

利用 X 光无损检测 SOFC 金属封接的实验研究

师伟伟, 谢 斌

(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 安徽合肥 230026)

摘要: 为了解决管板式(平板式)固体氧化物燃料电池的密封问题,在大气中使用 95AgCu 焊料片对单电池片和金属连接体进行了封接实验.利用 X 光无损检测技术对比分析了 95AgCu 焊料片和粉状焊膏的区别,并通过单电池的寿命测试对焊接质量进行了评价.结果表明:利用 X 光无损检测结果,可以优化焊接工艺,实现用成型焊片形成高质量、无孔隙的焊缝;在 750 °C 下,测量了 120 h 内开路电压和单电池功率,它们基本没有变化,说明本钎焊材料和工艺适合 SOFC 堆的密封.

关键词: 固体氧化物燃料电池;空气原位钎焊;封接技术;X 光无损检测

中图分类号: TM911.4 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2017.12.005

引用格式: 师伟伟, 谢斌. 利用 X 光无损检测 SOFC 金属封接的实验研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2017, 47(12): 1002-1005.

SHI Weiwei, XIE Bin. Study on X-ray nondestructive testing of SOFC metal brazing[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2017, 47(12): 1002-1005.

Study on X-ray nondestructive testing of SOFC metal brazing

SHI Weiwei, XIE Bin

(Hefei National Laboratory for Physical Science at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: In order to solve the sealing problems of tube plate type (plate type) solid oxide fuel cell (SOFC), 95AgCu solder was used to seal single cell and interconnector by air brazing. The difference between 95AgCu solder and powder was analyzed by X-ray nondestructive testing and the welding quality was evaluated through life test of single cells. Results show that the use of X-ray nondestructive test can not only optimize the welding process, but also form high-quality and imporous weld utilizing a forming welding piece. Measured open circuit voltage and single cell power within 120 h at 750 °C show that brazing materials and the process are suitable for sealing the SOFC stack.

Key words: solid oxide fuel cell; air brazing; sealing technic; X-ray nondestructive testing

0 引言

固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cells, SOFC)是一个将化石燃料中的化学能直接转化为电能的发电单元.该新能源技术减少了能量转换环节,具有转化效率高、污染小、燃料适应性强等优点,

是公认的高效绿色能源转换技术.SOFC 的用途非常广泛,既作为固定式电站为家庭提供稳定电力,又能被当做汽车辅助电源,成为各国竞相研究的热点^[1].SOFC 按几何外形结构可分为管式、平板式、管板式等结构.管板式 SOFC 集成了管式和平板式的优点,具有电流采集流程短、功率密度高、制备工

收稿日期: 2016-05-13; 修回日期: 2016-06-17

作者简介: 师伟伟,男,1989 年生,硕士.研究方向:固体氧化物燃料电池.E-mail: sww1113@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 谢斌,博士/副研究员.E-mail: bxie@ustc.edu.cn

艺简单、制造成本低等一系列优点,一直是国内外 SOFC 研发的焦点,不得不提的是,密封问题一直是管板式 SOFC 发展的技术难点且至今尚未彻底解决,在一定程度上制约了管板式 SOFC 的发展^[2].

封接材料的作用是把陶瓷的单电池片封接到金属连接体上,在 SOFC 堆中需要分隔两种工作气体(空气、氧气和燃料气体)不发生混合,保持必要的气密性.这种材料不仅要求与其接触的 SOFC 电池结构表面以及金属连接材料表面有非常好的浸润能力和粘附能力,而且为了保障密封长期有效,该材料还应该满足以下条件:1)在 650~750 °C 下氧化-还原气氛中保持化学性能稳定(防止由于高温元素扩散导致的电池材料性能的退化);2)保持热匹配性(防止在封接和长时间使用时因温度变化而产生的热内应力破坏电池).当前发展较为成熟的 SOFC 封接技术主要有 3 种:玻璃、玻璃-陶瓷封接,压力密封和钎焊^[3-7].钎焊是一种利用液态钎料填满固态母材之间的间隙并相互扩散形成结合的连接方法.Weil^[8-12]等使用银铜粉末浆料,利用银和金属的浸润性好、铜在高温下形成氧化铜可以和陶瓷结合等优势,发明了一种可以在空气中直接焊接而无需进行陶瓷表面金属化处理的空气钎焊技术.图 1 是此技术中钎焊应用在 SOFC 单电池片与金属连接体封接中的示意图,要求焊后及使用过程中钎缝中金属焊料要与金属连接体及单电池阳极之间紧密结合,钎焊缝内组织致密,并拥有较高的电导率,可以直接用来采集阳极电流.

