

小冲杆试验评价固体氧化物燃料电池 NiO-YSZ 阳极机械强度

宋 明¹, 胡佳旺¹, 蒋文春², 张玉财², 钮瑞艳¹, 仝佳佳¹

(1. 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)新能源学院, 山东 青岛 266580)

摘 要: 目前我国在固体氧化物燃料电池(SOFC)核心部件阳极-电解质-阴极组件(PEN)陶瓷材料强度评价方法及相关标准方面仍为空白, 亟待制定切实可行的测试方法及进行系统性的研究。本工作以平板式阳极支撑 SOFC 的氧化镍-氧化钇稳定氧化锆(NiO-YSZ)陶瓷材料为研究对象, 通过小冲杆试验、力学建模与分析, 结合逆向有限元法、试样断口微观分析及 Weibull 失效概率模型, 得到了脆性 NiO-YSZ 陶瓷材料的弹性模量、特征强度和 Weibull 模量等力学性能参数。提出了基于小冲杆微试样试验的平板式 SOFC 关键构件 NiO-YSZ 机械强度的评价方法。为 PEN 陶瓷材料的强度表征与微观结构优化提供了测试手段与数据支持。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 氧化镍-氧化钇稳定氧化锆阳极; 小冲杆试验; 机械强度; Weibull 分布

中图分类号: TM911.42 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0009-10

网络出版时间: 2023-12-01



固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种通过电化学反应将氢气、甲烷、乙醇等燃料中化学能直接转化为电能的全固态发电装置, 具有排放少、能量利用率高、燃料适用性广等诸多优点^[1-3], 是实现我国能源目标的重要选择^[4-5]。目前, SOFC 的高温强度和结构可靠性低以及服役寿命短是制约我国 SOFC 大规模商业化推广的主要原因^[6]。其中, SOFC 核心部件——阳极-电解质-阴极(PEN)多层复合陶瓷电极板长期在氧化还原环境中工作, 且承受电池堆多次启停带来的循环热应力^[7], 必须具备良好的机械强度。平板式阳极支撑 SOFC 为该领域研究的热点, 其阳极材料为氧化镍-氧化钇稳定氧化锆(NiO-YSZ)多孔陶瓷, 作为阳极支撑型 SOFC, 其是构成 PEN 构件的主要部分。NiO-YSZ 阳极在工作过程中存在高温交替氧化还原、碳沉积、杂质中毒、Ni 颗粒长大等问题^[8-9], 会导致阳极力学性能发生劣化, 所以对固体氧化物燃料电池 NiO-YSZ 阳极机械性能的评价以及随服役时间的劣化演变规律具有重要意义。

由于 PEN 构件整体的厚度很薄(一般为几百微米至几毫米), 而构成 PEN 的主要部分 NiO-YSZ 阳

极厚度则更薄, 材料为脆性不易加工, 而且夹持力过大会导致整个试样的破碎, 因此传统拉伸试验很难实现对 NiO-YSZ 阳极和 PEN 构件机械强度的试验和评价。杨等^[10]通过压痕法获得了碳化硅陶瓷的硬度。然而硬度是衡量材料表面局部抵抗变形的能力, 无法得到构件整体的机械强度。Ji 等^[11]利用不同粒径 NiO 和 YSZ 粉末烧结出 NiO-YSZ 陶瓷, 并利用激光切割出 2.5 mm×3 mm×25 mm 的试样进行三点弯曲试验, 比较了不同原料粒径 NiO-YSZ 的断裂强度。但对于 SOFC 电极板, 其阳极厚度仅为 0.3~0.8 mm, 电解质和阴极厚度仅为 8~15 μm, 无法满足常规力学试验标准试样的尺寸要求^[12-13]。因此, 亟待提出切实可行的试验方法对固体氧化物燃料电池阳极和 PEN 构件的机械强度进行评价。小冲杆试验法(SPT)是一种利用微试样(直径 8~10 mm、厚度 0.25~0.60 mm 的圆片状试样)获得材料机械强度的试验技术, 已较成熟地应用到在役承压设备和油气管道等金属材料的机械强度测试中^[14-17]。由于 SPT 所需试样尺寸小且无需夹持, 许多研究者也发现了 SPT 在陶瓷力学性能测试中的潜力, Rasche 等^[18]

收稿日期: 2023-07-23。 修订日期: 2023-08-31。

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB4001501); 中央高校基本科研业务费专项基金(23CX03009A); 国家自然科学基金(52275167, 51805543)。

第一作者: 宋 明(1984—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 蒋文春(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-23. Revised date: 2023-08-31.

First author: SONG Ming (1984—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: songmingx@gmail.com

Correspondent author: JIANG Wenchun (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jiangwenchun@126.com

制备了直径 8.0 mm、厚度 0.6 mm 的 Al_2O_3 陶瓷试样进行小冲杆试验研究, 通过有限元方法计算了试样的抗拉强度, 但未建立强度计算的理论模型; 颜等^[19]对锆钛酸铅压电陶瓷尝试开展了改性小冲杆试验(MSPT), 证明了 MSPT 在陶瓷材料力学性能测试中的有效性, 但并未提出测试陶瓷机械强度的系统方法。因为陶瓷机械强度具有分散性, 需结合统计模型进行表征。此外, SPT 试验平台还搭载低温/高温环境箱, 能够在不同温度下测试试样的力学性能, 这也非常适合在高温环境工作下的 SOFC 各构件机械性能的获得, 因此小冲杆试验极为适合用于 SOFC 电极构件的机械强度测试。

以平板式 SOFC 均质 NiO-YSZ 阳极材料为对象, 开展了多组微试样的小冲杆试验, 利用扫描电镜(SEM)观察并分析试样断口形貌, 阐明 NiO-YSZ 阳极小冲杆试验断裂规律; 利用逆向有限元法确定材料的弹性模量; 进一步通过理论建模及获得的弹性模量推导 NiO-YSZ 试样抗拉强度计算公式; 利用 Weibull 失效概率模型对得到的多组强度结果进行分析, 得到 NiO-YSZ 阳极材料的统计学特征强度。最终, 提出了利用 SPT 评价 SOFC 阳极 NiO-YSZ 陶瓷构件机械强度的方法, 为 SOFC 关键陶瓷构件的强度和安全性评价提供切实可行的试验方法, 并可为后期 PEN 复合结构机械强度的评价与微观结构优化奠定试验和理论基础。

