

# 國立交通大學

影像與生醫光電所

碩士論文

銀基金屬箔接合固態氧化物燃料電池中氧化鋯與不鏽

鋼之介面微觀結構分析

**Microstructural Characterization of Zirconia/Steel**

**Joint using Ag-based Interlayers for Solid Oxide Full Cells**

**Application**

研究生：林晁賢

指導教授：林健正 教授

中華民國 101 年 7 月

銀基金屬箔接合固態氧化物燃料電池中氧化鋯與不鏽鋼之  
介面微觀結構分析

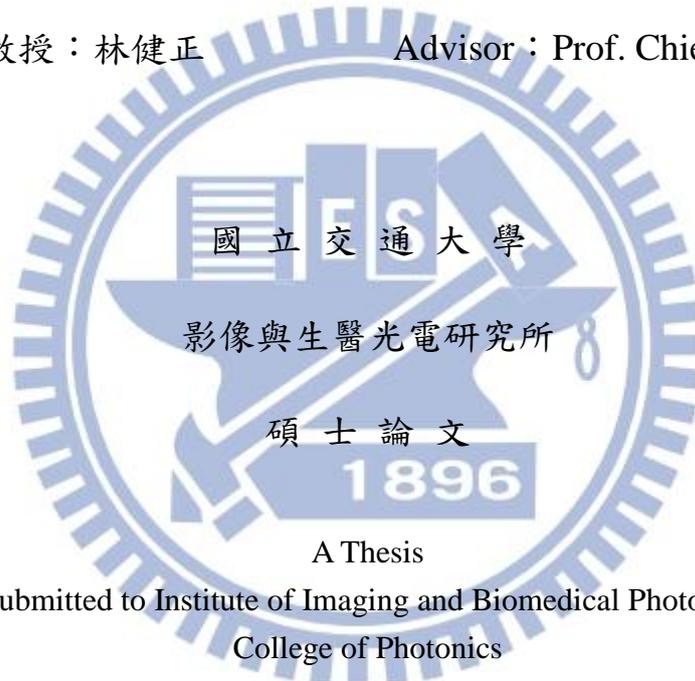
**Microstructural Characterization of Zirconia/Steel  
Joint using Ag-based Interlayers for Solid Oxide Full Cells  
Application**

研究生：林晁賢

Student：Chao-Hsien Lin

指導教授：林健正

Advisor：Prof. Chien-Cheng Lin



A Thesis

Submitted to Institute of Imaging and Biomedical Photonics

College of Photonics

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Imaging and Biomedical Photonics

July 2012

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國 101 年 7 月

# 銀基金屬箔接合固態氧化物燃料電池中氧化鋯與不鏽鋼之介面微觀結構分析

研究生：林晁賢

指導教授：林健正

國立交通大學影像與生醫光電研究所碩士班

## 摘要

本研究以銀-銅-鈀金屬箔(58Ag-32Cu-10Pd 及 65Ag-20Cu-15Pd)及銀-銅-鈦金屬箔(68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti)接合固態氧化物燃料電池中氧化鋯(YSZ)與不鏽鋼(Stainless steel)，進行介面微觀結構分析、機械強度及氣密性之量測，並探討介面反應生成相的生成機構。在銀-銅-鈀金屬箔中，存在富銀相(Ag-rich phase)及富銅相(Cu-rich phase)兩相所組成，而靠近 YSZ 的富銅相(Cu-rich phase) 固溶大量的 Zr 以及少量的 Fe、Cr；而靠近 steel 側的金屬箔中，部分的富銅相轉變為序化  $L1_2$  結構的  $Cu_3Pd$  相。在鈀(Pd)含量為 10 wt.% 的銀-銅-鈀金屬箔(58Ag-32Cu-10Pd)中，Ag 顆粒析出於  $Cu_3Pd$  相中，但是在鈀(Pd)含量為 15 wt.% 的銀-銅-鈀金屬箔(65Ag-20Cu-15Pd)中，針狀的  $\alpha$ -Fe(Cr) 相取代了 Ag 顆粒析出於  $Cu_3Pd$  相。在不鏽鋼與銀-銅-鈀金屬箔介面處並無明顯的反應層，但在接近不鏽鋼處 Ag-rich 及 Cu-rich 相中有差排

產生。另外，在銀-銅-鈦金屬箔與 YSZ 介面處，發現  $\text{SiO}_2$  及  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  兩種生成物。

在銀-銅-鈦金屬箔接合氧化鋯(YSZ)與不鏽鋼(Stainless steel)實驗中，靠近不鏽鋼與銀-銅-鈦金屬箔介面處發現鐵鈦  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  相，主要是 Fe 從不鏽鋼裡面擴散到金屬箔與 Ti 反應所形成。而在 YSZ 與銀-銅-鈦金屬箔介面處，以 TEM 鑑定存在  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  兩個反應層。

本研究亦藉由機械性質的量測與氦氣測漏儀測量漏氣率，以判斷接合的效果。含有 Ti 的接合試片接合效果較好，推斷可能是因為 Ti 活性高，所以含有 Ti 的試片形成兩層緻密的氧化層，使接合的氣密性比含有 Pd 的試片好，而這兩層緻密的氧化層也使接合的機械強度提升。

# **Microstructural Characterization of Zirconia/Steel Joint using Ag-based Interlayers for Solid Oxide Full Cells**

## **Application**

Student : Chao-Hsien Lin

Advisors : Dr. Chien-Cheng Lin

Institute of Imaging and Biomedical Photonics  
National Chiao Tung University

### **Abstract**

Two types of silver-based interlayers, Ag-Cu-Pd and Ag-Cu-Ti, were selected to join yttria-stabilized zirconia (YSZ) and stainless steel for solid oxide fuel cells (SOFCs). The microstructural characterization on the interfaces of joints was performed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), each equipped with an energy dispersive spectroscope (EDS). The bonding strength and hermeticity of steel/metallic interlayers/YSZ joints were also evaluated. Microstructures and mechanical properties of joints were correlated to evaluate which metallic interlayers are suitable for SOFC.

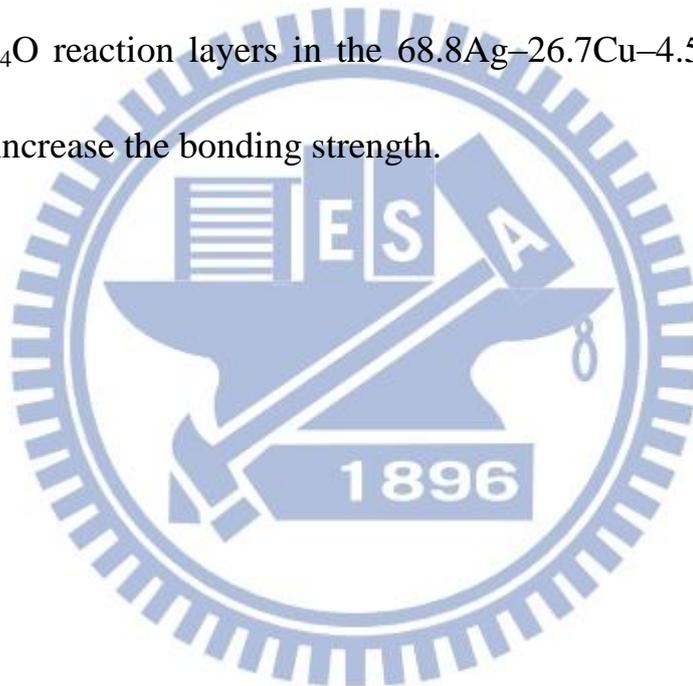
As for the silver-based interlayers, two 58Ag–32Cu–10Pd and 65Ag–20Cu–15Pd interlayers were chosen to join steel and YSZ. A Cu-rich phase was formed in the vicinity of the YSZ with a significant amount of Zr and minor

amounts of Fe and Cr in solid solution. The  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  ordered phase with  $\text{L1}_2$  crystal structure was formed within the interlayer matrix near the steel. In the steel/58Ag–32Cu–10Pd interlayer/YSZ joint, Ag particles were precipitated in the  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  phase. However, a  $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$  needle-like phase existed within the  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  phase in the steel/65Ag–20Cu–15Pd interlayer/YSZ joint. At the interlayer/YSZ interfaces of both joints,  $\text{SiO}_2$  (impurity in YSZ) and  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (from the reaction of YSZ with Ti impurities in the steel) were observed.

In the steel/68.8Ag–26.7Cu–4.5Ti interlayer/YSZ joint, the Fe from the steel reacted with Ti of the interlayer to form an  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  phase. In the 68.8Ag–26.7Cu–4.5Ti interlayer/ YSZ interface, two reaction layers of  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  were observed in sequence from the YSZ to the interlayer. While Titanium was very active and reacted with oxygen from YSZ to form titanium oxide ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), Fe diffused toward the YSZ to react with titanium oxide to form the  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  layer.

The hermeticity of the joints was measured using He leakage tests. The leak rates of steel/65Ag–20Cu–15Pd interlayer/YSZ joint and steel/68.8Ag–26.7Cu–4.5Ti interlayer/YSZ joint were  $2.3 \pm 3.2 \times 10^{-7}$  and  $1.5 \pm 1.1 \times 10^{-9}$  mbar·l/s, respectively, indicating that the Ti additive in the silver-based interlayer could improve hermeticity.

The interfacial bonding strength of the steel/metallic interlayers/YSZ joint was evaluated according to the “ISO 13124 Test method”. The tensile and shear strength of the steel/65Ag–20Cu–15Pd interlayer/YSZ joint were measured as  $12.1\pm 1.9$  and  $36.2\pm 10.4$  MPa, respectively. For the steel/68.8Ag–26.7Cu–4.5Ti interlayer/ YSZ joint, the tensile and shear strengths were  $16.7\pm 4.8$  and  $40.2\pm 8.2$  MPa, respectively. It was believed that the formation of  $Ti_2O_3$  and  $Fe_2Ti_4O$  reaction layers in the 68.8Ag–26.7Cu–4.5Ti interlayer/YSZ interface could increase the bonding strength.



## 誌謝

感謝林健正老師這兩年來對我的諄諄教誨，不管是在實驗上或是做人處事方面都受益良多，也從老師身上看到了，老師對學術的熱忱與堅持，使我在研究上也秉持著多問多學習以及永不放棄的精神。也很感謝林昆霖學長，在我懵懂無知的時候，不厭其煩的教導我，使我在這短短的兩年內精進不少，也因為有學長的細心指導與糾正，才能在這兩年內學到這麼多東西，並把研究盡量做到完美。

感謝實驗室的紳紘學長、桓德學長、明慰學長，以及實驗室的同學宗偉、乙恩、祥宇，在我有困難不懂時幫助我，使我能夠快速地進入狀況並找到問題所在。也很感謝實驗室的學弟宇凡、欣蔚的幫忙，除了陪我一起打球抒發壓力之外，也幫忙分擔了不少工作。還要感謝實驗室的學妹亭忻，謝謝妳帶來給我們大家的歡笑。特別要感謝任勞任怨的學妹佳吟，可以說是我的得力助手，幫了我不少忙，讓我能專心寫論文。

最後還要感謝我的父母及家人，因為有你們的細心呵護，才能讓我長這麼大，並且無後顧之憂地念書，也謝謝你們一路上對我的支持與包容，使我能夠完成學業。也謝謝女友韋力的陪伴，讓我能夠開心的過每一天。也謝謝所有曾經幫助過我的朋友們，很高興認識你們，也很謝謝你們的幫忙。

## 目錄

摘要.....	I
<b>Abstract</b> .....	III
誌謝.....	VI
目錄.....	VII
表目錄.....	X
圖目錄.....	XI
Chapter 1 前言.....	1
Chapter 2 原理與文獻回顧.....	4
2-1 燃料電池.....	4
2-1-1 燃料電池的簡介.....	4
2-1-2 燃料電池的種類.....	5
2-1-3 固態氧化物燃料電池的工作原理 <sup>3</sup> .....	13
2-2 金屬陶瓷接合技術.....	14
2-3 真空測漏技術.....	17
2-3-1 氦氣測漏儀原理與簡介.....	18
2-4 機械性質量測.....	20
Chapter 3 實驗方法與步驟.....	28
3-1 試片成份.....	28

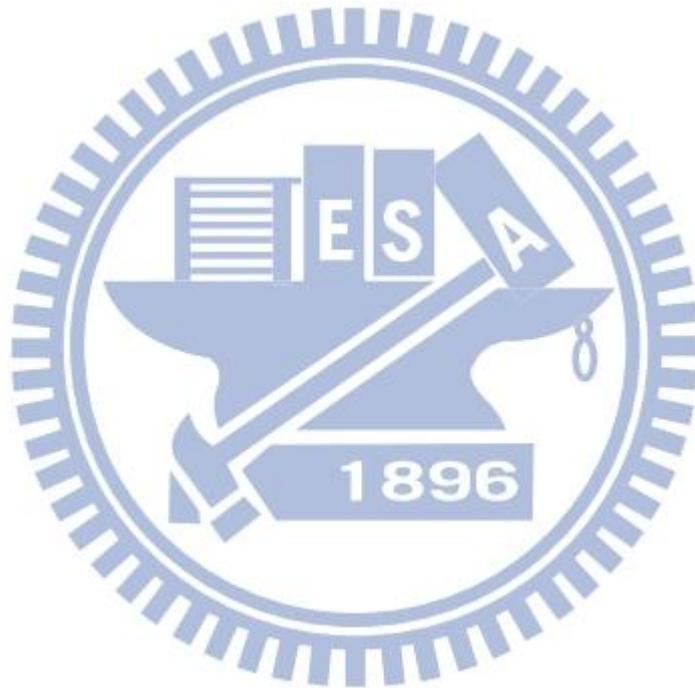
3-2 接合試片之製備.....	28
3-3 分析試片之製備.....	29
3-4 微觀分析儀器.....	30
3-4-1 掃描式電子顯微鏡(SEM/EDS).....	31
3-4-2 穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS).....	31
3-5 機械性質分析儀器.....	32
3-5-1 氬氣測漏儀.....	32
3-6 剪、拉應力測試.....	33
Chapter 4 結果與討論.....	41
4-1 Ag-Cu-Pd 金屬箔反應前與接合後之微觀結構.....	41
4-1-1 59Ag-31Cu-10Pd 及 65Ag-20Cu-15Pd 反應前的金屬箔微觀 結構.....	41
4-1-2 59Ag-31Cu-10Pd 接合後的金屬箔微觀結構.....	41
4-1-3 65Ag-20Cu-15Pd 接合後的金屬箔微觀結構.....	44
4-1-4 Steel 與 59Ag-31Cu-10Pd、65Ag-20Cu-15Pd 接合後的介面 微觀結構.....	47
4-1-5 Ag-Cu-Pd interlayers/YSZ 接合後的介面微觀結構.....	49
4-1-5-1 59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 接合後的介面微觀結構.....	49
4-1-5-2 65Ag-20Cu-15Pd /YSZ 接合後的介面微觀結構.....	52

4-1-6 Steel/Ag-Cu-Pd interlayers/YSZ 接合後的生成機構.....	53
4-2 Ag-Cu-Ti 金屬箔反應前與接合後之微觀結構.....	54
4-2-1 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 反應前的金屬箔微觀結構.....	54
4-2-2 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 接合後的金屬箔微觀結構.....	54
4-2-3 Steel 與 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 接合後的介面微觀結構.....	54
4-2-4 Steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti /YSZ 接合後的生成機構.....	57
4-3 機械性質測試.....	59
4-3-1 氣密性.....	59
4-3-2 剪、拉應力測試.....	61
Chapter 5 結論.....	90
References.....	92



## 表目錄

Table. 2-1 常見的燃料電池類型之基本特性.....	21
Table. 4-1 接合試片的測漏率及機械性質.....	63



## 圖目錄

Fig. 2-1 燃料電池發電容量與適用範圍 .....	22
Fig. 2-2 平板 SOFC 結構示意圖 .....	22
Fig. 2-3 應力在裂縫周圍誘發相變化 .....	23
Fig. 2-4 裂縫延伸與應力誘發相變化過程區軌跡 .....	23
Fig. 2-5 SOFC 的工作原理 .....	24
Fig. 2-6 判斷真空測漏為實漏或假漏參考圖 .....	24
Fig. 2-7 為試片測漏時，氣體所行經之方向(a)俯視圖；(b)側視圖；(c) 為實際接合試片。 .....	25
Fig. 2-8 待測物抽真空後連接氦氣測漏儀，輔以拚氦氣探針之漏氣位置 測定裝置示意圖，稱為真空法。 .....	26
Fig. 2-9 為採用 ISO 13124:2011 十字接合的樣品測試法(a)剪應力測試； (b)拉應力測試；(c)實際接合試片。 .....	27
Fig. 3-1 實驗流程示意圖 .....	34
Fig. 3-2 夾具示意圖 .....	35
Fig. 3-3 氦氣測漏儀 .....	36
Fig. 3-4 氦氣測漏儀之治具及試片放置圖 .....	37
Fig. 3-5 萬能試驗機 .....	38
Fig. 3-6 剪應力之治具及試片放置圖 .....	39

Fig. 3-7 拉應力之治具及試片放置圖 .....	40
Fig. 4-1 59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔接合前的 SEM(BEI)全景圖 .....	64
Fig. 4-2 59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔接合前的 SEM(BEI)局部放大圖 .....	64
Fig. 4-3 65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔接合前的 SEM(BEI)全景圖 .....	65
Fig. 4-4 65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔接合前的 SEM(BEI)局部放大圖 .....	65
Fig. 4-5 (a)Steel/59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 在 870°C 下持溫 5 分鐘接合後的 SEM(BEI)圖；(b)局部放大圖，箭頭標示出暗色的析出物。 .....	66
Fig. 4-6 (a) Steel/59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 經 870°C 下持溫 5 分鐘接合後之 59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔的 Cu 顆粒與 Ag-rich 相的明視野像 (BFI)；(b)&(c)為 Cu 顆粒、Ag-rich 相的 SADPs 其 zone axes 分別是 $[\bar{1}12]_{\text{Cu-particle}} // [\bar{1}12]_{\text{Ag-rich}}$ 和 $[\bar{1}11]_{\text{Cu-particle}} // [\bar{1}11]_{\text{Ag-rich}}$ 。Cu 顆粒、Ag-rich 相的 habit plane 分別為 $(220)_{\text{Cu-particle}} // (220)_{\text{Ag-rich}}$ 和 $(202)_{\text{Cu-particle}} // (202)_{\text{Ag-rich}}$ 。 .....	67
Fig. 4-7 (a) Steel/59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 經 870°C 下持溫 5 分鐘接合後之 59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔的明視野像(BFI)；(b) Ag-particle、Cu-rich 相的擇區繞射圖(SADPs)，其 zone axes 是 $[011]_{\text{Ag-particle}} // [011]_{\text{Cu-rich}}$ 和 habit plane 為 $(200)_{\text{Ag-particle}} // (200)_{\text{Cu-rich}}$ ；(c) 沿著 $[0\bar{1}1]$ 方向的 Cu-rich 相的暗視野像圖(DFI)，可看出 order domain 的出現。 .....	68

Fig. 4-8 Steel/65Ag–20Cu–15Pd/YSZ 在 920°C 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI)

(a)全景圖；(b)局部放大圖，箭頭標示出三種不同方向的針狀析出物。..... 69

Fig. 4-9 (a)經 920°C 下持溫 5 分鐘接合後之 65Ag–20Cu–15Pd 金屬箔的

Cu-rich 相與針狀  $\alpha$ -Fe(Cr) 相析出(並用箭頭指出三種不同的方向)的明視野像(BFI)；(b)-(d)為  $\alpha$ -Fe(Cr)相和 Cu-rich 相的

SADPs，其 zone axes 分別為  $[10\bar{1}]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}} // [001]_{\text{Cu-rich}}$ ，  
 $[1\bar{1}0]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}} // [010]_{\text{Cu-rich}}$ ， $[110]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}} // [100]_{\text{Cu-rich}}$ 。..... 70

Fig. 4-10 為針狀  $\alpha$ -Fe(Cr) 析出在 Cu-rich 相的示意圖 (a)

$Z = [10\bar{1}]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}} // [001]_{\text{Cu-rich}}$ ；(b)  $[1\bar{1}0]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}} // [010]_{\text{Cu-rich}}$ ；  
(c)  $Z = [110]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}} // [100]_{\text{Cu-rich}}$ 。..... 71

Fig. 4-11 (a) 經 920°C 下持溫 5 分鐘接合後之 65Ag–20Cu–15Pd 金屬箔

的 Ag-rich 相與 Cu-rich 相的明視野像(BFI)；(b) Cu-rich 相、  
Ag-rich 相的 SADPs 其 zone axes 是  $[\bar{1}11]_{\text{Cu-rich}} // [\bar{1}11]_{\text{Ag-rich}}$  和

habit plane 為  $(202)_{\text{Cu-rich}} // (202)_{\text{Ag-rich}}$ ；(c) dark-field image (DFI)  
中沿著  $[110]$  的方向，可看出 order domain 的出現。..... 72

Fig. 4-12 Steel/59Ag-31Cu-10Pd 界面在 870°C 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI)

圖。..... 73

Fig. 4-13 (a) steel/58Ag–32Cu–10Pd 經 870°C 下持溫 5 分鐘接合後的

TEM(BFI) ; (b)-(d)分別為 steel( $\alpha$ -Fe, BCC)、Ag-rich 相和 Cu-rich 相的 SADPs，它們的 zone axes 分別為[001]、[011]和 [011] ; (e) dark-field image(DFI)中沿著 $[0\bar{1}1]$ 的方向，可看出 order domain 的出現。..... 74

Fig. 4-14 為 Steel/65Ag-20Cu-15Pd 界面在 920°C 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI)。..... 75

Fig. 4-15 (a) steel/65Ag-20Cu-15Pd 經 920°C 下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ; (b)-(d)分別為 steel( $\alpha$ -Fe, BCC)、Ag-rich 相和 Cu-rich 相的 SADPs，它們的 zone axes 分別為[111]、[011]和 [001] ; (e) dark-field image(DFI)中沿著 $[110]$ 的方向，可看出 order domain 的出現。..... 76

Fig. 4-16 為 59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 界面在 870°C 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI)。..... 77

Fig. 4-17 (a) 58Ag-32Cu-10Pd/YSZ 經 870°C 下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ; (b)-(c)分別為 Cu-rich 相和 ZrO<sub>2</sub> 的 SADPs，它們的 zone axes 分別為 $[\bar{1}11]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}1]$  ; (d)-(e)分別為 amorphous SiO<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 的高解析度影像及經過傅立葉轉換所得到的 digital diffractogram。..... 78

Fig. 4-18 (a)58Ag-32Cu-10Pd/YSZ 界面經 870°C 下持溫 5 分鐘接合後的

TEM(BFI) ; (b)-(c)為 $Ti_3O_5$ 的 SADPs , 它們的 zone axes 分別為 $[010]$ 、 $[151]$ 。 .....	79
Fig. 4-19 65Ag-20Cu-15Pd/YSZ 界面在 $920^{\circ}C$ 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI)。	80
Fig. 4-20 (a)65Ag-20Cu-15Pd/YSZ 經 $920^{\circ}C$ 下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ; (b)-(c)分別為 Cu-rich 相和 $ZrO_2$ 的 SADPs , 它們的 zone axes 分別為 $[001]$ 和 $[011]$ ;(d)-(e)分別是 amorphous $SiO_2$ 和 $Ti_3O_5$ 的高解析度影像以及經過傅立葉轉換所得到的 digital diffractogram。 .....	81
Fig. 4-21 為 Steel/metal interlayer/YSZ 接合的生成機構示意圖(a) $870^{\circ}C$ 下並持溫 5 分鐘接合的 58Ag-32Cu-10Pd ; (b) $920^{\circ}C$ 下並持溫 5 分鐘接合的 65Ag-20Cu-15Pd/YSZ。 .....	82
Fig. 4-22 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 金屬箔接合前的 SEM(BEI)全景圖 .....	83
Fig. 4-23 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 金屬箔接合前的 SEM(BEI)局部放大圖 .....	83
Fig. 4-24 Steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti/YSZ 在 $920^{\circ}C$ 下持溫 5 分鐘接合後的 SEM(BEI)圖 .....	84
Fig. 4-25 為 Steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 界面在 $920^{\circ}C$ 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI) .....	85
Fig. 4-26 為 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti/YSZ 界面在 $920^{\circ}C$ 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI) .....	85

Fig. 4-27 (a) 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 經 920°C 下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ；(b)-(c)分別為 Cu-rich 相、Ag-rich 相的 SADPs，它們的 zone axes 分別為[101]和[110]。..... 86

Fig. 4-28 (a) steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 經 920°C 下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ；(b)-(c)分別為 Fe<sub>2</sub>Ti、Ag-rich 相的 SADPs，它們的 zone axes 分別為[1 $\bar{1}$ 0]和[110]。..... 87

Fig. 4-29 (a) 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti/YSZ 經 920°C 下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ；(b)-(c)分別為 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O 的 SADPs，它們的 zone axes 分別為[0 $\bar{1}$ 0]和[101]。..... 88

Fig. 4-30 為 Steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti/YSZ 接合的生成機構示意圖..... 89



## Chapter 1 前言

化石燃料—煤炭、石油與天然氣，合計占全球現在使用能源總量的 85% 以上，在技術與成本的限制下，預估世界石油蘊藏量只可再開採 40 年，天然氣可開採 62 年，煤炭可開採 227 年，而核能發電的燃料源自鈾礦，預估尚可開採 77 年，惟考慮用過之核燃料回收再處理後重複運用，則其使用年數可增加 50 倍，約可達 3,800 多年。由此可知，現在全世界依賴最深的主要能源—石油及天然氣，在 21 世紀的前半，就將日趨枯竭。目前全球因為石油、天然氣等能源生產設備過度投資，造成市場供過於求，因而油價尚相當穩定，但隨著諸多產地蘊藏量降低甚至枯竭，全球將面臨能源價格劇烈波動，將衝擊全球經濟發展。

雖然目前有可再生能源作為選擇，但是可再生能源能夠取代多少石油以及可再生能源本身可能導致的環境破壞還有很大爭議。陽光、風、地熱和其它可再生能源無法取代石油作為高能量密度的運輸能源。要取代石油，這些可再生能源必須轉換為電（以蓄電池的形式）或者氫（通過燃料電池或內燃）來驅動運輸工具。

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。燃料電池是一個電池本體與燃料箱組合而成的動力機制。它是電池的一種，燃料的選擇性非常高，

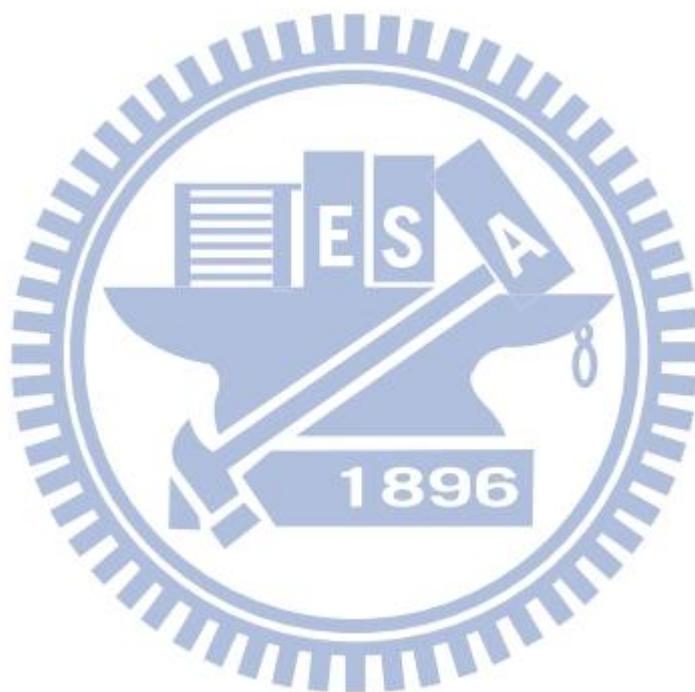
包括純氫氣、甲醇、乙醇、天然氣，甚至於現在運用最廣泛的汽油，都可以做為燃料電池的燃料。這是目前其他所有動力來源無法做到的。而以燃料電池做為汽車的動力，已被公認是廿一世紀必然的趨勢。

固態燃料電池(solid oxide fuel cell, SOFC)被認為最具有發展潛力，SOFC 具有以下不可被取代的優點: (1)多元化可被置換燃料，在陽極邊可通入還原性氣體  $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ ，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。再加上全球響應節能減碳趨勢，固態燃料電池未來勢必可以嶄露頭角。

如果 SOFC 要維持發電的高效能，必須讓陰陽極與金屬基連接板(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。目前在工業上常使用的接合技術有(1) 活性填料硬焊(active metal brazing)；(2) 熱壓擴散(hot pressure diffusion bonding)；(3) 玻璃焊料接合(glass solder sealing)以及(4)局部過渡液相連接(partial transient liquid phase bonding, PTLP)。

本實驗在此採用活性填料硬焊法(active metal brazing)，主要採用的金屬箔有三種：(1) 59Ag-31Cu-10Pd (2) 65Ag-20Cu-15Pd (3) 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti，以探討這三種金屬箔在 Steel 與 YSZ 中的反應機制，採用含有 Pd 及 Ti 成分的金屬箔，是因為 Pd 具有高溫抗氧化的特性，以及 Ti 金屬活性極強，易

與陶瓷材料及金屬材料反應，能夠在陶瓷側產生良好的溼潤效果(wetting)。然後用掃瞄式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)與穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope, TEM)分別附加能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析陶瓷-金屬或金屬/金屬的介金屬化合物，並探討其介面反應與微觀結構的演變，並闡釋不同相之生成機制，作為未來 Steel/YSZ 在接合應用上之重要基礎參考數據。



## Chapter 2 原理與文獻回顧

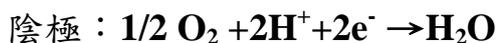
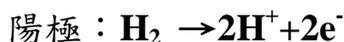
### 2-1 燃料電池

#### 2-1-1 燃料電池的簡介

燃料電池 (Fuel Cell) 是一種將燃料的化學能，透過電化學反應直接轉換成電能的裝置。只要不斷地供應燃料，就會持續地輸出電力。燃料通常是氫氣、甲醇、乙醇、天然氣或其他的碳氫化合物，氧化劑則可以用空氣中的氧，而副產物是熱、純水或較少量的二氧化碳。<sup>1</sup>

燃料電池最早誕生於1839年，William R. Grove 爵士的「氣體電池」實驗中，發現水電解的逆反應會產生電力的可能性，他將兩條白金分別放入二個密封瓶中，一個瓶中充滿氫氣，另一瓶中充滿氧氣，同時將兩個瓶子放入稀硫酸溶液內，電流便在兩個電極之間傳遞，裝有氧氣瓶中產生水，為了提高電壓，分別串連相同的裝置，這種方式的電池稱作為「氣體電池」。在1889年 Ludwig Mond和 Charles Langer化學家分別以多孔性非傳導電解質，鉑黑當作電催化劑，以鑽孔的鉑金或者金片為集電器組裝為氣體電池。利用工業煤氣和空氣取代氫氣與氧氣，當時工作電流密度 $3.5 \text{ mA/cm}^2$ 時，電池輸出電壓為 $0.73 \text{ V}$ ，首次製造出實用性燃料電池，並將其命名為「Fuel Cell」。

燃料電池基本原理為兩個電極夾著一層電解質



## 2-1-2 燃料電池的種類

目前燃料電池依照電解質的不同，有不同的分類，Table. 2-1. 為常見的燃料電池類型之基本特性比較、各種燃料電池的燃料、氧化劑和反應方程式等，<sup>2</sup>其發電容量與適用範圍如Fig. 2-1，<sup>3</sup>種類大致可分為五種：

### 1. 鹼性燃料電池(Alkaline Fuel Cell, AFC)

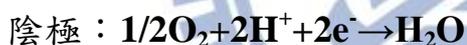
鹼性燃料電池<sup>2</sup>一般被運用於人造衛星上，操作時所需溫度並不高，轉換效率好，可使用之觸媒種類多價格又便宜，例如銀、鎳等，但是在最近各國燃料電池開發競賽中，卻無法成為主要開發對象，其原因在於電解質必須是液態，燃料也必須是高純度的氫才可以。此外，鹼性燃料電池的電解質，易與空氣中的二氧化碳結合形成碳酸鉀，影響電解質的品質，導致發電性能衰退。

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



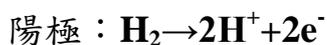
## 2. 質子交換型燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

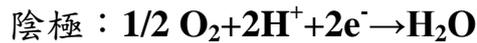
質子交換型燃料電池<sup>2</sup>的電解質為離子交換膜，薄膜的表面塗有可以加速反應之觸媒（大部分為白金），薄膜兩側分別供應氫氣及氧氣，氫原子被分解為兩個質子及兩個電子，質子被氧燃料電池的原理與特性吸引，再和經由外電路到達此處之電子形成水分子，因此此燃料電池的唯一液體是水，腐蝕問題相當小，同時其操作溫度介於 80 至 100°C 之間，安全上之顧慮較低。然而，觸媒白金價格昂貴，若減少其使用量，操作溫度勢必會提升。再者，白金容易與一氧化碳反應而發生中毒現象，因此比較不適合用在大型發電廠，而適合做為汽車動力來源。



