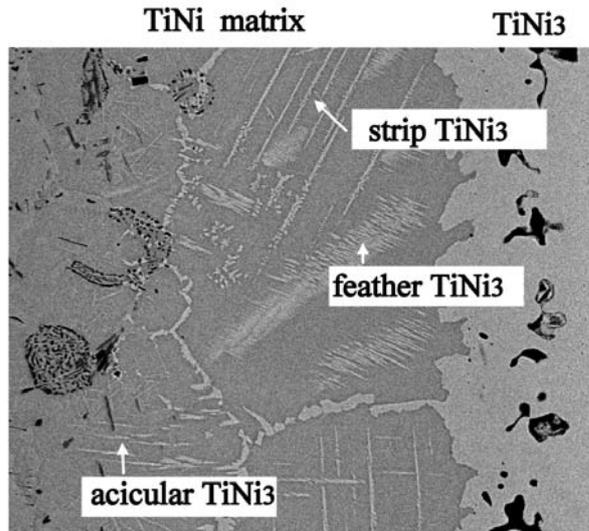


Fig. 4-10. (a) 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1150°C/1hr 擴散反應後 Ti 箔 Ni 箔側反應層放大圖(BEI)；(b)反應物的放大圖。

Table. 4-5. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1150°C/1hr 擴散反應後 Ti 箔 Ni 箔側反應層定量分析(EDS)。

	Ti	Cr	Fe	Ni
TiNi ₃ acicular	26.9	2.6	6.4	65.1
TiNi ₃ Strip-like	27.4			72.6
TiNi ₃ feather-like	27.9		3.0	69.1
基底	45.8		7.1	47.1

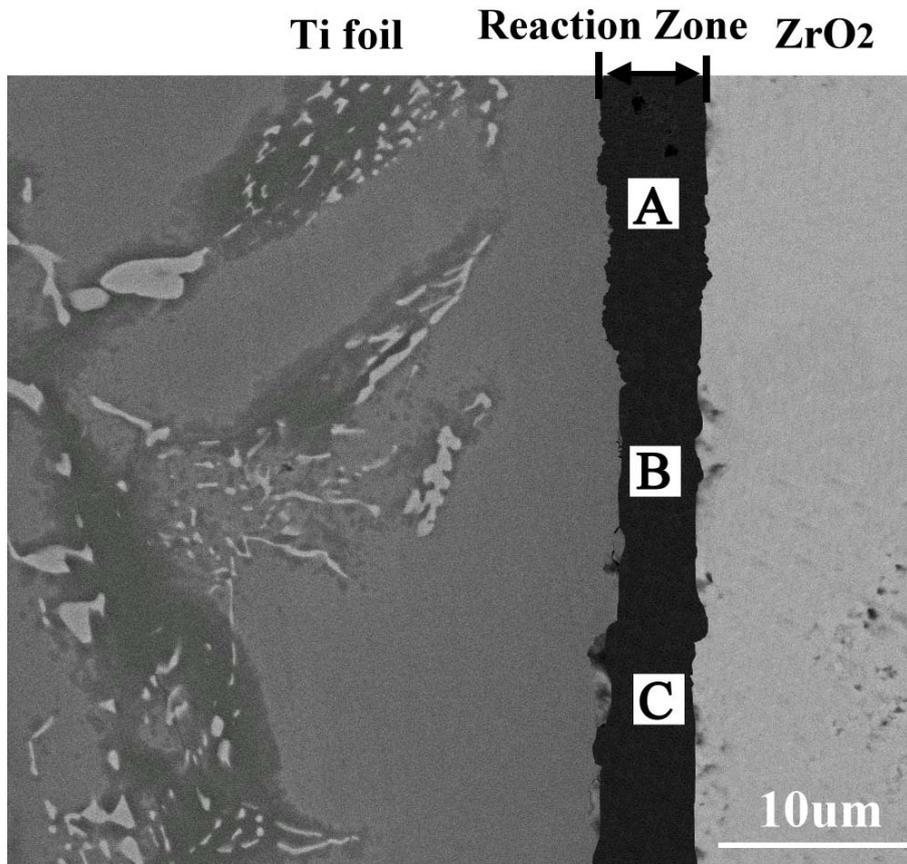


Fig. 4-11. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 950°C/1hr 擴散反應後氧化鋯 Ti 箔側反應層放大圖(BEI)