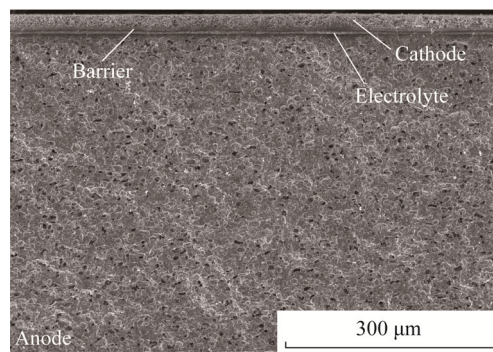
1 实验

1.1 试样制备

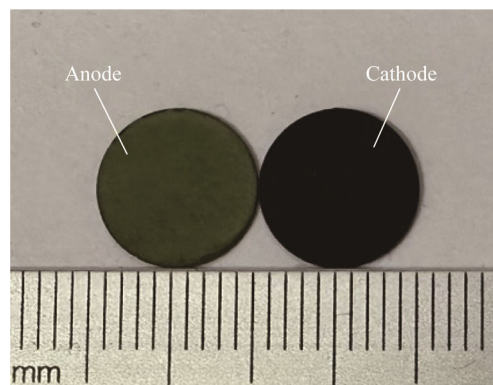
初始试验材料为国内某能源公司提供的使用流延法制备的面积 100 mm×100 mm 未服役平板式阳极支撑型 SOFC 多层 PEN 电极板, 其阳极、电解质和阴极材料分别为 NiO-YSZ、YSZ 和掺杂锶的锰酸镧(LSM)-YSZ。图 1a 为多层结构 PEN 截面 SEM 图, 阴极厚度约 0.012 mm, 电解质和阻隔层厚度约 0.008 mm, 阳极厚度约 0.440 mm。首先将板状 PEN 由激光切割成图 1b 所示半径 $R=5$ mm 的圆片状试样。本研究主要以微观结构均匀的 NiO-YSZ 为对象, 为获得均质 NiO-YSZ 陶瓷试样, 通过机械磨抛去除试样阴极、阻隔层和电解质薄层, 最终控制试样初始厚度 t_0 为 (0.380 ± 0.010) mm, 再开展小冲杆试验。

1.2 方法

采用自主研发的小冲杆试验机, 图 2a 为设计的小冲杆夹具, 其中加载球为 Si_3N_4 陶瓷小球。图 2b 为小冲杆试验主要构件及几何尺寸示意图, 其中,

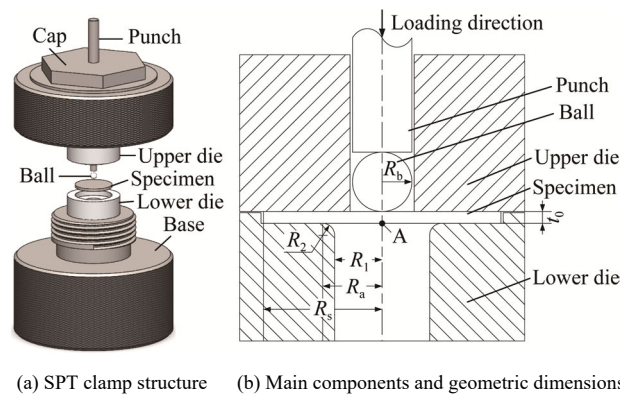


(a) SEM cross-section of PEN specimen



(b) Circular SPT specimen of PEN

图 1 PEN 构件的 SEM 横截面及小冲杆试样
Fig. 1 SEM cross-section and SPT specimen of PEN component



(a) SPT clamp structure (b) Main components and geometric dimensions
 R_a is the support radius of the lower die. R_b the radius of the ball. R_s is the radius of the specimen. R_1 the radius of the inner hole of the lower die. R_2 is the chamfer radius of the inner hole of the lower die. t_0 is the thickness of the specimen. A is the center point of the lower surface of the specimen.

图 2 小冲杆试验夹具结构和几何尺寸
Fig. 2 SPT clamp structure and geometric dimensions

$R_1=2.0$ mm, 为下夹具孔半径; $R_2=0.5$ mm, 为下夹具内孔倒角半径; $R_a=2.5$ mm (R_1 与 R_2 之和), 为下夹具对试样的支撑半径; $R_b=1.25$ mm, 为加载球半径; $R_s=5.0$ mm, 为试样半径; t_0 为试样初始厚度; A 点为试样下表面中心。试验由位移控制加载, 加载速率恒定为 0.02 mm/min, 试样在冲杆及加载球

冲压下发生变形直至破坏, 由传感器采集载荷和位移数据并绘制载荷-位移曲线。为研究试验曲线与试样断裂的规律, 利用 SEM 对试样表面和断口形貌进行显微观察。

平板式 SOFC 的 NiO-YSZ 阳极本质为陶瓷脆性材料, 受制于构件微小尺寸和脆性材料易碎的本性, 传统力学试验方法难以评价其强度性能。采用 SOFC 阳极 NiO-YSZ 均质陶瓷构件的小冲杆试验, 并结合逆向有限元法、应力分析、理论建模与计算, 以及 Weibull 失效概率模型, 提出了利用小冲杆试验法获得 SOFC 超薄电极材料的弹性模量、特征抗拉强度和 Weibull 模量等机械性能的一般方法与步骤:

1) 利用 SOFC 的 PEN 制备一定数量 NiO-YSZ 阳极(或其他电极)小冲杆试样并进行小冲杆试验, 得到载荷-位移曲线, 获得载荷特征值 P_1 。

2) 建立 NiO-YSZ 阳极小冲杆试验有限元模型, 通过逆向有限元法确定 NiO-YSZ 材料的弹性模量 E_a 。

3) 将有限元模拟确定的弹性模量 E_a 及其他相关参数带入后续推导公式得到的试样的强度比例因子 f_{SPT} :

$$f_{SPT} = 1.046 - 0.621 \ln[(0.001P_1^{2/3} + t_0^2)^{1/2} - 0.675t_0] \quad (1)$$

4) 将计算得到的强度比例因子 f_{SPT} 代入修订的 NiO-YSZ 阳极小冲杆抗拉强度计算公式, 得到试样的抗拉强度 σ_c 为:

$$\sigma_c = f_{SPT} \frac{P_1}{t_0^2} \quad (2)$$

即:

$$\sigma_c = \{1.046 - 0.621 \ln[(0.001P_1^{2/3} + t_0^2)^{1/2} - 0.675t_0]\} \frac{P_1}{t_0^2} \quad (3)$$

5) 根据 Weibull 失效概率函数计算所有试样抗拉强度 σ_c 的 Weibull 分布, 得到材料抗拉强度的特征强度 σ_0 和 Weibull 模量 m 。