## 3. 磷酸型燃料電池(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

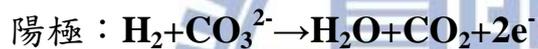
磷酸型燃料電池<sup>2</sup>使用之電解質為 100% 濃度之磷酸而得名。操作溫度大約為 150 到 220°C 之間，因溫度高所以廢熱可回收再利用。其觸媒與前述之質子交換膜燃料電池一樣，同為白金，因此也同樣面臨白金價格昂貴之問題。到目前為止該燃料電池大都運用在大型發電機組上，而且已商業化生產，技術較不成問題，惟未能迅速普及，成本居高不下就是主要關鍵。





#### 4. 熔融碳酸鹽燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

熔融碳酸鹽燃料電池<sup>2</sup>的電解質為碳酸鋰或碳酸鉀等鹼性碳酸鹽。在電極方面，無論是燃料電極或空氣電極，都使用具透氣性之多孔質的鎳。操作溫度約為 600 至 700°C，因溫度相當高，致使在常溫下呈現白色固體狀的碳酸鹽溶解為透明液體，而發揮電解質之功用。由此可見此類型燃料電池，並不需要貴金屬當觸媒。因為操作溫度高，廢熱可回收再使用，其發電效率高者可達 75 到 80%，非常適合於中央集中型發電廠。



#### 5. 固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

固態氧化物燃料電池又稱第三代燃料電池，<sup>2-5</sup>係利用固態非多孔之金屬氧化物作為電解質，藉著氧離子在晶體中穿梭以進行離子傳送，通常以安定化氧化鋯( $\text{ZrO}_2$ )為電解質，操作溫度高達800~1000°C。其優點為不需以貴金屬(如Pt)為觸媒，廢熱仍有可利用價值，可與渦輪機形成combined cycle，提高發電效率至65%。SOFC可以煤氣或天然氣為燃料，惟因其在高溫環境下操作，材料選擇受到若干限制，因此低溫動作之SOFC高性能電池的開發已成為國際間積極開發之研究課題。

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)與密封材料(Sealing)等四大組件所構。以平板式SOFC所示如 Fig. 2-2。

### (1) 陽極(Anode)

目前普遍採用Ni-YSZ多孔性金屬陶瓷做SOFC 陽極材料，其特性要求：

(a)對氧化反應具有優良的催化活性；(b)電子導電率高；(c)氧化過程中能保持結構穩定；(d)熱膨脹係數與電解質材料匹配；(e)多孔性電極結構能滿足燃料氣體供給產物離開反應界面；(f)化學與機械定性好，由室溫至工作溫度區間內不發生相轉變。金屬鎳摻雜YSZ的作用有：(a)支撐骨架與抑制鎳燒結；(b)使陽極之熱膨脹係數與電解質更接近；(c)保持陽極與電解質間結合牢固。

### (2) 陰極(Cathode)

目前陰極材料主要有二種：一為貴金屬，二為離子電子混合導電的鈣鈦礦型複合氧化物材料(LSM)。SOFC之陰極需長期在高溫及氧化過程中工作，對陰極材料之要求：(a)還原過程中化學穩定性高；(b)電子導電性與離子導電性均良好，且在 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下時導電率仍不能低於 $500\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ；(c)對氧的電化學還原反應具有良好的催化性；(d)具有氣體傳輸性良好的多孔構造；(e)由室溫到 $1000^{\circ}\text{C}$ 之間先不產生相變化；(f)與電解質YSZ之熱膨脹係數匹

配良好，確保在升溫與降溫的熱循環過程中兩者緊密接觸。

### (3) 固態物電解質(Electrolyte)

鈮安定化氧化鋯(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) 是SOFC最早所使用的電解質材料，其材料具有以下性質：

- a. 氧離子導電率高，減小歐姆極化損失。
- b. 電解質膜厚均勻，加工過程無污染。
- c. 在陽極氧化或陰極還原過程中，均能保持性能之穩定性。
- d. 與極板間膨脹率匹配相容性好。

目前有許多開發出之新電解質材料，如： $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ，但YSZ仍然是目前公認最佳的電解質材料。

氧化鋯在 1892 年首次被發現以後，一直以為只有天然存在的單斜晶體「斜鋯石」一種。由於斜鋯石藏量不多，因此並未有廣泛的應用。而且氧化鋯的溶點高達  $2,750^\circ\text{C}$ ，難以透過溶解結成單晶體。1930 年發明加入安定劑造成的「安定化氧化鋯」，是立方多晶體或正方多晶體，都是屬於多晶體陶瓷。安定氧化鋯主要被用作耐火材料，能抵受高達  $2,540^\circ\text{C}$  的高溫及化學品。之後 1937 年德國礦物學家 M. V. Stackelberg 及 K. Chudoba 首次在蛻晶質化(metamictization)斜鋯石中發現微細的單晶立方氧化鋯。1960 年代，法國科學家 Y. Roulin 及 R. Collongues 開始研究生長單晶立方氧化鋯。

氧化鋯為同素異構物(polymorph)，在室溫時的穩態結構為單斜晶相(monoclinic)，當溫度升高至 1170°C 時由單斜晶轉變為正方晶相(tetragonal)，升至 2370°C 時再由正方晶相轉變成立方晶相(cubic)，於 2680°C 融解為液相。

安定劑係為價電位數不同的陽離子氧化物，例如： $Y_2O_3$ 、CaO、MgO 等。添加安定劑會伴隨產生氧空孔，故氧化鋯為一種陽離子主導擴散的材料。依照安定劑在氧化鋯添加的情形及性質可分為：

(1) 純氧化鋯( $ZrO_2$ )

完全不添加任何安定劑。化學性質不活潑，但高熔點、高電阻率、高折射率和低熱膨脹係數的性質，使它成為重要的耐高溫材料、陶瓷絕緣材料和陶瓷遮光劑。能帶間隙大約為 5-7eV。

(2) 部分安定氧化鋯(partially stabilized zirconia, PSZ)

若添加較少量的安定劑，正方晶相亦能在常溫下安定存在於單斜晶基地相中。當次穩態正方相氧化鋯 ( $t-ZrO_2$ ) 於常溫受到應力作用時，在裂縫尖端同時會有應力場作用，在裂縫擴張的同時會移除在裂縫尖端附近對正方相氧化鋯 ( $t-ZrO_2$ ) 的束縛，而激發  $t \rightarrow m-ZrO_2$  的相變化，成為體積較大之單斜相 ( $m-ZrO_2$ )，此時  $t \rightarrow m$  相變化所產生的體積膨脹給基底陶瓷相施與壓應力，而在裂縫附近形成壓力區，進而阻止裂縫成長或閉合裂縫來達到

韌化的效果，如 Fig. 2-3。<sup>2</sup> 當施加應力大於裂縫尖端周圍的壓力區時，裂縫尖端產生  $t \rightarrow m$  相變化的過程區會不斷前進，並且在後面裂縫上下留下過程區軌跡，如 Fig. 2-4 所示。<sup>6</sup> 部分安定氧化鋯具有高強度、高韌性、低熱傳導性和優良的化學抵抗力。

### (3) 全安定化氧化鋯(full stabilized zirconia, FSZ)

添加足量之安定劑，使氧化鋯於常溫時全部維持在高溫的立方晶相。因其高濃度的氧空孔而成為快速離子導體(Fast Ion Conductive, FIC)，完全安定氧化鋯亦常使用在氧氣偵測器及燃料電池工業，做為固態電解質(Solid Electrolyte)。

### (4) 雙極板(Interconnect)與密封材料(Sealing)

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，在平板式固態氧化物燃料電池中，它同時具有導氣的作用。目前固態氧化物燃料電池雙極板材料主要有摻入鈣或鋇的鉻酸釷(Ca-doped  $\text{LaCrO}_3$ , LCC；Sr-doped  $\text{LaCrO}_3$ , LSC)、鎳鉻合金以及不銹鋼等。LCC具有很好的抗高溫氧化性、良好的導電性、以及與SOFC其他元件相匹配的熱膨脹係數，然而LCC燒結性能較差，不易製作成型，而且材料價錢相當高（佔平板式固態氧化物燃料電池總成本之80%）。因此目前平板式SOFC普遍採用鎳鉻合金或不銹鋼作為雙極板材，基本上，鎳鉻合金能夠滿足固態氧化物燃料

電池的要求，缺點是長期穩定性能較差，而不鏽鋼則是目前平板式SOFC常用的雙極板材。

平板式SOFC通常將鎳鉻合金或不鏽鋼薄板直接沖壓成型或者以機械加工方式製作成具有氣體流道雙極板。高溫無機密封材料是平板式固態氧化物燃料電池的關鍵材料之一，用於組裝電池時在膜電極組(SOFC)和雙極板間的密封。高溫無機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(如Prexy玻璃)或玻璃/陶瓷複合材料等。然而，本實驗將利用三種銀基的金屬箔來取代現今常用的玻璃或玻璃/陶瓷的複合材料。

最近德國為了克服在SOFC中，金屬與陶瓷的熱膨脹係數的問題，特別針對應用在SOFC中的不鏽鋼做一個改良，此不鏽鋼的熱膨脹係數跟SOFC中的陶瓷差不多，可以藉此排除熱膨脹係數差異的問題。德國廠商將此不鏽鋼命名為Crofer 22，下面將介紹此種不鏽鋼。

### **Crofer 22 (Steel)**

Crofer 22 APU<sup>7</sup>是可耐高溫的肥粒鐵不鏽鋼，大多應用在現在的SOFC中，在溫度高達900°C時，會在表面形成一層鉻錳的氧化層，在熱力學的角度來

看，這層氧化層相當的穩定而且具有高的電導率。Crofer 22 APU的熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion)相當低，跟氧化鋯的熱膨脹係數匹配，通常會使用在從室溫升到高溫900°C的燃料電池中。

Crofer 22 APU的特色有：

- a. 在通陽極與陰極的氣氛下，高溫時仍有良好的抗腐蝕性
- b. 鉻的氯化率低
- c. 有較長的使用壽命
- d. 低的熱膨脹係數
- e. 氧化層具有良好的電導率

Crofer 22 H<sup>8</sup>的特性與特色大都與Crofer 22 APU一樣，比較特別的地方是Crofer 22 H是改進了Crofer 22 APU的SOFC工作溫度下的機械特性（高溫潛變特性）的產品，其表面抗氧化特性不遜色於Crofer 22 APU。採用Crofer 22 H可以減少連接板的厚度，達成降低成本和輕量化。

### 2-1-3 固態氧化物燃料電池的工作原理

固態氧化物燃料電池採用在高溫下具有傳遞氧離子(O<sup>2-</sup>)能力的固態氧化物為電解質，通常直接以天然氣、煤氣等碳氫化合物作為陽極燃料氣體，而以空氣中之氧氣作為陰極氧化劑。<sup>3</sup>SOFC之原理如Fig. 2-5 所示，當空氣通過陰極時，氧分子(O<sub>2</sub>)得到電子(e<sup>-</sup>)後變成氧離子(O<sup>2-</sup>)：



接著，氧離子在電解質隔膜兩側電位差與濃度驅動力的作用下，透過電解質隔膜中的氧空位，定向躍遷至陽極側，並與燃料（如氫）及一氧化碳進行氧化反應：



於單電池之電化學反應中，在使用氫氣為燃料之情形下，式(2)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，式(3)所示為一氧化碳之氧化生成二氧化碳的反應。

## 2-2 金屬陶瓷接合技術

陶瓷材料具有堅硬、耐高溫、抗腐蝕以及高熔點的優點，但同時也具有低電子導電性、難以製成複雜形狀以及低韌性之缺點，而金屬材料則反之，金屬具有韌性、高電子導電以及可製成複雜形狀的優點，因此在工程上有許多構件必須以陶瓷及金屬互相接合才能達到所要之需求。

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) 因為陶瓷為離子鍵或共價鍵，金屬為金屬鍵，兩者之間配位差距大，使得陶瓷表面難以被熔融金屬填料充分溼潤(wetting)，而達到接合的效果；(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，可能會產生不必要之孔隙，造成接合處的機械性質與穩定性的下降；(3) 陶瓷材料非常安定，表面難以與金屬填料反應產生化學鍵接合。基於前述因素，陶瓷與金屬接合必須考慮兩者之熱膨脹差異，同時要有足夠的活性金屬和陶瓷表面反應。

常用的活性金屬銲料主要有Ag基<sup>9-11</sup>、Au基<sup>12</sup>、Cu基<sup>11,13</sup>，以及Pd基<sup>14,15</sup>。

Hanson<sup>9</sup>, Singh<sup>9,11</sup>中有提到，如何選擇SOFC中的金屬箔，要考慮的點有：(1) 金屬箔在氧化基板上的潤濕性；(2) 金屬箔凝固後的附著性；(3) 能夠在SOFC的工作溫度(700~900°C)中抗氧化、腐蝕、晶粒粗化、潛變；(4) 因為極速的升、降溫以及CTE的不匹配所造成的熱應力，所以就選擇使用以Ag、Cu為基底的活性金屬銲料，<sup>9,11</sup>而為了解決潤濕性的問題，選擇金屬箔中有加入Ti、Zr、Hf、Pd、Ti、Cr等活性元素的銲料，以提升對陶瓷的親和力，然而膨脹係數的問題則可以加入軟性材料層當做緩衝層，釋放殘留熱應力。

以Ag、Cu為基底的活性金屬銲料，是用來接合SOFC的重要關鍵，在於他們的化學特性不活潑，以及在熔融狀態時有好的延展性跟流動性，而且還具有良好的導熱及導電性。Cu、Ag的高導熱係數能夠使之快速地將熱散掉，Cu、Ag的導熱係數分別為398 W/(m·K)、428 W/(m·K)；Cu、Ag的高導電係數分別為 $6.0 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ 、 $6.8 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ 也符合SOFC的應用需求。因為金屬(Cu： $17.0 \times 10^{-6}/\text{k}$ 、Ag： $19.7 \times 10^{-6}/\text{k}$ )的熱膨脹係數跟陶瓷(YSZ： $8.9-10.6 \times 10^{-6}/\text{k}$ )不匹配，會殘存熱應力，但是Cu、Ag具有高延展性，可以

適當地調節熱應力。

工業上常使用的接合技術，可分為熔接、軟焊、硬焊和擴散接合等四種。熔接是母材局部區域熔化來完成接合，但容易受熱不均而有殘留熱應力的影響。熱處理溫度在 $450^{\circ}\text{C}$ 以下稱為軟焊；溫度在 $450^{\circ}\text{C}$ 以上則稱為硬焊，在母材與接合件之間加入錒料，再加熱至錒料熔點溫度以上，使填料融熔後可以填充並潤濕接合處，之後產生介面反應，冷卻凝固後即可完成接合。在製程上是連母材也一起加熱，所以可以減少殘留熱應力及接合之後變形的問題。以下列舉幾種接合方式詳細說明之。<sup>16-19</sup>

### 1. 擴散接合(Diffusion Bonding)

擴散接合是指材料在固態下密接後，並施予適當壓力(材料的表面需經過研磨拋光的效果較佳)，當接合介面之間微量的塑性變形且彼此緊密接觸時，藉由外加熔點以下的熱源，局部產生塑性變形現象，促使接合層原子間相互擴散，加速在晶格中移動，進而形成整體的可靠擴散接合。因接合過程中不同金屬層之擴散速率的差異，通常會產生Kirkendall Void，故需要調整適當之接合時間，以免強度降低。

### 2. 局部過度液相連接(Partial transient liquid phase bonding, PTLP)

局部過度液相接合法與傳統活性焊料接合法最大差異為，此法之中間焊料以多層金屬箔取代原本之焊料，藉由多層金屬箔因共晶點而產生液相，

使其與所需接合之物件接觸達到溼潤(wetting)之效果。這個方法通常會以活性金屬作為外層箔如鈦或鉻，而中間層則以鎳、銅或鋁等金屬箔為主，外層箔能產生液相，且因外層薄片活性大較易與陶瓷側產生反應，而中間層則是作為熱應力之緩衝層。

### 3. 活性填料硬焊(active metal brazing)

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，商用活性金屬焊料以Ag基、Au基、Cu基以及Ni基添加Ti、Zr等活性元素，不但有極佳的結合效果，而且又有一定的耐蝕性，但是Ag、Au價格貴。後者方法沒有價格成本與使用溫度的問題，接合的金屬活性高，可能會與陶瓷母材反應產生化學鍵結，增加接合強度。

## 2-3 真空測漏技術

當一個完全密閉的腔體經由外在的幫浦抽氣，其真空度完全視該幫浦的抽氣能力而定。當腔體內部材料的溢氣量等於幫浦的抽氣量時，則該腔體可以說是達到一個穩定平衡的狀態。<sup>20</sup>

氣體分子直徑約0.1~1 nm，因此氣體分子可說無孔不入。漏氣主要來自於製造與組裝時的瑕疵，一般將之分於實漏與虛漏兩種。凡是氣體洩漏源

自於真空容器外界進入容器內者稱之實漏，如系統焊接不良或與封合環不良、刮傷等。若是來自螺絲、系統內封合環之殘存氣體在真空抽氣緩慢釋出，造成類似真空洩漏情形者，稱之為虛漏。如何判定為實漏、假漏，亦可參考Fig. 2-6，如果停止抽氣後，壓力隨著1號斜線上升，這時候即可判斷為真漏；如果壓力隨著2號曲線走，即為假漏；如果壓力隨著3號曲線走，即為真漏+假漏。漏氣率是以單位時間內流過漏氣口的氣體量來表示，即

$$\text{漏氣率} = \text{氣體量} / \text{時間}$$

$$\text{氣體量} = \text{壓力} * \text{體積}$$

所以1 stdcc單位即為在0°C，760torr壓力時，1cc體積之氣體，1 stdcc/sec則為在0°C，漏氣口內外壓力差為760torr時每秒鐘漏入1cc之氣體。其單位尚有 torr-1/sec，Atm-cc/sec...等。

### 2-3-1 氦氣測漏儀原理與簡介

當真空度達到質譜管能正常運作壓力範圍，電子控制系統為檢測質譜管所產生及接收氦氣之信號，測漏時期信號藉由電子放大器回饋至接收器中。

Fig. 2-7 (a)為試片測漏時，氣體所行經之方向(虛線)的俯視圖；(b)為試片測漏時，氣體所行經之方向的側視圖；(c)為實際接合試片。

任何可以感測氣體分壓之質譜儀均可以作為真空系統漏氣之偵測，通常為分子量較輕的氣體，氦氣、氫氣最容易滲透漏孔，最簡單的質譜測漏儀多將質譜分析器固定在特定的質量，此為氦氣的質量，亦即以氦氣為示漏

氣體，如Fig. 2-8所示，在欲偵測處噴氦氣，觀察質譜是否因此改變，來判斷漏氣與否。氦氣測漏儀就是一個簡單的質譜儀，是由抽氣系統、電子控制系統與質譜管等三大部分組成。

### (1) 抽氣系統

產生高真空環境，使真空度可以達到質譜管正常運作的壓力範圍

( $10^{-2} \sim 10^{-12}$  Pa)。

### (2) 電子控制系統

檢測質譜管所產生及接收氦氣之訊號，測漏時其信號藉電子放大器回饋至接收器。

### (3) 質譜管

利用高溫燈絲放射熱電子碰撞示漏的氦氣產生離子化，再經由離子腔電壓加速並進入離子分離器。離子源另外有排斥板及聚焦板，可分別控制被加速的離子數目及離子束方向。

氦氣測漏儀的優點為：靈敏可靠、攜帶方便；操作簡單、反應時間快速，數分鐘內即可使用；氦氣穩定、不受其他氣體干擾；無毒性、使用安全。適合實漏及漏氣點之辨別。缺點：大漏氣及粗略之真空度無法測試；也無法研判、分析漏氣之成分及含量。

## 2-4 機械性質量測

拉伸試驗是一種基本的機械性質試驗法，可測試材料的抗拉強度、降伏強度以及彈性模數等重要的機械性質，並可測試材料的伸長率及斷面縮率等塑性指標。<sup>21</sup> 拉伸試驗過程中可能受下列因素影響：

(a) 試驗條件：包括夾持方法、施力方式等；

(b) 試片條件：包括試片取樣位置、試片取樣方位、試片表面狀況及均勻等；

(c) 環境條件：包括試驗溫度、腐蝕狀況等。

本研究採用的測試標準是ISO\_13124：2011，<sup>22</sup>這是在2011年推出的新方法，此方法把試片製成長條狀，然後堆疊成十字的形狀去做接合，接合面為十字中間重疊的區域。這方法主要是要來測試拉應力以及剪應力，如Fig. 2-8(a)為測試剪應力的示意圖，q為試片的支撐點，F為沖頭施力的位置，1則為接合面；(b)為測試拉應力的示意圖，此處F有兩個施力點，是因為放置一個倒U型的治具在試片上方，所以會有兩個施力點；(c)為實際接合試片。這測試的方法是使其沖頭維持一定的應變率，直到接合面的地方斷裂，量測其剪應力及拉應力。

Table. 2-1 常見的燃料電池類型之基本特性比較。

溫度類型		低溫燃料電池 (60~200℃)		中溫燃料電池 (160~220℃)	高溫燃料電池 (600~1000℃)	
電解質類型		鹼性燃料電池 (AFC)	質子交換型燃料電池 (PEFC)	磷酸燃料電池 (PAFC)	熔融碳酸鹽燃料電池 (MCFC)	固態氧化物燃料電池 (SOFC)
燃料		純氫氣	氫氣、甲醇	氫氣	氫氣、天然氣、煤氣、沼氣	氫氣、天然氣、煤氣、沼氣
氧化劑		純氧氣	空氣、氧氣	空氣、氧氣	空氣、氧氣	空氣、氧氣
導電離子		OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
啟動時間		<0.1hr	<0.1hr	1~4hr	5~10hr	5~10hr
優點		低污染、電效率高、維護需求低	低污染排放、低噪音、啟動快	低污染、低噪音	能源效率高、低噪音、具內重整能力	能源效率高、低噪音、具內重整能力
缺點		燃料與氧化劑限制嚴格、壽命短、造價高	與常規發電技術相比價格昂貴	價格昂貴、發電效率相對較低	啟動時間長、電解液具腐蝕性	啟動時間長、對材料的要求嚴苛
反應方程式	陽極	$H_2+2OH^- \rightarrow 2H_2O+2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^++2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^++2e^-$	$H_2+CO_3^{2-} \rightarrow H_2O+CO_2+2e^-$	$H_2+O_2 \rightarrow H_2O+2e^-$ $CO+O^{2-} \rightarrow CO_2+2e^-$
	陰極	$1/2O_2+H_2O+2e^- \rightarrow 2OH^-$	$1/2O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O$	$1/2O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O$	$1/2O_2+CO_2+2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$1/2O_2+2e^- \rightarrow O^{2-}$
	淨反應式	$H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$
發電效率		60~70%	43~58%	37~42%	>50%	50~65%
應用		太空飛行、國防、車輛動力	汽車、可攜式電力、住家電源	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、住家電廠

