

残余应力对固体氧化物燃料电池弹塑性性能的影响

赵 翔, 王峰会, 王 霞, 刘志强

(西北工业大学 工程力学系, 西安 710129)

摘 要: 半电池结构 NiO-YSZ/YSZ 由于弹性模量不同和热膨胀系数不匹配, 导致烧结过程中产生残余应力。残余应力对于燃料电池的性能和使用带来一定的影响, 本文把残余应力引入到计算薄膜性能的逆向分析模型中, 建立了考虑残余应力影响的薄膜的纳米压痕分析模型。利用纳米压痕方法测试了离双层材料界面不同距离处的载荷-位移曲线和相应的材料性能, 用本文建立的模型计算了不同点的性能的变化, 发现离界面越远, 电解质 YSZ 薄膜的硬度越大。将热力分析得到的残余应力场作为压痕模拟的初始应力场, 计算三棱锥压头下压痕载荷-位移曲线, 结果显示考虑残余应力时的载荷-位移曲线更接近实验曲线, 并给出了残余应力下压痕形貌图, 发现有残余应力时的压痕形貌更深更大。

关 键 词: 固体燃料电池; 残余应力; 纳米压痕; 屈服强度

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Effect of Residual Stresses on Elastoplastic Properties of SOFC by Nanoindentation Approach

ZHAO Xiang, WANG Feng-Hui, WANG Xia, LIU Zhi-Qiang

(Department of Engineering Mechanics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: Due to the differences of Young's modulus and the mismatch of thermal expansion coefficients in the half-cell structure (NiO-YSZ/YSZ), the residual stress, which has effects on the fuel cell's performance, is aroused during sintering. Taking the residual stress into consideration, a modified reverse analysis model was proposed to calculate the mechanical property of electrolyte thin film in SOFC. Nanoindentation tests were carried out at the points with difference distances from the interface of bilayer, the load-displacement curve was presented. The results of material's mechanical property from experimental showed that the farther the indentation points was from the interface, the greater was the hardness of film. When the temperature related residual stress field was taken as the initial stress field to simulate the load-displacement curve under nanoindentation, it was found that the load-displacement curve was in agreement with the experiment curve if the residual stress was considered, and also the indentation morphology was much deeper and bigger under the residual stress condition.

Key words: SOFC; residual stress; nanoindentation; yield strength

阳极支撑型固体氧化物燃料电池(SOFC)的电解质薄膜化, 大大降低电解质内阻, 并提高功率密度^[1]。同时, YSZ 电解质材料因具有良好的氧离子导电性和在氧化还原下的高稳定性, 是目前最广泛的电解质材料。

SOFC 的广泛应用使其各部分材料要满足一定

的强度要求。在燃料电池的制备过程中, 由于基体和薄膜材料的热膨胀系数以及弹性模量的差异, 在 YSZ 薄膜内会产生残余应力, 过高的残余应力会降低材料的强度, 甚至发生破坏, 因而需要对残余应力的影响进行研究。Bai 等^[2]使用纳米压痕方法研究了残余应力影响下 CN_x 薄膜的力学性能, 发现薄膜

的弹性模量和硬度不仅受残余应力大小的影响,而且还受残余应力类型的影响. Huang 等^[3]使用纳米压痕法和划痕法研究了 SiN 薄膜的力学性能,当残余应力由压缩变为拉伸时,压头更容易压入材料,压缩残余应力的存在使得材料的硬度变大.此外,也可以通过曲率法对燃料电池薄膜和基体的弹性模量进行测试,并同时残余应力进行研究^[4]. Xie 等^[5]使用球压头测试了一种燃料电池薄膜的弹性模量和界面结合强度.但是对燃料电池强度的研究报道尚不多见^[6]. Zhao 等^[7]通过量纲分析,建立了压痕下材料性能与载荷-位移曲线之间的关系,但是没有考虑残余应力的影响.

本工作试图将残余应力引入计算薄膜性能的逆向分析模型中,针对 NiO-YSZ/YSZ 双层膜结构,使用纳米压痕方法测量其屈服强度,并通过数值计算对试验结果进行验证,研究了压痕卸载后的残余压痕形貌.