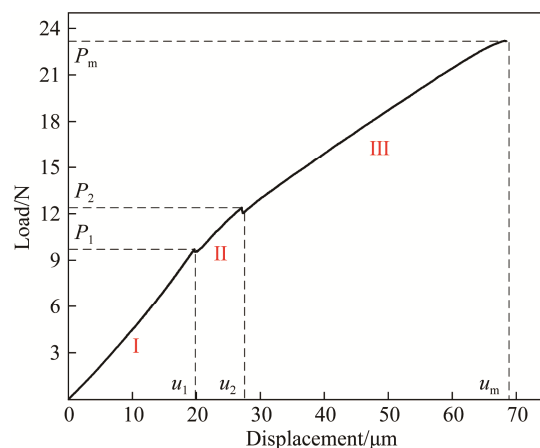
通过上述方法即可得到表征 NiO-YSZ 阳极材料机械强度的弹性模量 E_a 、抗拉强度 σ_c 的特征强度 σ_0 和 Weibull 模量 m , 解决了难以通过常规标准试验方法评价 SOFC 核心陶瓷构件 PEN 机械强度的问题。

2 结果与讨论

2.1 NiO-YSZ 试样小冲杆试验结果

共进行了 22 组均质 NiO-YSZ 试样的小冲杆试

验。图 3 为 NiO-YSZ 阳极小冲杆试验得到的特征性载荷-位移曲线, 作为一种脆性陶瓷材料, NiO-YSZ 阳极试样在试验过程中不会发生明显屈服和塑性变形, 所以该曲线与常规金属材料 SPT 试验曲线^[16]具有明显差异。



P_1 is the maximum load of the stage I of the curve. P_2 is the maximum load of the stage II of the curve. P_m is the maximum load on the whole curve. u_1 , u_2 and u_m are the displacements corresponding to P_1 , P_2 and P_m .

图 3 NiO-YSZ 阳极小冲杆试验载荷-位移曲线

Fig. 3 Load-displacement curve of NiO-YSZ anode small punch test

通过观察可以发现, NiO-YSZ 的小冲杆试验曲线有 3 个特征阶段, 以及 P_1 、 P_2 和 P_m 3 个载荷特征值。其中, I 阶段为试样的弹性变形阶段, 载荷随位移增加而线性增加。 P_1 和 P_2 为曲线不同阶段的两个极值点, 载荷在达到 P_1 和 P_2 后会产生突然微小下降, 并且曲线斜率也会发生突变, 形成一个“尖点”; 曲线达到最大载荷 P_m 后试样发生最终结构性断裂, 试验结束。

为进一步研究 NiO-YSZ 阳极小冲杆试验试样断裂规律与曲线特征关系, 分别将不同试样加载至不同阶段后中止试验并进行显微观察。如图 4a 所示为加载至 I 阶段时(未达到 P_1 值) NiO-YSZ 试样的表面形貌, 为孔隙结构, 上下表面均未产生裂纹; 图 4b 为加载至 II 阶段时(表 1 中试样 3, 载荷高于 P_1 值, 此时载荷 $P=10.06$ N), 试样下表面中心产生细小裂纹, 材料发生断裂, 不再满足强度要求。因此, 以每条曲线的特征值 P_1 作为后续试样强度计算的断裂载荷; 图 4c 所示为加载至 III 阶段(试样 4, 载荷高于 P_2 值, 此时载荷 $P=13.28$ N)的试样下表面, 已产生上下表面贯穿型裂纹; 图 4d 为载荷在达到最大值 P_m (试样 5, 此时载荷 $P_m=16.12$ N)之后, 试样整体已经发生宏观断裂。

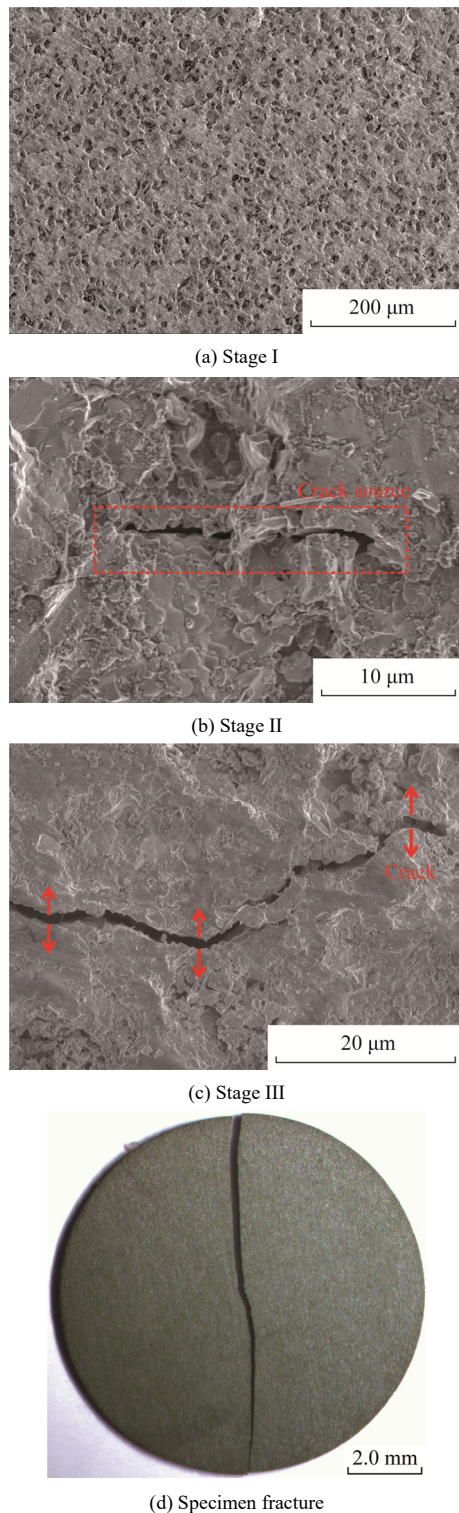


图4 不同加载阶段的 NiO-YSZ 试样显微观察图片

Fig. 4 Microscopic observations of NiO-YSZ specimens at different loading stages

通过载荷-位移曲线结合断口观察分析,确定了 NiO-YSZ 阳极小冲杆试验的失效载荷,为进一步获得材料的弹性模量、抗拉强度等力学性能,以及采用逆向有限元方法及理论建模推导提供物理试验基础。提取完成的 22 组 NiO-YSZ 小冲杆试验 P_1 及对

应位移 u_1 结果如表 1 所示,并计算其平均值 P_1' 、 u_1' ,得到与平均值最接近的试验曲线(试样 18,亦为图 3 所示试验曲线)作为后期求解的依据。

