

文章编号: 1001-4888(2012)05-0576-05

工艺过程对固体氧化物燃料电池 材料力学性能的影响^{*}

王峰会, 石海波

(西北工业大学 工程力学系, 西安 710072)

摘要: 固体氧化物燃料电池在生产过程中采用不同的加工手段, 加工过程会产生一定的损伤, 同时材料烧结过程产生比较大的残余应力, 这些因素都会影响电池的使用寿命和完整性。本文通过实验测试, 研究了不同加工过程对材料性能的影响, 其中包括直接冲剪, 激光切割以及切割后研磨等方法, 并测试了这些加工手段对应的试件的强度。结果显示, 直接冲剪法造成性能的分散性比较大, 激光切割的性能较好, 而研磨加工法对材料的性能影响最小; 受残余应力或各层有效应力的作用, 单层阳极材料的强度要高于双层电池结构材料的强度; 利用弯曲法测试了半电池结构中的残余应力和不同薄膜对应的厚度残余应力, 测试的结果和热弹性力学计算结果进行了对比。由于在高温时阳极材料有应力松弛现象, 计算得出的残余应力高于实验测试结果。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 残余应力; 加工过程; 断裂强度

中图分类号: TB(1) **文献标识码:** A

0 引言

固体氧化物燃料电池是一种直接把化学能转化为电能的能源系统, 具有高效污染小的特点, 其研究近年来逐渐受到了重视^[1-4]。电池系统的可靠性不但和电化学效率相关, 而且和材料的力学性能密切相关。固体氧化物电池结构一般由三层组成, 阳极是支撑体, 电解质是沉积于阳极层上的一层薄膜, 电池材料的加工成型有两种方法, 一种是烧结前冲剪法, 另一种是烧结后激光切割法^[5,6], 但是这两种方法对结构的性能有多大影响, 还不是太清楚。由于电池是由几层材料构成, 不同材料的热膨胀系数不同, 导致在烧结时产生残余应力, 因而需要了解多层结构中残余应力的大小; 对于脆性多层结构的材料, 常用测试方法是采用弯曲法或双顶环方法^[7-10], 优点是测试方法操作简单, 缺点是梯度应力和结构弯曲对测试结果有影响。

本文通过实验测试不同加工手段对材料强度的影响, 并用拉伸测试方法测试了阳极材料和脆性双层材料的强度, 通过弯曲方法测试电池材料中的残余应力, 给出不同薄膜厚度残余应力的变化情况。

1 实验过程

1.1 实验测试

用冲剪和激光切割的方法制备出长 120mm, 宽 12mm, 厚 0.4mm 的试件。从加工的表面看, 冲剪和激光切割的试件表面比较粗糙, 在激光切割试样表面可以看到热冲击加工裂纹, 如图 1 所示。为了进

^{*} 收稿日期: 2011-12-05; 修订日期: 2012-7-15

基金项目: 文章受“国家自然科学基金(10772146), 西北工业大学研究生创业种子基金(Z2012062)”资助

通讯作者: 王峰会(1962-), 男, 教授。E-mail: fhwang@nwpu.edu.cn

一步对比,采用打磨的方法把试件表面进行抛光。对于测试试件,在两端胶结夹持铝片,并在过渡区填补环氧胶,消除测试过程中应力集中的影响。试件形状如图2所示。室温下用电子拉伸机进行测试实验。



图1 激光切割面,有加工裂纹存在

Fig. 1 Laser cutting surface, with cracks on the surface

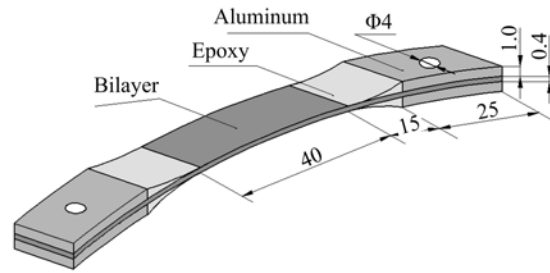


图2 实验测试试件

Fig. 2 Specimen for tensile test of bi-layer structure

1.2 残余应力计算

用弯曲方法测试双层结构材料中的残余应力,认为试样是圆弧型弯曲,在试样不同段取三点,用三点曲线拟合方法进行圆弧拟合,读取圆弧曲率半径。由力学知识,双层结构的曲率半径和残余应力的关系为^[11]:

$$\sigma_r^* = \frac{E_2 h_2^2}{R 6 h_1 (1 - \nu)} \quad (1)$$

上式中 E_2 表示基体的弹性模量; h_2 和 h_1 分别表示薄膜的厚度和基体的厚度; R 表示曲率半径。而从热弹性理论推出的薄膜残余应力表达式为:

$$\sigma_r^T = E_1 \Delta \alpha \Delta T / (1 - \nu) \quad (2)$$

式中 E_1 表示薄膜的弹性模量, $\Delta \alpha = \alpha_2 - \alpha_1$, α_2 和 α_1 是两种材料的热膨胀系数。 ΔT 是烧结温度和室温的温度差。