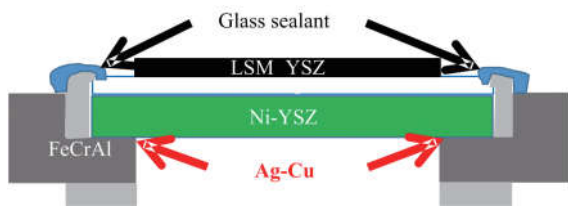


图 1 单电池片与金属连接体封接的钎焊应用

Fig.1 brazing applications of Single cell and metal support body sealing

尽管 pSOFC 的 Ag-Cu 系钎料备受关注,但仍存在一些缺陷,例如粉末焊料中存在一定量的有机物使得在焊接过程中容易产生气泡,陶瓷表面和连接体的清洗质量也会影响焊接界面的连接质量等.这些缺陷都会使焊缝内存在孔洞,从而直接影响钎焊接头的力学性能和 SOFC 单电池片使用中的可靠性和热循环能力.因此,有必要利用真空冶炼工艺制备 AgCu 焊片,运用 X 光无损检测技术评价焊接

质量来优化焊接工艺,从而降低焊缝中的气泡产生,使之具有更好的可靠性,达到提高气密性的目的.

本文主要研究利用真空冶炼方法制备 Ag-Cu 钎料压制成型的焊片,并利用 X 光无损检测技术对焊缝进行无损评价,同时检测长期高温对钎焊接头显微组织的影响,并通过单电池的寿命测试,来证明这种金属封接技术在固体氧化物燃料电池中的应用前景.

1 实验

1.1 单电池和金属连接体材料

实验用的材料分别是通过流延及高温烧结制备的 NiO-YSZ 陶瓷(单电池片)和 FeCrAl 合金.其中耐热性能优异的 FeCrAl 合金(牌号 1Cr21Al4,上海导达电工合金材料有限公司)作为连接体材料,其组织为铁素体,具体化学成分见表 1,熔点 1 500 °C,最高使用温度 1100 °C,热膨胀系数为 $13.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.单电池片阳极(NiO-YSZ)的主要成分为 NiO(55%)和 YSZ(45%).实验前将 FeCrAl 合金机械加工成型为尺寸 60 mm×60 mm×1 mm 的金属件,利用激光切割技术,把 NiO-YSZ 陶瓷切成尺寸为 49 mm×49 mm×0.7 mm 的试样陶瓷件.

表 1 连接体金属 FeCrAl 的主要化学成分(质量分数/%)

Tab.1 The main chemical composition of metal connector

FeCrAl(mass fraction/%)					
Cr	Al	Fe	Re	其他	
1Cr21Al4	17.0~21.0	2.0~4.0	余量	适量	0.70

1.2 钎焊材料

分别制备粉末焊膏和成型焊片:粉末焊膏,Ag 粉平均颗粒尺寸为 1 μm,Cu 粉平均颗粒尺寸为 0.5 μm,Ag 和 Cu 质量百分比为 95%:5%;成型焊片,按照相同的银铜比例准备然后真空冶炼,形成均匀的银铜焊料.

1.3 实验方法与过程

粉末焊膏:首先将钎料混合并倒入研钵中,按固含量 85%(质量分数)的比例加入粘结剂,充分搅拌,配制成膏状钎料.再将焊膏均匀涂敷在 FeCrAl 合金表面,控制涂层厚度为 0.5~1 mm.利用焊膏在常温下的粘结性将连接体和阳极片粘在一起,然后在阳极片上载以重物,放入高温炉中分别在 150 °C 和 500 °C 恒温条件下加热 5 h 以充分去除有机溶剂,再将高温炉升温至 980 °C,保温 15 min,随后炉

中自然冷却。

成型焊片:真空冶炼之后,压制成片,厚度为 0.15 mm,然后模具成型,按照连接体、焊片、电池片的顺序放置,然后在电池片上放适当重物,升温至 980 °C,保温 15 min,随后自然冷却。