表 1 22 组 NiO-YSZ 阳极材料小冲杆试验特征载荷及对应的位移

Table 1 Characteristic loads and corresponding displacements of 22 sets of SPT results of NiO-YSZ

Specimen	u_1/mm	P_1/N	Specimen	u_1/mm	P_1/N
1	0.015	7.46	12	0.021	10.86
2	0.016	11.22	13	0.016	8.52
3	0.014	7.22	14	0.016	10.94
4	0.012	6.58	15	0.016	9.76
5	0.018	7.96	16	0.024	8.18
6	0.017	7.62	17	0.023	8.46
7	0.026	12.00	18	0.020	9.71
8	0.024	11.76	19	0.016	7.72
9	0.023	11.36	20	0.026	12.12
10	0.027	11.64	21	0.021	10.56
11	0.016	9.76	22	0.019	9.98
			Mean value	0.019	9.61

P_1 is the maximum load of the stage I of the load-displacement curve of the specimen. u_1 is the displacement corresponding to P_1 .

2.2 有限元模型及 NiO-YSZ 试样弹性模量的确定

陶瓷材料的弹性模量是一个组织敏感参数,由于组成相和孔隙率的差异,即使同种陶瓷材料的弹性模量也可能会相差较大^[20],利用逆向有限元方法获得 NiO-YSZ 阳极的弹性模量。首先,建立与试验条件相同的 NiO-YSZ 阳极小冲杆试验有限元模型,初始采用文献[21]中 NiO-YSZ 阳极弹性模量进行试算,随后采用试错法重复迭代更改试样弹性模量,直至有限元计算得到的载荷-位移曲线与试验结果尽可能一致,从而确定 NiO-YSZ 阳极的弹性模量。

试验中的上、下夹具,试样以及加载球都是完全轴对称的,所以在几何建模时将三维模型简化为二维轴对称模型。根据实际尺寸,建立 NiO-YSZ 小冲杆试验几何模型,将上、下夹具建立为解析刚体,而加载球与试样均为陶瓷结构,具有相近的弹性模量,均建立为可变形体。NiO-YSZ 阳极为脆性陶瓷,在小冲杆试验中仅发生弹性变形,设置 NiO-YSZ 阳极试样及 Si_3N_4 加载球材料参数如表 2 所示。网格单元类型采用 CAX4R 四结点双线性轴对称四边形减缩积分单元,试样以及加载球与试样接触部分划分更加精细,并进行了网格相关性验证,直至计算结果不受网格影响。最终模型的单元数为 7243,几何模型网格划分情况如图 5 所示。模型边界条件中,上、下夹具采用固定约束,试样与上、

下夹具及加载球之间设置为面-面接触, 摩擦因子为 0.15, 加载球上顶点施加 Y 轴负向位移。

表 2 试样及加载球材料力学参数

Table 2 Mechanical parameters of specimen and loading ball materials

Component	Elastic modulus E/GPa	Poisson's ratio ν
NiO-YSZ specimen	To be determined	0.30
Si_3N_4 loading ball	300	0.25

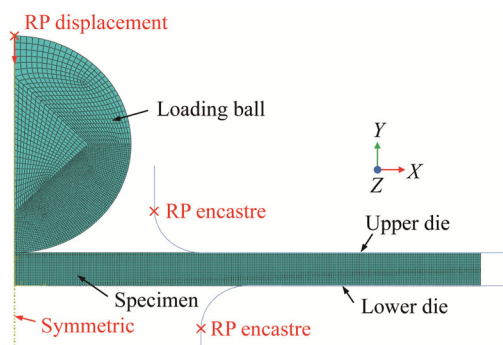


图 5 NiO-YSZ 阳极小冲杆试验几何模型

Fig. 5 Geometric model of NiO-YSZ anode small punch test

位移载荷值为 u_1' (0.019 mm), 计算得到载荷-位移曲线, 并通过对比有限元结果与试验数据(试样 18 的载荷-位移曲线)对弹性模量进行迭代修正。图 6 给出了最终确定弹性模量后的有限元结果曲线与试验数据对比, 二者吻合良好。确定的 NiO-YSZ 阳极弹性模量为 40 GPa。

为了阐明小冲杆试验中阳极材料截面受力状态与断裂的关系, 对位移达到 u_1' 时(即断裂时)试样横

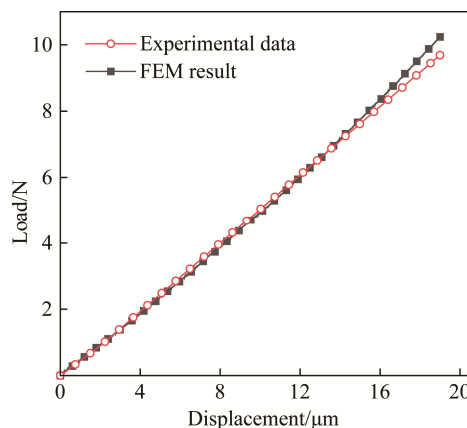


图 6 参数确定后有限元计算结果与试验载荷-位移曲线(试样 18)对比

Fig. 6 Comparison between finite element calculation results and experimental (specimen 18) load-displacement curves after parameter determination

截面上的应力分布进行了详细分析。图 7 为位移达到 u_1' 时 NiO-YSZ 阳极试样的最大主应力分布云图, 试样最大拉应力发生在下表面中心区域, 为 149.16 MPa; 最大压应力发生在上表面中心, 为 735.09 MPa, 约为最大拉应力值 4.9 倍。由于陶瓷材料压缩变形时内部缺陷发生闭合, 在拉伸作用下缺陷极易发生扩张而导致断裂, 因此陶瓷材料抗压强度远高于抗拉强度, 所以数值分析所得危险点为试样下表面中心, 与 SEM 所观察到的加载至 P_1 后裂纹萌生位置一致。由第一强度理论, 可得最大拉应力值(149.16 MPa)即为材料的抗拉强度。