Table. 4-6. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 950°C/1hr 擴散反應後氧化鋯 Ti 箔側反應層定量分析(EDS)

	Ti	O	Zr
A	30.2	66.6	3.2
B	38.8	57.8	3.4
C	31.0	66.3	2.7

All results in atomic%

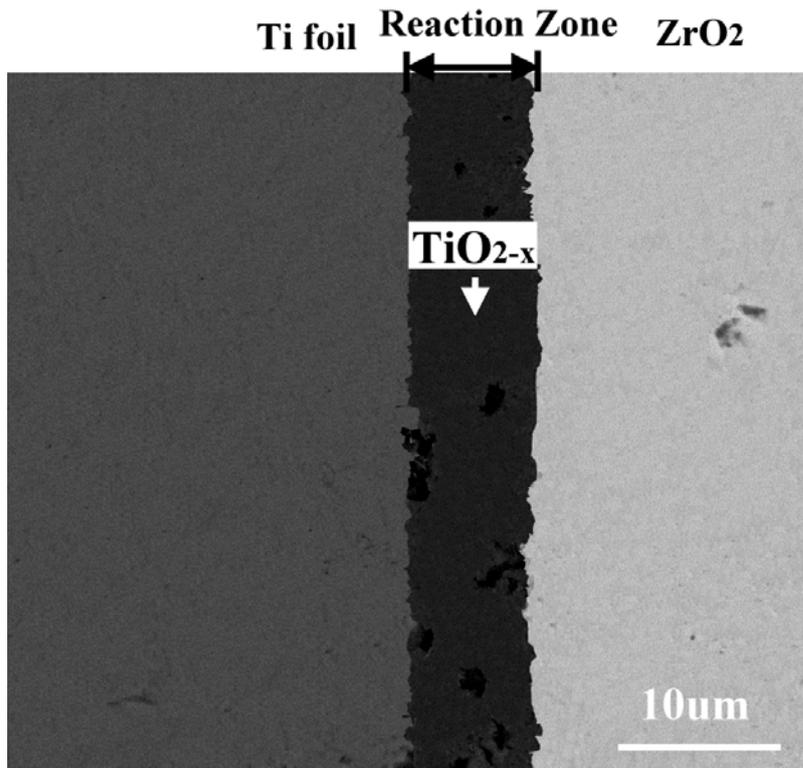


Fig. 4-12. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/1hr 擴散反應後氧化鋁 Ti 箔側反應層放大圖(BEI)