1 理想弹塑性薄膜的残余应力模型

1.1 无残余应力薄膜的屈服强度

压痕试验中连续记录压痕载荷(P)和压痕深度(h),为了得到薄膜本身的力学性能,一般限制压痕深度不超过薄膜厚度的 10%~20%.虽然限制压入深度 h 要远小于膜厚 t ,但是在有些情况下,即使很小的压痕深度,基体的影响也不能忽略^[7-11].因此,常规的通过卸载阶段的载荷位移曲线来测量薄膜材料的力学性能非常困难.

Zhao 等^[7]采用量纲分析,假设基体为弹性并已知其弹性模量,使用逆向分析并结合有限元方法,通过选择压痕深度为膜厚 t 的 1/3 和 2/3,得到理想弹塑性薄膜材料(对于陶瓷材料和高强度钢,只要没有发生裂纹破坏,就可以认为是理想弹塑性材料)压头载荷和材料力学参数有如下关系:

$$\frac{P_1}{\sigma_y h_1^2} = F_1\left(\frac{E}{E_s}, \frac{E}{\sigma_y}\right) \quad (1)$$

$$\frac{P_2}{\sigma_y h_2^2} = F_2\left(\frac{E}{E_s}, \frac{E}{\sigma_y}\right) \quad (2)$$

式中 $h_1=1/3t$, $h_2=2/3t$, t 为薄膜厚度, E 和 σ_y 分别为薄膜的弹性模量和屈服强度, P_1 和 P_2 为对应的载荷, E_s 为基体的弹性模量.

通过有限元对大量材料的计算,并使用迭代的方法^[7],将(1)、(2)式写为:

$$\ln\left(\frac{P_1}{\sigma_y h_1^2}\right) = (P_1 + P_2\xi + P_3\xi^2 + P_4\eta + P_5\eta^2 + P_6\eta^3) / (1 + P_7\xi + P_8\eta + P_9\eta^2) \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{\sigma_y h_2^2}\right) = (P_1 + P_2\xi + P_3\xi^2 + P_4\eta + P_5\eta^2 + P_6\eta^3) / (1 + P_7\xi + P_8\eta + P_9\eta^2) \quad (4)$$

式中, $\xi=\ln(E/E_s)$, $\eta=\ln(E/\sigma_y)$, 基体的弹性模量 E_s 可通过 O&P 方法^[12]测出. 根据实验数据,对式(3)、(4)进行数值迭代求解,即可得到薄膜的弹性模量 E 和屈服强度 σ_y .

1.2 残余应力修正模型

式(1)、(2)给出了薄膜在自由状态下力学性能与载荷-位移曲线之间的关系,然而燃料电池内残余应力的存在是电池烧结和制备过程中的普遍现象,所有薄膜几乎都处于某种应力状态之中^[13].

考虑具有平面对称性的简单薄膜结构,如图 1(a)所示,建立二维的叠层梁模型模拟薄膜/基体在温度变化下的变形,其中基体厚度为 h ,薄膜厚为 t .当膜/基系统从制备温度冷却到室温时,由于两部分热膨胀系数不同,它们的变形相互约束形成共同的应变 ε_T ,并且在内部产生热失配应力,如图 1(b);如果结构的边界不受约束,各层内不对称的热失配应力会产生弯矩,在热失配应力和弯矩下达到平衡态,如图 1(c).因此残余应力分布可认为是热失配应力和弯曲应力的叠加,各处的应变也可看成热应变 ε_T 和弯曲应变 ε_M 的总和:

$$\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_M \quad (5)$$

由胡克定律和热弹性理论可得到薄膜内的残余应力为:

$$\sigma_r = E\Delta\alpha\Delta T / (1 - \nu) \quad (6)$$

式中 E 为薄膜的弹性模量, $\Delta\alpha=\alpha_2-\alpha_1$, α_2 和 α_1 分别为基体和薄膜的热膨胀系数. ΔT 为室温 T_R 和制备温度 T_D 之差.