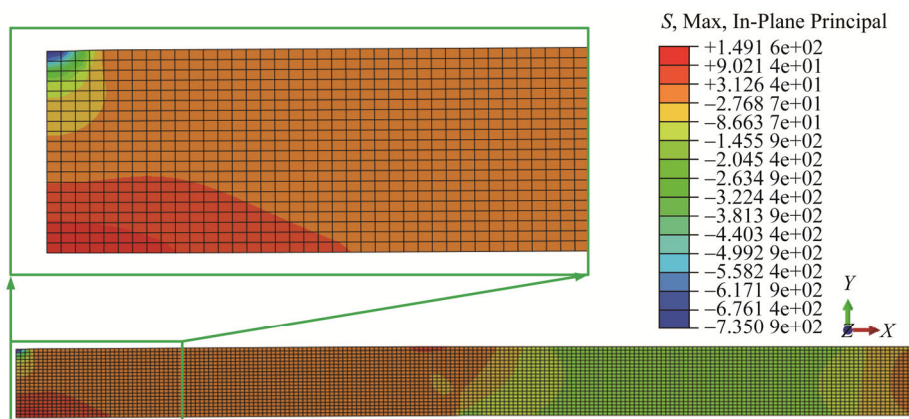


图 7 NiO-YSZ 阳极小冲杆试样位移达到 u_1' 时的第一主应力分布云图

Fig. 7 Cloud chart of the maximum principal stress distribution of NiO-YSZ anode small punch specimen when the displacement reaches u_1'

2.3 NiO-YSZ 阳极抗拉强度理论建模与计算

为获得每组 NiO-YSZ 阳极试样的抗拉强度, 建立简化后的力学模型, 并根据理论模型推导小冲

杆试验抗拉强度计算公式。根据板壳理论, 小冲杆冲压变形试样的最大拉应力发生在下表面中心, 与有限元计算结果相符, 试样的抗拉强度 σ_c 与断裂载

荷 P_c 、试样初始厚度 t_0 之间存在下述关系:

$$\sigma_c = f \frac{P_c}{t_0} \quad (4)$$

式中: f 为抗拉强度比例因子, 受小冲杆试验的材料属性及几何尺寸影响; 试验曲线上的 P_1 特征载荷即为试样的断裂载荷 P_c 。通过将线弹性理论应用于中心受均匀载荷的圆形薄板力学模型。然而, 不同学者提出了不同的强度比例因子 f 计算方法, 式(5)由 Xiong 等^[22]提出; 式(6)由 Soltysiak 等^[23]提出; 式(7)由 Timoshenko^[24]提出; 式(8)由 Shetty 等^[25]提出:

$$f_{Xio} = \frac{3}{2\pi} \left[1 - \frac{1-\nu^2}{4} \frac{b^2}{R_a^2} + (1+\nu_a) \ln \frac{R_a}{b} \right] \quad (5)$$

$$f_{Sol} = \frac{3}{2\pi} \left[1 + (1+\nu_a) \ln \frac{R_a}{b} \right] \quad (6)$$

$$f_{Tim} = (1+\nu_a) \left[0.485 \ln \left(\frac{R_a}{t_0} \right) + 0.52 \right] + 0.48 \quad (7)$$

$$f_{She} = \frac{3(1+\nu_a)}{4\pi} \left[1 + 2 \ln \frac{R_a}{b} + \frac{(1+\nu_a)}{(1-\nu_a)} \left(1 - \frac{b^2}{2R_a^2} \right) \frac{R_a^2}{R_s^2} \right] \quad (8)$$

式中: ν_a 为试样泊松比; b 为等效简化后试样中心承受均匀载荷区域的半径, 简称加载半径。除式(7), 其余公式在计算 f 时均考虑了 b 的影响, 式(8)还考虑了试样尺寸的影响。因为试验过程中, 小球对试样并非均匀加载, 所以对 b 的计算进行了一定的等效简化, Shetty 等^[25] [式(9)] 和 Westergaard^[26] [式(10)] 对 b 的计算方法分别为:

$$b = t_0 / 3, \xi \geq 0 \quad (9)$$

$$b = \begin{cases} (1.6\xi^2 + t_0^2)^{1/2} - 0.675t_0, & 0 \leq \xi < 1.724t_0 \\ t_0, & \xi \geq 1.724t_0 \end{cases} \quad (10)$$

Shetty 等认为 b 仅与 t_0 相关, 而 Westergaard 在计算时还考虑了加载球和试样之间的接触半径 ζ 的影响, 其计算公式为:

$$\zeta = \left(\frac{3P_c R_b}{4E'} \right)^{1/3} \quad (11)$$

式中: E' 为试样与加载球之间的等效弹性模量:

$$\frac{1}{E'} = \frac{(1-\nu_a^2)}{E_a} + \frac{(1-\nu_b^2)}{E_b} \quad (12)$$

式中: E_a 、 ν_a 和 E_b 、 ν_b 分别为试样和加载球的材料参数。通过上述理论公式, 并结合试验及数值模拟结果, 可计算得到 NiO-YSZ 试样的抗拉强度。以试样 18 为例, 由式(5)和式(10)~式(12), 得到该试样抗拉强度解析解为 152.29 MPa, 与图 7 中最大拉应

力相差仅 2.1%, 偏差的原因可能是由于理论建模时对接触过程进行了简化, 有限元方法则可以更为贴近试验过程模拟加载球与试样的变形, 得到更为贴切的数值解。

2.4 NiO-YSZ 阳极抗拉强度的 Weibull 分析

共开展了 22 组 NiO-YSZ 试样的小冲杆试验, 由式(5)、式(10)计算所得试样抗拉强度分布情况如图 8 所示, 结果表现出一定的分散性。这种分散性在陶瓷材料强度中较为常见, 其原因为 NiO-YSZ 作为一种脆性陶瓷材料, 烧结温度、原料配比和颗粒大小等生产工艺均会使其内部产生微观缺陷^[27], 而缺陷的数量、分布、类型、大小和位置具有随机性^[28], 且陶瓷材料缺陷的数量及不均匀分散程度远大于金属材料, 导致了陶瓷材料机械强度在统计学上的分散性, 故一般使用统计学强度来表征陶瓷材料的强度值。

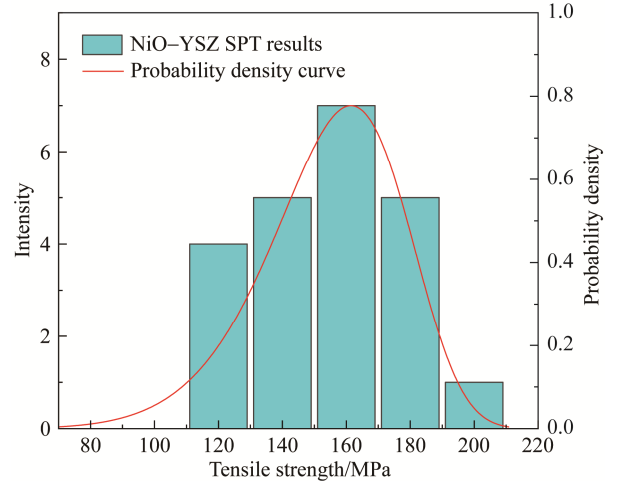


图 8 NiO-YSZ 陶瓷材料抗拉强度分布直方图
Fig. 8 Histogram of tensile strength distribution of NiO-YSZ ceramic material