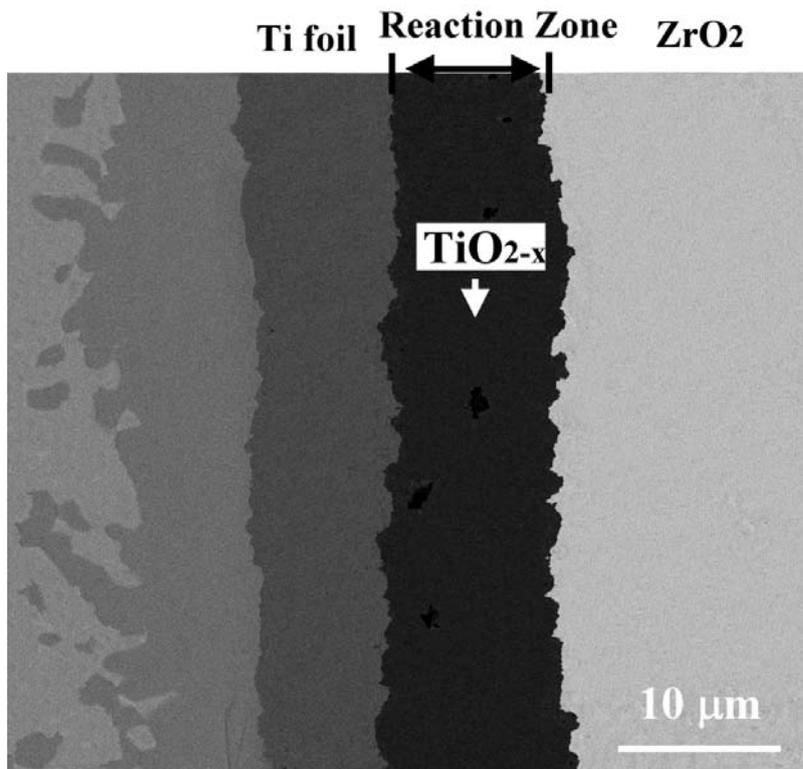


Fig. 4-13. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1150°C/1hr 擴散反應後氧化鋁 Ti 箔側反應層放大圖(BEI)

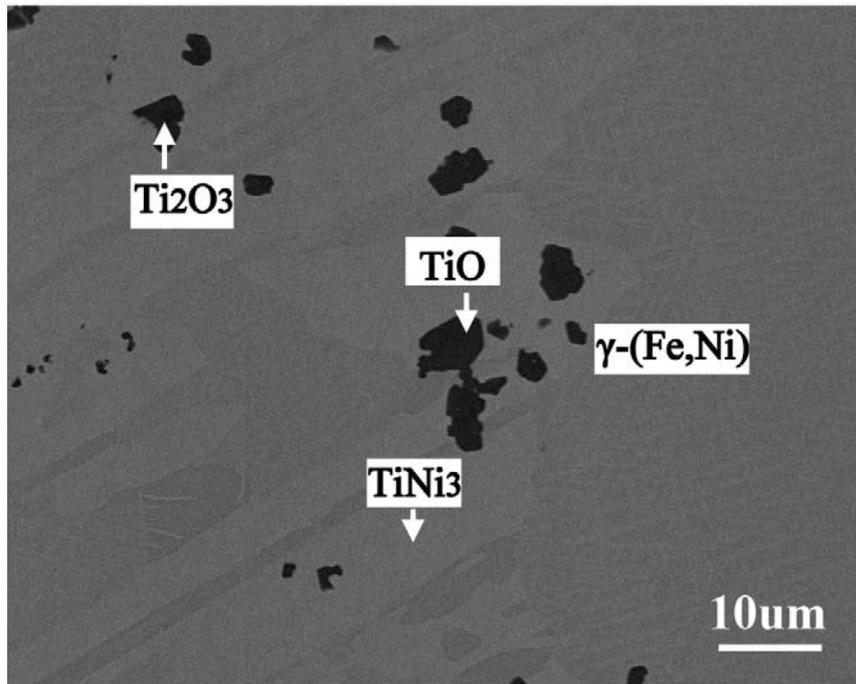


Fig. 4-14. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1250°C/1hr 擴散反應後基底反應層放大圖(BEI)。

Table. 4-7. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1250°C/1hr 擴散反應後基底反應層定量分析(EDS)。

	Ti	Cr	Fe	Ni	O
γ -(Fe,Ni)	8.8	10.1	36.5	44.6	
TiNi ₃	24.7	2.0	10.9	62.4	
TiO	48.2				51.8
Ti ₂ O ₃	40.6				59.4