由弹性力学弯曲理论,残余应力引起的应变为^[12]:

$$\epsilon = \frac{t_n}{R} + C \quad (3)$$

这样阳极基体中的残余应力为

$$\sigma = E_2 (\epsilon - \alpha_2 \Delta T) \quad (4)$$

t_n 表示到弯曲截面中性层的距离; C 是面内约束常数,表示为:

$$C = \frac{(E_2 \alpha_2 h_2 + E_1 \alpha_1 h_1) \Delta T}{E_2 h_2 + E_1 h_1} \quad (5)$$

1.3 双层结构的失效应力计算

按照弹性力学中的静不定结构,双层结构中每层的应力计算公式为:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{E_1 (h_1 + h_2)}{E_1 h_1 + E_2 h_2} \bar{\sigma} \\ \sigma_2 &= \frac{E_2 (h_1 + h_2)}{E_1 h_1 + E_2 h_2} \bar{\sigma} \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $\bar{\sigma} = \frac{F}{A}$ 表示名义应力。当 $h_1/h_2 \ll 1$, 上式可表示为:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{E_1 (1 + h_1/h_2)}{E_1 h_1/h_2 + E_2} \bar{\sigma} \approx \frac{E_1}{E_2} \bar{\sigma} \\ \sigma_2 &= \frac{E_2 (1 + h_1/h_2)}{E_1 h_1/h_2 + E_2} \bar{\sigma} \approx \bar{\sigma} \end{aligned} \quad (7)$$

2 实验结果与分析

2.1 残余应力

将试样侧面抛光后用光学显微镜测试薄膜的厚度。表 1 是薄膜厚度、曲率半径和残余应力的值。另外用热弹性公式计算残余应力,在计算中取薄膜的弹性模量 $E=200\text{GPa}$,泊松比 0.3, $\Delta T=1277^\circ\text{C}$,热膨胀系数 $\alpha(\text{薄膜})=10.8\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha(\text{基体})=13\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 。得到残余应力约为 800MPa ,和表 1 中平均测试得到的残余应力平均值 588MPa 相比,要高一些。Atkinson^[13]认为这种现象是和双层结构在 1200°C 发生塑性变形进而释放了部分残余应力有关。

表 1 残余应力测试结果

Tab. 1 Relationship of film layer thickness, curvature with the correspondence residual stresses

Specimen No	Film Layer thickness(μm)	Bilayer thickness(μm)	Curvature radius (mm)	Residual stress in film (MPa)
1	14	345	442	690.8
2	11	348	490	632.4
3	14	353	531	464.2
4	10	353	599	588.8
5	8	339	648	634.0
6	8	352	643	690.3
7	8	345	631	675.4
8	8	352	602	736.9
9	9	321	655	495.7
10	12	335	445	585.6
11	12	354	483	605.7
12	13	356	516	526.0
13	12	362	542	565.1
14	14	341	429	533.5
15	9	336	629	566.4
Average	10.8	346	552	588.6

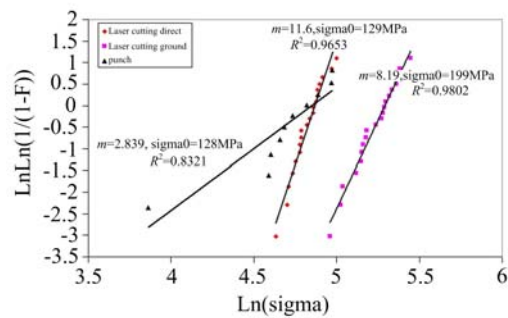


图 3 双对数坐标下不同加工手段对应的强度的 Weibull 概率分布

Fig. 3 Weibull Plot of the failure stress with punched, laser cutting and ground after laser cutting preparation

2.2 阳极层和双层电池结构的断裂强度

图 3 给出了分别为烧结前冲剪、激光切割及激光切割后再磨削等不同加工手段对应的试样测试的断裂强度,结果以 Weibull 分布形式给出,可以看出烧结前冲剪方法对应的强度最低而且分散性较大,激光切割方法给出的强度要好于前者,但仍然受切割面粗糙性和裂纹的影响,而当采用打磨的方法处理后,强度和分散性都有所提高。说明了两两种加工手段得到的试样需要进行表面打磨处理,用以提高电池结构的强度和可靠性。另外单层阳极材料的强度和双层电池材料的强度如图 4 所示,从图中看出单层材料的强度要高于双层材料的强度,这种现象是和结构中的残余应力有关的,由公式(6)和(7)看出,在拉伸实验中,薄膜受到的应力要大于基体的应力,而基体材料是一种多孔材料,其刚度较小,断裂应变大于薄膜的断裂改变,因而薄膜首