针对陶瓷材料强度失效行为表现出的分散性, 常采用 Weibull 分布函数^[29]描述陶瓷材料断裂强度的分布规律。Weibull 分布函数是一种连续性概率分布模型, 是可靠性分析和寿命检验的理论基础, 陶瓷材料在拉应力 σ 作用下的断裂行为可通过双参数 Weibull 分布函数进行描述^[30]:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (13)$$

式中: P_f 为失效概率; m 是 Weibull 模量; σ_0 为特征强度。 σ_0 也称 Weibull 分布的尺度参数, 表示失效概率 0.632 所对应的应力值。 m 也称 Weibull 分布的形状参数, 是结构中缺陷分布不规则程度的度

量, 可以表征材料的均匀性, m 值越大材料越均匀, 强度分散性越小。通过极大似然法^[31]计算得到了 NiO-YSZ 阳极材料抗拉强度的 $m=7.61$, $\sigma_0=160.88$ MPa, 并得到图 9 所示的抗拉强度 Weibull 统计分布图。

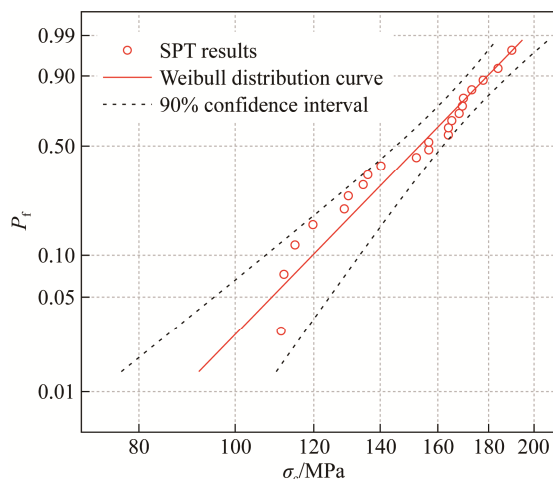


图 9 NiO-YSZ 阳极抗拉强度 Weibull 统计分布图

Fig. 9 Weibull statistical distribution diagram of tensile strength of NiO-YSZ anode

为了比较 f 和 b 的不同计算方法, 利用式(5)~式(8)分别结合式(9)、式(10)计算 NiO-YSZ 阳极试样抗拉强度, 并统计得到特征强度 σ_0 和 Weibull 模量 m 结果如表 3 所示, 其中 b_s 和 b_w 分别表示 Shetty 和 Westergaard 的计算方法。 b_s 和 b_w 两种方法计算结果十分接近, 其中 b_w 对 σ_0 计算结果略小于 b_s , 对 m 计算结果略大于 b_s 。

表 3 不同公式得到的特征强度和 Weibull 模量

Table 3 Calculation results of characteristic strength and Weibull modulus using different equations

f	b	σ_0/MPa	m
Eq. (5) (Xiong)	b_s	162.60	7.53
	b_w	160.88	7.61
Eq. (6) (Soltysiak)	b_s	162.62	7.53
	b_w	160.90	7.61
Eq. (7) (Timoshenko)		163.67	7.53
Eq. (8) (Shetty)	b_s	153.85	7.53
	b_w	152.13	7.61

f is the scale factor. b is the loading radius. σ_0 is the characteristic strength. m is the Weibull modulus.

图 10 为 4 种公式计算试样抗拉强度的 Weibull 统计结果(以 b_w 方法为例), 其中式(5)、式(6)、式(7)计算结果十分接近, 式(8)结果低于其他 3 组; 式(8) σ_0 结果比式(7)低 7%, 为相差最大 2 组; 结合上文

有限元计算结果, 4 种公式均可应用于 NiO-YSZ 阳极抗拉强度计算, 考虑到计算效率, 在后续方法总结中选用式(7)。

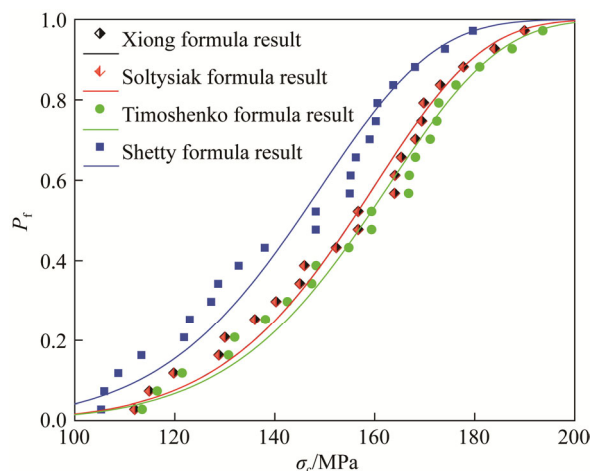


图 10 不同公式得到的抗拉强度 Weibull 统计结果(b_w)

Fig. 10 Weibull statistical results of tensile strength obtained from different formulas (b_w)

3 结论

以平板式阳极支撑 SOFC 的阳极 NiO-YSZ 材料为研究对象, 通过小冲杆试验、力学建模与分析、逆向有限元法、SEM 断口分析, 并结合 Weibull 失效概率模型, 得到了 NiO-YSZ 脆性陶瓷材料的弹性模量、特征强度和 Weibull 模量等力学性能参数, 提出了通过小冲杆试验获得固体氧化物燃料电池 NiO-YSZ 阳极陶瓷构件机械强度的方法, 具体结论如下。

1) NiO-YSZ 阳极小冲杆试验载荷-位移曲线具有 3 个载荷特征值 P_1 、 P_2 和 P_m 。通过 SEM 观察发现不同试验阶段对应了试样的裂纹萌生和扩展阶段, 载荷达到 P_1 后试样下表面中心即产生了裂纹, 确定了 P_1 为材料断裂载荷。

2) 建立了陶瓷材料小冲杆试验的力学理论模型, 通过比较 4 不同方法计算强度比例因子得到的 NiO-YSZ 阳极抗拉强度的 Weibull 统计结果, 得到了适用于小冲杆试验的 NiO-YSZ 陶瓷试样抗拉强度计算公式:

$$\sigma_c = \{1.046 -$$

$$0.621 \ln[(0.001P_1^{2/3} + t_0^2)^{1/2} - 0.675t_0]\} \frac{P_1}{t_0^2} \quad (14)$$