All results in atomic%

Table. 4-8. 316L S-S/Ti-Ni-Ti/ZrO₂ 系統下溫度效應生成相圖表

		(Ni,Fe)Ti ₂	(Fe,Ni)Ti ¹ + β-Ti	(Fe,Ni)Ti	σ	α-Fe	Ti ₂ Ni	TiNi	TiNi ₃	α-Ti	β-Ti	γ-(Fe,Ni) + TiNi ₃	TiO _{2-x}
950°C	Ti/S-S	●	●	●	●	X	X	X	X	X	X	X	X
	Ti/Ni/Ti	X	X	X	X	X	●	●	●	●	●	X	X
	Ti/ZrO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	●
1050°C	Ti/S-S	●	●	●	●	●	X	X	X	X	X	X	X
	Ti/Ni/Ti	X	X	X	X	X	●	●	●	●	●	X	X
	Ti/ZrO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	●
1150°C	Ti/S-S	X	X	●	●	●	X	X	X	X	X	X	X
	Ti/Ni/Ti	X	X	X	X	X	●	●	●	●	●	X	X
	Ti/ZrO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	●
1250°C	Ti/S-S	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	●	▲
	Ti/Ni/Ti	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	●	▲
	Ti/ZrO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	●

●, observed; X, none; ● acicular strip feather TiNi₃ also observed; ● acicular α-Ti also observed; ▲ TiO Ti₂O₃ also observed