求出了薄膜内的残余应力,可将式(1)、(2)修改为:

$$\frac{P_1}{(\sigma_y + \sigma_r)h_1^2} = F_1\left(\frac{E}{E_s}, \frac{E}{(\sigma_y + \sigma_r)}\right) \quad (7)$$

$$\frac{P_2}{(\sigma_y + \sigma_r)h_2^2} = F_2\left(\frac{E}{E_s}, \frac{E}{(\sigma_y + \sigma_r)}\right) \quad (8)$$

式中 σ_r 为薄膜内的残余应力. 根据实验数据,对式(7)、(8)进行数值迭代求解,即可得到薄膜的弹性模量 E 和屈服强度 σ_y .

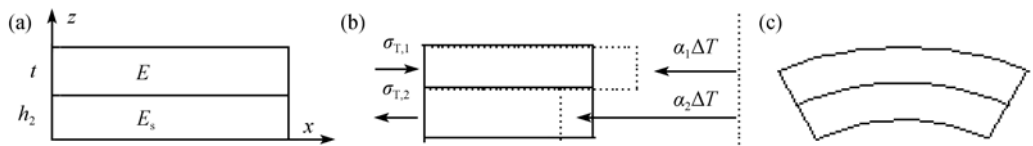


图 1 残余应力的形成和薄膜/基体结构的弯曲
Fig. 1 Schematics showing residual stresses and bending in film/ substrate system
(a) Stress-free; (b) Thermal stress; (c) Bending

2 燃料电池纳米压痕实验

一般金属陶瓷阳极需要在 1400~1500℃下烧结而成. 如果直接采用金属 Ni, Ni 会因氧化体积膨胀而造成阳极开裂, 所以一般以 NiO 为原料来制备阳极, 然后在还原气氛条件下, 将 NiO 还原为金属 Ni. 本实验试样是Ni-YSZ阳极支撑YSZ固体电解质(如图 2(a)所示)复合膜阳极还原前的材料: NiO-YSZ/YSZ, 尺寸为 0.32mm×11mm×15mm, 薄膜厚度为 10μm. 实验前需要将试样镶入环氧树脂(EP)中, 磨平并抛光与界面垂直的截面, 样品压入面示意图如图 2(b).

采用 TriboIndenter 纳米压痕仪进行压痕实验, 系统的载荷分辨率为 1nN, 位移分辨率为 0.01nm, 压头为金刚石 Berkovicb 压头. 纳米试验压痕范围在 50~2500nm, 试验从试样截面压入, 以测定距离界面不同区域在残余应力影响下薄膜附近的屈服强度. 如图 3 所示. 试验最大压深 500nm, 最大载荷 20mN, 在最大载荷处保载 10s, 卸载至最大载荷的 10%处, 保压 100s, 以消除热漂移的影响, 然后完

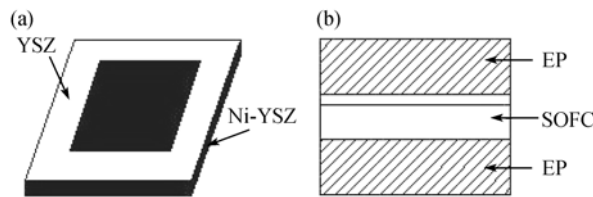


图 2 燃料电池结构(a)及试验样品(b)
Fig. 2 (a)Construction of SOFC and (b) schematic of testing sample

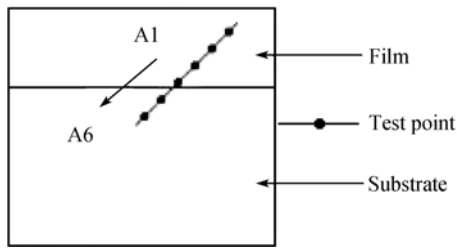


图 3 试验截面压入示意图
Fig. 3 Indentation cross-section of the experiments

全卸载. 每个试样压六个点.

3 试验结果及分析

3.1 电解质膜的弹性模量和硬度

压痕的载荷-位移曲线如图 4 所示, 使用 O&P 方法^[12]可以得到压痕区域的弹性模量和硬度如表 1. 从表 1 可以看出, 从 A1 到 A6 弹性模量和硬度逐渐变小, 说明薄膜的弹性模量和硬度均高于基体; 同时由于存在残余应力等, 界面附近材料容易被压入, 导致材料的性能被削弱.