3) NiO-YSZ 阳极材料机械强度具有分散性, 通过逆向有限元法确定了研究对象 NiO-YSZ 阳极材料的弹性模量为 40 GPa。

4) 提出了基于小冲杆试验的固体氧化物燃料电池电极陶瓷构件机械强度的评价方法。利用该方法对 22 组试验结果进行统计分析,得到了该种材料的抗拉强度的特征强度为 160.90 MPa, Weibull 模量 m 为 7.61。

参考文献:

- [1] STAMBOULI A B, TRAVERSA E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2002, 6(5): 433–455.
- [2] RAMADHANI F, HUSSAIN M, MOKHLIS H, et al. Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 76: 460–484.
- [3] AZREEN J, NURUL A, MAHENDRA R, et al. Review of composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(15): 23314–23325.
- [4] 辛保安, 单葆国, 李琼慧, 等. “双碳”目标下“能源三要素”再思考[J]. *中国电机工程学报*, 2022, 42(9): 3117–3126.
- XIN Baoan, SHAN Baoguo, LI Qionghui, et al. *Proc CSEE*, 2022, 42(9): 3117–3126.
- [5] 胡亮, 杨志宾, 熊星宇, 等. 我国固体氧化物燃料电池产业发展战略研究[J]. *中国工程科学*, 2022, 24(3): 118–126.
- HU Liang, YANG Zhibin, XIONG Xingyu, et al. *Strateg Study CAE*, 2022, 24(3): 118–126.
- [6] 冯宇, 丁孝, 马征, 等. 固体氧化物燃料电池性能衰减的材料因素概述[J]. *陶瓷学报*, 2021, 42(3): 360–375.
- FENG Yu, DING Xiao, MA Zheng, et al. *J Ceram*, 2021, 42(3): 360–375.
- [7] LIU W, ZOU Z W, MIAO F X, et al. Anode-supported planar solid oxide fuel cells based on double-sided cathodes[J]. *Energy Technol*, 2019, 7(2): 240–244.
- [8] HAGEN A K, RASMUSSEN J F, THYDEN K. Durability of solid oxide fuel cells using sulfur containing fuels[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(17): 7271–7276.
- [9] TRINI M, JRGENSEN P S, HAUCH A, et al. 3D microstructural characterization of Ni/YSZ electrodes exposed to 1 year of electrolysis testing[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(2): F158–F167.
- [10] 杨晓, 刘学建, 黄政仁, 等. 维氏压痕对常压固相烧结碳化硅陶瓷材料力学性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(9): 965–969.
- YANG Xiao, LIU Xuejian, HUANG Zhengren, et al. *J Inorg Mater*, 2012, 27(9): 965–969.
- [11] YU J H, PARK G W, LEE S, et al. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni-YSZ cermet for SOFC anode[J]. *J Power Sources*, 2007, 163(2): 926–932.
- [12] GB/T 23805–2009, 精细陶瓷室温拉伸强度试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- GB/T 23805–2009, Fine ceramics—Test method for tensile strength of monolithic ceramics at room temperature[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [13] GB/T 3851–2015, 硬质合金横向断裂强度测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- GB/T 3851–2015, Hardmetals—Determination of transverse rupture strength[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.
- [14] GB/T 29459.1–2012, 在役承压设备金属材料小冲杆试验方法第 1 部分: 总则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- GB/T 29459.1–2012, Small punch test methods of metallic materials for in-service pressure equipments Part 1: General requirements[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012.
- [15] GB/T 29459.2–2012, 在役承压设备金属材料小冲杆试验方法第 2 部分: 室温下拉伸性能的试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- GB/T 29459.2–2012, Small punch test methods of metallic materials for in-service pressure equipments Part 2: Method of test for tensile properties at room temperature[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012.
- [16] 宋明, 李旭阳, 曹宇光, 等. 基于 BP 神经网络与小冲杆试验确定在役管道钢弹塑性性能方法研究[J]. *力学学报*, 2020, 52(1): 82–92.
- SONG Ming, LI Xuyang, CAO Yuguang, et al. *Chin J Theor Appl Mech*, 2020, 52(1): 82–92.
- [17] ZHONG J, MING S, GUAN K, et al. Application of a database in the evaluation of strengths of Cr-Mo steels by means of small punch test[J]. *Int J Mech Sci*, 2020, 166: 105195.
- [18] RASCHE S, STROBL S, KUNA M, et al. Determination of strength and fracture toughness of small ceramic discs using the small punch test and the ball-on-three-balls test[J]. *Procedia Mater Sci*, 2014, 3: 961–966.
- [19] 颜鹏, 范宇驰, 王连军, 等. 改性小冲压实验法在陶瓷力学性能评价中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(8): 1065–1072.
- YAN Peng, FAN Yuchi, WANG Lianjun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(8): 1065–1072.
- [20] 关长斌, 郭英奎, 赵玉成. 陶瓷材料导论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2005.
- GUAN Changbin, GUO Yingkui, ZHAO Yucheng. *Introduction to ceramic materials*[M]. Harbin: Harbin Engineering University Press, 2005.
- [21] 宋明, 杜传胜, 王炳英, 等. 梯度孔隙阳极固体氧化物燃料电池的热应力[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(5): 1233–1240.
- SONG Ming, DU Chuansheng, WANG Bingying, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(5): 1233–1240.
- [22] XIONG Z C, JIANG W, SHI Y, et al. Evaluation of high-temperature strength of Mo/PSZ composites by modified small punch tests[J]. *Mater Trans*, 2005, 46: 631–636.
- [23] SOLTYSIAK S, ABENDROTH M, KUNA M, et al. Strength of fine grained carbon-bonded alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$) materials obtained by means of the small punch test[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(7): 9555–9561.
- [24] TIMOSHENKO S P, KREIGER S W. *Theory of Plates and Shells*[M]. New York: McGraw Hill Higher Education, 1964.
- [25] SHETTY D K, ROSENFELD A R, DUCKWORTH W H, et al. A biaxial-flexure test for evaluating ceramic strengths[J]. *J Am Ceram Soc*, 1983, 66(1): 36–42.
- [26] WESTERGAARD H M. Stresses in concrete pavements computed by theoretical analysis[J]. *Public Roads*, 1926, 7: 25–35.
- [27] 付云伟, 张龙, 倪新华, 等. 孔隙分布不均匀性对陶瓷材料强度的影响[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(6): 1503–1508.
- FU Yunwei, ZHANG Long, NI Xinhua, et al. *Acta Mater Compos Sin*, 2014, 31(6): 1503–1508.
- [28] 龚江宏. 陶瓷材料脆性断裂的显微结构效应[J]. *现代技术陶瓷*,

2021, 42(增刊 2): 287–428.