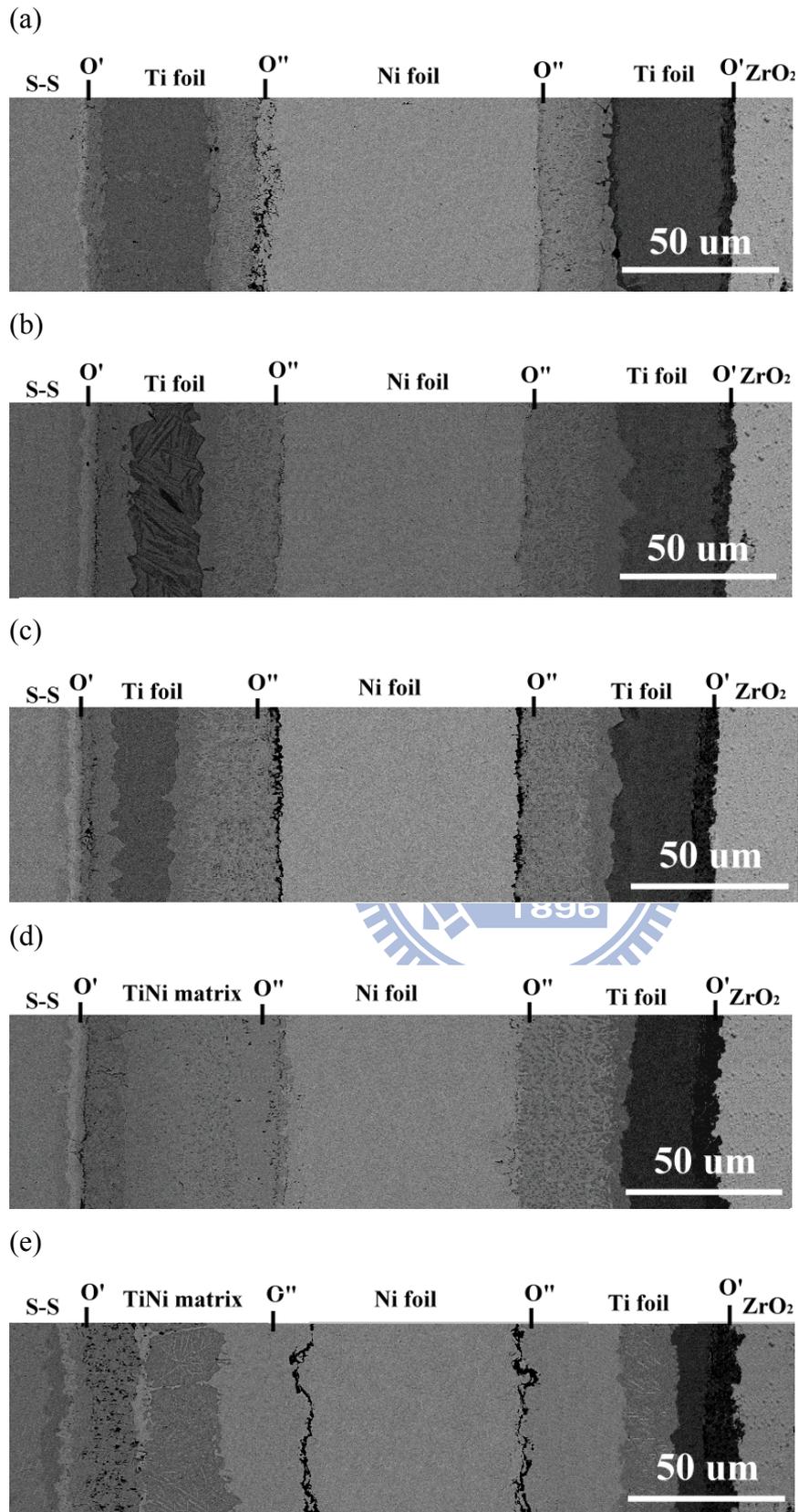


Fig. 4-15. 8Y 氧化鋯利用 Ti-Ni-Ti 多層箔片接合 316L 不鏽鋼的 SEM/BEI 全景圖在 1050°C 下分別持溫(a)0.1, (b)0.5, (c)1, (d)3, (e)36 小時。