分别将焊接接头用酚醛树脂在镶嵌机中封装,用抛光机机械打磨接头纵截面,再用 0.5 μm Al_2O_3 抛光粉抛光至表面足够光滑,用 5g $\text{FeCl}_3 + 2\text{mL}$ $\text{HCl} + 96\text{mL}$ CH_3OH 溶液侵蚀表面,其次用光学显微镜和扫描电学显微镜(SEM)对钎焊断面的界面形态进行观察,同时用 X 光无损检测设备拍摄焊缝图片,进行质量分析,尤其是对孔隙进行观察。

2 试验结果及分析

2.1 接头组织观察

图 2 为银铜焊料与阳极片连接界面的反应层照片,从图中可以看出,焊接层连续、致密、均匀,尤其是界面互有渗透,有利于提高接头性能,分析认为,活性元素 Cu 在空气中钎焊形成 CuO ,同时扩散到钎料与阳极片的界面上,形成 CuO 局部的浓度差,使得 CuO 不断扩散,并在界面层附近进行反应,生成致密的反应层,从而提高焊料和陶瓷阳极的结合力,这样可以免去陶瓷的金属化、直接焊接陶瓷,降低封接成本,提高封接质量。

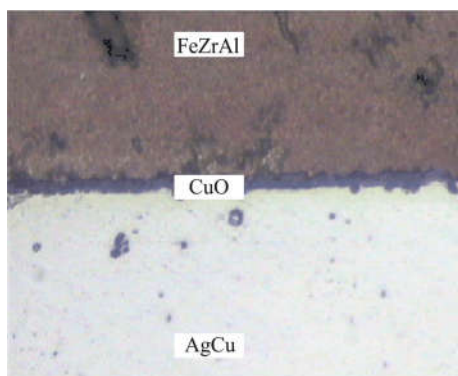


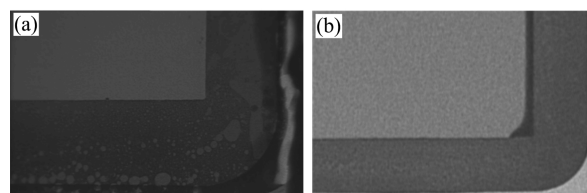
图 2 银铜钎料的 SEM 表征

Fig.2 SEM representation of silver and copper solder

2.2 X 光检测结果

图 3 是焊接焊缝的 X 光检测结果,从图 3(a)可以看出,只用通常工艺的银铜浆料的焊缝中有很多气泡,这样会降低焊接强度、影响气密性。杨鹏飞等^[13]的研究中也遇到同样问题,他们的解决方式是在焊膏中加入陶瓷颗粒来抑制孔隙的产生,而我们的结果如图 3(b)所示,结果是焊缝均匀无任何气泡产生,我们发现焊膏中有 15% 的有机物,在加热过程

中有机物会挥发,从而产生一定的气孔,如果仅仅通过表面处理和温度曲线等工艺参数的调节,很难完全消灭孔隙的产生,而利用真空冶炼的银铜成型焊片均匀致密,焊接过程中无任何气体产生,所以只要能利用 X 光检测结果,通过焊缝表面预处理,以及优化焊接加热曲线等工艺参数,就可以得到无任何孔隙、高质量的焊缝,从而提高气密性。



(a) 银铜浆料焊接结果 (b) 银铜焊片焊接结果

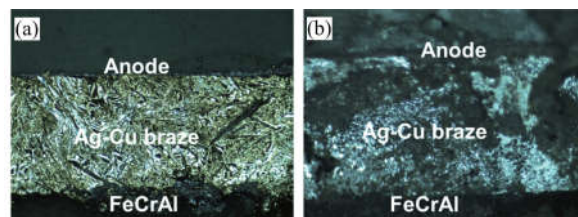
图 3 银铜焊缝的 X 光检测

Fig.3 X-ray detection of silver copper weld

2.3 固体氧化物燃料电池的寿命试验结果

如果封接件内部应力过大,那么其在长期高温运行或受到热冲击的时候就有可能造成封接口漏气或陶瓷片炸裂,因此,可通过封接件所能承受的热冲击次数及高温下长期运行的寿命来判断封接件的可靠性。

采用优化过的银铜焊片工艺对单电池实施封接,金属连接体与单电池结构彼此紧密连接,单电池片在 750 °C 条件下工作稳定,每 4h 为 1 个运行周期,反复循环 30 次,并且总体工作时间超过 120h,如图 4 所显示的结果,焊缝的显微结构基本不变。



(a) 封接前的显微结构 (b) 750 °C 运行 120h 后的显微结构

图 4 银铜焊缝的微观结构 (100X)