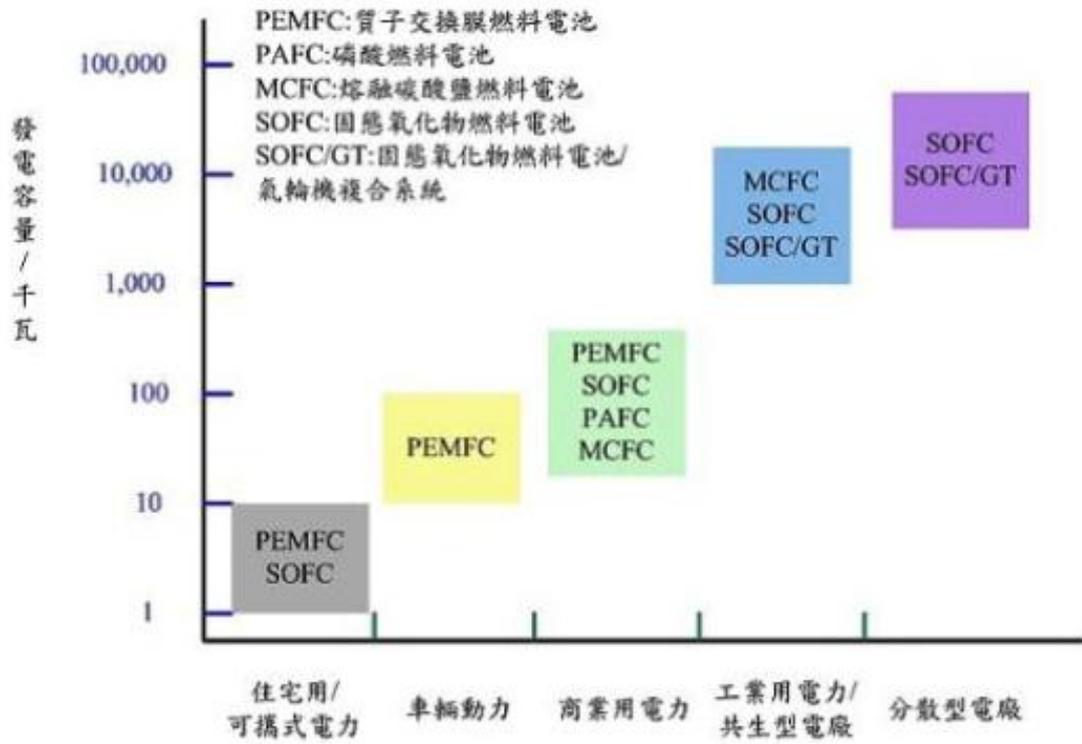


Fig. 2-1. 燃料電池發電容量與適用範圍<sup>3</sup>。

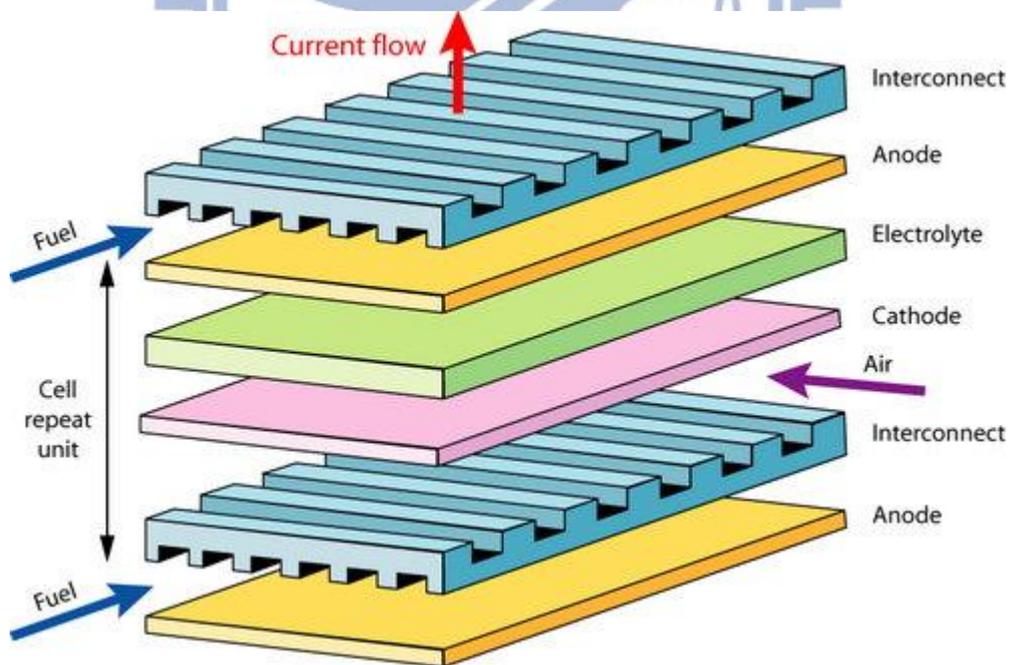


Fig. 2-2. 平板 SOFC 結構示意圖。

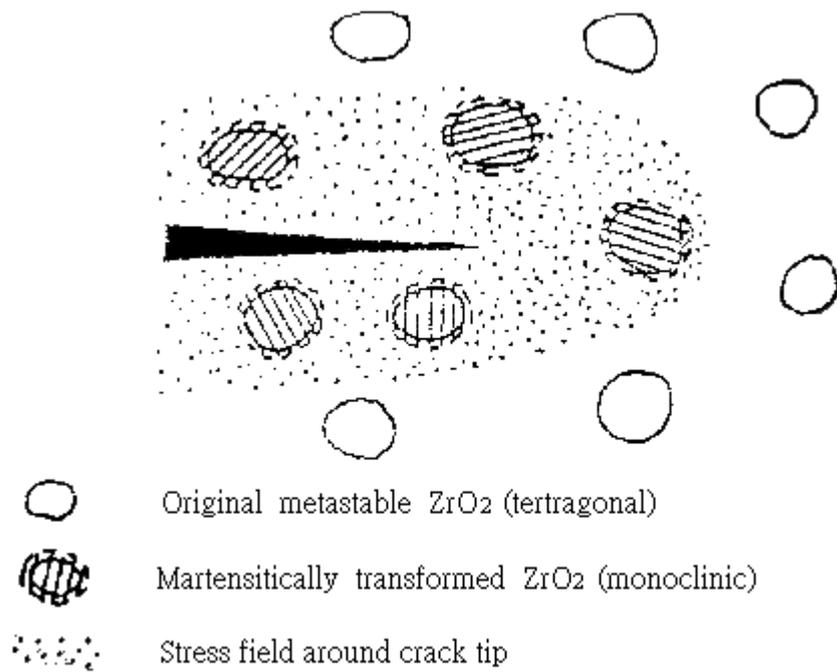


Fig. 2-3. 應力在裂縫周圍誘發相變化<sup>23</sup>。

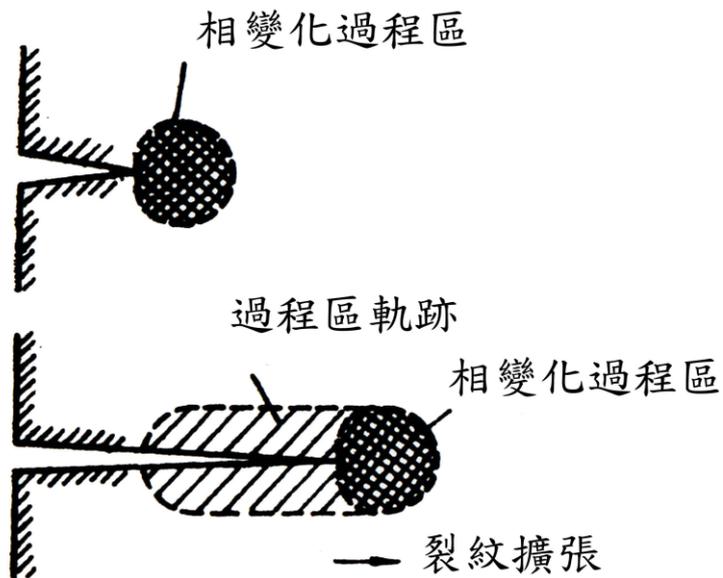


Fig. 2-4. 裂縫延伸與應力誘發相變化過程區軌跡<sup>6</sup>。

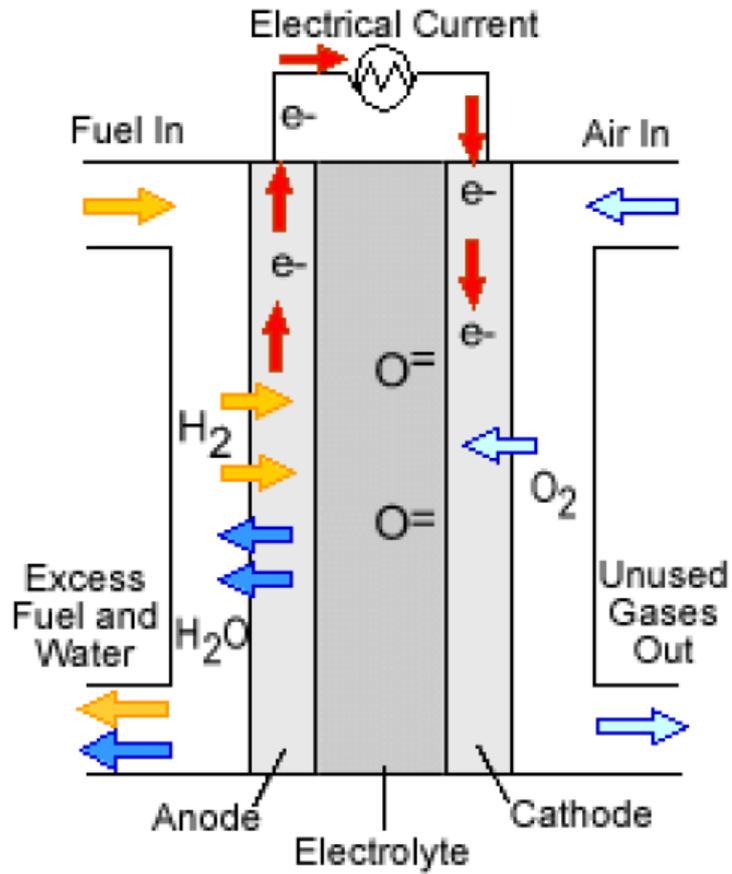


Fig. 2-5. SOFC 的工作原理。

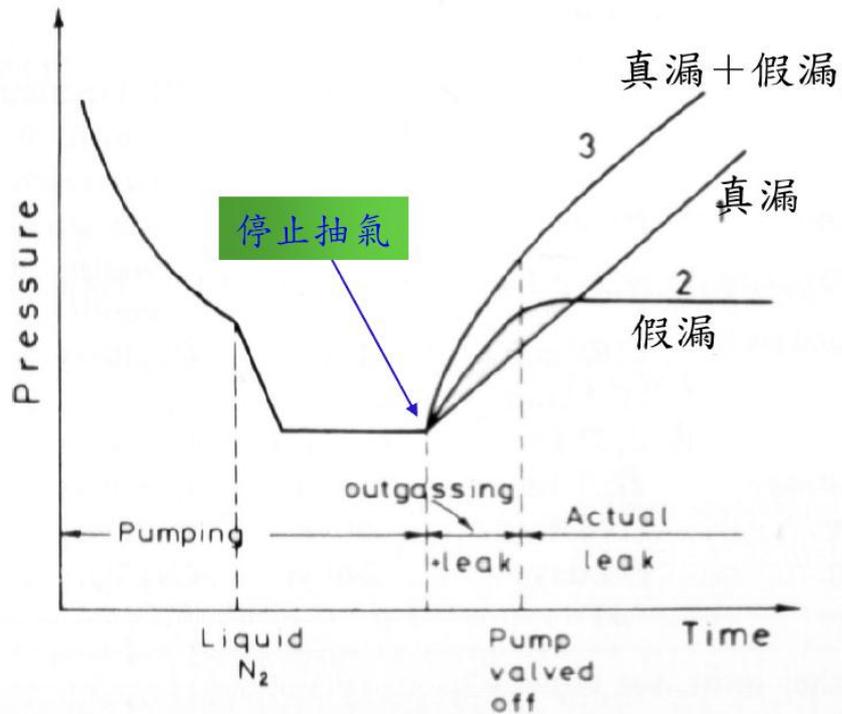


Fig. 2-6. 判斷真空測漏為實漏或假漏參考圖。

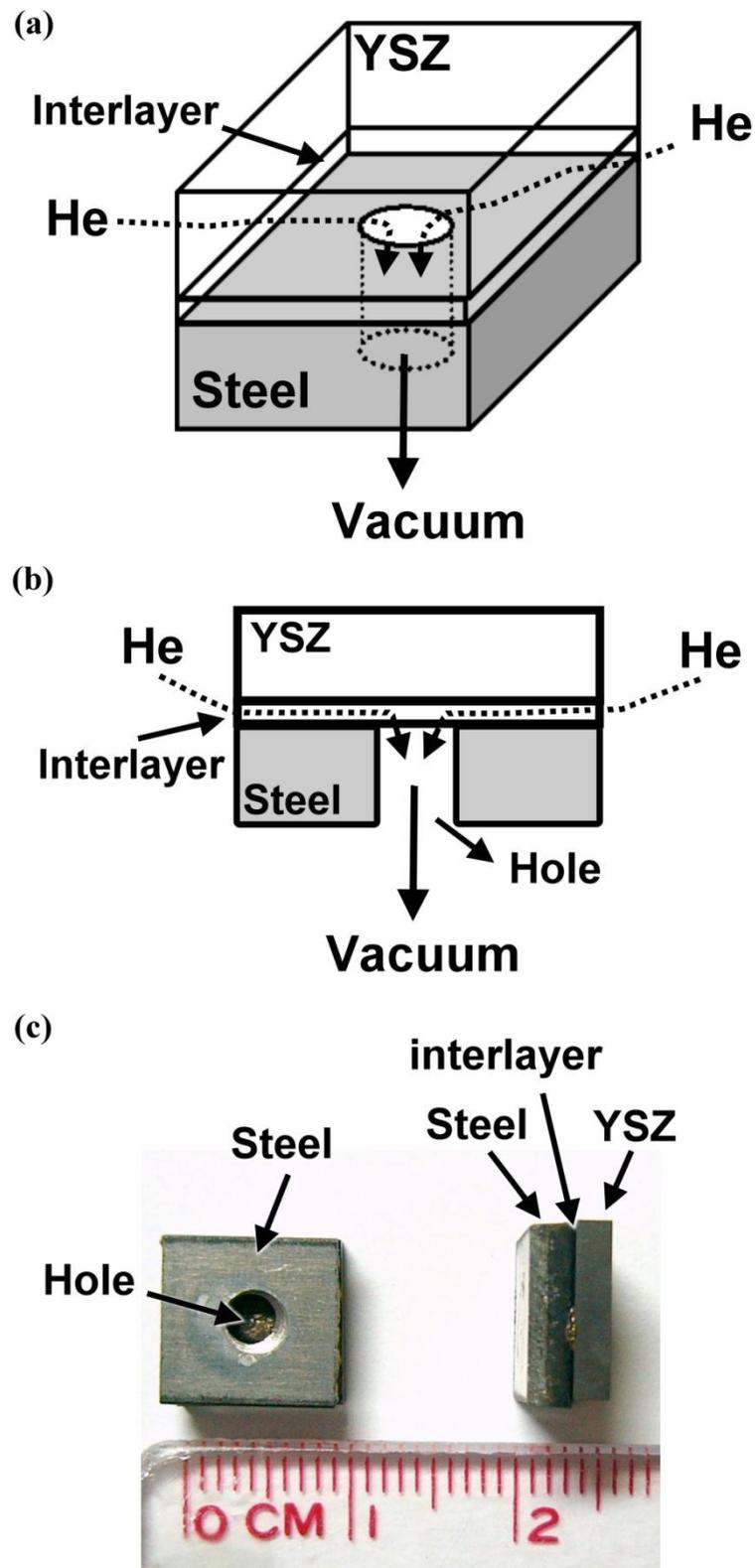


Fig. 2-7. 為試片測漏時，氣體所行經之方向(a)俯視圖；(b)側視圖；(c)為實際接合試片。

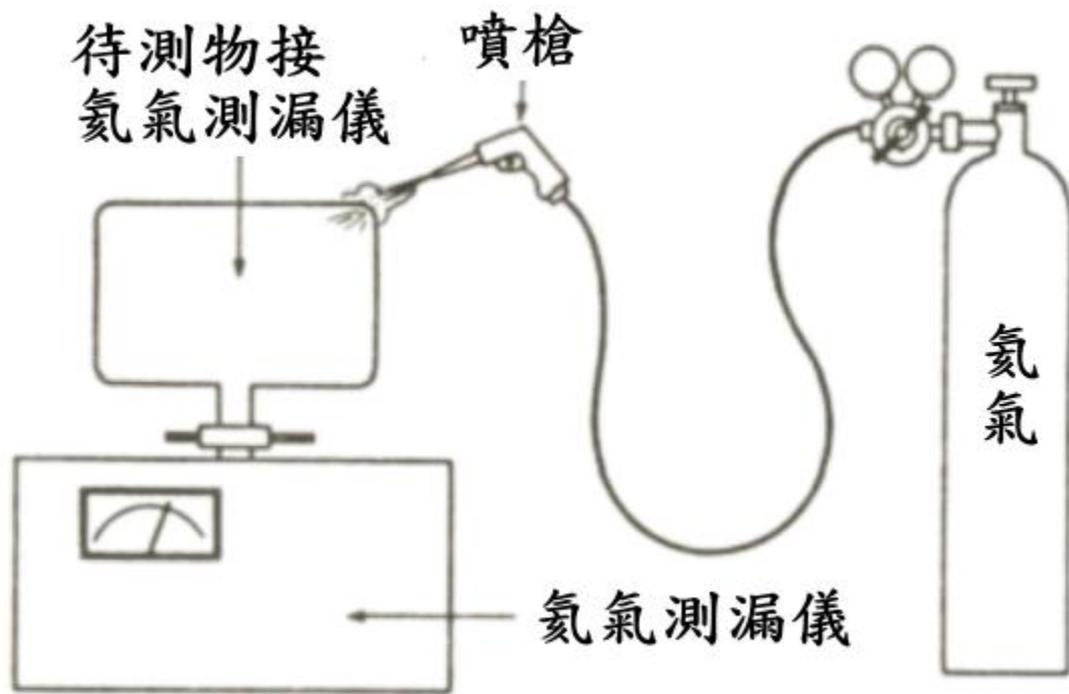


Fig. 2-8. 待測物抽真空後連接氦氣測漏儀，輔以拚氦氣探針之漏氣位置測定裝置示意圖，稱為真空法。



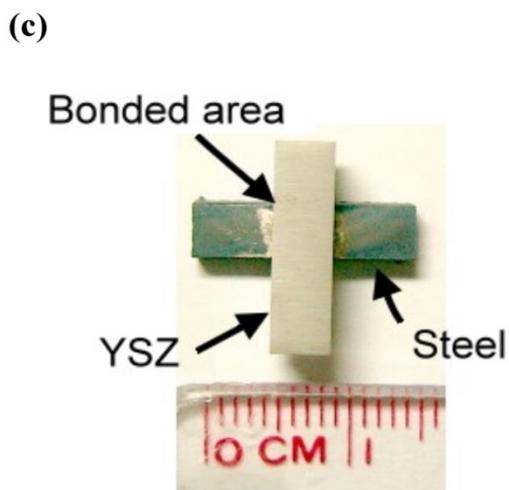
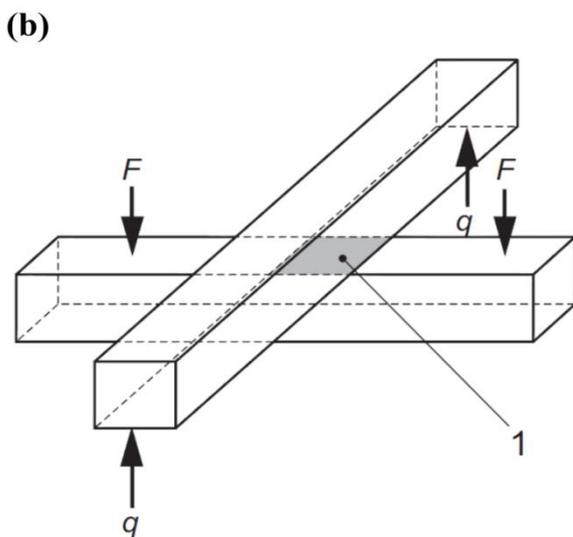
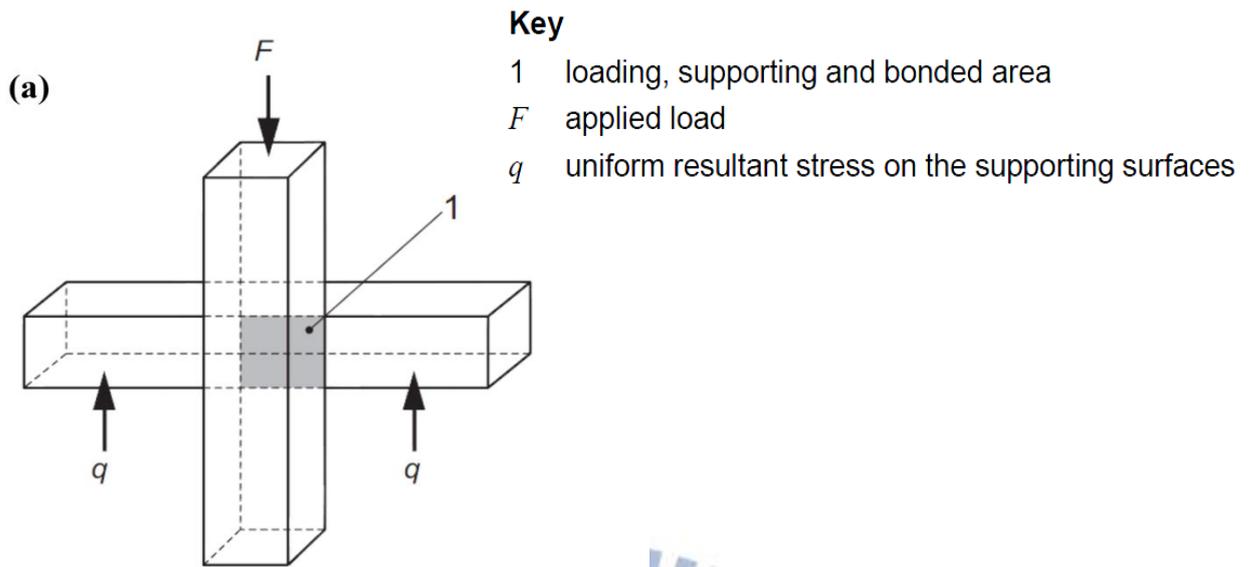


Fig. 2-9. 為採用ISO 13124:2011 十字接合的樣品測試法<sup>21</sup> (a)剪應力測試;(b)拉應力測試;  
(c)實際接合試片。

## Chapter 3 實驗方法與步驟

本實驗分別以 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti、58Ag-32Cu-10Pd、65Ag-20Cu-15Pd 三種金屬箔接合 steel 及 YSZ。針對接合之試片進行表面界面的微觀分析 (SEM/EDS & TEM/EDS)。實驗流程圖如 Fig. 3-1 所示。

### 3-1 試片成份

使用的不鏽鋼為含有 17-19%的鉻，及少數的合金成分(<0.1%錳，磷，矽，鎳，鈦，Allegheny Ludlum Co.)。氧化鋯是添加 3 mol%的氧化釷，並利用刮刀成型製備氧化鋯箔。合金鍍料為銀-銅-鈦跟銀-銅-鈀的金屬箔分別為 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti、59Ag-31Cu-10Pd、65Ag-20Cu-15Pd (Morgan Advanced Ceramics, Hayward, CA，厚度約 20 -60  $\mu\text{m}$ )。

### 3-2 接合試片之製備

首先將不鏽鋼與氧化鋯切成 1 cm  $\times$  1 cm  $\times$  2.5 mm 的大小，再做表面的研磨及拋光，之後將不鏽鋼、氧化鋯及金屬箔(亦切成 1 cm  $\times$  1 cm  $\times$  0.1 mm 大小)放入丙酮內，用超音波清洗 10 分鐘，以除去表面的污染物，再用去離子水清洗，隨後烘乾試片表面。將三種不同成分的金屬箔分別放置於不鏽鋼與氧化鋯中間，並對夾具(如 Fig. 3-2)施加壓力約 0.3 N，置於真空爐中，

抽真空至 $\sim 10^{-6}$  Torr，再熱處理於金屬箔的硬鋅溫度（約高於熔點  $20^{\circ}\text{C}$  左右），持溫 5 分鐘後，爐冷至室溫，再將試片取出做後續切割研磨處理。

本實驗持溫 5 分鐘的溫度條件是取高於三種金屬箔的液相點溫度 (Liquidus)  $20^{\circ}\text{C}$  左右，所以 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 為  $920^{\circ}\text{C}$ 、59Ag-31Cu-10Pd 為  $870^{\circ}\text{C}$  以及 65Ag-20Cu-15Pd 為  $920^{\circ}\text{C}$ 。

### 3-3 分析試片之製備

接合完成之試片需經過研磨及拋光等表面處理，再以 SEM 以及 TEM 進行表面微觀結構分析，詳細步驟如下。

#### (一) SEM 試片

本實驗以慢速切割機 (Low Speed Saw, Isomet Buehler) 的鑽石刀片，沿著垂直不鏽鋼及氧化鋯之接合介面切割，將試片切割成  $10\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  尺寸大小，並切取不同成分的接合試片。依照製備金相試片之程序研磨試片表面。依序以 180 及 320 號之水砂紙研磨，再分別以 30、6、3、1、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$  之鑽石砂紙研磨，最後再以  $0.05\text{ }\mu\text{m}$  之氧化鋁粉拋光。拋光結束後以清水超音波震盪清洗，再將試片烘乾。因接合試片的氧化鋯(陶瓷)部分不導電，所以會在試片表面以離子濺鍍機 (Auto Fine Coater, JFC-1600, JEOL Ltd, Tokyo,

Japan)先鍍上一層鉑(Pt)，以防在 SEM 腔體內觀察時產生電荷累積放電(charging)現象。

## (二) TEM 試片

本實驗主要以手磨的方式來製備 TEM 試片，介面橫切面(cross-section)試片製備步驟如下。首先以慢速切割機搭配鑽石刀片，沿著垂直不鏽鋼及氧化鋯之接合介面切割，將試片切割成  $3.5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$  尺寸大小，並切取不同成分的接合試片。依序以 180 及 320 號之水砂紙研磨，再分別以 30、6、3、1、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$  之鑽石砂紙研磨，最後再以  $0.05\text{ }\mu\text{m}$  之氧化鋁粉拋光。拋光結束後將試片翻面，再重複上述之研磨步驟，直到試片厚度在 100 nm 以下。並將鉬(Mo)環黏附上試片(因為金屬箔中含有 Cu 成份，為求 EDS 成份分析的準確性，所以採用 Mo 環取代 Cu 環)，最後再以離子減薄機(Precision Ion Polishing System, Gatan Model 691, Pleasanton, CA, USA)轟擊試片，使試片的薄區更多更廣，以便於後續 TEM 的觀察，而完成 TEM 手磨試片之製備。

### 3-4 微觀分析儀器

掃描式電子顯微鏡(SEM)可觀察試片微觀結構，並搭配能量分散光譜儀(EDS)定量分析，可鑑定大範圍生成之反應相；而針對較細微的反應相，則

必須透過穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS)來做進一步的觀察，並以擇區繞射圖形(SADP)作為晶體結構及相鑑定之依據。

### 3-4-1 掃描式電子顯微鏡(SEM/EDS)

本實驗使用熱場發射掃描式電子顯微鏡(TFSEM, JSM-6500F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)在操作電壓 20kV 之背向散射電子成像(BEI)與二次電子成像(SEI)，觀察不鏽鋼與氧化鋁接合介面之微觀組織，並以能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)鑑定試片中各相組成元素分析。

### 3-4-2 穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS)

本實驗主要藉由 TEM (JEM 2010Fx, JEOL, Japan)的明視野影像(Bright Field Images, BFI)觀察介面的微觀結構，再搭以能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)做定性及半定量分析鑑定元素組成比例，並以擇區繞射圖(Selected Area Diffraction Pattern, SADP)作為鑑定相的依據。將所得到之 SADP 與利用 Pearson's Handbook of Crystallographic Data 及 POWDER DIFFRACTION FILE 所得到之晶體結構資料以 Carine Crystallography 軟體，建立 space group、晶格常數及原子相對位置等相關晶體資料，所得模擬之繞射圖形，進行互相比對即可鑑定所生成的相。

為了精準計算與量測，本實驗所用之 TEM (JEM 2010Fx, JEOL, Japan) 有通過 ISO 認證，並且每年做四次校正，其量測的誤差範圍約 1% 左右。

### 3-5 機械性質分析儀器

#### 3-5-1 氦氣測漏儀

Fig. 3-3 為氦氣測漏儀 (Helium Leak Detector, ASM 182 TD<sup>+</sup>, USA)，是目前最廣為使用的測漏儀器。其優點有 1. 不受使用者主觀判斷；2. 可靠、穩定、反應快速；3. 氦氣追蹤，不受其他氣體干擾；4. 高靈敏度，可做定量測定。氦氣測漏儀其實是一個簡單的質譜儀，一般質譜儀的功用是，將真空系統中的氣體分子游離成離子後，再依據離子質量對電荷比值 (Mass to charge ratio) 以分析不同比值的離子在系統中的含量。不同的比值對應出不同的離子種類，所以可分析出所含氣體分子的種類與數量。氦氣測漏儀也是利用相同的原理，但只是偵測氦氣的存在及含量，以簡化一般質譜儀的構造與使用方法。測漏速率為單位時間流過任意截面的氣體量，其單位為  $\text{mbar} \cdot \text{l/s}$ 。Fig. 3-4 為氦氣測漏儀之治具及試片放置圖。

把試片放置好後，再蓋上一片金屬平板，用螺絲及螺帽將試片的上下治具鎖緊，使待測試片能固定在位置上，鎖緊後開始粗抽，等其抽至一定程度，漏率值不再大變動，而趨於穩定時，此時開始用酒精測試其有無密封良好。酒精測試完後，如果漏率值沒有變動，即可開始使用氦氣槍對試片的周圍噴氦氣，再觀察噴氦氣後漏率值的改變，如果噴氦氣後漏率值無改

變，則此數值即為試片的測漏率；如果噴氬氣後漏率值有改變，則以改變後的最大漏率值當作試片的測漏率。

### 3-6 剪、拉應力測試

拉伸試驗是一種基本的機械性質試驗法，可測試材料的抗拉強度、降伏強度以及彈性模數等重要的機械性質，並可測試材料的伸長率及斷面縮率等塑性指標。<sup>21</sup> 用萬能試驗機(如圖 Fig. 3-5)來做拉剪應力的測試。理論上，在拉伸試驗過程中，施力在試片上的速率必須儘量緩慢以滿足試片之靜態受力條件，並使試片有足夠的時間產生抵抗的應變。<sup>24</sup>

試驗前，會先設定停止點，以保護治具及機台。在此試驗中，施力在試片上的速率皆為 0.5 mm/min。首先將試片放置在剪應力測試治具上(如圖 Fig. 3-6)，再用上方的沖頭往下壓試片，直到十字接合的試片斷裂分離後，即可得到剪應力的數據值，再將其他相同條件的試片做測試取其平均值；在做拉應力測試時，一樣先將試片放置到拉應力的治具上，將試片放好鎖緊後，再放上一個 U 型的治具橫跨在試片上(如圖 Fig. 3-7)。U 型治具的頂端有做一個突起的地方，這突起的地方是給沖頭施力的，當沖頭開始以 0.5 mm/min 的速率開始施力後，直到十字接合試片斷裂分離後，即可得到拉應力的數據值，再將其他相同條件的試片做測試取其平均值。可以藉由剪、拉應力的測試來了解本實驗中的接合試片強度。