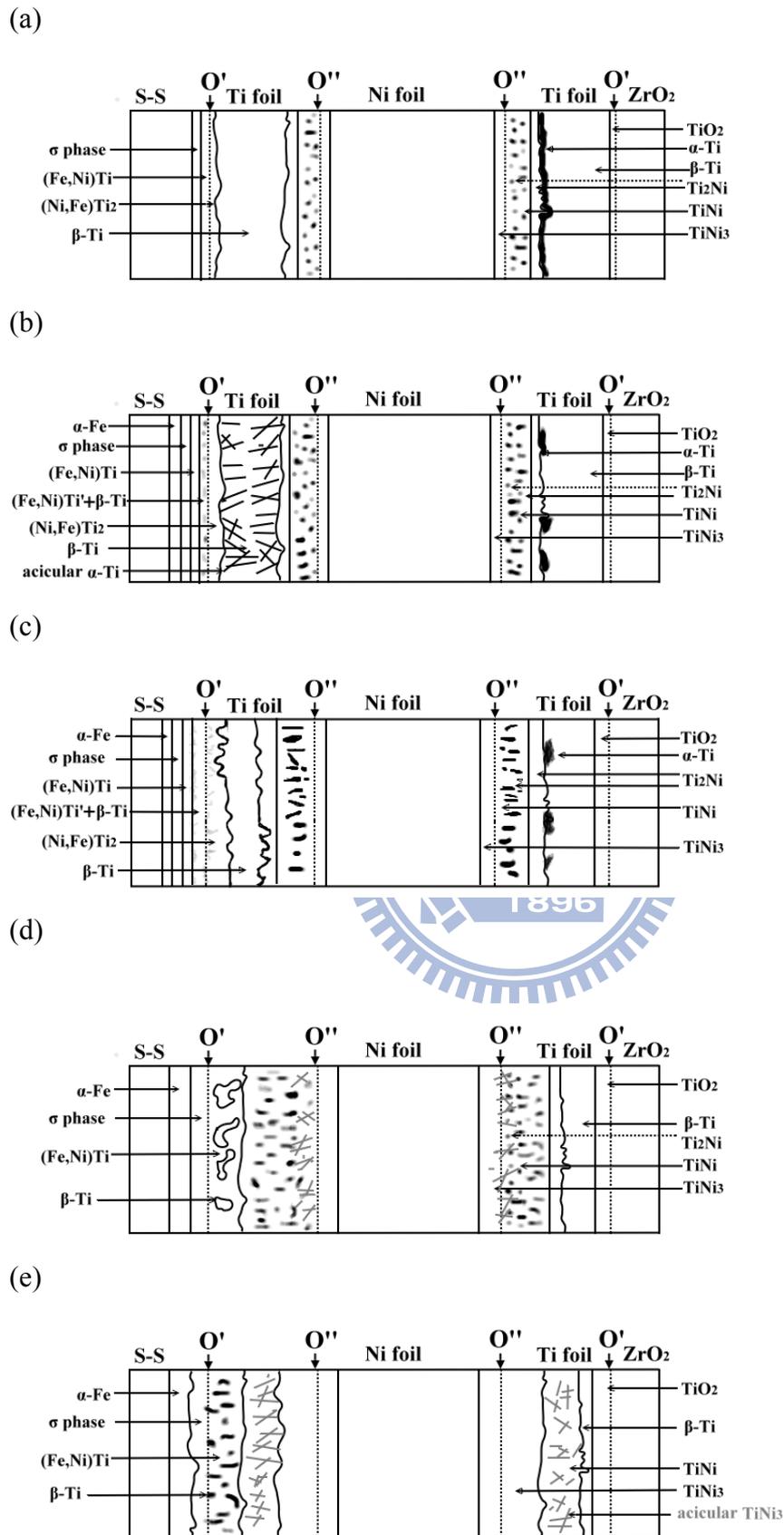


Fig. 4-16. 8Y 氧化鋯利用 Ti-Ni-Ti 多層箔片接合 316L 不鏽鋼的模擬示意圖在 1050°C 下分別持溫(a)0.1, (b)0.5, (c)1, (d)3, (e)36 小時。

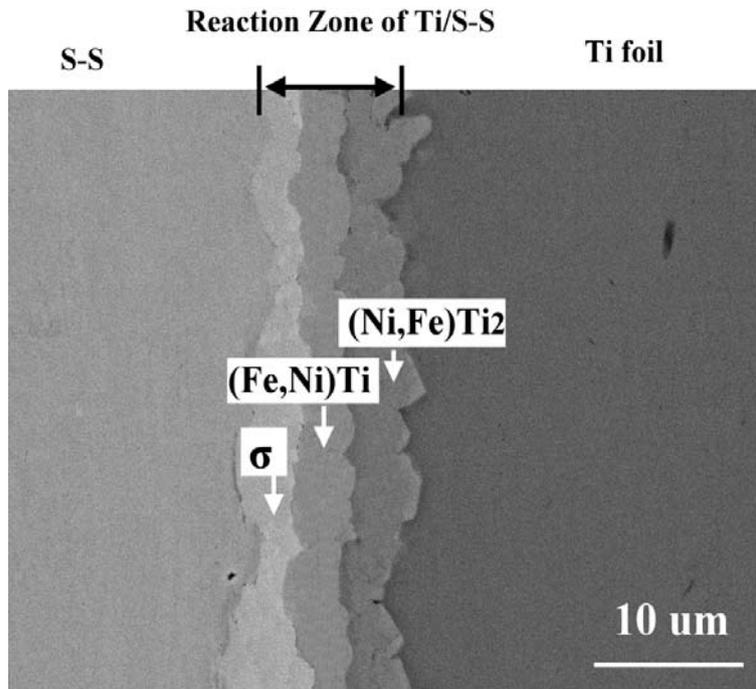


Fig. 4-17. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/0.1hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層放大圖(BEI)

Table. 4-9. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/0.1hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層定量分析(EDS)

	Ti	Cr	Fe	Ni
(Ni,Fe)Ti ₂	67.0	1.7	15.7	15.6
(Fe,Ni)Ti	50.3	5.4	35.9	8.4
σ -phase	4.2	26.7	63.5	5.6