Fig.4 Microstructure of copper solder weld

同时我们测量了 2, 24, 100, 120h 的燃料电池的开路电压以及燃料单电池的功率,结果发现,开路电压基本不变,电池功率基本保持不变,如图 5 所示,因此实现了 SOFC 性能基本不下降。

3 结论

本文通过扫描电镜观察封接接头的微观形貌,利用 X 光无损检测结果优化了空气中钎焊的工艺参数;利用真空冶炼银铜成型焊片,得到了均匀无任

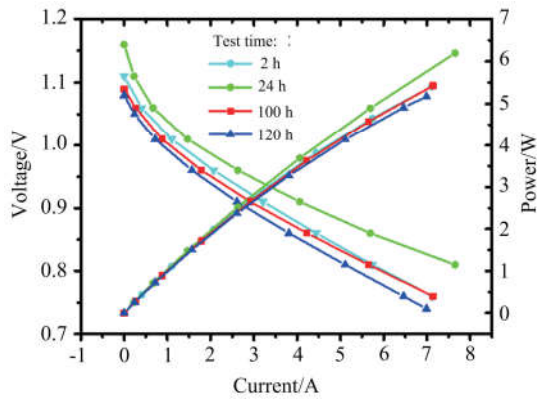


图 5 750℃下 SOFC 寿命测试

Fig.5 SOFC life test at 750 °C

何孔隙的高质量、高气密的焊缝.对单电池进行的热循环和寿命测试发现,在 120h 之内,焊缝依然连续、致密、均匀,保持了很好的焊接强度.这表明使用成型银铜焊片作为固体氧化物燃料电池的封接材料可以取得非常理想的封接效果.

参考文献(References)

- [1] 朱庆山,彭练,黄文来,等.固体氧化物燃料电池密封材料的研究现状与发展趋势[J].无机材料学报,2006, 21 (2) :284-290.
ZHU QingShan, PENG Lian, HUANG Wenlai, et al. Present status and development trends of sealing materials for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(2) :284-290.
- [2] 谢得明,童少平,吴芳芳,等.SOFC 封接材料及技术的研究进展[J].Battery Bimonthly(电池),2006,36(4): 319-321.
XIE Deming, TONGShaoping, WU Fangfang, et al. Research progress in sealing materials and techniques used for SOFC[J]. Battery Bimonthly, 2006, 36(4): 319-321.
- [3] STEVENSON J. SOFC seals: Materials status[C]// SECA Core Technology Program-SOFC Seal Meeting. Albuquerque, NM: Sandia National Laboratory,2003.
- [4] Fergus J W. Sealants for solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources 2005,147(1/2): 46-57.
- [5] WEIL K S, COYLE C A, HARDY J S, et al. Alternative planar SOFC sealing concepts[J]. Fuel Cell Bull., 2004(5):11-16.
- [6] WEIL K S, HARDY J S, RICE J P, et al. Brazing as a means of sealing ceramic membranes for use in advanced coal gasification processes[J]. Fuel, 2006, 85 (2):156-162.
- [7] JIN Y K , HARDY J S, WEIL K S. Effects of CuO content on the wetting behavior and mechanical properties of a Ag-CuO braze [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005,88(9):2521-2527.
- [8] WEIL K S, COYLE C A, DARSELL J T, et al. Effects of thermal cycling and thermal aging on the hermeticity and strength of silver-copper oxide air-brazed seals[J]. Journal of Power Sources, 2005, 152 (1):97-104.
- [9] HARDY J S, JIN Y K, WEIL K S. Joining mixed conducting oxides using an air-fired electrically conductive braze[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(8): J43-J49.
- [10] JIN Y K, HARDY J S, WEIL K S. Novel metal-ceramic joining for planar SOFCs[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152(6):J52-J58.
- [11] WEIL K S, JIN Y K , HARDY J S. Reactive air brazing: A novel method of sealing SOFCs and other solid-state electrochemical devices[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(2):A133-A136.
- [12] WEIL K S, JIN Y K, HARDY J S, et al. The effect of TiO₂ on the wetting behavior of silver-copper oxide braze filler metals[J]. Scripta Materialia, 2006,54(6): 1071-1075.
- [13] 杨鹏飞,谢斌.平板式 SOFC 封接的实验研究[J].中国科学技术大学学报,2009,39(4):380-384.
YANGPengfei, XIE bin. Study on sealing planar SOFC [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2009,39(4):380-384.