3.2 无残余应力电解质膜的屈服强度

电解质 YSZ 薄膜厚度 t 为 10μm, 纳米压痕最大深度 h_{max} 一般在 2500nm 以下. 当 $E=E_s$ 时, 则可使用式(1)、(2)计算单一材料的屈服强度. 由于试验从

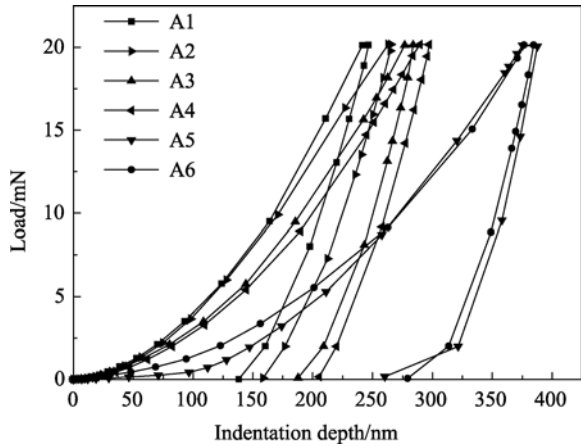


图 4 纳米压痕载荷-位移曲线
Fig. 4 Experimental indentation force-displacement curves

表 1 压痕区域材料的力学性能				
Table 1 Mechanical properties of the indentation region				
No	E/GPa	H/GPa	σ_y/GPa (eq.(1)and(2))	σ_y/GPa (eq.(7)and(8))
A1	276.85	21.07	6.07	7.16
A2	268.26	20.22	6.23	7.32
A3	272.67	13.70	3.95	5.04
A4	242.45	12.79	3.33	4.42
A5	153.07	3.18	1.30	1.15
A6	158.32	5.99	1.55	1.45

试样截面压入, 可以认为试样为某种单一材料, 离界面不同距离的压入点测量结果不同.

试验 A1 最大压痕深度 h_{\max} 为 242.5nm, O&P 法求出此压入点的弹性模量为 276.85GPa, 试验测出压痕深度为 242.5nm 时, 其对应的载荷为 20.14mN; 压痕深度为 121.3nm 时, 其对应的载荷为 5.54mN, 根据公式(1)、(2)计算出压入点 A1 的屈服强度为 6.07GPa. 由于压入点 A1 在薄膜上且离界面较远, 则认为此值为无残余应力时电解质 YSZ 薄膜的屈服强度.

同理, 可求出压入点 A2 到 A6 的屈服强度如表 1.

3.3 有残余应力电解质膜的屈服强度

燃料电池的烧结温度为 1400~1500℃, 烧结后降温至室温. 薄膜 YSZ 和基体 NiO-YSZ 的热膨胀系数分别为 $10.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ^[4]. 通过胡克定律和热弹性理论式(6)计算薄膜内的残余应力为 -1.09GPa. 将此残余应力代入式(7)、(8), 得到压入点 A1 的屈服强度为 7.16GPa. 由于离基体距离较远, 可忽略基体的影响, 认为此值是不考虑残余应力时电解质 YSZ 薄膜的屈服强度.

同理, 可求出压入点 A2 到 A6 的屈服强度如表 1 所示. 由表 1 看出, 由公式(7)、(8)所计算出的屈服强度较高, 但是根据经验公式^[14], 材料硬度和强度的比值约在 2.5~3.0 之间, 无残余应力时试验 A1 的比值为 3.47, 大于经验关系; 有残余应力时其比值为 2.94, 符合经验关系, 可以认为 7.16GPa 是 YSZ 的屈服强度是合理的.

4 燃料电池的纳米压痕模拟计算

4.1 载荷位移曲线模拟

采用数值方法对上述实验进行验证, 对 Berkovicb 压头作用下 SOFC 薄膜/基体系统建立三维有限元模型, 如图 5, 压头从右侧面压入薄膜内, 达到最大压痕深度后卸载以观察残余压痕形貌. 计算采用 ABAQUS 分析软件, 假设层间结合牢靠, 压头压入之后其边缘与薄膜间的摩擦可以忽略^[15]. 计算中阳极 NiO-YSZ 的弹性模量为 158.32GPa, 金刚石压头的弹性模量为 1141GPa.

首先考虑无残余应力的情况. 将电解质 YSZ 的屈服强度取为 6.07GPa, 弹性模量为 276.85GPa, 针对试验 A1, 无残余应力的数值计算与试验载荷-位移曲线对比如图 6 所示.