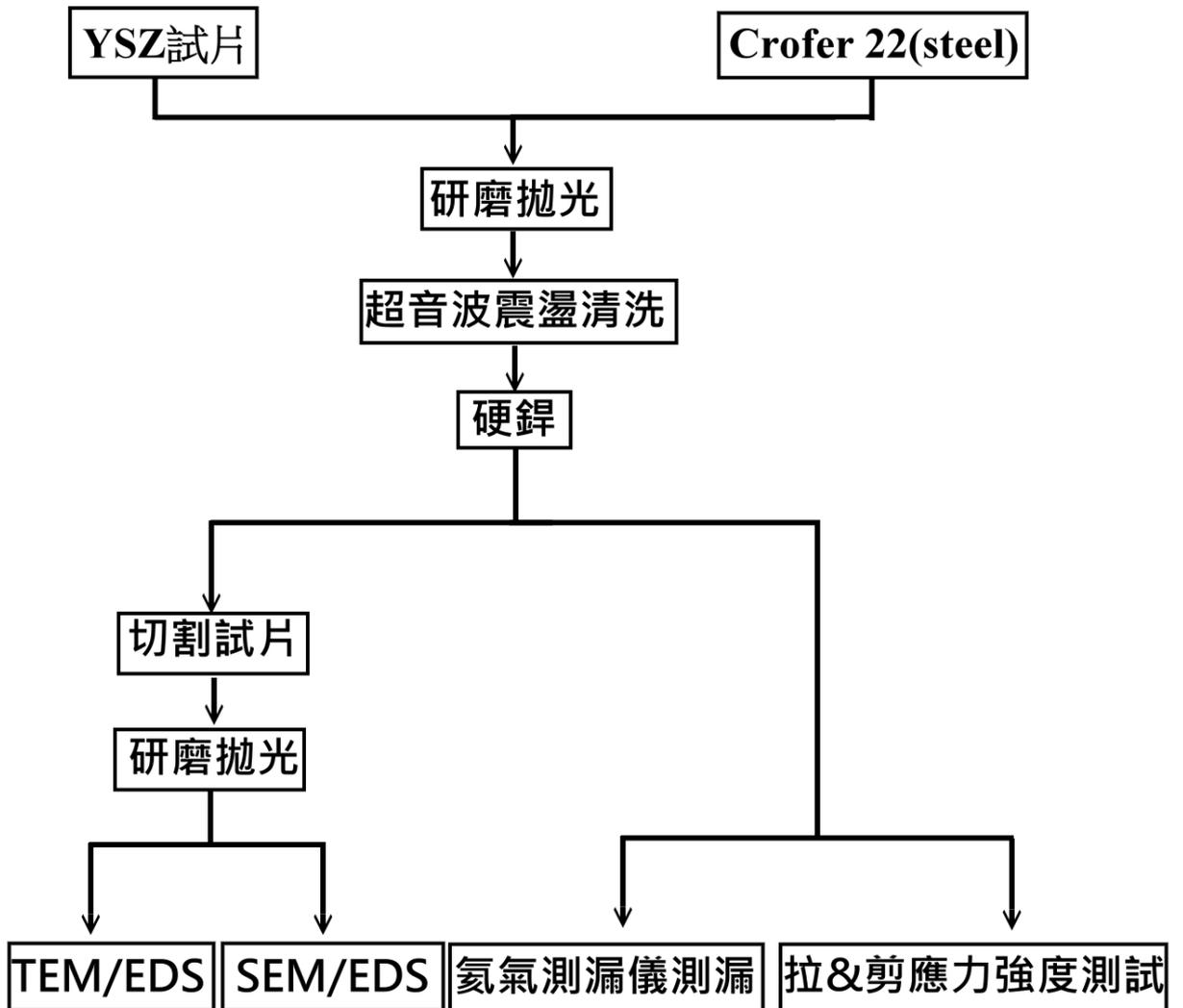


Fig. 3-1. 實驗流程示意圖。

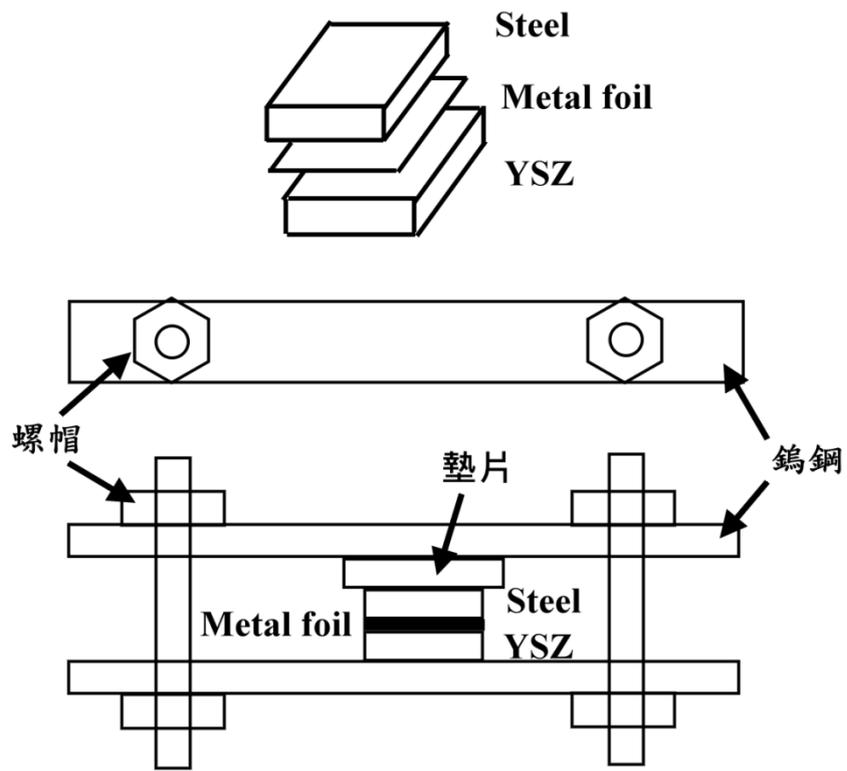


Fig. 3-2. 夾具示意圖。





Fig. 3-3. 氦氣測漏儀。

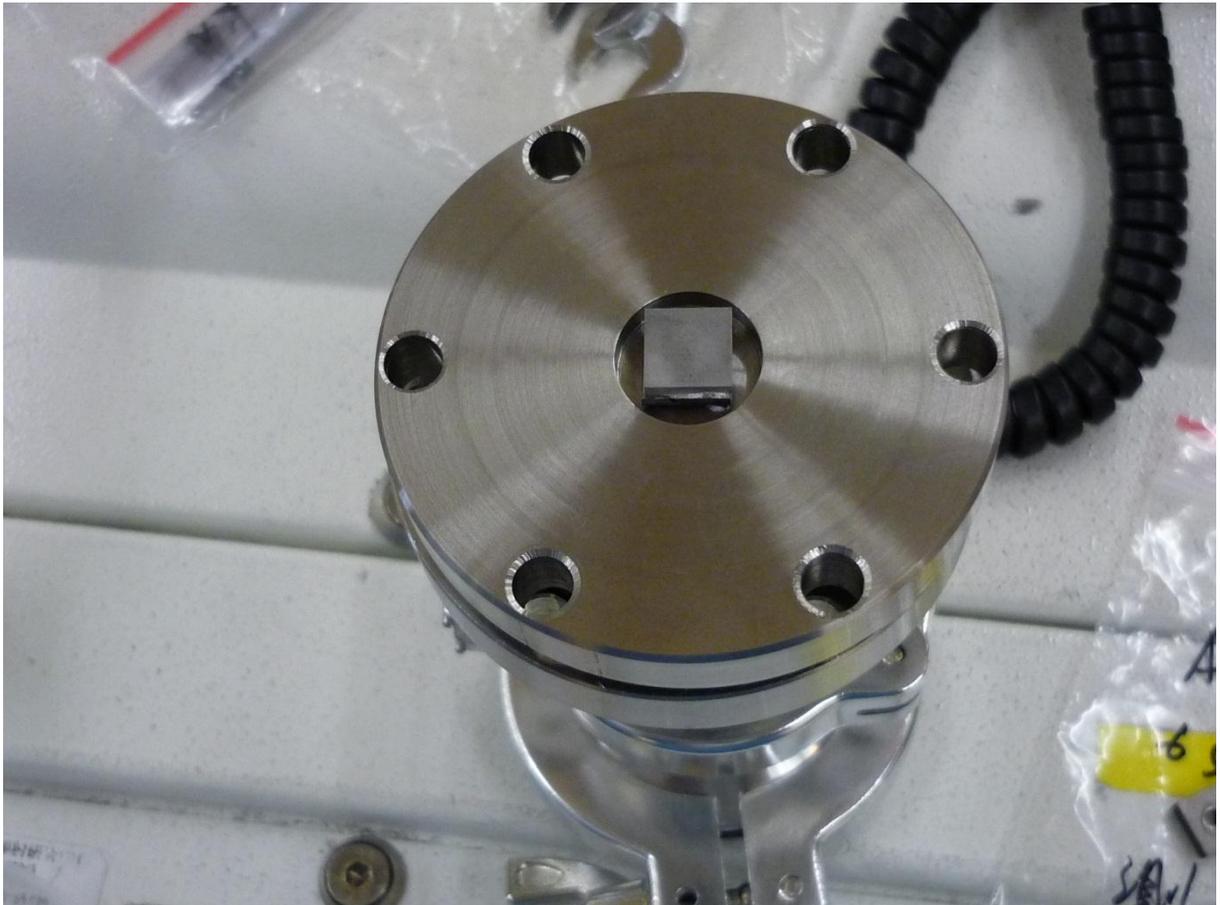


Fig. 3-4. 氦氣測漏儀之治具及試片放置圖。



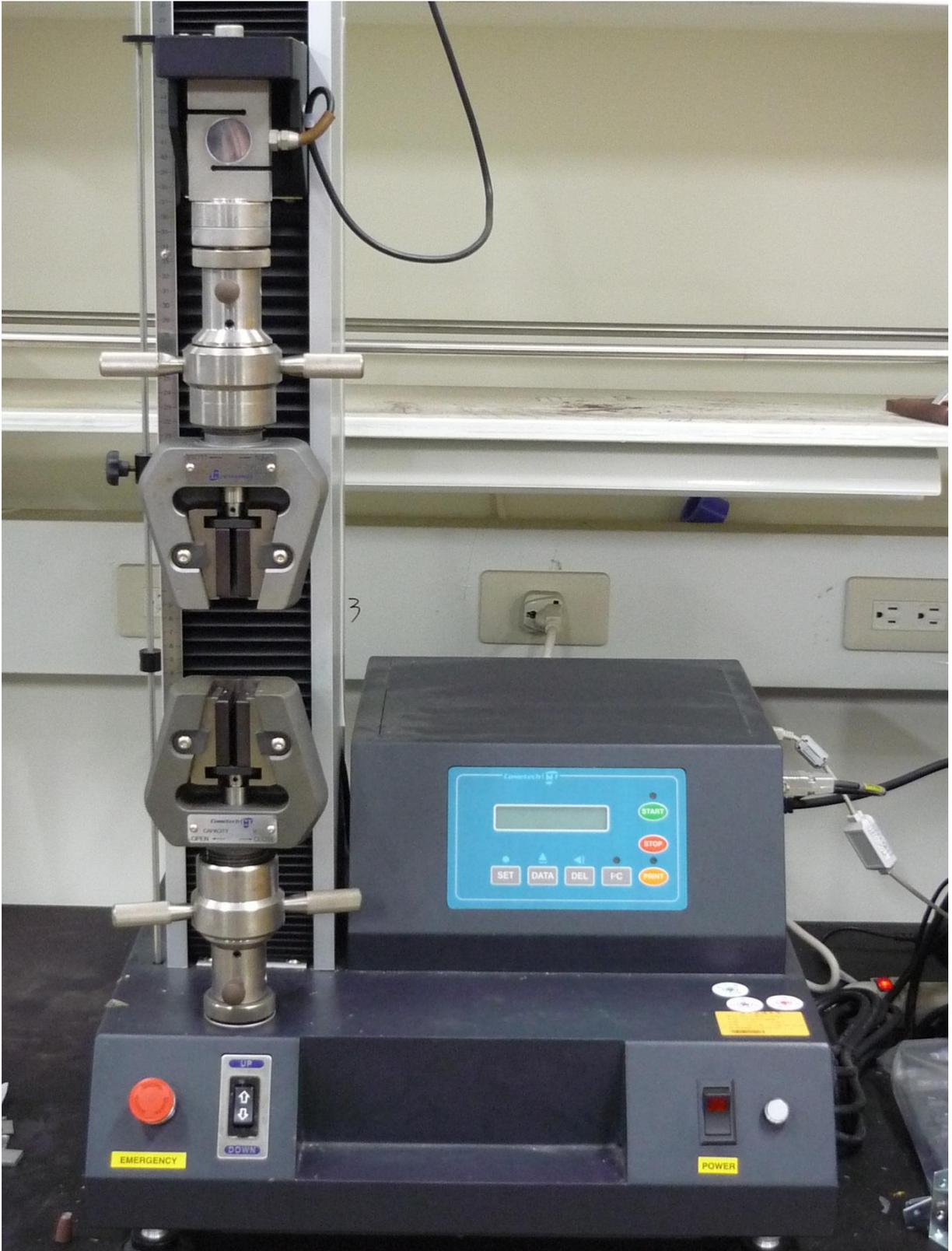


Fig. 3-5. 萬能試驗機。

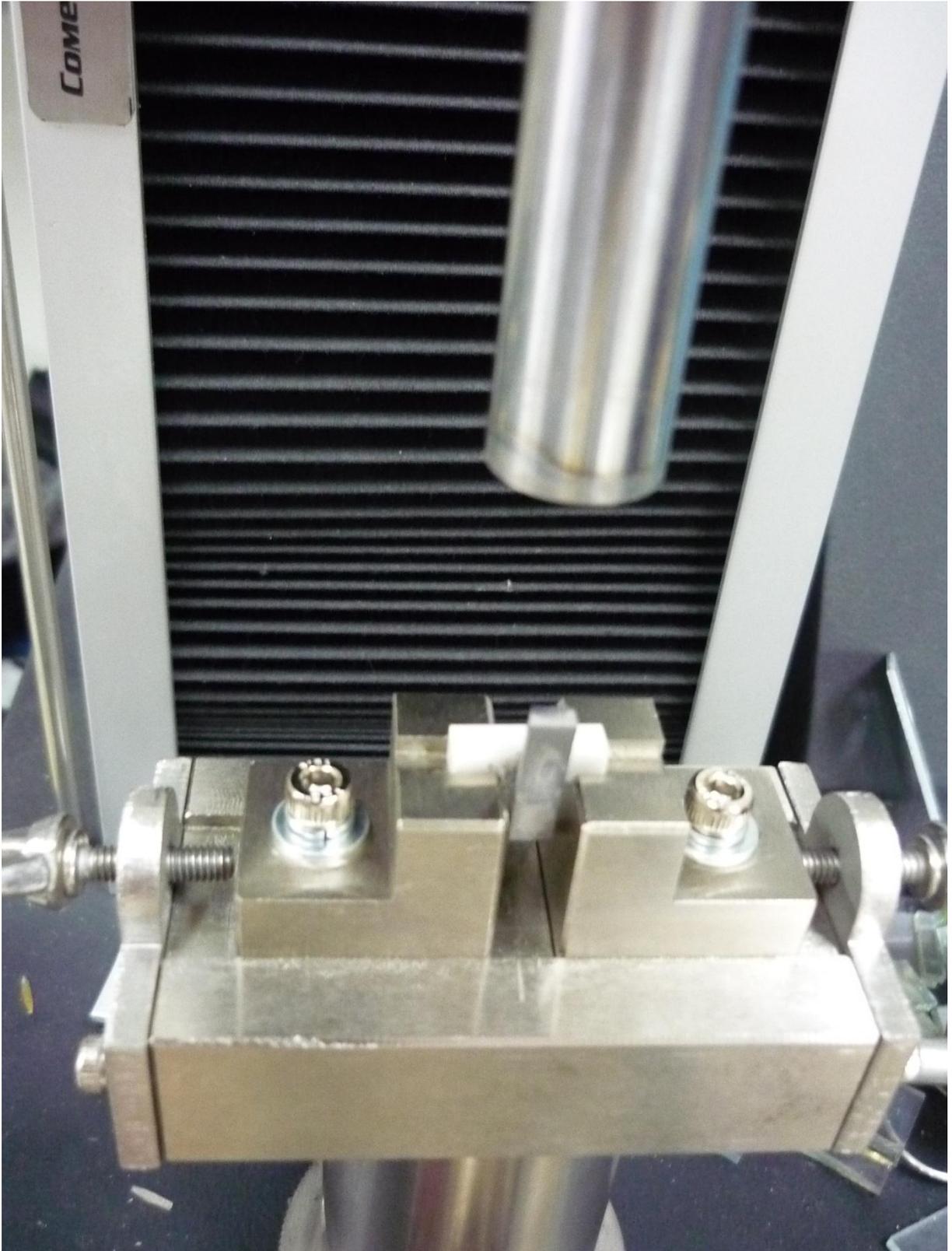


Fig. 3-6. 剪應力之治具及試片放置圖。



Fig. 3-7. 拉應力之治具及試片放置圖。



## Chapter 4 結果與討論

### 4-1 Ag-Cu-Pd 金屬箔反應前與接合後之微觀結構

#### 4-1-1 59Ag-31Cu-10Pd及65Ag-20Cu-15Pd反應前的金屬箔微觀結構

Fig. 4-1 為 59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔接合前的 SEM(BEI)全景圖，可以看出有銀銅共晶的現象，晶粒被拉長呈長條狀是因為滾渣(rolling)成箔所造成，其厚度約 25  $\mu\text{m}$ ，Fig. 4-2 為其放大圖，可清楚看出 Ag、Cu 為長條狀的分佈。Fig. 4-3 為 65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔接合的 SEM(BEI)全景圖，可看出其銀銅共晶的現象與 59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔差異不大，其厚度約 30  $\mu\text{m}$ ，Fig. 4-4 為其放大圖，可清楚看出 Ag、Cu 為長條狀的分佈。

#### 4-1-2 59Ag-31Cu-10Pd接合後的金屬箔微觀結構

Fig. 4-5(a) 為 steel/59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 在 870°C 下持溫 5 分鐘接合後的 BEI 圖。根據 Ag-Cu 相圖，<sup>25</sup> 銀和銅會在高溫時互溶，冷卻後形成 Ag-rich 相跟 Cu-rich 相的共晶結構(eutectic)。從局部放大圖[Fig. 4-5 (b)]中，明顯發現較亮的球狀顆粒析出物(如箭頭亮點所示)析出於 Cu-rich 相中；同樣地在 Ag-rich 相中，也發現較暗的球狀顆粒析出物。球狀顆粒的結構及與基材的方位關係，將在 TEM 部分再做進一步的探討。另外，從 BEI 圖中並無明顯地發現介面反應層形成於 Steel/59Ag-31Cu-10Pd 及 59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 的

介面處，進一步的介面微觀分析也將在 TEM 部分作討論。

Fig. 4-6(a) 為 steel/58Ag-32Cu-10Pd/YSZ 在 870°C 下持溫 5 分鐘接合後，59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔的明視野像(Bright Field Image, BFI)，其金屬箔中在 Ag-rich 相中有 Cu 顆粒的析出，與 SEM[Fig. 4-5(b)]所觀察到 Ag-rich 相中析出較暗的顆粒一致。Ag-rich 相的 EDS 成分分析結果為 72.6 at.% Ag，14.7 at.% Cu，6.0 at. %Fe，4.6 at.% Zr 和 2.1 at.% Cr，Cu 析出物的成分為 79.8 at.% Cu，9.8 at.% Pd，3.8 at.% Ag，2.9 at.% Zr，2.2 at.% Fe 和 1.5 at.% Cr。Fig. 4-6 (b)及(c)為 Cu 顆粒及 Ag-rich 相的擇區繞射圖，其 zone axes 分別是 $[\bar{1}12]_{\text{Cu-particle}}//[\bar{1}12]_{\text{Ag-rich}}$ 和 $[\bar{1}11]_{\text{Cu-particle}}//[\bar{1}11]_{\text{Ag-rich}}$ 。Cu 顆粒、Ag-rich 相的 habit plane 分別為 $(220)_{\text{Cu-particle}}//(\underline{220})_{\text{Ag-rich}}$ 和 $(202)_{\text{Cu-particle}}//(\underline{202})_{\text{Ag-rich}}$ 。透過擇區繞射圖的分析，Cu 顆粒和 Ag-rich 相的晶格結構是 face-centered cubic (FCC)及方位關係是 cube-on-cube，計算 Cu 顆粒及 Ag-rich 相的晶格參數分別為 0.374 和 0.418 nm。與純銅和純銀的晶格參數(Cu=0.362 和 Ag=0.408 nm)比較，發現其中 Fe, Cr, Pd 及 Zr 分別從 steel 或是 YSZ 固溶所造成的改變。透過 Fig. 4-6 (a)也發現差排的出現在 Ag-rich 相與 Cu 顆粒介面處，以及 Ag-rich 基材中，在 Cu-71.8 wt% Ag 的合金系統中，也指出在銅和銀相中的晶格不匹配，導致差排的產生。<sup>25</sup>

Fig. 4-7 (a) 為 steel/58Ag-32Cu-10Pd/YSZ 經 870°C 下持溫 5 分鐘接合後

之 59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔的明視野像，在 59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔層中，發現 Ag 顆粒析出於 Cu-rich 相中，與先前的 SEM[Fig. 4-5(b)]所觀察到的 Cu-rich 相中析出物一致。Ag 顆粒的 EDS 分析成分組成是 72.8at.% Ag，12.5 at.% Cu，7.3 at.% Fe，3.7 at.% Zr，2.5 at.% Cr，和 1.3 at.% Pd，Cu-rich 相的 EDS 分析成分為 70.9 at.% Cu，18.0 at.% Pd，6.3 at.% Fe，2.0 at.% Zr，1.8 at.% Ag 和 1.0 at.% Cr。發現不鏽鋼中的 Fe、Cr 及 YSZ 中的 Zr 元素分別固溶於 Ag 顆粒和 Cu-rich 相中，值得注意的是 Cu-rich 相中含有大量的 Pd(18 at.%)。一些研究<sup>26-28</sup>曾提到 FCC 的 Cu-Pd alloy 在固溶下約 10-30%的 Pd，在冷卻過程中會形成序化結構，而序化的結構是 L1<sub>2</sub> 的 Cu<sub>3</sub>Pd 相。Fig. 4-7 (b) 為 Ag-particle、Cu-rich 相的擇區繞射圖(SADPs)，其 zone axes 是  $[011]_{\text{Ag-particle}} // [011]_{\text{Cu-rich}}$  和 habit plane 為  $(200)_{\text{Ag-particle}} // (200)_{\text{Cu-rich}}$ 。在 SADP 圖中，超晶格的繞射點(100)和(0 $\bar{1}$ 1)在 Cu-rich 相的繞射圖案中被發現。從 SADP 和 EDS 的鑑定，Cu-rich 相是 Cu<sub>3</sub>Pd 且為 L1<sub>2</sub> 晶體結構。Ag 顆粒與 Cu-rich 相方位關係為立方體對立方體(cube-on-cube)關係。Ag 顆粒和 Cu<sub>3</sub>Pd(富銅區)的晶格參數分別是 0.430 和 0.390 nm，與純銀和純銅的晶格參數(Ag=0.408 nm 和 Cu=0.362 nm)比較，Cu<sub>3</sub>Pd 的晶格參數與純銅比較明顯擴張 7.73%，而 Ag-rich 相則增加了 5.39%，主要是因為 Cu<sub>3</sub>Pd 中有大量的 Pd 溶解(18at.%)於銅中所造成，以及 Ag-rich 相中固溶了一些其他的金屬元素。從 Fig. 4-7(c)的 dark-field image(DFI)中沿著[0 $\bar{1}$ 1]的方向，可看出 order

的 domain 出現在  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  相裡面。

#### 4-1-3 65Ag-20Cu-15Pd接合後的金屬箔微觀結構

Fig. 4-8 (a)為 steel/65Ag-20Cu-15Pd/YSZ 在  $920^\circ\text{C}$  下持溫 5 分鐘的 BEI 圖。從圖中可以看出，在靠近 steel 側或 YSZ 側都沒有明顯的反應介面，根據 Ag-Cu 相圖<sup>25</sup>來看，冷卻後將形成暗區的 Cu-rich 相及亮區的 Ag-rich 相，與 58Ag-32Cu-10Pd 金屬箔中所發現的 Cu-rich 相及 Ag-rich 相一致。唯一不同的是 Cu-rich 相內的析出物，在 58Ag-32Cu-10Pd 的金屬箔中，發現較亮的 Ag 顆粒析出物[Fig. 4-5]，然而在 65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔的局部放大圖 Fig. 4-8(b)，發現三種不同方向的針狀析出物析出於 Cu-rich 相，如箭頭所示，而詳細的結構將以 TEM/EDS 進一步地分析。

Fig. 4-9(a)為 steel/65Ag-20Cu-15Pd/YSZ 在  $920^\circ\text{C}$  下持溫 5 分鐘接合後，65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔的明視野像，圖中發現三種不同方向的針狀  $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$  相析出物（如箭頭）。大量的 Fe 和 Cr 固溶於 Cu-rich 相中，導致在 Cu-rich 相中過飽和，並隨著冷卻後析出。針狀  $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$  相的 EDS 成分組成是 75.7 at.% Fe，16.3 at.% Cr，4.4 at.% Pd，3.1 at.% Cu，0.3 at.% Ag 和 0.2 at.% Zr，Cu-rich 相的 EDS 成分是 35.0 at.% Pd，31.2 at.% Cu，24.8 at.% Fe，4.4 at.% Cr，3.5 at.% Ag 和 1.1 at.% Zr，從 EDS 發現大量的 Pd(35 at.%)固溶於 Cu-rich 相。針狀  $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$  相析出物主要形成的原因，當 steel 與 65Ag-20Cu-15Pd 接合後，高溫時大量的 Fe 及 Cr 元素固溶於 65Ag-20Cu-15Pd

金屬箔中的 Cu-rich 相，冷卻後，針狀的  $\alpha$ -Fe(Cr)相從過飽和的 Cu-rich 相中析出。Fig. 4-9(b)-(d) 為針狀  $\alpha$ -Fe(Cr) 相和 Cu-rich 相的 SADPs，它們的 zone axes 分別是  $[10\bar{1}]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}}// [001]_{\text{Cu-rich}}$ ， $[1\bar{1}0]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}}// [010]_{\text{Cu-rich}}$ ， $[110]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}}// [100]_{\text{Cu-rich}}$ 。從 Cu-rich 相的 SADP 中所出現的超晶格點可以判斷出此 Cu-rich 相為序化的  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ 。從 SADP 及 EDS 的資料來分析，針狀  $\alpha$ -Fe(Cr) 相是 body-centered-tetragonal (BCT) 以及 Cu-rich 相是  $\text{L1}_2$  結構的  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ 。除此之外， $\alpha$ -Fe(Cr) 和 Cu-rich 相的方位關係是 Bain relationship。

Fig. 4-10 (a)-(c) 為針狀  $\alpha$ -Fe(Cr) 相析出於 Cu-rich 相的三種方位關係圖，他們的 zone axes 分別為  $[10\bar{1}]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}}// [001]_{\text{Cu-rich}}$ ， $[1\bar{1}0]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}}// [010]_{\text{Cu-rich}}$ ， $[110]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}}// [100]_{\text{Cu-rich}}$ ，此方位關係與 Fig. 4-9 (b)-(d) 的 SADPs 一致。FCC 轉變到 BCT 的 Bain relationship，有三種不同的 variants，已經在 iron system 中有被提出。<sup>29,30</sup> 他們指出 FCC 到 BCT 的 Bain transformation 是 martensitic 相的轉變，伴隨著晶格結構的變形或是晶格的扭曲，可從 Fig. 4-9 (c) 和 (d) 的 SADPs 來看，其角度在針狀  $\alpha$ -Fe(Cr) 相和 Cu-rich 相的 (002) 平面上，彼此之間差了  $9.7^\circ$ 。

在 58Ag-32Cu-10Pd 和 65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔層中靠近 steel 側的 Cu-rich 相有不同的微觀結構。根據 Ag-Cu 的相圖，<sup>25</sup> 在 58Ag-32Cu-10Pd 金屬箔的 Cu-rich 相中，冷卻時，因為固溶 Ag 的固容量降低，所以導致 Ag 顆粒析出，並且其和 Cu-rich 相有 cube-on-cube 的關係。<sup>31</sup> 在 65Ag-20Cu-

15Pd 金屬箔中隨著 Pd 的含量增加到 15 wt %，大量的 Fe 和 Cr 從 steel 固溶  
在 Cu-rich 相中，導致在 Cu-rich 相中有針狀  $\alpha$ -Fe(Cr)相析出，它有三種不同的  
方位關係為 Bain relationship。從 Fig. 4-7 和 Fig. 4-9 並搭配 EDS 的分析，  
可以看出如果有大約 10wt%的 Pd，可以有效抑制 Fe(6.3 at.%)和 Cr(1.0 at.%)  
擴散到 58Ag-32Cu-10Pd 金屬箔層中的 Cu-rich 相，而抑制了針狀  $\alpha$ -Fe(Cr)  
相析出。相對之下，在 65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔層中含有較高的 Pd 含量(15  
wt%)，幫助 Fe(24.8 at.%)和 Cr(4.4 at.%)在 Cu-rich 相中擴散和重新分佈，導  
致在 Cu-rich 相中形成了針狀的  $\alpha$ -Fe(Cr) 相。另外，在本研究中也發現，  
Cu-rich 相固溶了大量的 Pd(18-35 at.%)，並隨著溫度冷卻後，產生序化  $L1_2$   
型態的  $Cu_3Pd$ 。

Fig. 4-11 (a) 經 920°C 下持溫 5 分鐘接合後之 65Ag - 20Cu - 15Pd 金屬  
箔的 Ag-rich 相與 Cu 顆粒的明視野像(BFI)，與前面在 SEM 所觀察到的  
Ag-rich 相中析出的較暗顆粒一致。可從 Fig. 4-11 並搭配 EDS 的分析，得知  
較暗的顆粒為 Cu 顆粒(72.5 at. % Cu, 19.0 at. % Pd, 3.4 at. % Fe, 2.8 at. % Ag,  
1.3 at. % Cr 和 1.0 at. % Zr)，基材為 Ag-rich 相(81.9 at. % Ag, 7.9 at. % Cu,  
4.1 at. % Fe, 2.5 at. % Pd, 2.1 at. % Zr 和 1.5 at. % Cr)。由此而知，Cu 顆粒  
中固溶了大量的 Pd(19.0 at.%)。Cu-Pd 合金的 FCC 結構若固溶 10-30 at.% Pd  
會產生序化的  $Cu_3Pd$ ，它的晶體結構是  $L1_2$ 。<sup>26-28</sup>

Fig. 4-11(b) 為 Cu 顆粒和 Ag-rich 相的擇區繞射圖，其方位關係是

$[\bar{1}11]_{\text{Cu-rich}}//[\bar{1}11]_{\text{Ag-rich}}$ ，超晶格點(110)和(101)出現在 Cu 顆粒的擇區繞射圖，並將其 Fig. 4-7.(b)做比較；這些點是 FCC Cu 的禁止繞射點，從 SADP 及 EDS 來分析，Cu 顆粒是  $L1_2$  結構的  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ，而且是與 Ag-rich 相有 cube-on-cube 的方位關係。Cu 顆粒( $\text{Cu}_3\text{Pd}$ )和 Ag-rich 相的晶格參數經過測量分別為 0.392 和 0.435 nm。Cu 顆粒( $\text{Cu}_3\text{Pd}$ )的晶格參數比純 Cu 大了 8.4%，這有可能是因為固溶大量的 Pd(19.0 at.%)所產生的。Fig. 4-11(c)的 dark-field image(DFI) 中沿著[110]的方向，可看出 order 的 domain 出現。純 Cu 顆粒是 FCC 晶體結構，其冷卻後析出在 58Ag-32Cu-10Pd 的 Ag-rich 相中；這兩相的方位關係是 cube-on-cube。在 65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔中，隨著 Pd 的含量增加到 15 wt.%時，序化的  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  顆粒會取代原來的 Cu 顆粒並析出在 Ag-rich 相中； $\text{Cu}_3\text{Pd}$  顆粒和 Ag-rich matrix 的方位關係一樣也是 cube-on-cube。

#### 4-1-4 Steel與59Ag-31Cu-10Pd、65Ag-20Cu-15Pd接合後的介面微觀結構

Fig. 4-12 為 Steel/59Ag-31Cu-10Pd 介面在 870°C 下持溫 5 分鐘的 BEI 圖。可以看出沒有甚麼明顯的反應層，主要分為 Cu-rich 相、Ag-rich 相。明顯發現較亮的球狀顆粒析出物析出於 Cu-rich 相中；同樣地在 Ag-rich 相中，也發現較暗的球狀顆粒析出物。

Fig. 4-13(a) 為 steel/58Ag-32Cu-10Pd 側的微觀；經過接合處理後，得到一個好的接合面，但是在介面處沒有明顯的反應層，與前面 SEM 觀察的

結果一致。Fig. 4-13 (a)中不鏽鋼的EDS成分為74.5 at. % Fe, 21.6 at.% Cr, 1.3 at. % Cu, 1.1 at. % Zr, 0.8 at. % O, 0.4 at. % Ag 和 0.3 at. % Pd, Ag-rich相的EDS成分為77.3 at. % Ag, 9.2at. % Fe, 8.4 at. % Cu, 2.7 at.% Cr, 1.5 at. % Zr和0.9 at. % Pd, Cu-rich相的EDS成分為65.5 at. % Cu, 18.0 at. % Pd, 10.1at. % Fe, 3.1 at. % Ag, 1.7 at. % Zr 和 1.6 at.% Cr, 可從成分分析結果得知Fe和Cr溶到Ag-及Cu-rich相中。Fig. 4-13(b)-(d)分別為steel( $\alpha$ -Fe, BCC)、Ag-rich相和Cu-rich相的擇區繞射圖, 它們的zone axes分別為[001]、[011]和[011]。 $\alpha$ -Fe、Ag-rich相、Cu-rich相的晶格參數分別為0.292、0.410和0.378 nm。與pure  $\alpha$ -Fe(0.287 nm)、pure Ag(0.408 nm)、pure Cu(0.362 nm)做比較, 可以發現它們的晶格參數都分別擴張了1.7、0.5和4.4%。大量的Pd(18 at.%)溶解在Cu-rich相中, 並且在冷卻後形成了Cu<sub>3</sub>Pd相。序化的Cu<sub>3</sub>Pd相出現在沿著[0 $\bar{1}$ 1]方向的DFI [Fig. 4-13 (e)]。

Fig. 4-14 為 steel/65Ag-20Cu-15Pd 介面在 920°C 下持溫 5 分鐘的 BEI 圖。可看出介面並無明顯的反應層產生。Fig. 4-15 (a)為 steel/65Ag-20Cu-15Pd 側的微觀, 介面的微結構看起來沒有空孔和裂縫的產生。由於 steel 和 interlayer 的熱膨脹係數(CTE)不匹配的關係, 所以 Ag-和 Cu-rich 相還是有差排的產生。Fig. 4-15 (b)中 steel 的EDS成分為71.1 at. % Fe, 25.0 at. % Cr, 2.1 at. % Cu, 1.7 at. % Zr 和 0.1 at. % Ag, Ag-rich相的EDS成分為81.3 at. % Ag, 7.9 at. % Cu, 4.7at. % Fe, 2.5 at. % Pd, 2.1 at. % Zr 和 1.5 at.% Cr, Cu-rich

相的 EDS 成分為 71.2 at. % Cu，19.8 at. % Pd，3.7at. % Fe，2.3 at. % Ag，1.7 at. % Zr 和 1.3 at.% Cr，有大量的 Pd(19.8 at. %)溶解在 Cu-rich 相中，因此形成序化的  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  相並產生  $L1_2$  的晶格結構。Fig. 4-15 (b)-(d)分別為[111]的 steel( $\alpha$ -Fe)、[011]的 Ag-rich 相和[001]的 Cu-rich 相。Steel( $\alpha$ -Fe)、Ag-rich 相和 Cu-rich 相的晶格參數分別為 0.300、0.411 和 0.391 nm；它們的晶格參數分別擴張了 4.5、0.7 和 8.0%。所以可由此得知，Steel( $\alpha$ -Fe)、Ag-rich 相和 Cu-rich 相的晶格參數在 65Ag–20Cu–15Pd 金屬箔中比在 58Ag–32Cu–10Pd 金屬箔中擴張的還多。除此之外，Cu-rich 相是  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ，且可以從 Fig. 4-15 (e)的 DFI 中，可看出 order domain 的出現

#### 4-1-5 Ag-Cu-Pd interlayers/YSZ接合後的介面微觀結構

##### 4-1-5-1 59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 接合後的介面微觀結構

Fig. 4-16 為 59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 介面在 870°C 下持溫 5 分鐘的 BEI 圖。從圖中看出，其介面並無明顯的反應層產生。Fig. 4-17(a) 為 58Ag–32Cu–10Pd/YSZ 側的 BFI，在 Cu-rich 相中出現了差排，而且在 interlayer/YSZ 介面有反應物產生。Fig. 4-17 (b)為 Cu-rich 相的 SADP。Fig. 4-17 (c)為 YSZ 的 SADP， $t$ - $\text{ZrO}_2$  的 zone axis 為 $[\bar{1}11]$ 方向。 $\{112\}$ -type 反射在  $t$ - $\text{ZrO}_2$  的 SADP 中，因為有大量的氧空孔改變了  $t$ - $\text{ZrO}_2$  的結構因子；在此同時，氧化鋯開始變成缺氧氧化鋯( $\text{ZrO}_{2-x}$ )。<sup>9, 32</sup>Fig. 4-17(d) 是 amorphous  $\text{SiO}_2$  的高解析度影像及經過傅立葉轉換所得到的 digital diffractogram。SiO<sub>2</sub> 是最常在 YSZ

中存在的雜質，與 alumina 和 alkali 的金屬氧化物一起存在。<sup>33</sup> 因此它很有可能在 interlayer/YSZ 的介面生成 amorphous  $\text{SiO}_2$ 。Fig. 4-17(e) 是  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的高解析度影像及經過傅立葉轉換所得到的 digital diffractogram。

Fig. 4-18(a) 為 58Ag–32Cu–10Pd/YSZ 介面側的明視野像，可以清楚的看到在介面處有反應物的產生( $\text{Ti}_3\text{O}_5$  與  $\text{SiO}_2$ )。Fig. 4-18 中 Cu-rich 相的 EDS 成分為 74.8 at. % Cu，9.4 at. % Pd，6.4 at. % Zr，4.4 at. % Fe，2.2 at. % Ag，0.9 at.% Cr，0.6 at. % O，0.4 at. % Ti 和 0.2 at. % Y，反應物  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的 EDS 成分為 56.2 at. % O，22.3 at. % Ti，13.0 at. % Al，3.4 at. % Zr，2.1 at.% Cr，1.2 at. % Cu，0.8 at. % Si，0.9 at. % Fe 和 0.1 at. % Ag，反應物  $\text{SiO}_2$  的 EDS 成分為 54.9 at. % O，39.5 at. % Si，2.3 at. % Zr，0.9 at. % Cu，0.9 at. % Fe，0.7 at. % Al，0.3 at.% Cr，0.2 at. % Ag，0.2 at. % Ti 和 0.1 at. % Y，YSZ 的 EDS 成分為 57.4 at. % O，34.2 at. % Zr，2.8 at. % Fe，2.5 at. % Y，0.9 at. % Cu，0.9 at.% Cr，0.7 at. % Al，0.5 at. % Ag 和 0.1 at. % Ti。有大量的 Zr 從 YSZ 擴散到 Cu-rich 相中，但是 Pd 的含量只有 0.2 at.%。從 Fig. 4-17 和 Fig. 4-18 的 EDS 顯示，Cu-rich 相只有少量的 Pd 而且 SADP 中沒有超晶格點的產生；因此 Cu-rich 相是 FCC 的 Cu 而不是  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ 。在靠近 steel 側的 Cu-rich 相是  $\text{L}_{12}$  結構(Fig. 4-13)的  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ (18 at.%)，但是在靠近 YSZ 側的 Cu-rich 相卻是 FCC 的 Cu。Fig. 4-18 (b)和(c)為  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的 SADPs，其 zone axes 分別為 [010]、[151]。

從 Fig. 4-18 的 EDS 分析得知， $\text{Ti}_3\text{O}_5$  中的 Al 含量達到 13 at.% 是由 alumina 向外擴散所引起。因為在 58Ag–32Cu–10Pd 金屬箔中沒有 Ti 的存在，所以 Ti 的來源應該是從不鏽鋼中的少量合金元素(例：Ti、P、Si、Ni)來的。由於 Ti 原子對氧有高度的親和力，所以 Ti 會穿過 interlayer 擴散到 YSZ 側的表面，和氧反應形成  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 。從 JCPDS(#82-1138)來看， $\text{Ti}_3\text{O}_5$  是 monoclinic 的結構，其晶格參數 a、b、c 和  $\beta$  分別是 9.8 Å、3.8 Å、9.5 Å 和 93°；在 58Ag–32Cu–10Pd 金屬箔中的  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ，其晶格參數分別為 9.3 Å、3.3 Å、8.8 Å 和 97°。因為 interlayer 和 YSZ 的熱膨脹係數(CTE)的不匹配，所以會殘留一些應力。有 Gibbs free energies( $\Delta G$ )的研究提出，<sup>11, 12</sup>Ti 跟  $\text{ZrO}_2$  會產生反應形成鈦氧化物。Singh *et al.* 指出金屬箔溫度在 1193-1253K 的溫度範圍內，其形成不同鈦氧化物的  $\Delta G$  值(in KJ)分別為： $\text{TiO}_2$ (-706.9 ~ -724.7)、 $\text{TiO}$ (-417.5 ~ -428.5)、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ (-2590.7 ~ -2662.9)和  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ (-1878.9 ~ -1929.7)。負值是表示這些鈦氧化物可能會形成。本研究觀察到其形成  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ，但是沒有其他的鈦氧化物。在 Pd-Zr 和 Pd-Y 的系統中，雖然像這些混合物： $\text{Pd}_3\text{Zr}$ 、 $\text{Pd}_2\text{Zr}$ 、 $\text{PdZr}$ 、 $\text{PdZr}_2$ 、 $\text{Pd}_3\text{Y}$ 、 $\text{Pd}_2\text{Y}$ 、 $\text{Pd}_3\text{Y}_2$  和  $\text{PdY}$ ，可以在相對較低的溫度(1073-1473K)形成，但是這些相在本研究中並未生成。