All results in atomic%

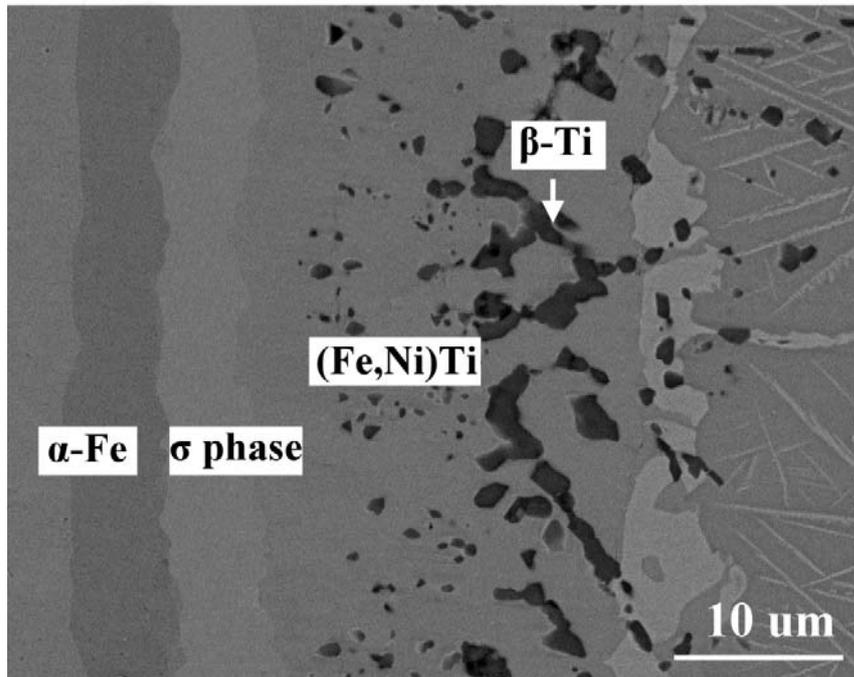


Fig. 4-18. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/36hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層放大圖(BEI)

Table. 4-10. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/36hr 擴散反應後不鏽鋼 Ti 箔側反應層定量分析(EDS)

	Ti	Cr	Fe	Ni
β-Ti	89.8	0.8	7.2	1.3
(Fe,Ni)Ti	44.8	6.1	35.0	14.1
σ-phase	6.4	25.3	61.4	6.9
α-Fe		29.4	65.9	4.7

All results in atomic%

TiNi matrix

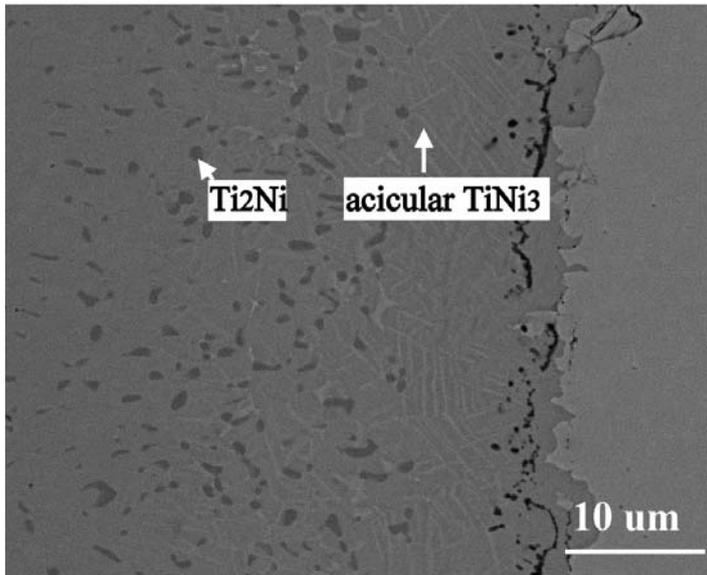


Fig. 4-19. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/3hr 擴散反應後 Ni 箔 Ti 箔側反應層放大圖(BEI).