然后考虑存在残余应力情况. 通过数值方法计

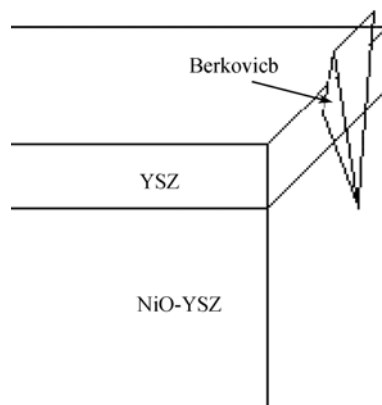


图 5 SOFC 结构三维有限元模型

Fig. 5 3D FEM Model of SOFC

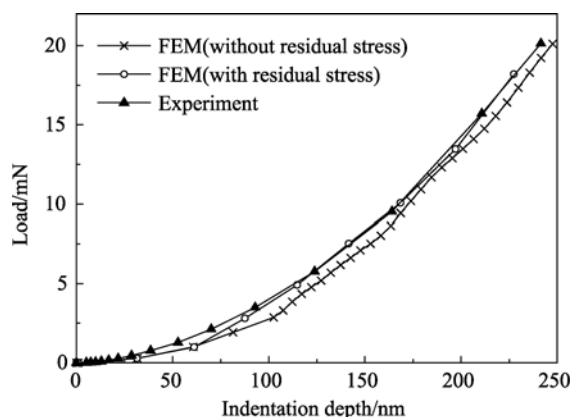


图 6 无残余应力与有残余应力的模拟曲线与实验载荷-位移曲线对比

Fig. 6 Comparison of experimental indentation force-displacement curves and numerical results with and without considered residual stress

算薄膜内的残余应力场: 燃料电池的烧结温度取为 1400℃, 然后降温至室温, 通过有限元热力分析来计算得到薄膜内的残余应力为 -1.04GPa, 如图 7, 和热弹理论计算的残余应力值接近. 将热力分析得到的残余应力场作为压痕模拟的初始应力场, 薄膜的屈服强度取为 7.16GPa, 模量为 276.85GPa, 作为有

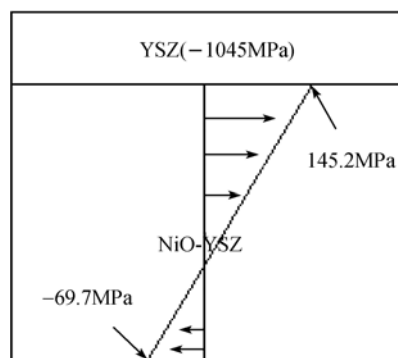


图 7 残余应力在薄膜和基体中的分布

Fig. 7 Residual stress distribution in film/substrate system

限元的输入条件.有残余应力时计算得到的载荷-位移曲线与试验载荷-位移曲线对比如图6所示,从图6可以看出,式(7)、(8)可以更好地模拟材料的载荷-位移曲线关系.

4.2 存在残余应力纳米压痕形貌

根据本文的计算可以看出,残余应力场对屈服强度的测量和载荷-位移曲线模拟都有明显的影响.所以,有必要对残余压痕形貌进行观测,进而对压痕下的破坏行为进行研究.

在使用有限元方法进行压痕计算时,可以对压痕载荷进行卸载,观察压痕残余形貌的等值线图.在两种情况下(无残余应力与有残余应力),完全卸载时薄膜处(A1)的残余压痕形貌如图8所示.从图8(a)、(b)的对比可以看出,有残余应力的残余压痕要明显大于无残余应力的残余压痕,且其深度也较大.