#### 4-1-5-2 65Ag-20Cu-15Pd /YSZ 接合後的介面微觀結構

Fig. 4-19 顯示 65Ag-20Cu-15Pd/YSZ 介面在 920°C 下持溫 5 分鐘的 BEI 圖，在介面處並無明顯的反應物，其以 Ag-、Cu-rich 相為主。Fig. 4-20 (a) 為 65Ag-20Cu-15Pd/YSZ 側的 BFI；在 Cu-rich 相中有差排產生，而在 interlayer/YSZ 的介面觀察到  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  和  $\text{SiO}_2$ 。Fig. 4-20 中 Cu-rich 相的 EDS 成分為 74.1 at. % Cu，16.4 at. % Zr，6.3 at. % Fe，1.8 at. % Cr，1.0 at. % O，0.2 at. % Pd，0.1 at. % Ag 和 0.1 at. % Y，YSZ 的 EDS 成分為 48.6 at. % O，44.8 at. % Zr，2.4 at. % Y，2.1 at. % Cu，1.8 at. % Fe，和 0.3 at. % Ag，反應物  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的 EDS 成分為 58.3 at. % O，23.1 at. % Ti，11.0 at. % Al，2.8 at. % Zr，2.5 at. % Cr，1.1 at. % Cu，0.8 at. % Fe 和 0.4 at. % Ag，反應物  $\text{SiO}_2$  的 EDS 成分為 49.4 at. % O，44.1 at. % Si，3.9 at. % Zr，0.9 at. % Cu，0.8 at. % Ag，0.8 at. % Fe 和 0.1 at. % Ti。從 EDS 的資料分析中看出  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  含有 11 at.% 的 Al 以及 Cu-rich 相含有 16.4 at.% 的 Zr，但是 Pd 的含量卻只有 0.2 at.%，因此 Cu-rich 相是 FCC Cu 而不是  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ 。Fig. 4-20 (b)-(c) 是 [001] 方向 Cu-rich phase 的 SADP 以及 [011] 方向 t- $\text{ZrO}_2$  的 SADP。Fig. 4-20 (d) 是 amorphous  $\text{SiO}_2$  的高解析度影像及經過傅立葉轉換所得到的 digital diffractogram，可以看出其為 amorphous 的晶體結構。Fig. 4-20 (e) 是  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的高解析度影像及經過傅立葉轉換所得到的 digital diffractogram，它的晶格參數 a、b、c 和  $\beta$  分別是 9.1 Å、3.1 Å、8.5 Å 和 93°。

#### 4-1-6 Steel/Ag-Cu-Pd interlayers/YSZ接合後的生成機構

Fig. 4-21(a) 為 steel/58Ag - 32Cu - 10Pd/YSZ 接合的生成機構示意圖，可以看出一開始未接合前，金屬箔的內部晶粒呈現長條狀，會形成長條狀是因為金屬箔在滾紮時所造成的影響。後來在 870°C 下接合，並持溫 5 分鐘，發現本來長條狀的 Cu-rich 相開始逐漸聚集在一起，形成大區塊的 Cu-rich 相，而不鏽鋼中的 Fe、Cr、Ni、Mn、Si、Ti 開始往金屬箔的方向擴散，YSZ 中的 Zr、O、Si 也開始往金屬箔的方向擴散，最後爐冷至室溫後，在過飽和的 Cu-rich 相中析出了 Ag 顆粒，而在靠近 steel 側的 Cu-rich 相則是 Cu<sub>3</sub>Pd 相；而在過飽和的 Ag-rich 相中則是有 Cu 顆粒的析出。比較特別的是，在 YSZ 側介面附近，發現到了兩種不同的析出物<sup>34</sup>，一個是 SiO<sub>2</sub>、另外一個是 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>。

Fig. 4-21 (b) 為 steel/65Ag - 20Cu - 15Pd/YSZ 接合的生成機構示意圖，未接合前，金屬箔的內部晶粒呈現長條狀。在 920°C 下接合，並持溫 5 分鐘，長條狀的 Cu-rich 相開始逐漸聚集在一起，形成大區塊的 Cu-rich 相，而不鏽鋼中的 Fe、Cr、Ni、Mn、Si、Ti 往金屬箔的方向擴散，YSZ 中的 Zr、O、Si 往金屬箔的方向擴散，最後爐冷至室溫後，形成 Ag、Cu 共晶。比較特別的是，發現在靠近 Steel 側的 Cu-rich 相中析出了針狀  $\alpha$ -Fe(Cr) 相析出物，這跟在 Fig. 4-21 (a) 58Ag - 32Cu - 10Pd 的系統中，所觀察到的在過飽和的 Cu-rich 相中析出 Ag 顆粒不太一樣。而在靠近 steel 側的 Cu-rich

相也是  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  相。在 YSZ 側介面附近，也發現到了兩種不同的析出物，一個是  $\text{SiO}_2$ 、另外一個是  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 。

## 4-2 Ag-Cu-Ti 金屬箔反應前與接合後之微觀結構

### 4-2-1 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 反應前的金屬箔微觀結構

Fig. 4-22 為 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 金屬箔接合前的 SEM (BEI) 微觀結構圖，可以看出有銀銅共晶的現象，其厚度約  $50\ \mu\text{m}$ 。Fig. 4-23 為 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 金屬箔接合前的局部放大圖，可清楚看出晶粒被拉長呈長條狀，這是因為滾渣(rolling)成箔所造成。

### 4-2-2 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 接合後的金屬箔微觀結構

Fig. 4-24 為 steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti/YSZ 在  $920^\circ\text{C}$  下持溫 5 分鐘接合後的 BEI 微觀結構圖。根據 Ag-Cu 相圖，<sup>13</sup> 銀和銅會在高溫時互溶，冷卻後形成 Ag-rich 相跟 Cu-rich 相的共晶結構(eutectic structure)。另外，從 SEM 圖中明顯地發現介面反應層形成於 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti /YSZ 的介面處，steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 介面也發現反應層，進一步的介面微觀分析也將在 TEM 部分作討論。

### 4-2-3 Steel與68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti接合後的介面微觀結構

Fig. 4-25 為 steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 介面在  $920^\circ\text{C}$  下持溫 5 分鐘的

SEM(BEI)圖。其介面並沒有裂痕或是孔洞產生。另外，在介面處有明顯的擴散，並發現較暗的顆粒析出在 Ag-rich 相中，以及從不鏽鋼側擴散進來的 Fe(Ti)相，這些詳細的結構及方位關係，會在後面用 TEM 做詳細的分析。

Fig. 4-26 為 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti/YSZ 介面在 920°C 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI)圖，金屬箔中以 Ag-rich 相及 Cu-rich 相為主，在金屬箔與 YSZ 介面有  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  兩層明顯的反應層產生，其詳細的結構及方位關係，會在後面 TEM 部分做詳細的分析。

許多研究<sup>10, 34-36</sup>都是用 XRD(X-ray diffraction)來鑑定在不同的金屬箔中所產生的不同 Ti 氧化物。<sup>10, 34-36</sup>舉例來說，在 YSZ/Ag-In-Ti interlayer 介面中發現 TiO 及  $\text{Ti}_2\text{O}$  的反應相，<sup>34</sup>或是在 CuGa-13 at.% Ti/zirconia joints 中發現  $\text{Ti}_3\text{O}$  和  $\text{Ti}_6\text{O}$  的反應層。<sup>36</sup>但 XRD 事實上是沒有辦法很精確的在接合試片中判斷一些很薄的 Ti 氧化層(~1  $\mu\text{m}$ )。除此之外，當 XRD 在掃描接合介面時，這些 steel, metallic interlayer, ceramic 及一些其他的 compounds 所產生的 XRD peaks，很容易重疊在一起，進而會降低辨別出 Ti 氧化物的準確性。

在最近一些研究中就有提出，<sup>11, 12, 15, 37-40</sup>在 metallic interlayer/ceramic joints 中用 SEM 的 EDS 所發現的 Ti 化合物用  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  或  $\text{TiO}_x$  來表示，而且這些 Ti 的化合物也會影響到接合試片的鍵結強度。<sup>39</sup>為了要能夠更準確地去鑑定在 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti interlayer/YSZ interface 中所形成的 Ti 氧化物 ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ )，藉由 TEM 的 EDS 及化合物的 SADPs 判斷其化學成分跟晶格結構。

Fig. 4-27 (a) 為 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 接合後的明視野像，可以很清楚的看到 Ag-rich 相、Cu-rich 相，與 Fig. 4-26 所觀察到較暗的顆粒析出物(Cu-rich 相)在 Ag-rich 相中析出一致。從明視野像中還可看出其為長條狀的分佈，與 SEM(Fig. 4-25 & Fig. 4-26) 所觀察的結果也一致。Fig. 4-27(b)-(c) 分別為 Cu-rich 相及 Ag-rich 相的擇區繞射圖，它們的 zone axes 分別為 $[101]$ 和 $[110]$ 。

Fig. 4-28 (a)為 steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 側的明視野像；經過接合處理後，Ag 在靠近不鏽鋼側形成 Ag-rich 相(EDS 成分為 86.29 at. % Ag, 7.08 at. % Fe, 4.98 at. % Cu 和 1.66 at. % Zr)，而 Fe 則是從不鏽鋼中擴散到金屬箔中與 Ti 形成  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  (EDS 成分為 54.22 at. % Fe, 31.84 at. % Ti, 11.83 at. % Cr 和 2.10 at. % Cu)，與前面 SEM 觀察的結果一致。Fig. 4-28 (b)-(c) 分別為  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  和 Ag-rich 相的擇區繞射圖，它們的 zone axes 分別為 $[1\bar{1}0]$ 和 $[110]$ 。 $\text{Fe}_2\text{Ti}$  的晶格參數為  $a=0.491\text{ nm}$ 、 $c=0.817\text{ nm}$  和 Ag-rich 的晶格參數為  $0.425\text{ nm}$ 。與 pure  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ( $a=0.4784\text{ nm}$ 、 $c=0.7798\text{ nm}$ )、pure Ag( $0.408\text{ nm}$ )做比較，它們的晶格參數都分別擴張了， $\text{Fe}_2\text{Ti}$  的  $a$  擴張了 2.63%、 $c$  擴張了 4.77%，Ag 擴張了 4.17%。

Fig. 4-29(a)為 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti/YSZ 側的明視野像，可以很清楚的看到在 SEM (Fig. 4-26)所觀察到的兩層反應層，與 SEM 所觀察到的一致。在 Fig. 4-29 (a)中 YSZ 的 EDS 成分為 55.17 at. % O, 44.37 at. % Zr 和 0.46 at. %

Y, 反應層  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  的 EDS 成分為 54.06 at. % O, 43.75 at. % Ti 和 2.19 at. % Zr, 反應層  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  的 EDS 成分為 41.59 at. % Ti, 27.86 at. % Fe, 16.92 at. % O, 7.47 at. % Cr, 3.48 at. % Cu 和 2.68 at. % Zr。

從 Fig. 4-29 的 EDS 分析得知, 反應層  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  中的 Ti 含量分別達到 43.75 at. %、41.59 at. %。主要是由金屬箔(68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti)中的 Ti, 以及不銹鋼成分中少量的 Ti 擴散到 YSZ 側, 和氧化鋯中的氧擴散到金屬箔中, 所形成的反應層。Fig. 4-29 (b)-(c) 分別為  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  的 SADPs, 它們的 zone axes 分別為  $[0\bar{1}0]$  和  $[101]$ 。

Ti 從  $\text{ZrO}_2$  中得到氧, 導致在接合的介面形成缺氧氧化鋯。<sup>9, 11, 12, 32, 37</sup> Ti 氧化物的形成在接合溫度 (~1200K) 時其 Gibb's free energy ( $\Delta G$ ) 為:  $\text{TiO}_2$  (-734.4 kJ/mol),  $\text{TiO}$  (-421.9 kJ/mol),  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  (-2656.3 kJ/mol),  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (-1953.1 kJ/mol), and  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (-1203.1 kJ/mol)。<sup>11</sup> 這些氧化物的  $\Delta G$  為負值, 代表說這些 Ti 的氧化物是有可能會形成的。

#### 4-2-4 Steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti /YSZ 接合後的生成機構

Fig. 4-30 為 steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti /YSZ 接合的生成機構示意圖, 未接合前, 金屬箔的內部晶粒呈現長條狀, 中間有較粗的 Cu-rich 晶粒, 會形成長條狀是因為金屬箔在滾紮時所造成的影響。後來在 920°C 下接合, 並持溫 5 分鐘, 本來長條狀的 Cu-rich 相開始逐漸聚集在一起, 而不銹鋼中的

Fe、Cr、Ni、Mn、Si、Ti 開始往金屬箔的方向擴散，YSZ 中的 Zr、O、Si 也開始往金屬箔的方向擴散，爐冷後，形成 Ag、Cu 共晶，有 Ag-rich 相及 Cu 顆粒，而在靠近 steel 側的地方則因為 Fe、Ti 向金屬箔擴散，與 Ti 在介面處附近形成了  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ 。在 YSZ 側介面附近，產生了兩層不同的反應層，靠近 YSZ 側較暗的反應層是  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ，另外一層靠近 metal interlayer 較亮的反應層是  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 。 $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  主要是扮演著金屬與陶瓷接合的重要角色，<sup>41</sup> 在文獻中有提到因為反應層中產生了  $\text{TiAl}$  以及  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ ，所以改善了此接合的機械強度達 25%。



## 4-3 機械性質測試

### 4-3-1 氣密性

本研究藉由氦氣測漏儀來量測接合後的試片氣密性，以漏氣率來判斷接合的氣密性。高溫無機密封材料是平板式固態氧化物燃料電池的關鍵材料之一，用於組裝電池時在膜電極組(SOFC)和雙極板間的密封。所以 SOFC 中，連接陽極與陰極的連接板，其接合的氣密性相當的重要。

在本實驗中，使用的氦氣測漏儀為 ASM 182TD+，得到的測漏率大約有三個層級( $10^{-9}$ ~ $10^{-7}$  mbar·l/s)，從測漏率較低的  $10^{-9}$  層級到測漏率較高的  $10^{-7}$  層級。測漏率越低表示氣體通過的量越少，而在工業中超高真空系統(小於  $10^{-9}$  torr)的應用上，測漏率最低的標準必須達到  $10^{-9}$  mbar·l/s。本實驗用的不鏽鋼及氧化鋯測漏率分別為  $1\times 10^{-9}$  mbar·l/s、 $3.8\times 10^{-9}$  mbar·l/s。在此，本實驗將分成兩組來測試其氣密性，第一組為不鏽鋼接合氧化鋯中，其含有 Pd 成份的銀基金屬箔(65Ag-20Cu-15Pd，以含量 15% Pd 的作代表)，並準備了四個試片進行測試，得到的測漏率分別為  $7.9\times 10^{-7}$  mbar·l/s、 $1\times 10^{-7}$  mbar·l/s、 $1.5\times 10^{-8}$  mbar·l/s、 $3.1\times 10^{-8}$  mbar·l/s，計算其平均值與標準差分別為  $2.34\times 10^{-7}$  與  $3.23\times 10^{-7}$  mbar·l/s，故 Pd 成份的銀基金屬箔接合不鏽鋼與氧化鋯的測漏率為  $2.34\pm 3.23\times 10^{-7}$  mbar·l/s；第二組為不鏽鋼接合氧化鋯中，其含有 Ti 成份的銀基金屬箔(68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti)，一樣準備了四個試片進行測試，得到的測漏率分別為  $1\times 10^{-9}$  mbar·l/s、 $1\times 10^{-9}$  mbar·l/s、 $1\times 10^{-9}$  mbar·l/s、 $3.1\times 10^{-9}$

mbar·l/s，計算其平均值與標準差為  $1.53 \times 10^{-9}$  與  $1.05 \times 10^{-9}$  mbar·l/s，其測漏率為  $(1.53 \pm 1.05 \times 10^{-9})$  mbar·l/s。

在這兩組試片的比較之下，可以明顯的看出，接合試片中含有 Ti 成份的金屬箔(68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti)可以得到較低的測漏率(約  $10^{-9}$  層級)，而接合試片中含有 Pd 成份的金屬箔則得到較高的測漏率(約  $10^{-7}$  層級)。兩組試片差了 2 個層級，很明顯地可以得知，含有 Ti 成份的接合試片是接合比較好的。

除此之外，可以從 SEM 的圖(如 Fig. 4-8)來看，可以看出在含有 15% Pd 成份的接合試片中，金屬箔在不鏽鋼及氧化鋯的介面處並沒有明顯的反應層產生，只有在靠近不鏽鋼側產生一些  $\alpha$ -Fe(Cr)針狀的析出物，推測可能是因為介面沒有形成緻密的氧化層，而使得接合的氣密性效果不是很好，得到較高的測漏率；但是在含有 Ti 成份的接合試片中，可以從 Fig. 4-25 的 SEM 圖來看，在金屬箔與不鏽鋼的介面處產生了  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  相，以及從 Fig. 4-26 的 SEM 來看，在金屬箔與氧化鋯的介面處產了  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  兩層緻密的氧化層。推測可能的原因為，因為 Ti 具有很高的活性，以及 Ti 的潤濕性效果很好，在熱處理時，容易與氧化鋯中的氧反應形成  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ，以及從不鏽鋼側擴散進來的 Fe 在介面反應形成  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ ，使得接合的氣密性效果良好，而得到較低的測漏率。

測漏相關的文獻指出，<sup>42</sup> (1)漏氣率小於  $10^{-6}$  mbar·l/s，屬於密封性非常好的系統；(2) 漏氣率小於  $10^{-5}$  mbar·l/s，屬於密封性良好的系統；(3) 漏氣率小於  $10^{-4}$  mbar·l/s，屬於有漏洞的系統。雖然含有 Pd 成分跟含有 Ti 成分的接合試片比較之下差了兩個層級，但是也有達到  $10^{-7}$  mbar·l/s，所以本實驗接合的試片可以算是密封性非常好的系統。

#### 4-3-2 剪、拉應力測試

本實驗藉由剪、拉應力來測試接合試片的接合強度，採用的測試標準是 ISO\_13124：2011，此方法把試片製作成長條狀，然後堆疊成十字的形狀去做接合，接合面為十字中間重疊的區域。

試驗中，施力在試片上的速率皆為 0.5 mm/min，第一組 Ag-Cu-Pd 試片，其得到的剪應力平均值與標準差分別為 32.66 MPa、10.38 MPa；拉應力的平均值與標準差分別為 12.11 MPa、1.89 MPa。第二組 Ag-Cu-Ti 試片，其得到的剪應力平均值與標準差分別為 40.15 MPa、8.18 MPa；拉應力的平均值與標準差分別為 16.69 MPa、4.75 MPa。

測量結果發現 Ag-Cu-Ti 的試片，其接合強度不管是剪應力還是拉應力都較 Ag-Cu-Pd 的試片好，與氣密性實驗所得到的結果一致，推測可能是因為含有 Ti 成分的接合試片有形成兩層緻密的氧化層  $Ti_2O_3$  及  $Fe_2Ti_4O$ ，而根據文獻指出，<sup>41</sup> 形成  $Fe_2Ti_4O$  這層氧化層，可以提升接合的機械強度達 25%，

所以推測是 Ag-Cu-Ti 這組試片含有  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  這層氧化層，而 Ag-Cu-Pd 這組試片，因為 Pd 的活性不高，沒有形成緻密的氧化層，使得 Ag-Cu-Ti 試片的剪應力、拉應力的值，都較 Ag-Cu-Pd 來得好。

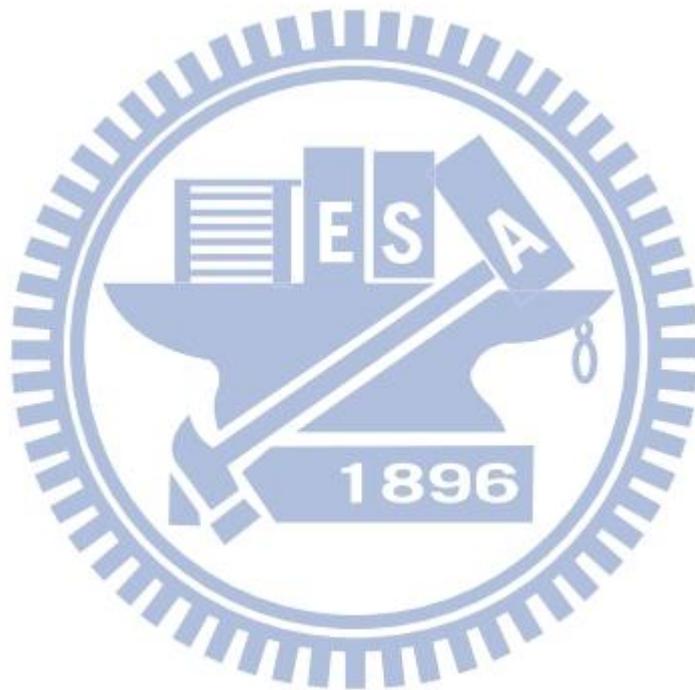


Table. 4-1 接合試片的測漏率及機械性質。

Specimens	YSZ/65Ag-20Cu-15Pd/Steel	YSZ/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti /Steel
Leak rate(mbar·l/s)	$2.34 \pm 3.23 \times 10^{-7}$	$1.53 \pm 1.05 \times 10^{-9}$
Tensile Strength (MPa)	$12.11 \pm 1.89$	$16.69 \pm 4.75$
Shear Strength (Mpa)	$32.66 \pm 10.38$	$40.15 \pm 8.18$



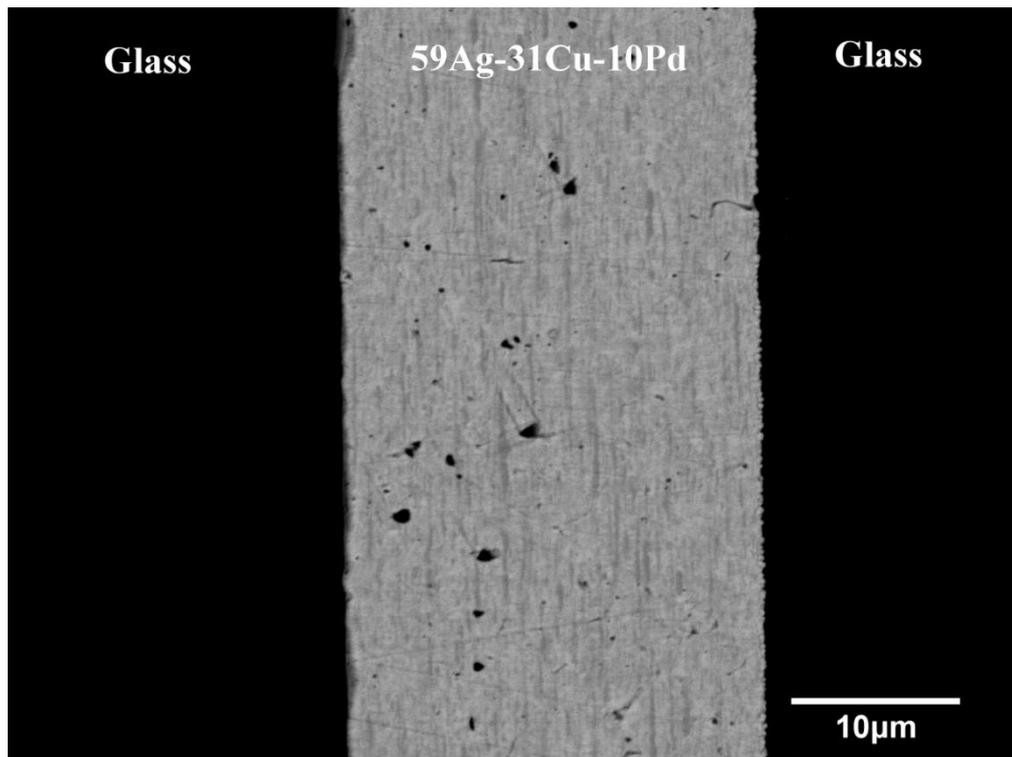


Fig. 4-1. 59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔接合前的 SEM(BEI)全景圖。

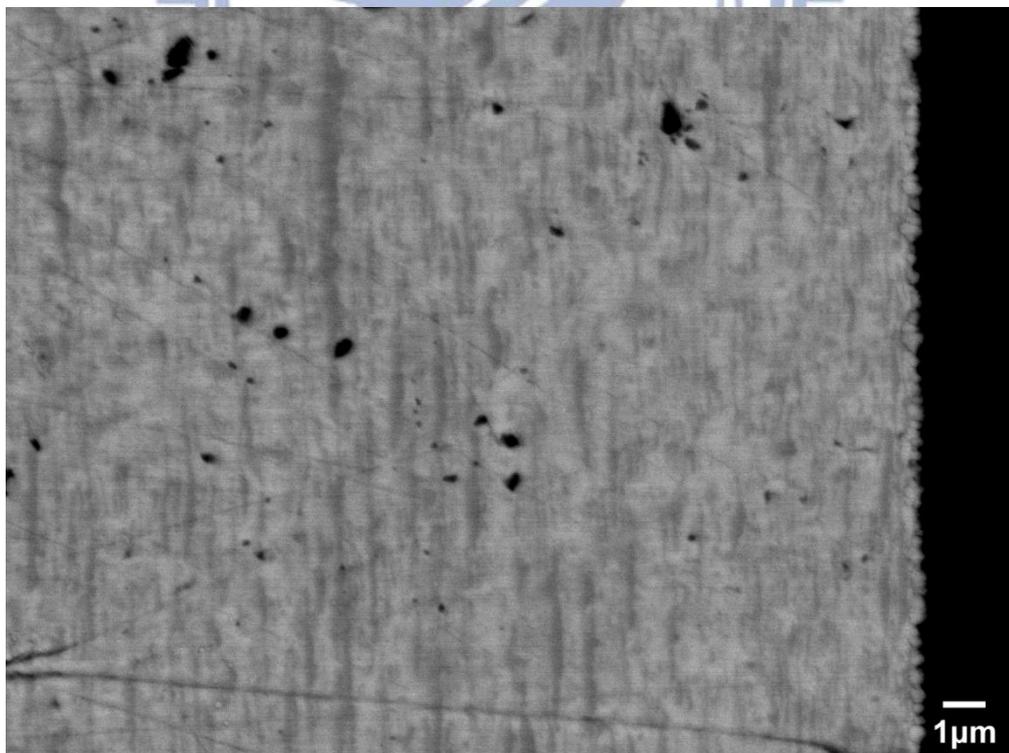


Fig. 4-2. 59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔接合前的 SEM(BEI)局部放大圖。

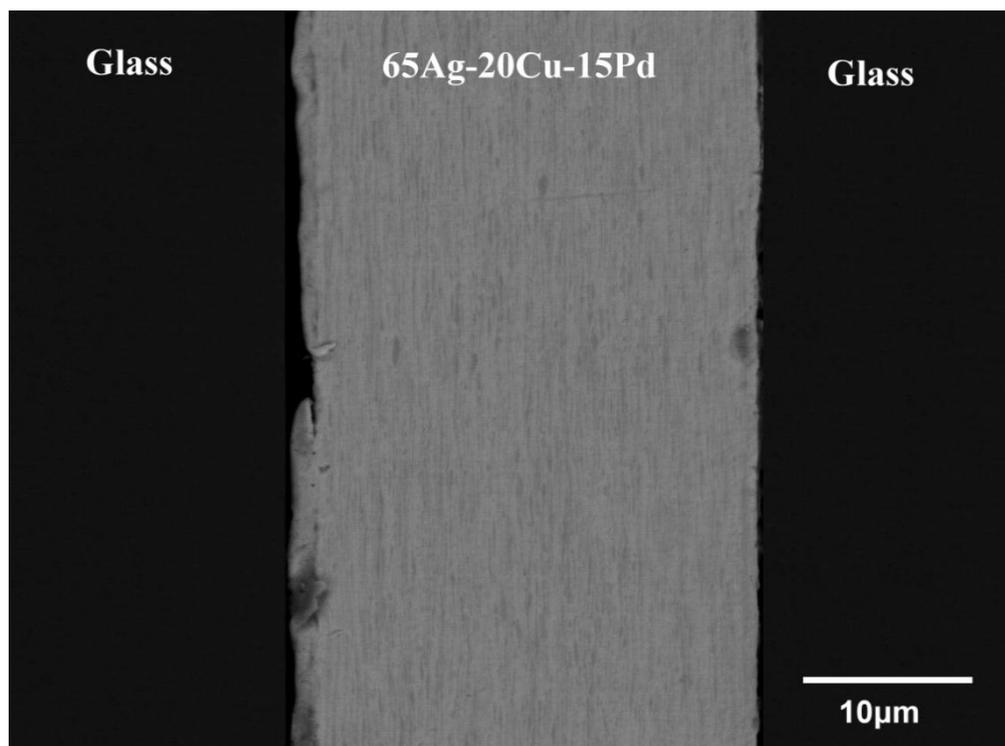


Fig. 4-3. 65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔接合前的 SEM(BEI)全景圖。

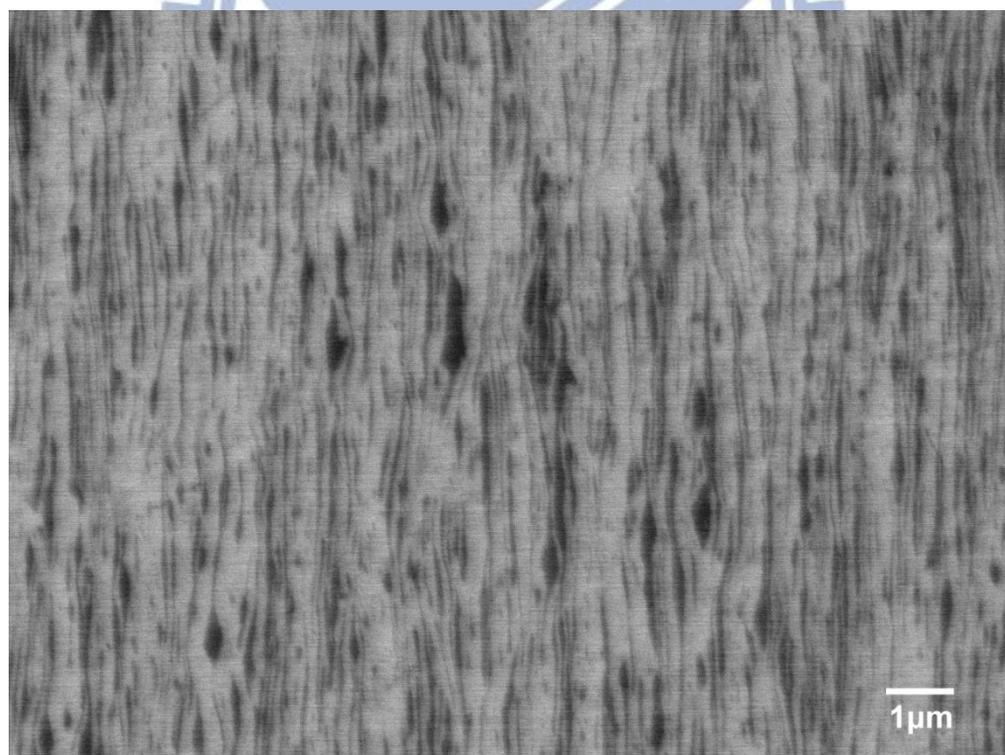


Fig. 4-4. 65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔接合前的 SEM(BEI)局部放大圖。

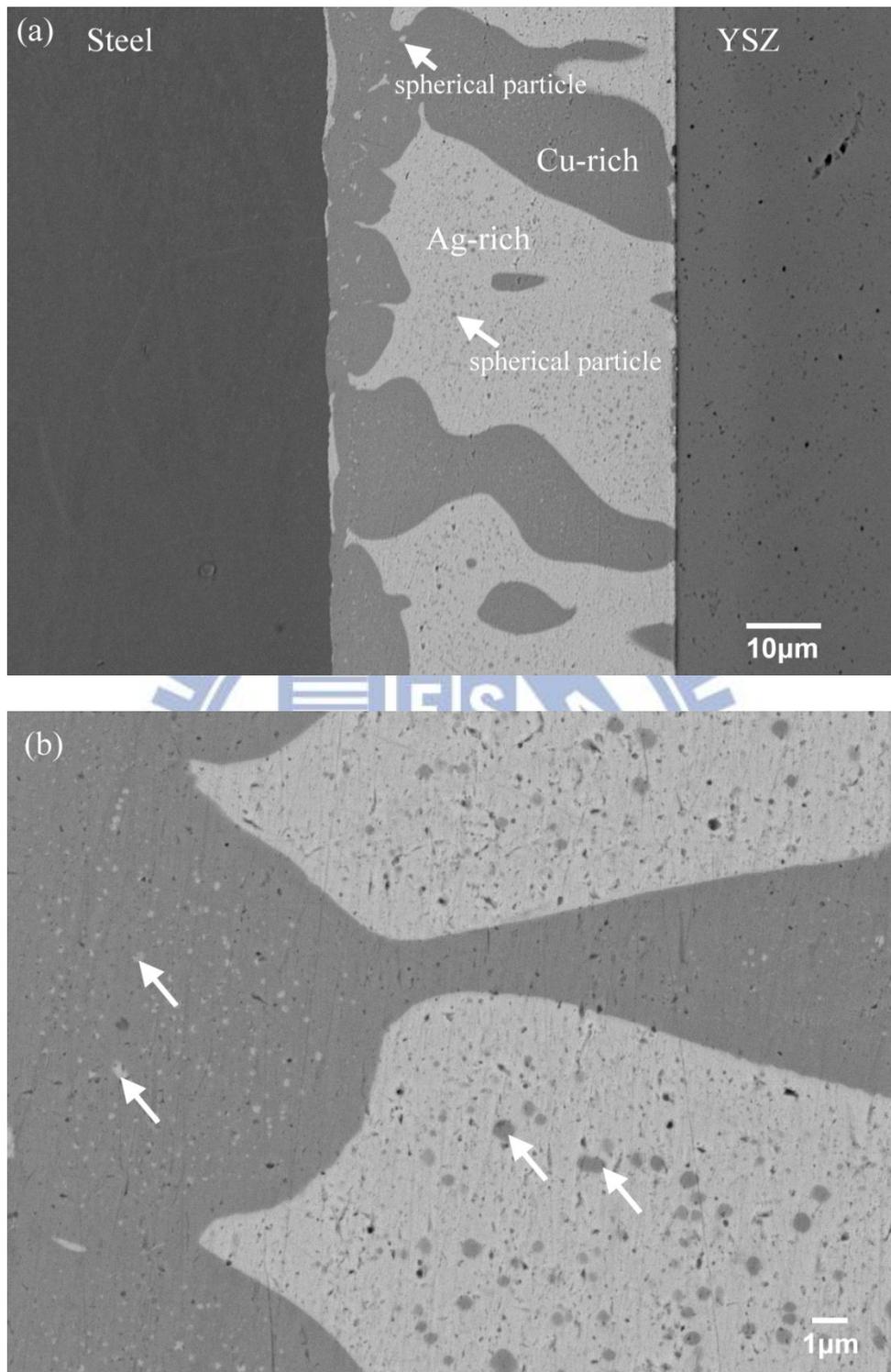


Fig. 4-5.(a)Steel/59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 在 870°C 下持溫 5 分鐘接合後的 SEM(BEI)圖, (b) 局部放大圖, 箭頭標示出暗色的析出物。