Table. 4-11. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/3hr 擴散反應 Ni 箔 Ti 箔側反應層定量分(EDS)

	Ti	Fe	Ni
Ti₂Ni	64.6	4.6	30.8
TiNi₃	26.7	5.0	68.3
基地	48.6	5.0	50.4

All results in atomic%

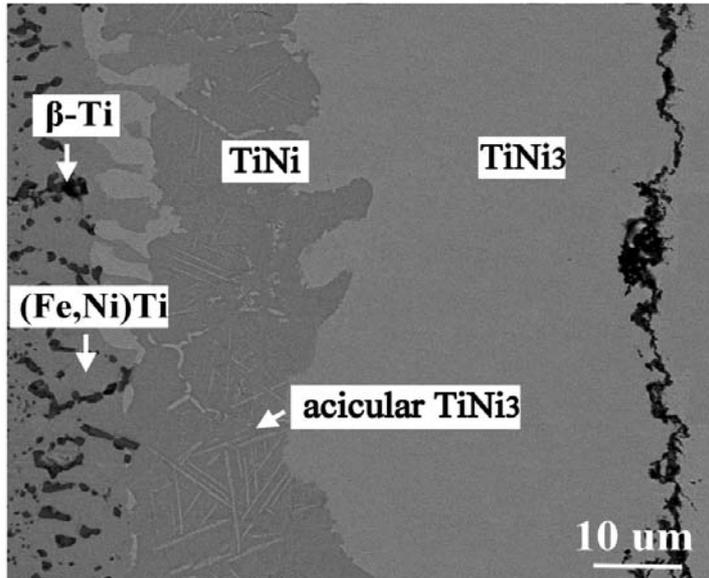


Fig. 4-20. 316L S-S/Ti-Ni-Ti foils/ZrO₂ 經 1050°C/36hr 擴散反應後 Ni 箔 Ti 箔側反應層放大圖(BEI).

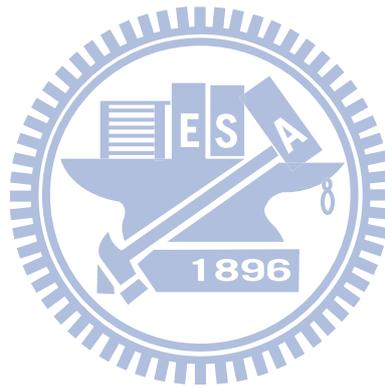


Table. 4-12. 316L S-S/Ti-Ni-Ti/ZrO₂ 系統下生時間影響成相圖表

		(Ni,Fe)Ti ₂	(Fe,Ni)Ti' +β-Ti	(Fe,Ni) Ti	σ	α-Fe	Ti ₂ Ni	TiNi	TiNi ₃	α-Ti	β-Ti	TiO _{2-x}
0.1hr	Ti/S-S	●	X	●	●	X	X	X	X	X	X	X
	Ti/Ni/Ti	X	X	X	X	X	●	●	●	●	●	X
	Ti/ZrO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	●
0.5hr	Ti/S-S	●	●	●	●	●	X	X	X	X	X	X
	Ti/Ni/Ti	X	X	X	X	X	●	●	●	●	●	X
	Ti/ZrO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	●
1hr	Ti/S-S	●	●	●	●	●	X	X	X	X	X	X
	Ti/Ni/Ti	X	X	X	X	X	●	●	●	●	●	X
	Ti/ZrO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	●
3hr	Ti/S-S	X	X	●	●	●	X	X	X	X	X	X
	Ti/Ni/Ti	X	X	X	X	X	●	●	●	X	●	X
	Ti/ZrO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	●
36hr	Ti/S-S	X	X	●	●	●	X	X	X	X	X	X
	Ti/Ni/Ti	X	X	X	X	X	X	●	●	X	●	X
	Ti/ZrO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	●

●, observed; X, none; ● acicular TiNi₃; ● acicular α-Ti also observed