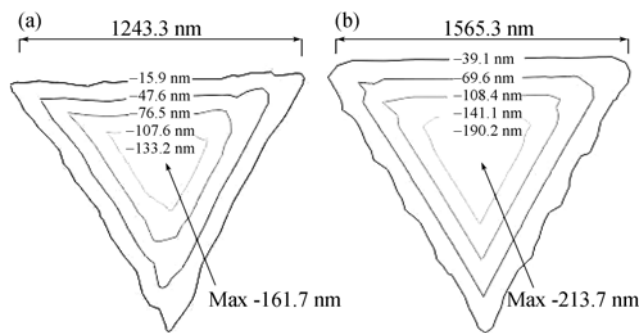


图8 残余应力对残余压痕形貌(A1)的影响

Fig. 8 Effects of residual stress on residual indentation morphology(A1)

(a) Without residual stress; (b) With residual stress

5 结论

1)考虑残余应力对固体氧化物燃料电池薄膜附近屈服强度的影响,本文把残余应力引入到计算薄膜性能的逆向分析模型中,建立了考虑残余应力影响的薄膜的纳米压痕分析模型.用纳米压痕方法,测试了距离材料界面不同处的载荷-位移曲线;用本文建立的模型计算了不同点的性能,发现离界面越远,电解质YSZ薄膜的硬度越大.通过分析材料硬度与屈服强度之间的关系发现:有残余应力时电解质膜的硬度与强度之比符合经验关系.

2)用有限元方法模拟计算了三棱锥压头下压痕的载荷-位移曲线,结果显示考虑温度时,残余应力的载荷-位移曲线更接近实验曲线.

3)对三棱锥压痕下卸载后残余压痕形貌的等值线图进行分析得到,有残余应力的残余压痕形貌要

明显大于无残余应力的残余压痕形貌,且其深度也较大.残余应力场对屈服强度的测量和载荷-位移曲线以及残余压痕形貌都有明显的影响.

参考文献:

- [1] Kim S D, Hyun S H, Moon J, *et al.* Fabrication and characterization of anode-supported electrolyte thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2005, **139**(1/2): 67-72.
- [2] Bai Mingwu, Kato Koji, Umehara Noritsugu, *et al.* Nanoindentation and FEM study of the effect of internal stress on micromechanical property of thin CN_x films. *Thin Solid Films*, 2000, **377-378**: 138-147.
- [3] Huang Yichung, Chang Shouyi, Chang Chihhsiang. Effect of residual stresses on mechanical properties and interface adhesion strength of SiN thin films. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(17): 4857-4861.
- [4] Wang Fenghui, Zhao Yulong. Measuring Residual Stress in Bilayer Laminate by Curvature Method. *Proceedings of SPIE*, 2009, 7375.
- [5] Xie Yongsong, Zhang Xinge, Mark Robertson, *et al.* Measurement of the interface adhesion of solid oxide fuel cells by indentation. *Journal of Power Sources*, 2006, **162**(1): 436-443.
- [6] Kumar K S, Swygenhoven H van, Suresh S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Materialia*, 2003, **51**(19): 5743-5774.
- [7] Zhao Manhong, Xiang Yong, Xu Jessica, *et al.* Determining mechanical properties of thin films from the loading curve of nanoindentation testing. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(21): 7571-7580.
- [8] Zhao Manhong, Chen Xi, Xiang Yong, *et al.* Measuring elastoplastic properties of thin films on an elastic substrate using sharp indentation. *Acta Materialia*, 2007, **55**(18): 6260-6274.
- [9] Chen Xi, Hutchinson John W. Particle impact on metal substrates with application to foreign object damage to aircraft engines. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2002, **50**(12): 2669-2690.
- [10] Chen Xi, Hutchinson John W, Evans Anthony G. Simulation of the high temperature impression of thermal barrier coatings with columnar microstructure. *Acta Materialia*, 2004, **52**(3): 565-571.
- [11] Sun Y, Bloyce A, Bell T. Finite element analysis of plastic deformation of various TiN coating/ substrate systems under normal contact with a rigid sphere. *Thin Solid Films*, 1995, **271**(112): 122-131.
- [12] Oliver W C, Pharr G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.*, 2004, **19**(1): 3-20.
- [13] 王勇军, 王峰会, 张勇. 圆柱基体热障涂层制备工艺中的残余应力分析. *应用力学学报*, 2007, **24**(2): 204-207.
- [14] 韩德伟. 金属硬度检测技术手册. 长沙: 中南大学出版社, 2003: 7-156.
- [15] Dorothee D, Klaus R, Bridit S, *et al.* Creep of a TiAl alloy: a comparison of indentation and tensile testing. *Mat. Sci. Eng. A*, 2003, **357**(1/2): 346-354.