先断裂,造成双层结构材料强度低于单层基体的强度。

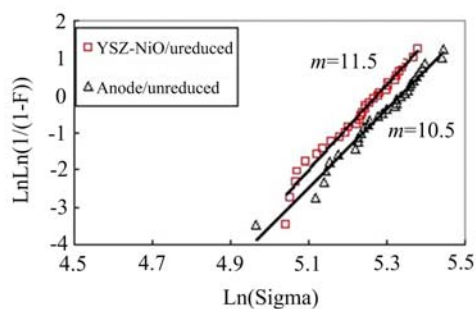


图4 双对数坐标下单层阳极材料和双层材料的强度的 Weibull 分布

Fig. 4 Weibull plot of experimental data, for YSZ-NiO bilayer and for anode single layer

3 结论

通过对不同加工手段对应的强度测试,发现对于烧结前冲剪和烧结后激光切割加工方法,都对应加工面的损伤,为了提高强度和可靠性,需要对加工面进行打磨光洁处理。利用弯曲曲率法对双层电池材料进行了测试,结果表示双层电池材料中存在较大残余应力,不同厚度对应的残余应力有所变化。实验测试结果还显示了单层电池材料的强度要高于阳极支撑双层结构材料的强度。

参考文献:

- [1] Zhao Xiang, Wang Fenghui, Huang Jianye, Liu Tiejun. Determining the mechanical properties of solid oxide fuel cell by an improved work of indentation approach [J]. J Power Sources, 2012, 201(3): 231—235.
- [2] Williams M C, Strakey J P, Singhal S C. US distributed generation fuel cell program[J]. J Power Sources, 2004, 131(1-2): 79—85.
- [3] Selcuk A, Atkinson A. Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells(SOFC) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17(12):1523—1532.
- [4] Radovic M, Lara-Curzio E. Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen[J]. ACTA MATERIALIA, 2004, 52(20): 5747—5756.
- [5] Selcuk A, Merere G, Atkinson A. The influence of electrodes on the strength of planar zirconia solid oxide fuel cells [J]. J Mater Sci, 2001, 36(5): 1173—1182.
- [6] Selcuk A, Atkinson A. Mechanical behavior of ceramic oxygen ion-conducting membranes [J]. SOLID STATE IONICS, 2000, 134(1-2): 59—66.
- [7] Selcuk A, Atkinson A. Strength and toughness of tape-cast yttria-stabilized zirconia[J]. J Am. Ceram Soc, 2000, 83(8): 2029—2035.
- [8] Lowrie F L, Rawlings R D. Room and high temperature failure mechanisms in solid oxide fuel cell electrolytes[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20:751—760.
- [9] Gibson I R, Dransfield G P, Irvine J T S. Influence of yttria concentration upon electrical properties and susceptibility to ageing of yttria-stabilised zirconias[J]. J Eur Ceram Soc, 1998, 18(6): 661—667.
- [10] Radovic M, Lara-Curzio E, Armstrong B, Walls C. Effect of thickness and porosity on the mechanical properties of planar components for solid oxide fuel cells at ambient and elevated temperatures[J]. Ceram Eng Sci Proc, 2003, 24(3): 329—334.
- [11] Evans A G, Hutchinson J W. The Thermomechanical Integrity of thin-films and Multilayers [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, 43(7): 2507—2530.
- [12] Hsueh C H, Evans A G. Residual-stresses and Cracking in Metal Ceramic Systems for Microelectronics Packaging [J]. J Am Ceram Soc, 1985, 68(3): 242—249.
- [13] Atkinson A, Seluck A. Residual stress and fracture of laminated ceramic membranes[J]. ACTA MATERIALIA, 1999, 47(3): 867—874.

On the Influence of Machining Process on Mechanical Properties of SOFC

WANG Feng-hui, SHI Hai-bo

(Department of Engineering Mechanics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In the process of solid oxide fuel cells (SOFCs) production, different machining means may produce material damage. At the same time, material sintering process produces a relatively large residual stress. Above factors will affect battery life and integrity. In this paper, the influence of different machining process on mechanical properties of material was experimentally studied, including: direct punching, laser cutting and grinding after laser cutting. The strength of tested specimens was also tested. Results show that the dispersibility of mechanical property caused by direct punching is large; the property after laser cutting is good; the influence of grinding after laser cutting is minimum. By the residual stress or effective stress in different layers, material strength of monolayer anode structure is higher than that of material with bilayer structure. Based on bending test, the residual stress in half-cell structure and the residual stress corresponding to different film thickness were tested. Tested results were compared with that of thermal elasticity theory. The computed residual stress is higher than experimental results due to the stress relaxation of anode material produced by high temperature.

Keywords: Solid oxide fuel cell(SOFC); residual stress; machining process; failure strength