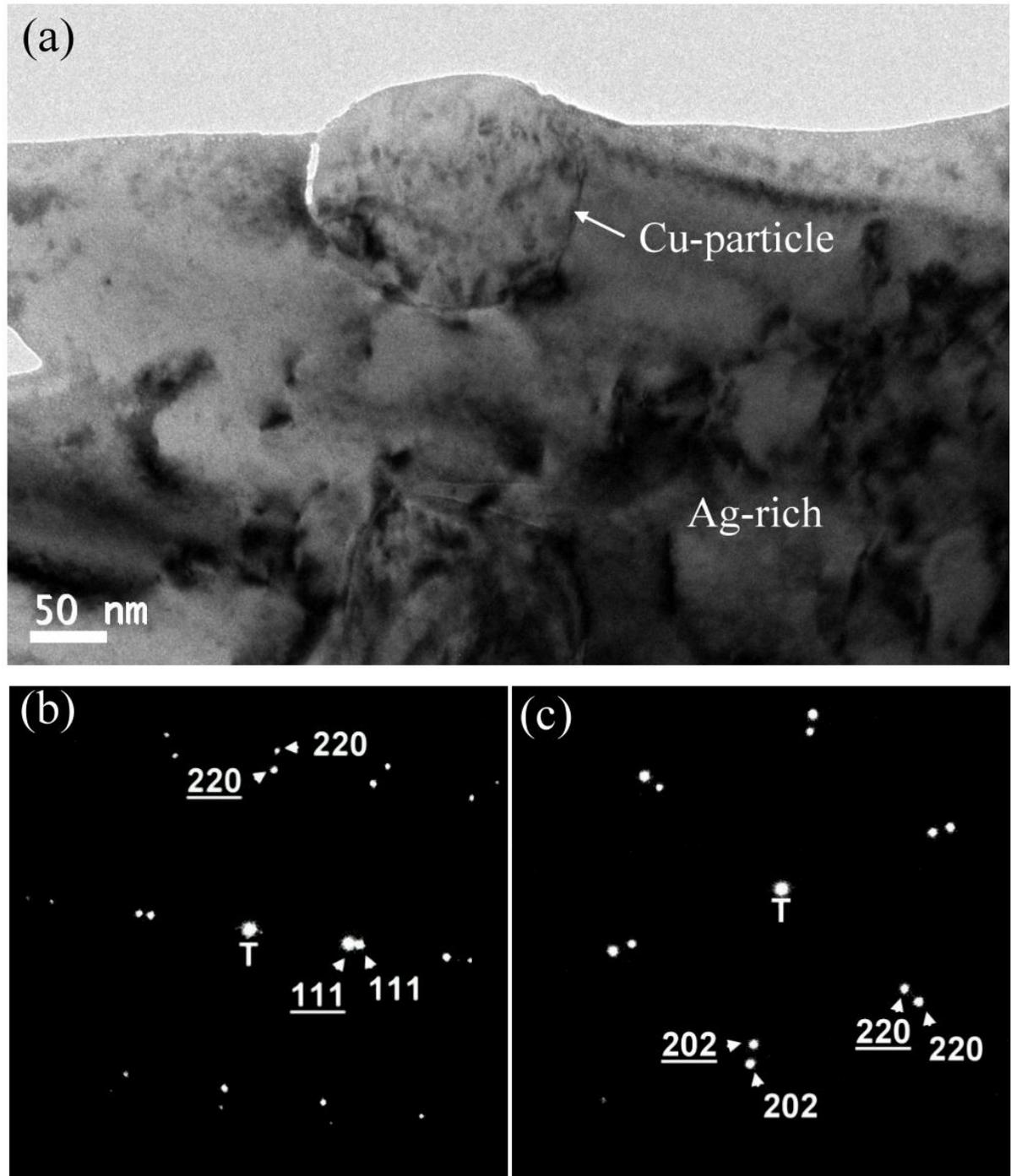


Fig. 4-6. (a) Steel/59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 經 870°C 下持溫 5 分鐘接合後之 59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔的 Cu 顆粒與 Ag-rich 相的明視野像(BFI)；(b)&(c)為 Cu 顆粒、Ag-rich 相的 SADPs 其 zone axes 分別是  $[\bar{1}12]_{\text{Cu-particle}}//[\bar{1}12]_{\text{Ag-rich}}$  和  $[\bar{1}11]_{\text{Cu-particle}}//[\bar{1}11]_{\text{Ag-rich}}$ 。Cu 顆粒、Ag-rich 相的 habit plane 分別為  $(220)_{\text{Cu-particle}}//(\underline{220})_{\text{Ag-rich}}$  和  $(202)_{\text{Cu-particle}}//(\underline{202})_{\text{Ag-rich}}$ 。

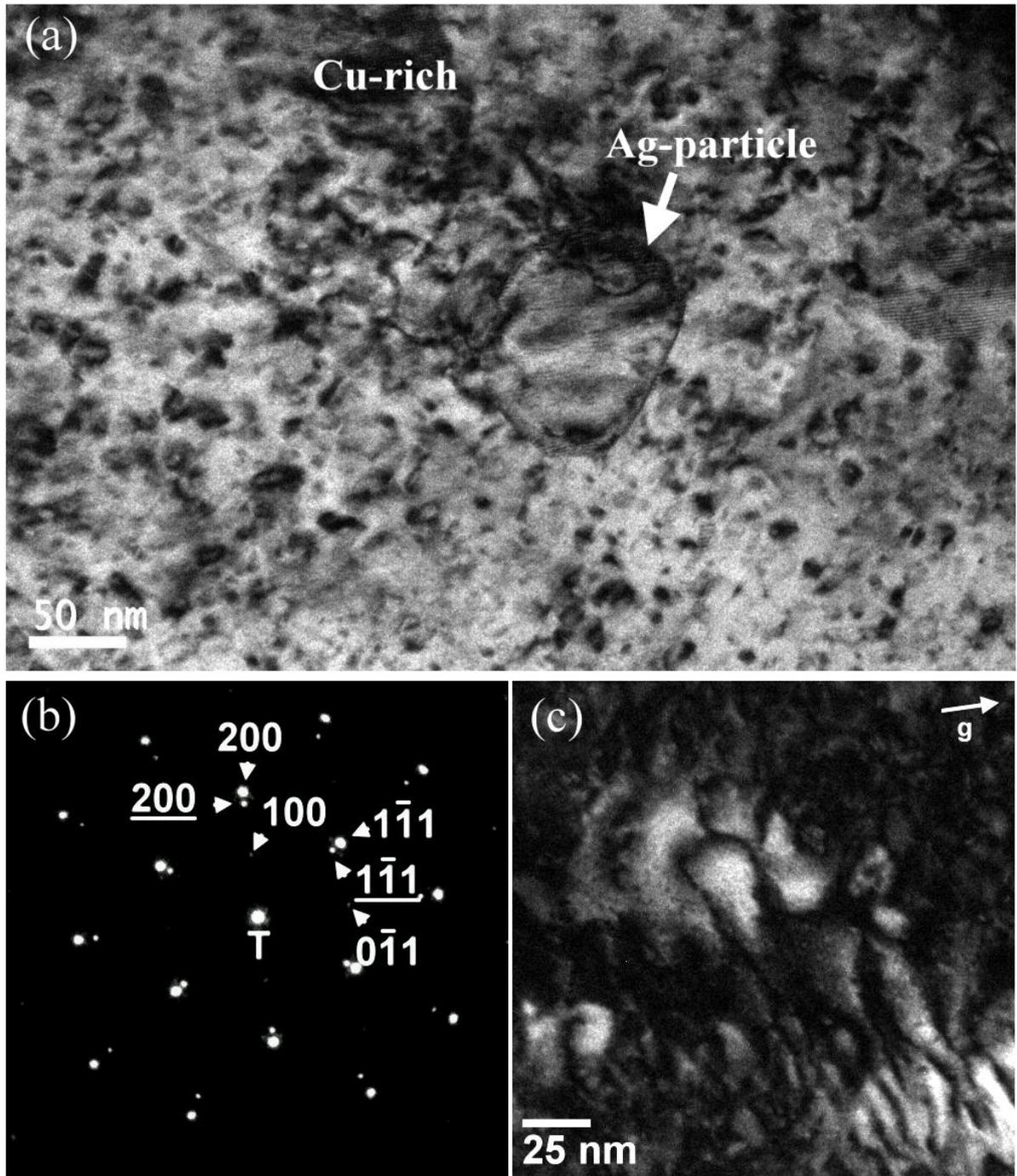


Fig. 4-7. (a) Steel/59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 經 870°C 下持溫 5 分鐘接合後之 59Ag-31Cu-10Pd 金屬箔的明視野像(BFI)；(b) Ag-particle、Cu-rich 相的擇區繞射圖(SADPs)，其 zone axes 是 $[011]_{\text{Ag-particle}} // [011]_{\text{Cu-rich}}$  和 habit plane 為 $(200)_{\text{Ag-particle}} // (200)_{\text{Cu-rich}}$ ；(c) 沿著 $[0\bar{1}1]$ 方向的 Cu-rich 相的暗視野像圖(DFI)，可看出 order domain 的出現。

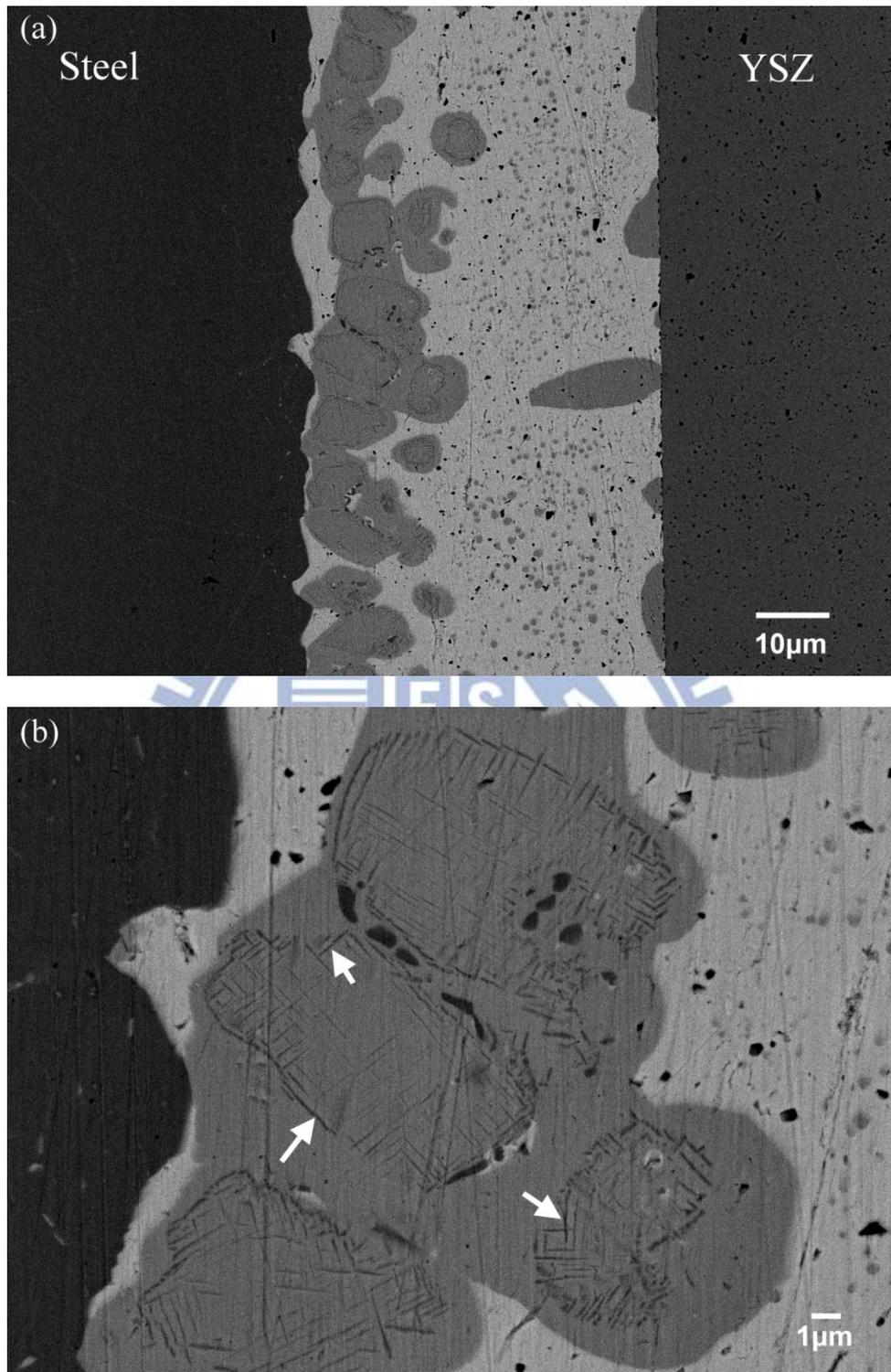


Fig. 4-8. Steel/65Ag-20Cu-15Pd/YSZ 在 920°C 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI) (a)全景圖;(b)局部放大圖，箭頭標示出三種不同方向的針狀析出物。

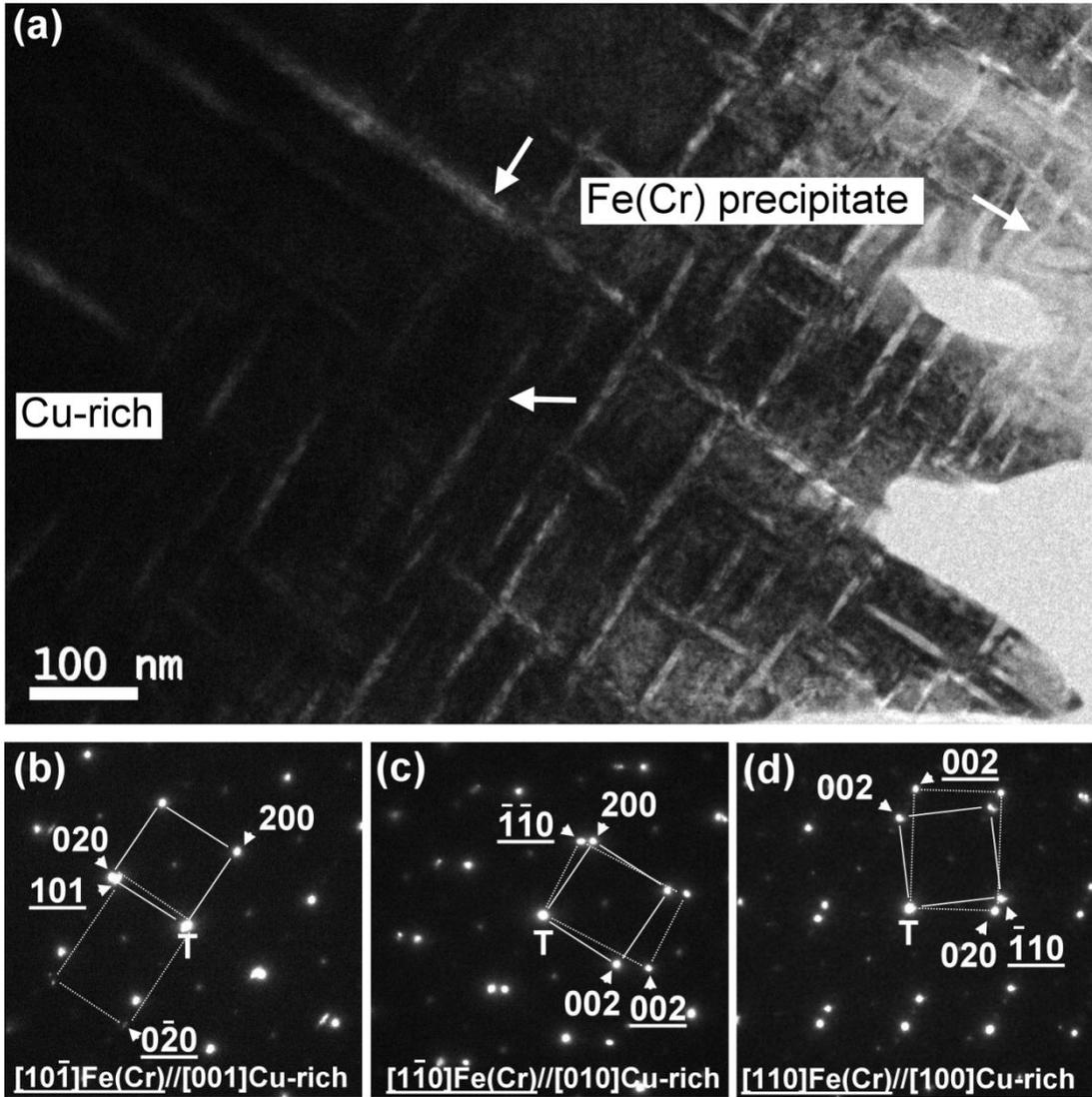
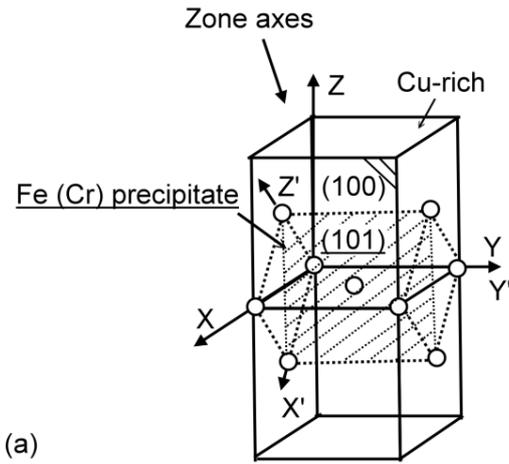
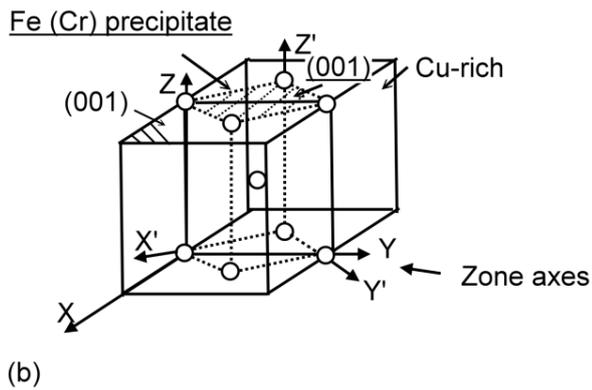


Fig. 4-9. (a)經 920°C 下持溫 5 分鐘接合後之 65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔的 Cu-rich 相與針狀  $\alpha\text{-Fe(Cr)}$  相析出(並用箭頭指出三種不同的方向)的明視野像(BFI) ;(b)-(d)為  $\alpha\text{-Fe(Cr)}$  相和 Cu-rich 相的 SADPs, 其 zone axes 分別為  $[10\bar{1}]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}} // [001]_{\text{Cu-rich}}$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}} // [010]_{\text{Cu-rich}}$ ,  $[110]_{\alpha\text{-Fe(Cr)}} // [100]_{\text{Cu-rich}}$ 。

Zone axes =  $[101]_{\text{Fe}(\text{Cr})} // [001]_{\text{Cu-rich}}$   
 Habit plane:  $(101)_{\text{Fe}(\text{Cr})} // (100)_{\text{Cu-rich}}$



Zone axes =  $[1\bar{1}0]_{\text{Fe}(\text{Cr})} // [010]_{\text{Cu-rich}}$   
 Habit plane:  $(001)_{\text{Fe}(\text{Cr})} // (001)_{\text{Cu-rich}}$



Zone axes =  $[110]_{\text{Fe}(\text{Cr})} // [100]_{\text{Cu-rich}}$   
 Habit plane:  $(\bar{1}10)_{\text{Fe}(\text{Cr})} // (010)_{\text{Cu-rich}}$

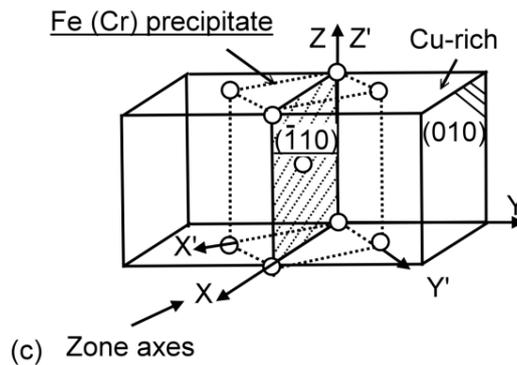


Fig. 4-10. 為針狀  $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$  析出在  $\text{Cu-rich}$  相的示意圖 (a)  $Z = [10\bar{1}]_{\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})} // [001]_{\text{Cu-rich}}$  ;  
 (b)  $Z = [1\bar{1}0]_{\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})} // [010]_{\text{Cu-rich}}$  ; (c)  $Z = [110]_{\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})} // [100]_{\text{Cu-rich}}$  °

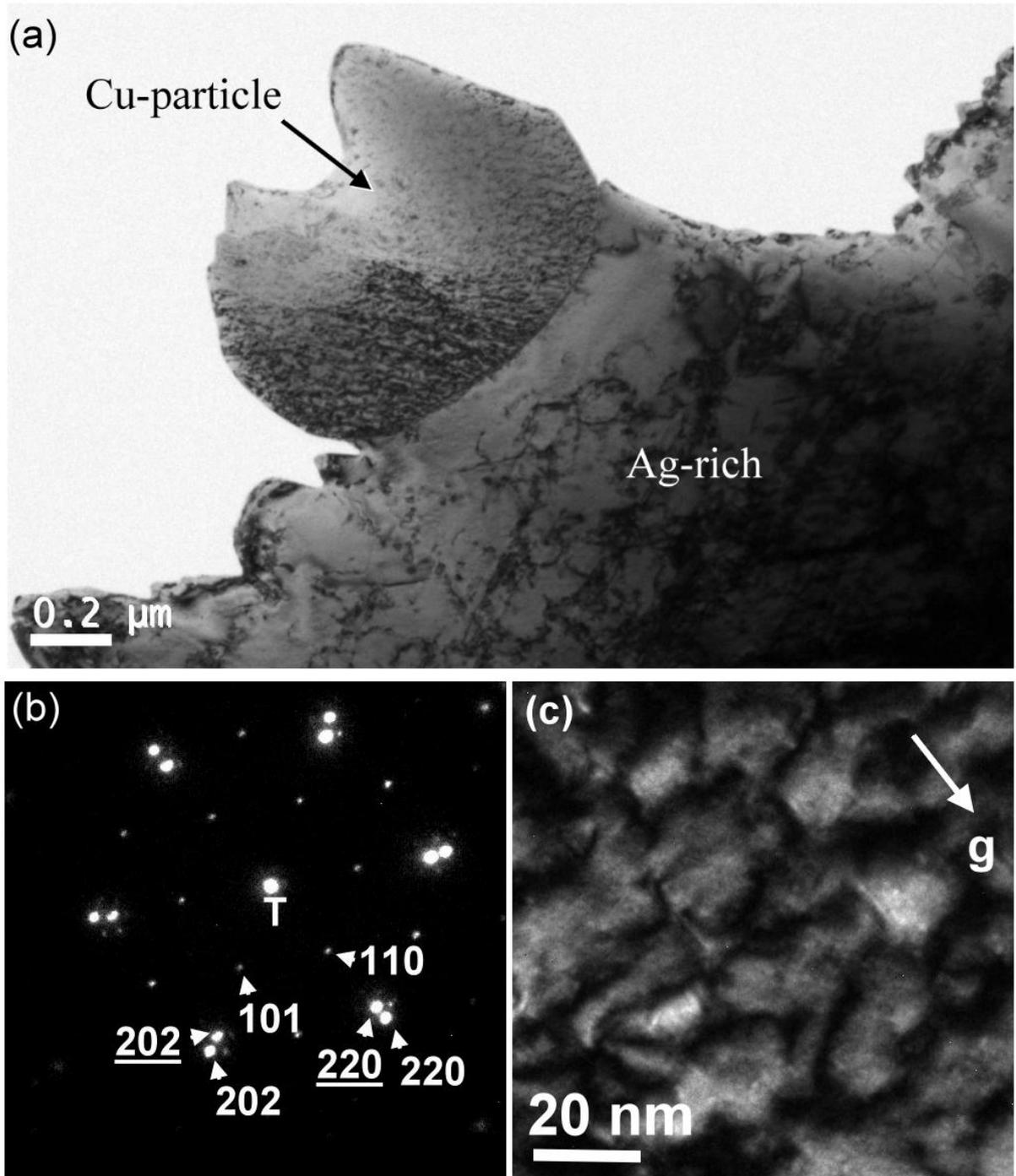


Fig. 4-11. (a) 經 920°C 下持溫 5 分鐘接合後之 65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔的 Ag-rich 相與 Cu-rich 相的明視野像(BFI)；(b) Cu-rich 相、Ag-rich 相的 SADPs 其 zone axes 是  $[\bar{1}11]_{\text{Cu-rich}} // [\bar{1}11]_{\text{Ag-rich}}$  和 habit plane 為  $(202)_{\text{Cu-rich}} // (202)_{\text{Ag-rich}}$ ；(c) dark-field image(DFI) 中沿著 [110] 的方向，可看出 order domain 的出現。

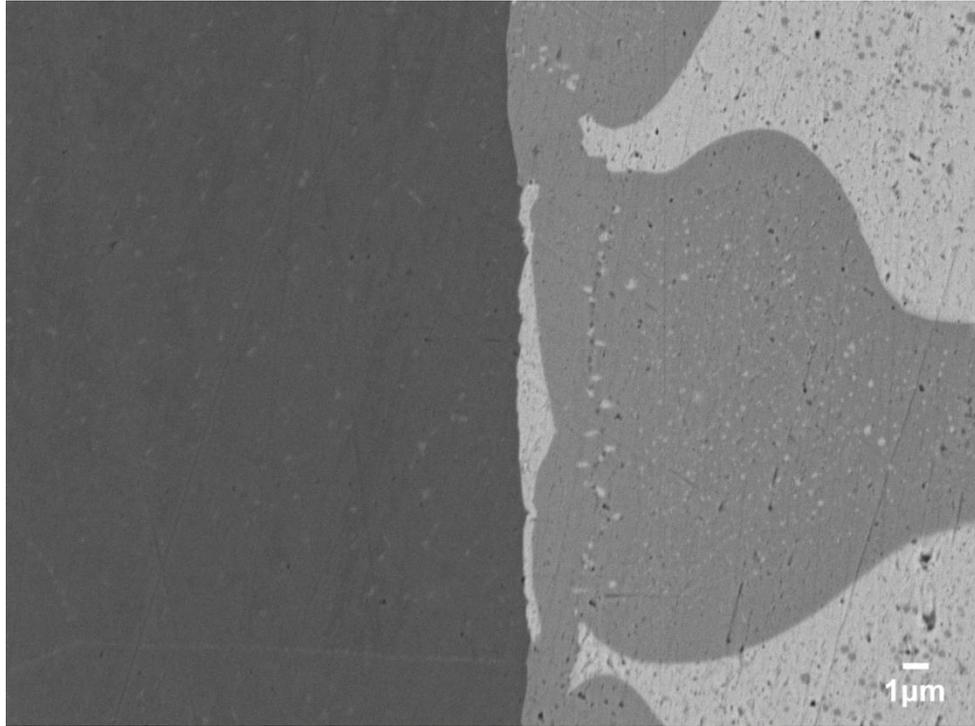


Fig. 4-12. Steel/59Ag-31Cu-10Pd 界面在 870°C 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI)圖。



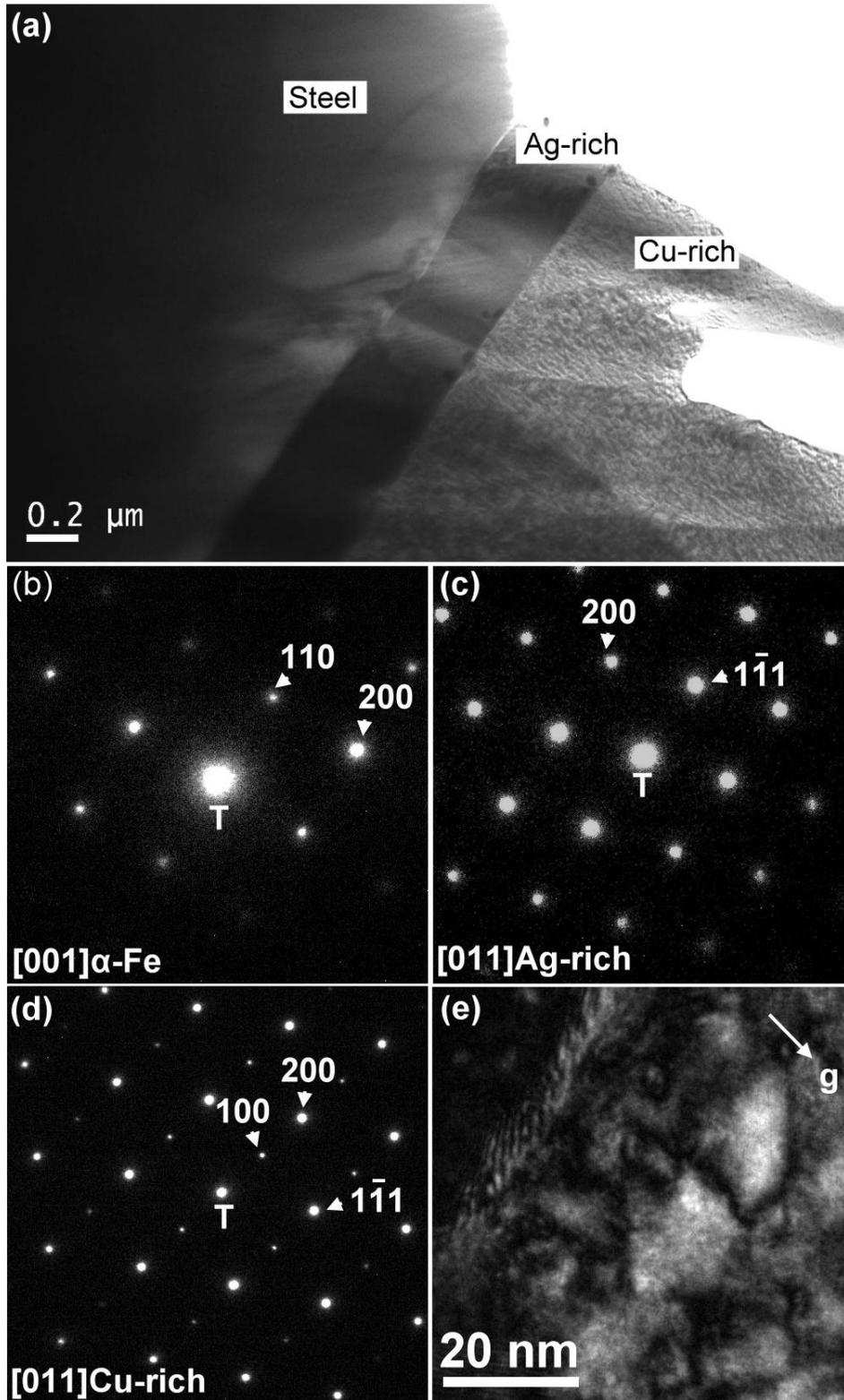


Fig. 4-13. (a) steel/58Ag-32Cu-10Pd 經 870°C 下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ; (b)-(d) 分別為 steel( $\alpha$ -Fe, BCC)、Ag-rich 相和 Cu-rich 相的 SADPs, 它們的 zone axes 分別為 [001]、[011] 和 [011] ; (e) dark-field image (DFI) 中沿著  $[0\bar{1}1]$  的方向, 可看出 order domain 的出現。