GONG Jianghong. Adv Ceram, 2021, 42(Suppl 2): 287–428.

[29] WEIBULL W. A statistical distribution function of wide applicability[J]. J Appl Mech, 1951, 18(3): 293–297.

[30] (美)DAVID J Green 著, 龚江宏译. 陶瓷材料力学性能导论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003.

DAVID J G. An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2003.

[31] GB/T 40005–2021, 精细陶瓷强度数据的韦布尔统计分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.

GB/T 40005–2021, Weibull statistics for strength data of fine ceramics[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.

Evaluation of Mechanical Strength of NiO-YSZ Anode in Solid Oxide Fuel Cell Based on Small Punch Test

SONG Ming¹, HU Jiawang¹, JIANG Wenchun², ZHANG Yucui², NIU Ruiyan¹, TONG Jiqia¹

(1. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China;

2. College of New Energy, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China)

Extended Abstract

Introduction Solid oxide fuel cells (SOFCs) are an efficient all solid-state power generation device and an important choice for achieving the energy goals. The existing shortcomings like low high-temperature strength, structural reliability, and short service life of SOFCs restrict the commercialization of SOFCs. The core component of SOFC, *i.e.*, the positive-electrolyte-negative (PEN) multilayer composite ceramic electrode plate that works in a redox environment for a long time and bears the cyclic thermal stress caused by multiple starts and stops of the SOFC stack should have a good mechanical strength. The common anode material for SOFC is nickel oxide-yttria-stabilized zirconia (NiO-YSZ) porous ceramic. The NiO-YSZ anode has some problems such as alternating high and low temperature redox, carbon deposition, impurity poisoning, and Ni particle growth during operation, thus leading to the deterioration of the mechanical properties of the anode. It is thus of great significance to evaluate the mechanical properties of the NiO-YSZ anode for SOFCs and evolve the degradation over service time. However, the excessive clamping force can lead to the fragmentation of the entire specimen due to the thin thickness of NiO-YSZ anode and the brittleness of the material. It is difficult for conventional tensile tests to achieve the evaluation of the mechanical strength of the NiO-YSZ anode and PEN components. The small punch test (SPT) is a testing technique that uses micro-sized specimens to obtain the mechanical strength of materials without the need to clamp the specimens. This paper focused on the homogeneous NiO-YSZ anode material of planar SOFC and conducted multiple sets of SPTs. In addition, a method was also proposed to evaluate the mechanical strength of anode NiO-YSZ ceramic component of planar SOFCs using SPT.

Methods The initial experimental material was planar anode-supported SOFC multilayer PEN plate, which did not yet put into service and prepared by a tape-casting method. The anode, electrolyte, and cathode materials were NiO-YSZ, YSZ, and LSM (strontium-doped lanthanum manganate)-YSZ, respectively. The plate-shaped PEN was cut into circular specimens with a radius of $R=5$ mm. The cathode, barrier layer, and electrolyte layer of the specimen were removed by mechanical polishing. The initial thickness t_0 of the NiO-YSZ specimen was ultimately controlled to be (0.380 ± 0.010) mm.

The SPT adopted a self-developed testing machine with a self-designed SPT clamp. The experiment was controlled by displacement loading at a constant loading rate of 0.02 mm/min. The specimen underwent deformation until failure under the stamping of the punch and loading ball. The load and displacement data were collected by sensors and the load-displacement curve was drawn. The surface and fracture morphology of the specimen were observed by scanning electron microscopy (SEM). The mechanical properties of NiO-YSZ anode (*i.e.*, elastic modulus, characteristic strength, and Weibull modulus) were obtained *via* the experimental results and mechanical modeling based on an inverse finite element method and the Weibull failure probability model.

Results and discussion The load-displacement curve of SPT of NiO-YSZ has three characteristic stages and three load characteristic values P_1 , P_2 , and P_m . Based on the fracture observation by SEM, different loading stages correspond to the process of crack initiation and propagation in NiO-YSZ sample, and P_1 is determined as a fracture load of the specimen. The elastic modulus of NiO-YSZ anode is determined to be 40 GPa through a reverse finite element method, and the maximum tensile stress of the specimen occurs at the center of the lower surface when the displacement reaches its maximum value (*i.e.*, 149.16 MPa). The corresponding mechanical model was developed, and a formula for calculating the tensile strengths of NiO-YSZ anode specimens was proposed. Under the same conditions, the maximum tensile stress of the theoretically calculated for the specimen is 152.29 MPa, which is only 2.1% different from the numerical simulation result. The reason for the deviation is due to the simplification of the contact process during theoretical modeling, while the finite element method can more closely simulate the deformation between the loading ball and

the specimen during the experimental process to obtain a more accurate numerical solution. The ultimate tensile strengths of 22 NiO–YSZ specimens were calculated through the theoretical formulas. The ultimate tensile strength exhibits a certain degree of dispersion due to the inherent properties of brittle ceramic materials. Therefore, the Weibull failure probability model was used to statistically analyze the results, and the characteristic strength of ultimate tensile strength of NiO–YSZ anode material is 160.88 MPa, with the Weibull modulus of 7.61. This achieves the evaluation of strength, reliability and uniformity of NiO–YSZ anode material.

Conclusions The load-displacement curve of SPT of NiO–YSZ anode had three load characteristic values P_1 , P_2 , and P_m . Based on the SEM observation, different experimental stages corresponded to the crack initiation and propagation stages of the specimen. After the load reaches P_1 , some cracks appeared at the center of the lower surface of the specimen, and P_1 was determined as a material fracture load. A mechanical theoretical model for the SPT of ceramic materials was proposed. The Weibull statistical results of the tensile strength of NiO–YSZ anode were obtained by four different methods, and a formula for calculating the tensile strength of NiO–YSZ ceramic specimens suitable for SPT was obtained. The mechanical strength of NiO–YSZ anode material had a dispersibility, and the elastic modulus of the research object NiO–YSZ anode material was determined to be 40 GPa through the reverse finite element method. A method for evaluating the mechanical strength of SOFC electrode ceramic components based on SPT was proposed. The statistical analysis was conducted on 22 sets of experimental results, yielding a characteristic tensile strength of 160.90 MPa with a Weibull modulus (m) of 7.61 for this material.

Keywords solid oxide fuel cells; nickel oxide-yttria stabilized zirconia anode; small punch test; mechanical strength; Weibull distribution