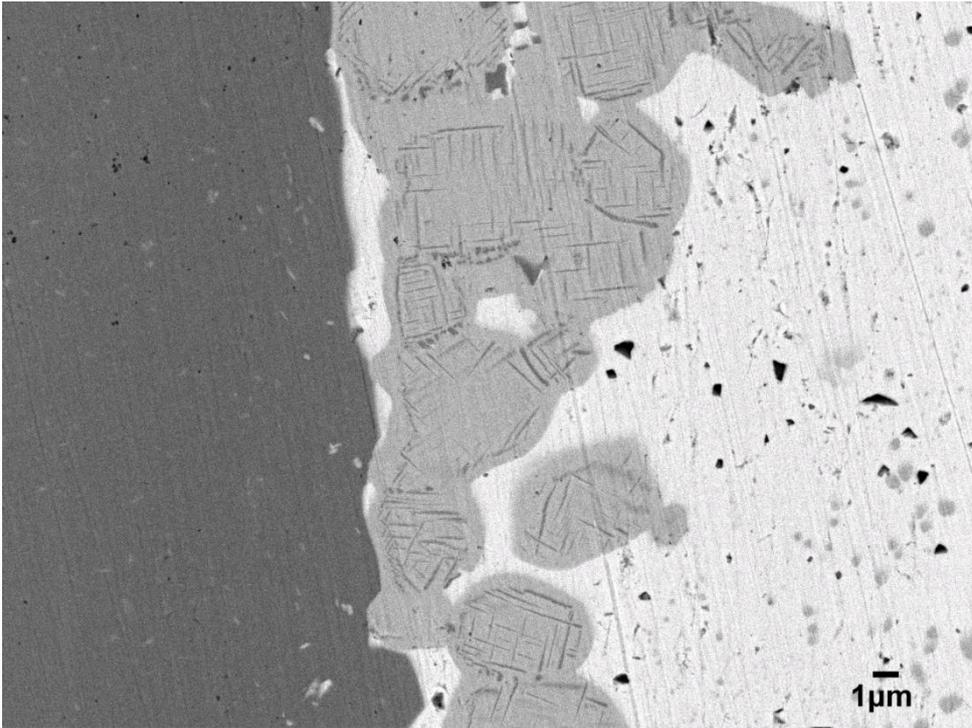


Fig. 4-14. 為 Steel/65Ag-20Cu-15Pd 界面在 920°C 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI)。



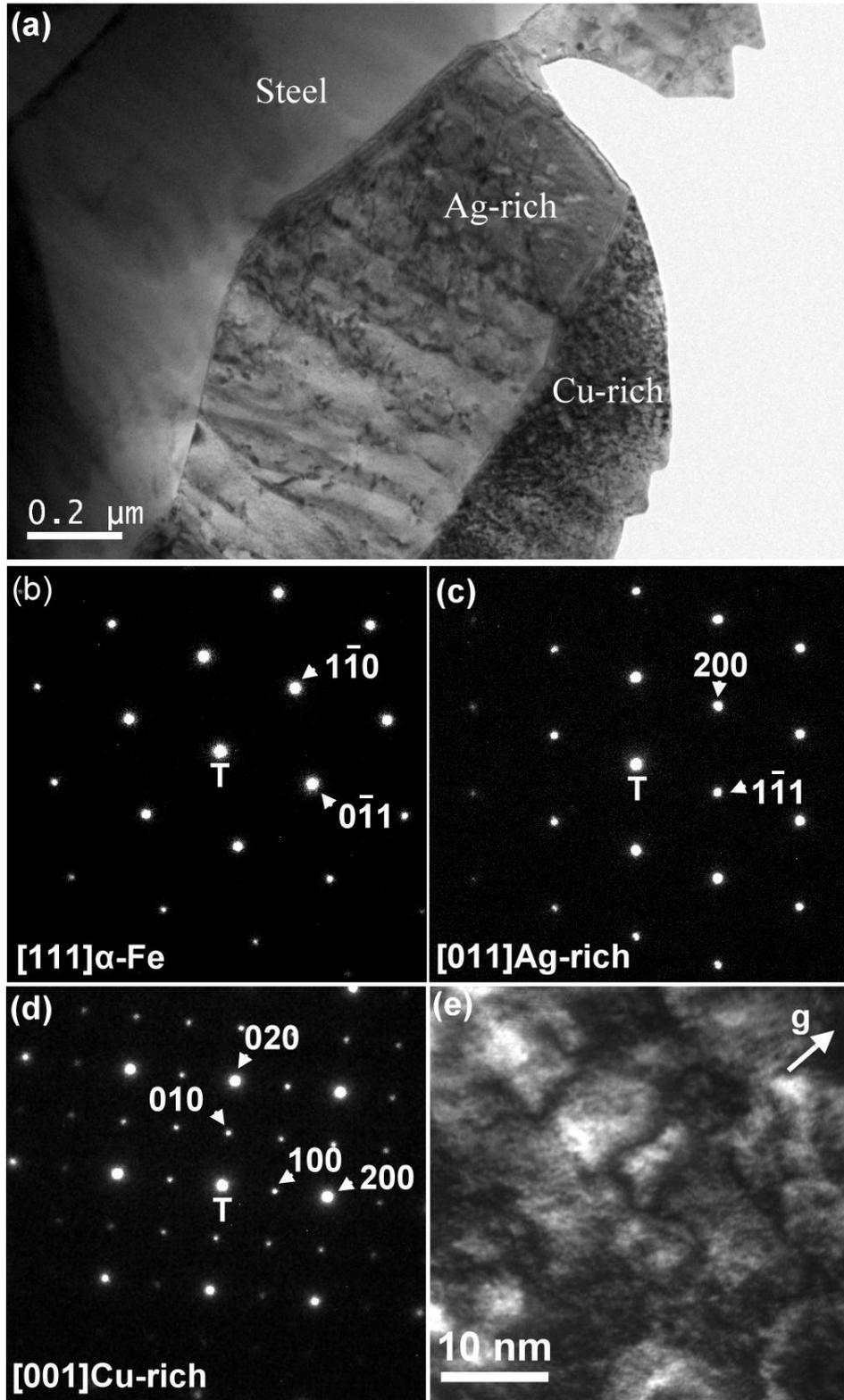


Fig. 4-15. (a) steel/65Ag-20Cu-15Pd 經 920°C 下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ; (b)-(d) 分別為 steel( $\alpha$ -Fe, BCC)、Ag-rich 相和 Cu-rich 相的 SADPs, 它們的 zone axes 分別為 [111]、[011] 和 [001] ; (e) dark-field image (DFI) 中沿著 [110] 的方向, 可看出 order domain 的出現。

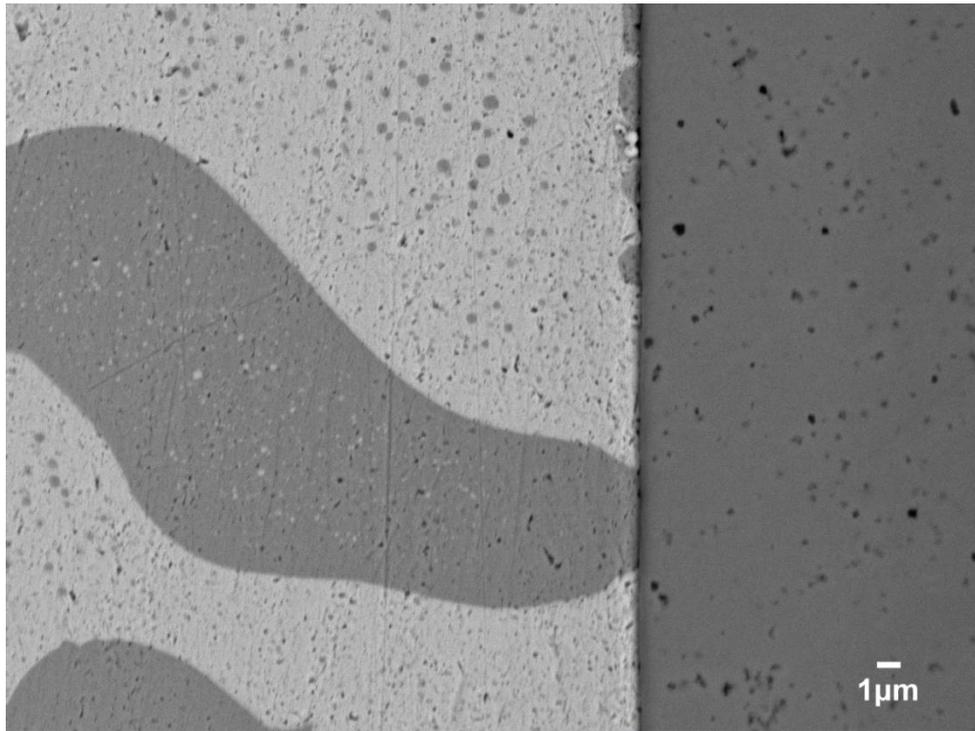


Fig. 4-16. 為 59Ag-31Cu-10Pd/YSZ 界面在 870°C 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI)。



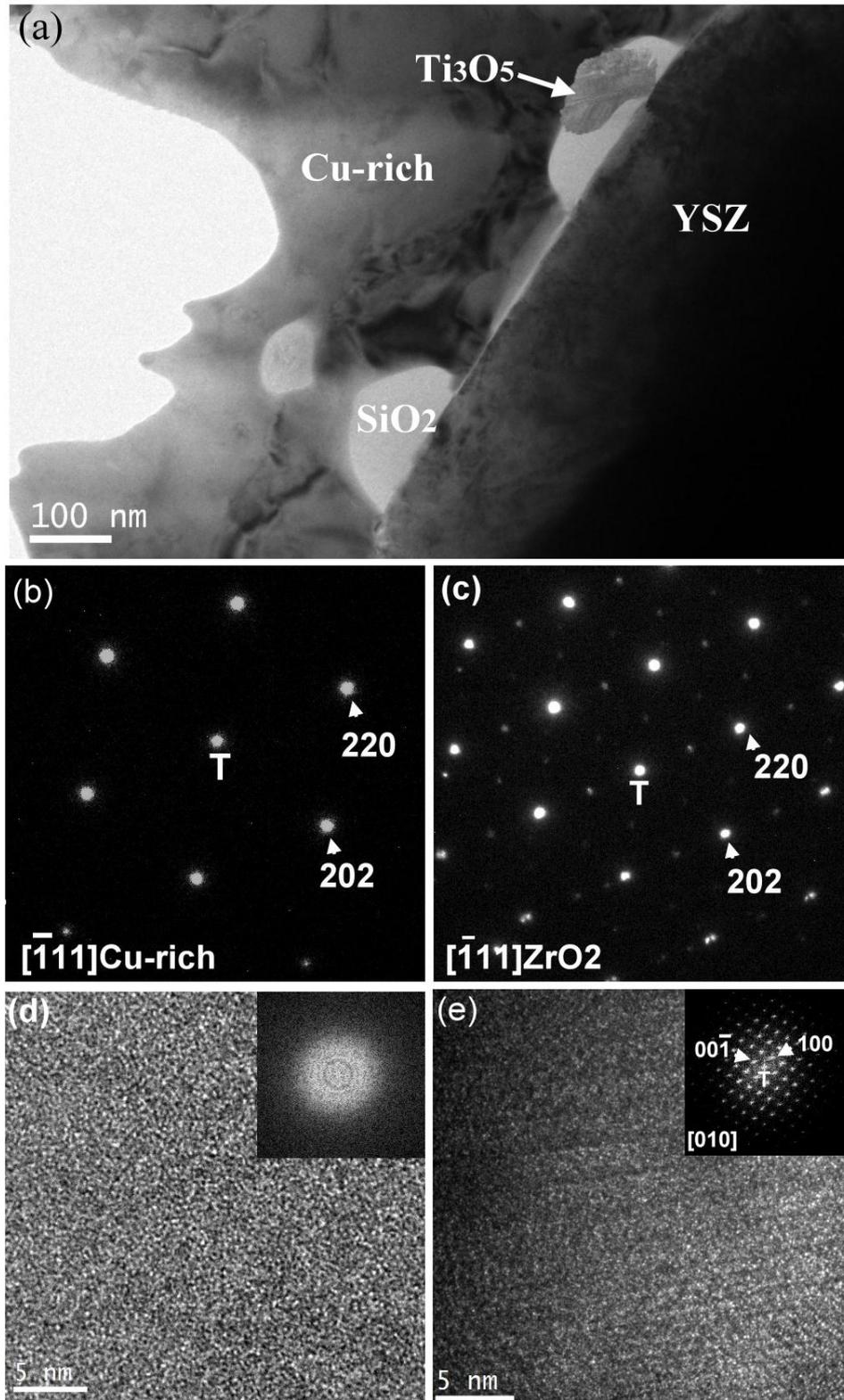


Fig. 4-17.(a) 58Ag-32Cu-10Pd/YSZ 經 870°C 下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ；(b)-(c) 分別為 Cu-rich 相和 ZrO<sub>2</sub> 的 SADPs，它們的 zone axes 分別為  $[\bar{1}11]$  和  $[\bar{1}11]$  ；(d)-(e) 分別為 amorphous SiO<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 的高解析度影像及經過傅立葉轉換所得到的 digital diffractogram。

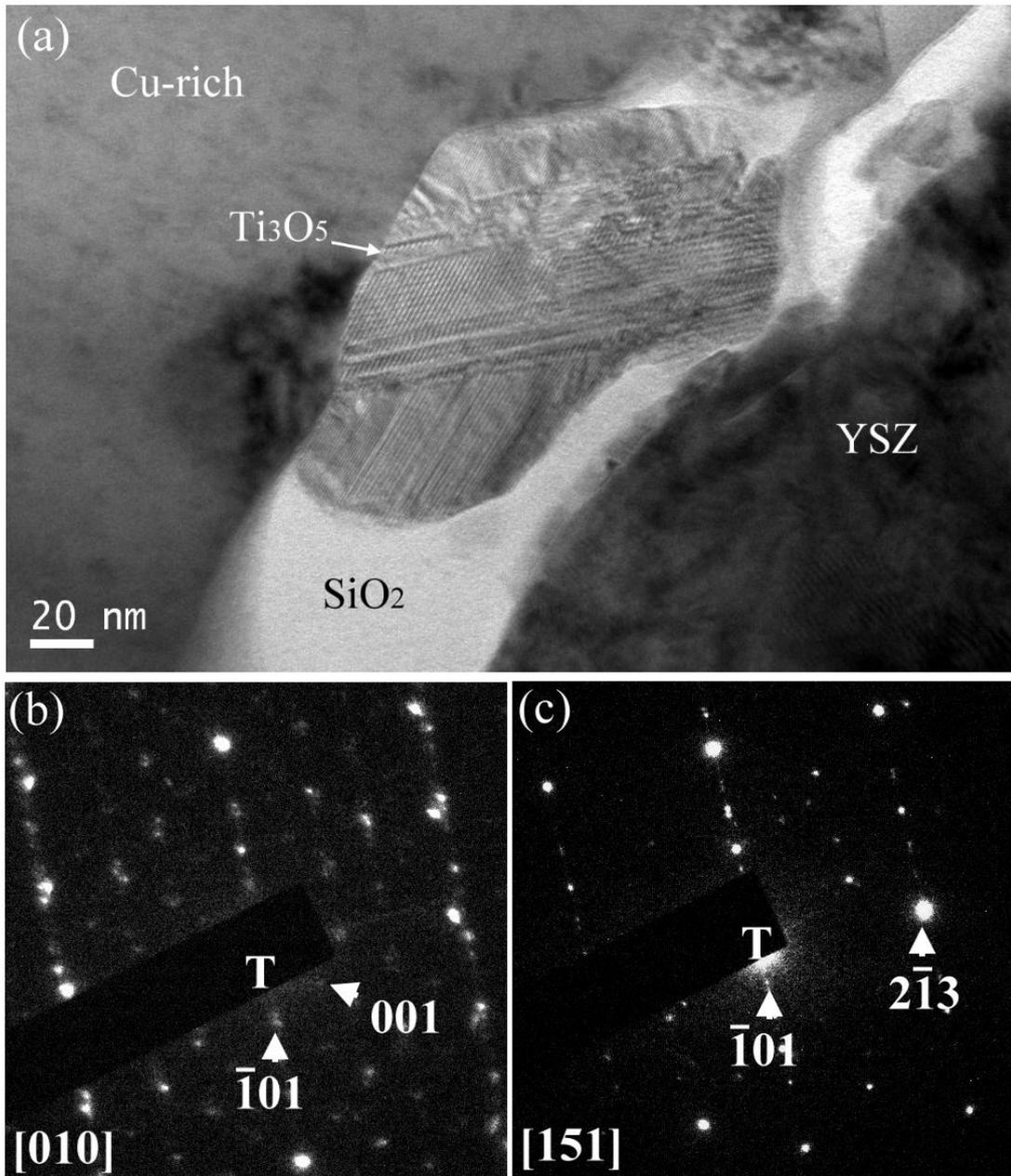


Fig. 4-18.(a)58Ag-32Cu-10Pd/YSZ 界面經 870°C 下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ；  
 (b)-(c)為  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  的 SADPs，它們的 zone axes 分別為  $[010]$ 、 $[151]$ 。

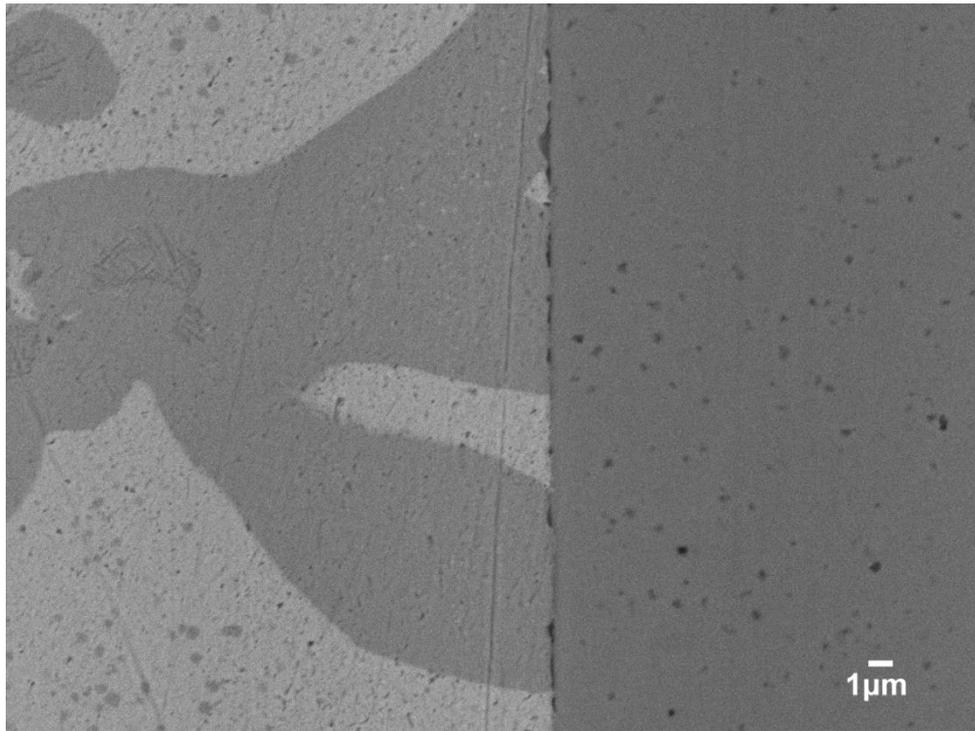


Fig. 4-19. 65Ag-20Cu-15Pd/YSZ 界面在 920°C 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI)。



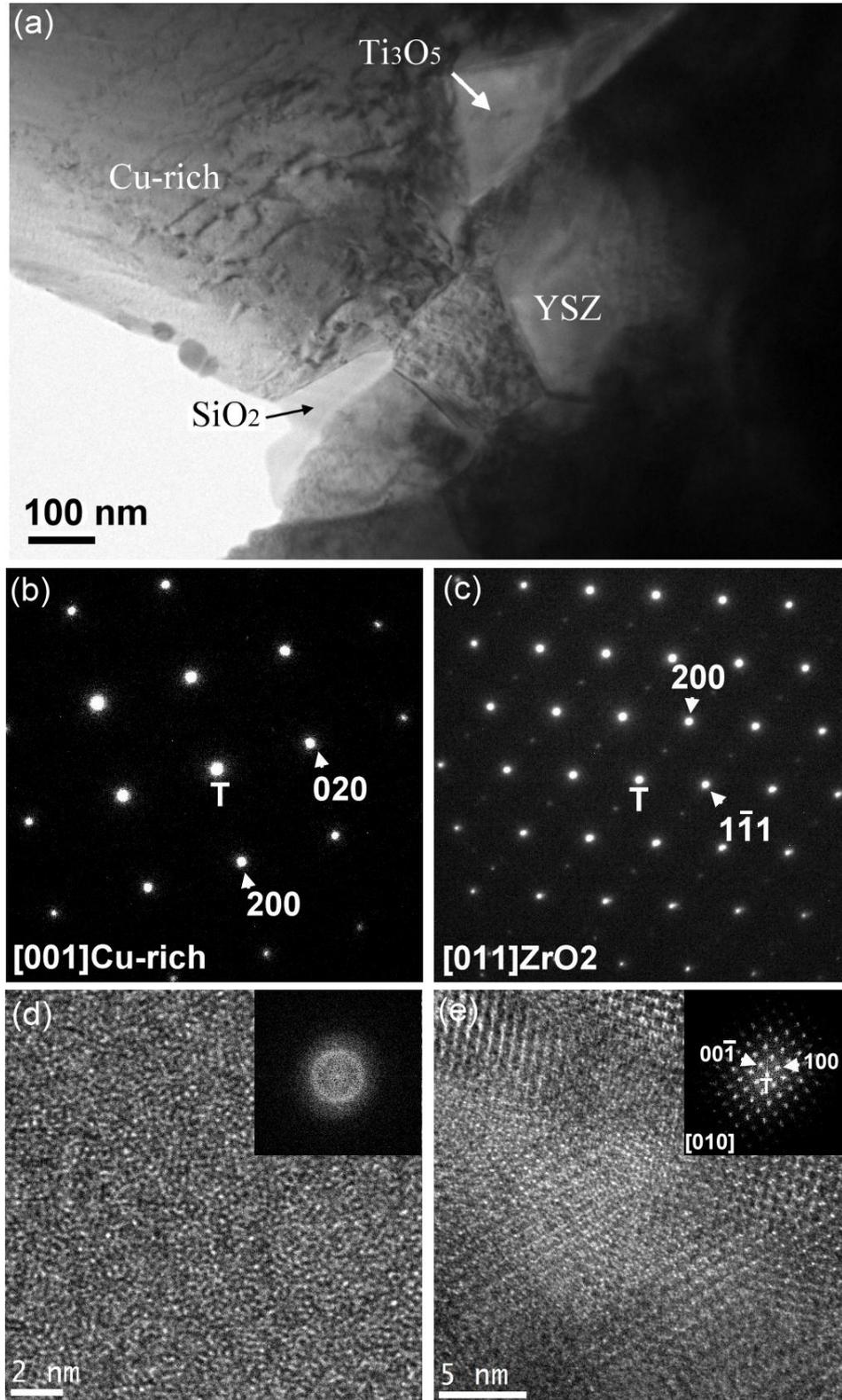


Fig. 4-20. (a) 65Ag-20Cu-15Pd/YSZ 經 920 °C 下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ；(b)-(c) 分別為 Cu-rich 相和 ZrO<sub>2</sub> 的 SADPs，它們的 zone axes 分別為 [001] 和 [011] ；(d)-(e) 分別是 amorphous SiO<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 的高解析度影像以及經過傅立葉轉換所得到的 digital diffractogram。

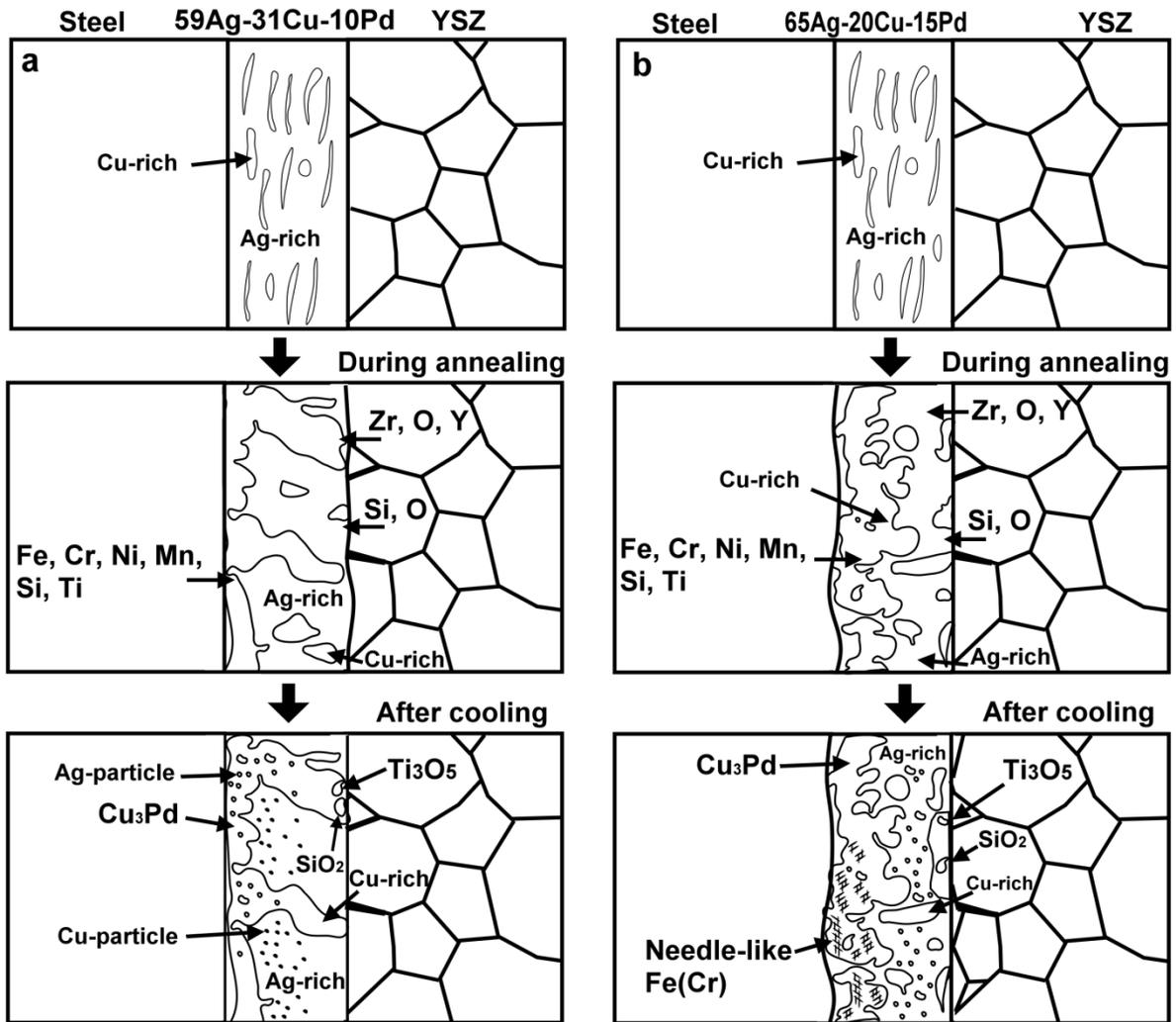


Fig. 4-21. 為 Steel/metal interlayer/YSZ 接合的生成機構示意圖(a)  $870^\circ\text{C}$  下並持溫 5 分鐘接合的 58Ag-32Cu-10Pd ; (b)  $920^\circ\text{C}$  下並持溫 5 分鐘接合的 65Ag-20Cu-15Pd/YSZ。

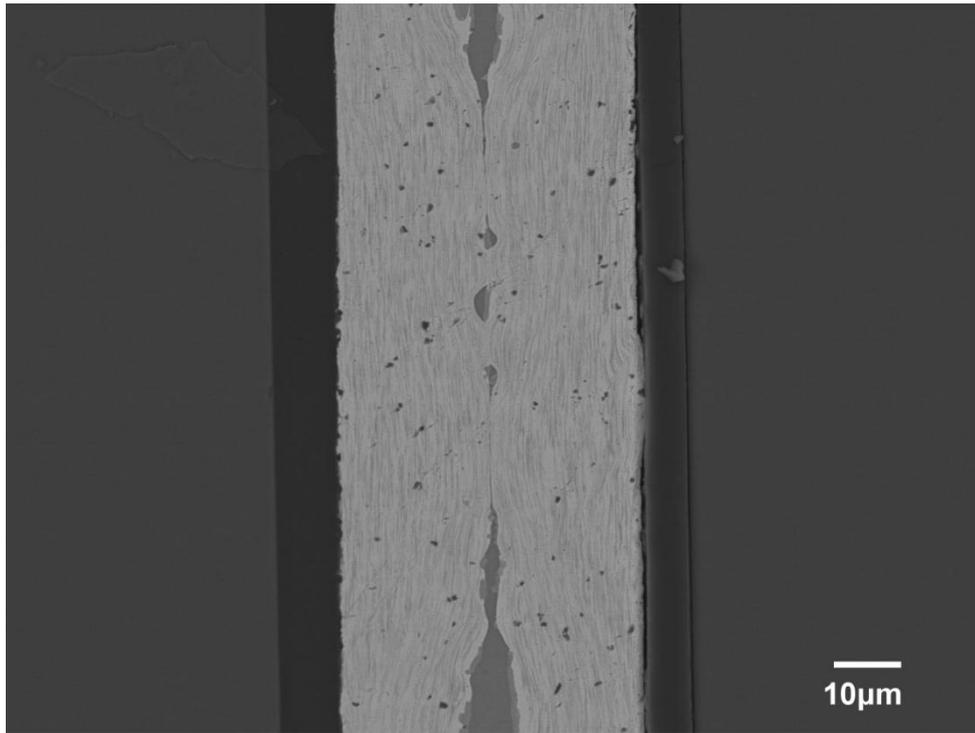


Fig. 4-22. 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 金屬箔接合前的 SEM(BEI)全景圖。

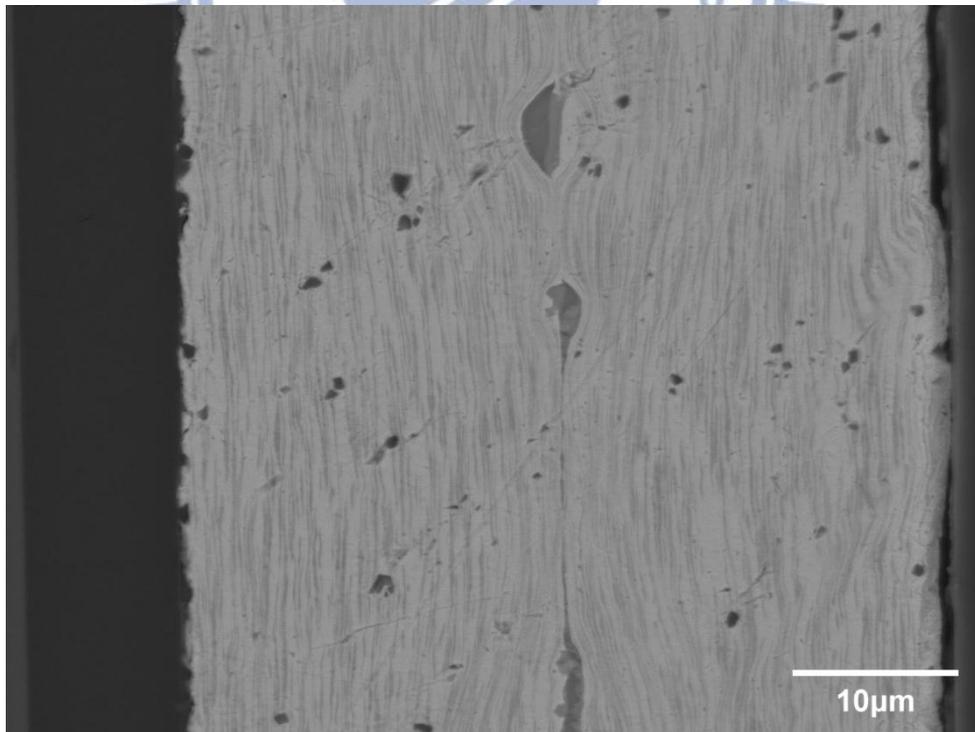


Fig. 4-23. 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 金屬箔接合前的 SEM(BEI)局部放大圖。

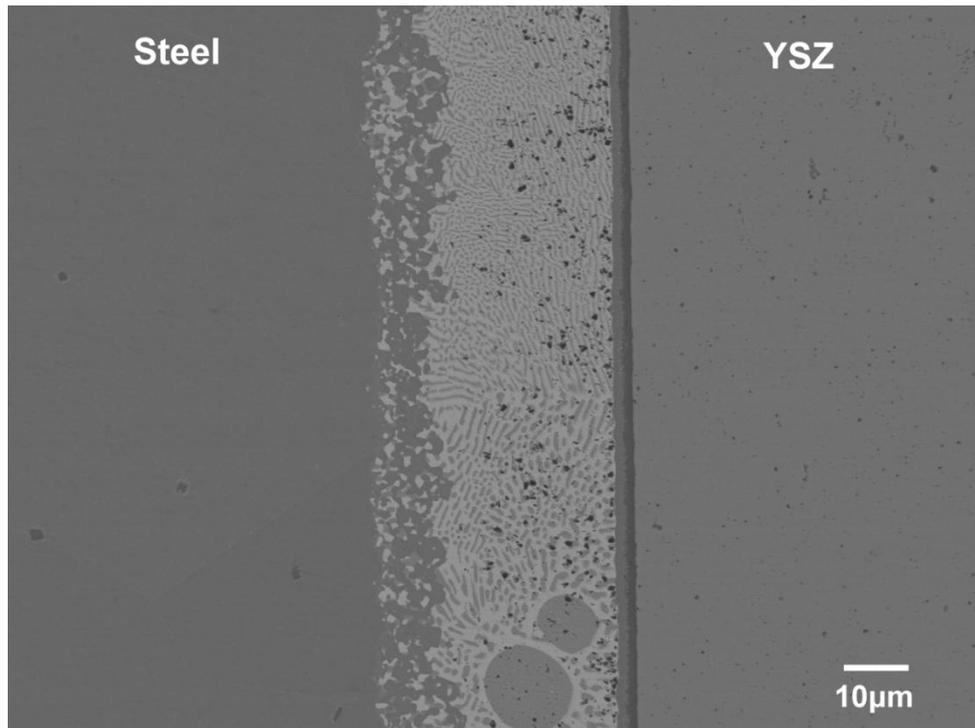


Fig. 4-24. Steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti/YSZ 在 920°C 下持溫 5 分鐘接合後的 SEM(BEI)圖。



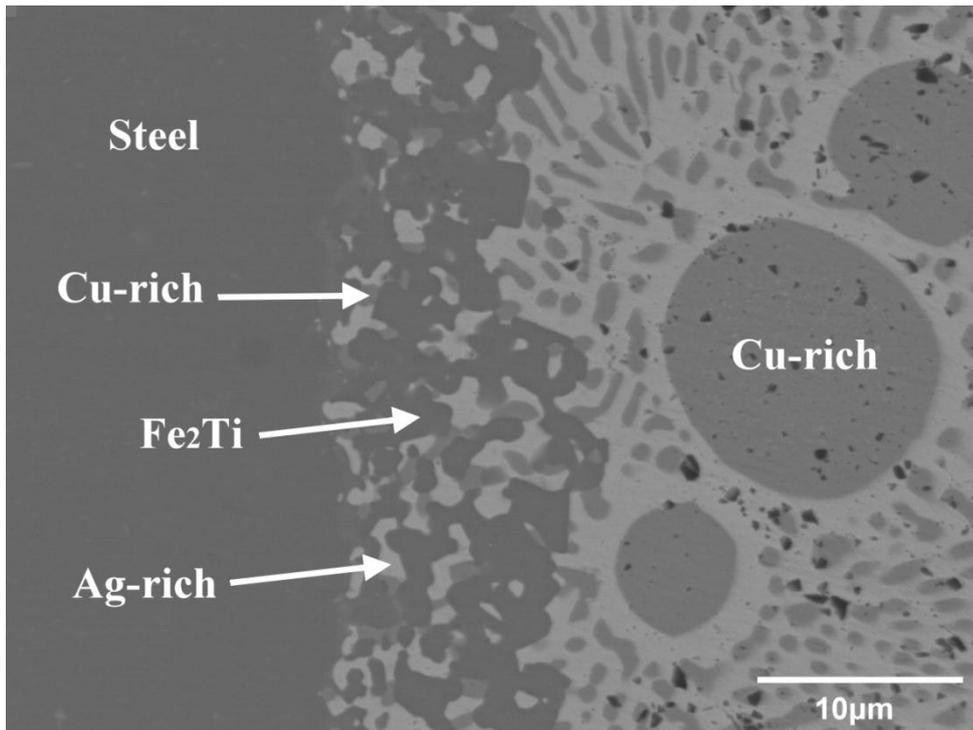


Fig. 4-25. 為 Steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 界面在 920°C 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI)。

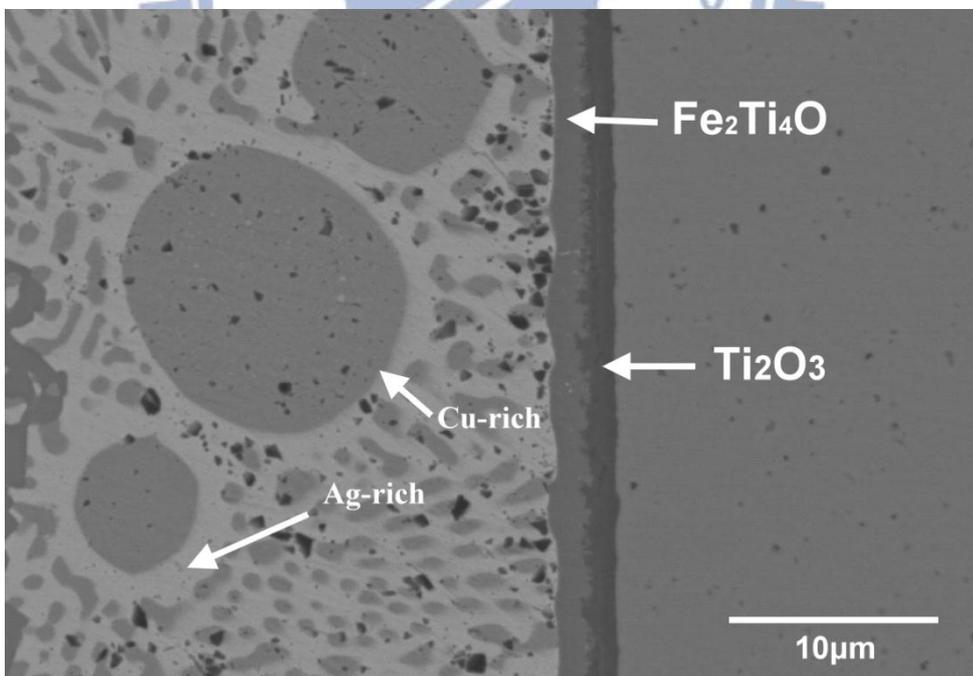


Fig. 4-26. 為 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti/YSZ 界面在 920°C 下持溫 5 分鐘的 SEM(BEI)。

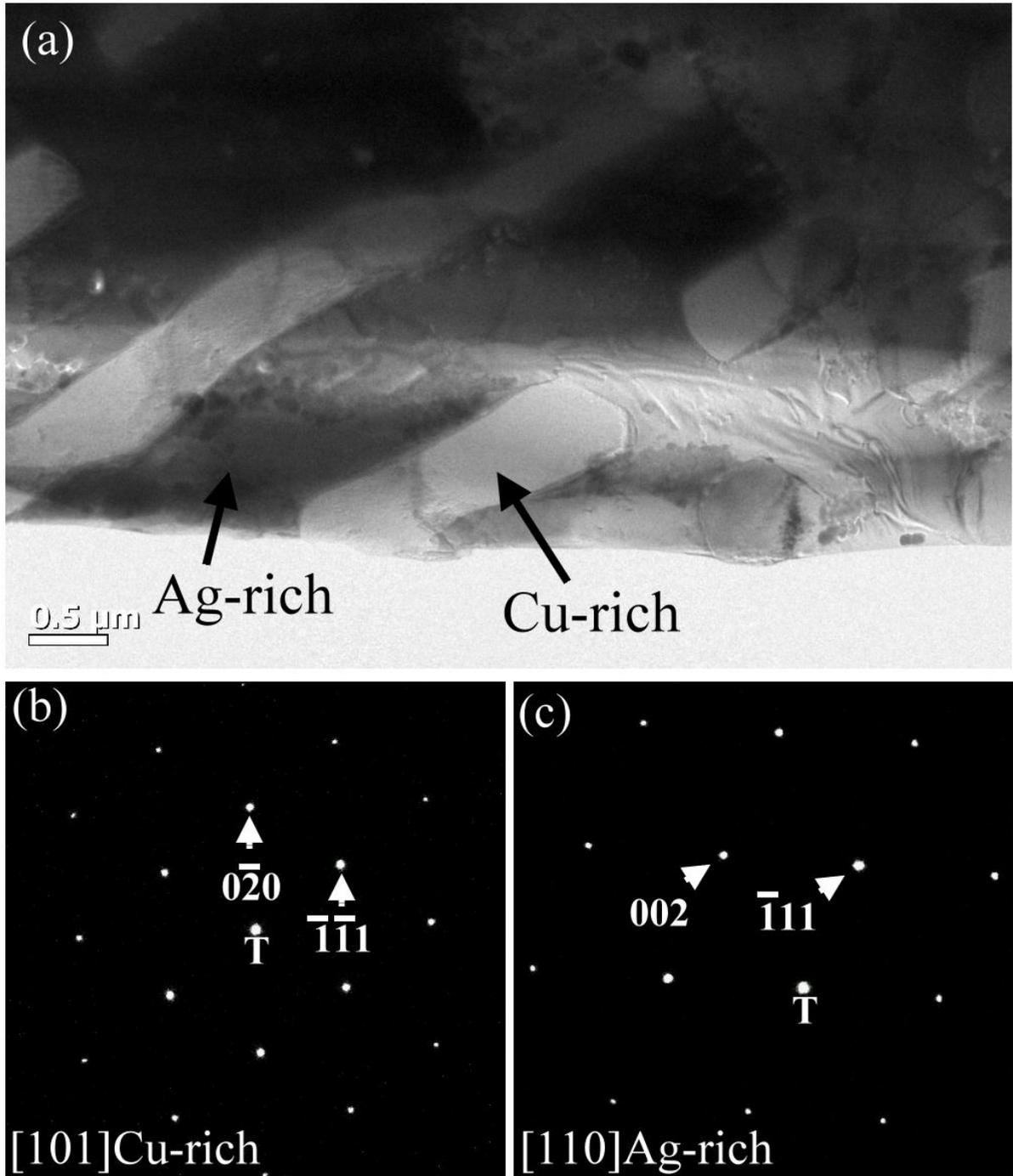


Fig. 4-27. (a) 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 經  $920^{\circ}\text{C}$  下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ；(b)-(c) 分別為 Cu-rich 相、Ag-rich 相的 SADPs，它們的 zone axes 分別為  $[101]$  和  $[110]$ 。

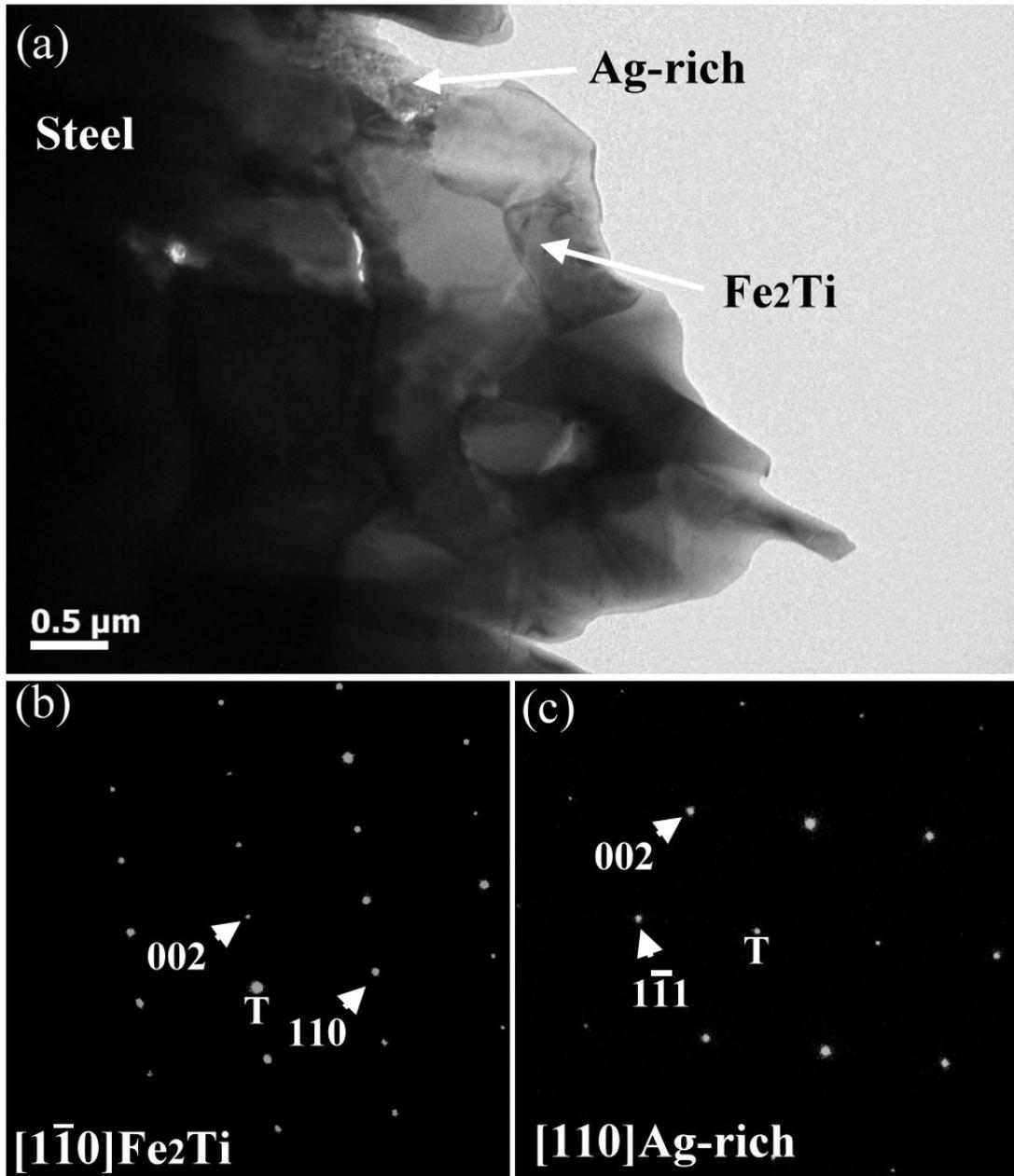


Fig. 4-28.(a) steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 經 920 °C 下 持 溫 5 分 鐘 接 合 後 的 TEM(BFI) ;(b)-(c) 分 別 為 Fe<sub>2</sub>Ti、Ag-rich 相 的 SADPs，它 們 的 zone axes 分 別 為 [1 $\bar{1}$ 0] 和 [110] 。

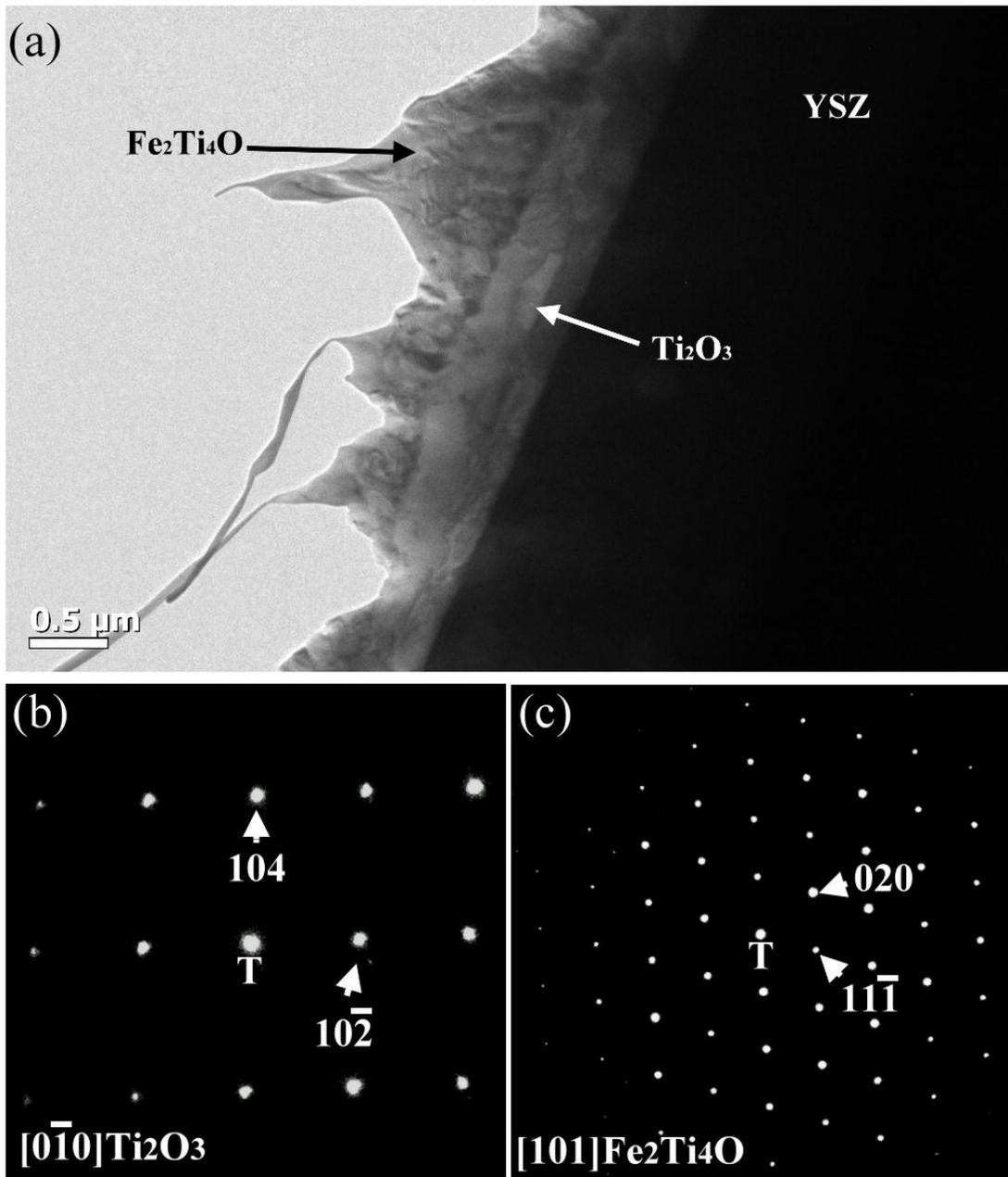


Fig. 4-29.(a) 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti/YSZ 經  $920^\circ\text{C}$  下持溫 5 分鐘接合後的 TEM(BFI) ;(b)-(c) 分別為  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  的 SADPs，它們的 zone axes 分別為  $[0\bar{1}0]$  和  $[101]$ 。

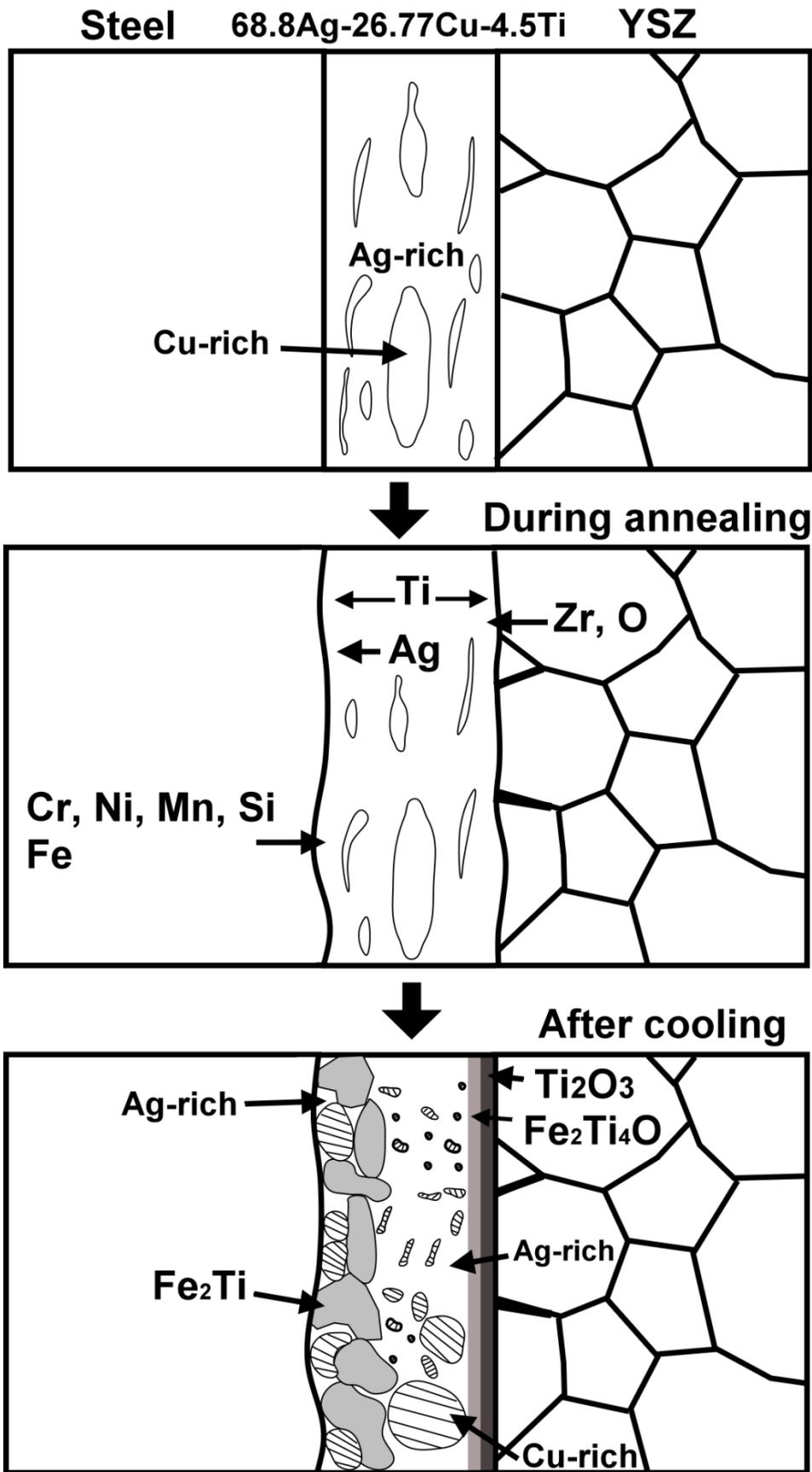


Fig. 4-30. 為 Steel/68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti/YSZ 接合的生成機構示意圖。

## Chapter 5 結論

以 58Ag-32Cu-10Pd、65Ag-20Cu-15Pd、68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 三種金屬箔分別去接合 steel(Crofer 22)跟 YSZ，溫度設定在高於其金屬箔的液相線溫度 20°C，依序分別為 870°C、920°C、920°C，持溫時間為 5 分鐘，再對接合完的試片去做 SEM/EDS、TEM/EDS/SADP 的微觀結構分析。

兩個有包含 Pd 元素以及一個含有 Ti 元素的 Ag 基金屬箔，被用來接合 YSZ 和耐腐蝕性的 steel。用 SEM 和 TEM 並搭配 EDS 做 interlayer、steel/interlayer、interlayer/YSZ 界面的微觀結構分析。在含有 Pd 元素的 interlayer 中，靠近 YSZ 側的 Cu-rich 相是 FCC Cu；它從 ZrO<sub>2</sub> 溶解了大量的 Zr 以及從 steel 溶解了一些 Fe、Cr。在靠近 steel 側 interlayer 層的 Cu-rich 相是序化的 Cu<sub>3</sub>Pd，而且其為 L1<sub>2</sub> 晶格結構。在 58Ag-32Cu-10Pd 金屬箔層中，Ag 顆粒析出在 Cu<sub>3</sub>Pd 相；相比之下，在 65Ag-20Cu-15Pd 金屬箔層中，是針狀的  $\alpha$ -Fe(Cr) 相析出在 Cu<sub>3</sub>Pd 相。在 steel/interlayer 介面沒有發現反應物，但是在 Ag-和 Cu-rich 相中有出現差排的現象。在 interlayer/YSZ 介面，有 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 兩種反應物。在 YSZ、steel、interlayer 中有擴散，導致成分的改變和反應物產生在介面，形成良好的接合面。

在含有 Ti 成分的金屬箔中，靠近 Steel 側的地方形成了 Fe<sub>2</sub>Ti 相，這是因為 Fe 從不鏽鋼裡面擴散到金屬箔與 Ti 反應所形成的，以及在靠近介面的

地方還有一些原有的 Ag-rich 相、Cu-rich 相。而靠近 YSZ 側的地方，形成了兩層反應層  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ ，它們的 Ti 含量分別達到 43.75 at. %、41.59 at. %。這是因為 O 擴散到金屬箔(68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti)中，以及 Fe 從不銹鋼中擴散到金屬箔，與 Ti 作用在 YSZ 側所形成的反應層。

藉由氬氣測漏儀所量測的漏氣率，可以判斷接合試片的氣密性。本實驗將試片分成兩組，一組為金屬箔中含有 Pd，另外一組為金屬箔中含有 Ti。可以明顯判斷出含有 Ti 的接合試片效果較好，其漏氣率可達到  $10^{-9}$  mbar·l/s，而含有 Pd 的漏氣率則只有  $10^{-7}$  mbar·l/s。推斷可能是含有 Pd 成分的試片中，因為 Pd 的活性低，沒有形成緻密的氧化層，以至於介面的密合性沒有很好；在含有 Ti 的接合試片中，因為 Ti 的活性高，易參與反應，可以從 SEM 明顯地看到，靠 YSZ 側有形成  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  兩層緻密的反應層，靠不銹鋼側也有形成  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  相，所以含有 Ti 的接合效果及氣密性都較好。

本實驗還做剪、拉應力的測試，觀察接合試片的強度。測量結果發現 Ag-Cu-Ti 的試片，其接合強度不管是剪應力還是拉應力都較 Ag-Cu-Pd 的試片好，與氣密性實驗所得到的結果一致。推測可能是因為含有 Ti 成分的接合試片有形成兩層緻密的氧化層  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ ，而根據文獻指出，形成  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  這層氧化層，可以提升接合的機械強度。

## References

1. 陳振源 "未來的綠色能源—燃料電池," *科學發展*, 4 (2005)
2. 衣寶蓮 "燃料電池—原理與應用," (2007)
3. 洪永杰 "固態氧化物燃料電池專利檢索與分析報告," (2005)
4. T. L. Wen, D. Wang, M. Chen, H. Tu, Z. Lu, Z. Zhang, H. Nie and W. Huang "Material research for planar SOFC stack," *Solid State Ionics*. 148 [3] 513-519 (2002)
5. 楊哲化, "固態氧化物燃料電池(SOFC) 原理與檢測," (2010)
6. 周玉、雷廷權, "陶瓷材料學," 中央圖書出版社. (1998)
7. Thyssen Krupp "Material Data Sheet No. 4046," (2010)
8. Thyssen Krupp "Material Data Sheet No. 4050," (2010)
9. W. B. Hanson, K. I. Ironside and J. A. Fernie "Active metal brazing of zirconia," *Acta Materialia*, 48 [18–19] 4673-4676 (2000)
10. H. Q. Hao, Y. L. Wang, Z. H. Jin and X. T. Wang "Joining of zirconia to zirconia using Ag-Cu-Ti filler metal," *Journal of Materials Processing Technology*, 52 [2–4] 238-247 (1995)
11. Mrityunjay Singh, Tarah Shpargel and Rajiv Asthana "Brazing of yttria-stabilized zirconia (YSZ) to stainless steel using Cu, Ag, and

- Ti-based brazes," *Journal of Materials Science*, 43 [1] 23-32 (2008)
12. M. Singh, T. P. Shpargel and R. Asthana "Brazing of Stainless Steel to Yttria-Stabilized Zirconia Using Gold-Based Brazes for Solid Oxide Fuel Cell Applications," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 [2] 119-133 (2007)
  13. A. V. Durov, B. D. Kostjuk, A. V. Shevchenko and Y. V. Naidich "Joining of zirconia to metal with Cu-Ga-Ti and Cu-Sn-Pb-Ti fillers," *Materials Science and Engineering: A*, 290 [1] 186-189 (2000)
  14. Jens T. Darsell and K. Scott Weil "High temperature strength of YSZ joints brazed with palladium silver copper oxide filler metals," *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 [7] 4519-4524 (2011)
  15. M. Singh, T. P. Shpargel and R. Asthana "Braze oxidation behavior and joint microstructure in YSZ/steel joints made using palladium brazes for SOFC applications," *Materials Science and Engineering: A*, 485 [1-2] 695-702 (2008)
  16. Zhang Li Shujie Li "Joining SiC-based materials to themselves and metals," *Powder Metallurgy Technology*, 22 [2] (2004)
  17. 陳奕呈 "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之介面反應," 碩士論文,交通大學,(2010)

18. 劉承維 "鈦-鎳-鈦箔片接合碳化矽與 Kovar 之介面反應," 碩士論文, 交通大學, (2011)
19. 顏怡文 蘇建璋 "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," 碩士論文, 台灣科技大學. (2007)
20. 張銀祐 "真空系統與真空技術," 明道大學. (2010)
21. Yiwang Bao, Haibin Zhang and Yanchun Zhou "A simple method for measuring tensile and shear bond strength of ceramic-ceramic and metal-ceramic joining," *Materials Research Innovations*, 6 [5] 277-280 (2002)
22. "Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for interfacial bond strength of ceramic materials," ISO 13124:2011(E).
23. E. P. Butler "Transformation-toughened zirconia ceramics," *Materials Science and Technology*, 1 [6] 417-432 (1985)
24. Donald R. Askeland "The science and engineering of materials 4th edition," *Thomson learning Inc.*, 232-250. 19 (2005)
25. J. B. Liu, Y. W. Zeng and L. Meng "Interface structure and energy in Cu-71.8wt.% Ag," *Journal of Alloys and Compounds*, 464 [1-2] 168-173

- (2008)
26. D. Broddin, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, R. Portier, M. Guymont and A. Loiseau "Long-period superstructures in  $\text{Cu}_{3\pm x}\text{Pd}$ ," *Philosophical Magazine A*, 54 [3] 395-419 (1986)
  27. G. Ceder, D. de Fontaine, H. Dreyse, D. M. Nicholson, G. M. Stocks and B. L. Gyorffy "Ab initio study of the CuPd one-dimensional long period superstructure phase diagram," *Acta Metallurgica et Materialia*, 38 [11] 2299-2308 (1990)
  28. J. Kulik S. Takeda, D. de Fontaine "Spinodal ordering beyond the Lifshitz point in  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  observed by high voltage electron microscopy," *Acta Metal.* 35, 2243-2254 (1987)
  29. Z. Guo, C. S. Lee and J. W. Morris Jr "On coherent transformations in steel," *Acta Materialia*, 52 [19] 5511-5518 (2004)
  30. Sandoval Luis, M. Urbassek Herbert and Entel Peter "The Bain versus Nishiyama–Wassermann path in the martensitic transformation of Fe," *New Journal of Physics*, 11 [10] 103027 (2009)
  31. Joanne Murray "Calculations of Stable and Metastable Equilibrium Diagrams of the Ag-Cu and Cd-Zn Systems," *Metallurgical and Materials Transactions A*, 15 [2] 261-268 (1984)

32. Kun-Lin Lin and Chien-Cheng Lin "Reaction Between Titanium and Zirconia Powders During Sintering at 1500°C," *Journal of the American Ceramic Society*, 90 [7] 2220-2225 (2007)
33. S. P. S. Badwal "Grain boundary resistivity in zirconia-based materials: effect of sintering temperatures and impurities," *Solid State Ionics*, 76 [1-2] 67-80 (1995)
34. X. M. Xue, J. T. Wang and Z. T. Sui "Wettability and interfacial reaction of alumina and zirconia by reactive silver-indium base alloy at mid-temperatures," *Journal of Materials Science*, 28 [5] 1317-1322 (1993)
35. Hongqi Hao, Yonglan Wang, Zhihao Jin and Xiaotian Wang "Joining of Zirconia Ceramic to Stainless Steel and to Itself Using Ag<sub>57</sub>Cu<sub>38</sub>Ti<sub>5</sub> Filler Metal," *Journal of the American Ceramic Society*, 78 [8] 2157-2160 (1995)
36. O. B. Loginova V. M. Perevertailo, and N. G. Bagno "Interaction Between Metal Melts and Zirconium Dioxide," *Transactions of Joining and Welding Research Institute*, 30, 143-147 (2001)
37. R. Arroyave "Thermodynamics and kinetics of ceramic/metal interfacial interactions," Ph.D. Dissertation, MIT. (2004)

38. J. S. Pimenta, A. J. A. Buschinelli, R. M. do Nascimento, A. E. Martinelli and J. Remmel "Joining of zirconia mechanically metallized with titanium," *Cerâmica*, 56 212-221 (2010)
39. D. Sciti, A. Bellosi and L. Esposito "Bonding of zirconia to super alloy with the active brazing technique," *Journal of the European Ceramic Society*, 21 [1] 45-52 (2001)
40. A. Tsoga, A. Naoumidis and P. Nikolopoulos "Wettability and interfacial reactions in the systems NiYSZ and Ni/Ti-TiO<sub>2</sub>/YSZ," *Acta Materialia*, 44 [9] 3679-3692 (1996)
41. Kyu-Yong Lee "Brazing Ceramic to Stainless Steel Enhanced by Surface Modification," *Welding Journal*, 35-39 (2007)
42. K. Zapfe "LEAK DETECTION," Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg, Germany. (2007)