

УДК 544.6.076.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ТОТЭ ТРУБЧАТОЙ КОНСТРУКЦИИ

А. В. Хрустов, В. П. Горелов

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

E-mail: A\_Khrustov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 01.03.10 г.

Проведено компьютерное моделирование поля механических напряжений, возникающего при изготовлении и нагревании до рабочей температуры ячеек твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) трубчатой конструкции с классическими функциональными материалами (Ni-YSZ)/YSZ/LSM. Рассмотрены ячейки с несущим твердым электролитом и с несущим анодом, а также смоделированы остаточные напряжения, возникающие при производстве модуля конус–конус с прямым контактом анод–катод. В результате моделирования установлено, что в процессе изготовления ячеек ТОТЭ с несущим анодом в них не возникают напряжения, могущие привести к разрушению ячейки. Однако высокий уровень энергии упругой деформации, накопленный в тонком слое электролита, при определенных условиях может вызвать его отслоение от несущего анода. Изготовление ячейки с несущим электролитом приводит к высокому напряжению растяжения в анодном слое, что вызывает его растрескивание. Нагрев ячеек до рабочей температуры и восстановление материала анода частично снимает остаточные напряжения слоев. Линии границ тонких слоев с несущей трубкой концентрируют значительные радиальные напряжения и могут послужить центрами отслаивания от основы. Напряжённое состояние конусной ячейки на несущем электролите не вызывает опасных уровней механических напряжений.

*Ключевые слова:* твердооксидные топливные элементы, моделирование, остаточные механические напряжения, термонапряжения.

Computer modelling of the mechanical stress state originating at manufacturing and heating to a working temperature of cells of the SOFC of a tubular design with classical functional materials (Ni-YSZ)/YSZ/LSM is developed. Electrolyte-supported and anode-supported cells are observed, and also the residual stresses originating by manufacture of the module a cone-cone with direct anode-cathode contact are simulated. Simulation of process of manufacturing anode-supported cells display that there is no the stress, able to lead to cell rupture. However, the high level of the strain energy stored in the thin electrolyte layer, under certain conditions constitute the driving force for interfacial delamination. Manufacturing of electrolyte-supported cell leads to a high tension stress in an anode layer that leads the anode layer cracking. Heating of cells to a working temperature and reduction of anode material partially removes residual stress in the cell. Lines of boundary of the thin layers with a supporting tube concentrate significant radial stresses and can serve as the centres of delamination. The stress state of a cone electrolyte-supported cell does not exceed dangerous level.

*Key words:* SOFC, modelling, the residual mechanical stresses, thermal stresses.

### ВВЕДЕНИЕ

Общеизвестно, что вещество обычно расширяется при нагревании и сжимается при охлаждении, т. е. происходит тепловая деформация тела под действием молекулярных сил при изменении температуры. Это явление объясняется тем, что повышение температуры связано с увеличением скорости движения молекул, а это ведёт к увеличению межмолекулярных расстояний и, в свою очередь, к расширению тела.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) — это устройства, осуществляющие прямое превращение химической энергии топлива в электрическую. Ячейка ТОТЭ состоит из двух пористых электродов, разделённых плотным электролитом. ТОТЭ работают при высоких температурах, что обуславливает высокую эффективность и гибкость в выборе топлива. К примеру, ТОТЭ могут электрохимически сжигать водород, монооксид углерода, метан и другие виды углеводородного топлива. Наиболее часто в ТОТЭ в качестве электролита используют диоксид циркония, стабилизи-

рованный иттрием (YSZ), металлокерамику Ni-YSZ для анода и манганит лантана-стронция (LSM) в качестве катода. Сочетание керамических материалов с разными коэффициентами термического расширения и низкой прочностью представляет собой одну из важных задач в разработке ТОТЭ. Механическая деградация ячеек ТОТЭ, вызванная неравномерным термическим расширением материалов с разными термическими коэффициентами линейного расширения (ТКЛР), является серьёзной проблемой на пути к промышленному использованию ТОТЭ.

Механические напряжения в ячейках ТОТЭ могут быть ориентировочно разделены на три типа: технологические, конструкционные и эксплуатационные. Технологические — это остаточные напряжения, которые возникают при охлаждении ячейки после технологических операций, включающих термические циклы, связанные с изготовлением ячейки (спекание керамики, припекание электродов, склейка и т. п.). Эти напряжения будут присутствовать и при рабочих температурах ТОТЭ, так как термические циклы, как правило, проводятся при более высоких температурах, чем рабочие.

Конструкционные — это напряжения, возникающие в любой конструкции вследствие механической сборки, включая силы тяжести. Эксплуатационные — это напряжения, обусловленные процессом эксплуатации ячейки. Они могут быть вызваны градиентами температуры, которые возникают из-за неравномерного выделения тепла Джоуля, а также вследствие динамического и статического давления газовых потоков. Эксплуатация ТОТЭ предполагает длительные времена, в течение которых, с одной стороны, часть механических напряжений будет отжигаться, а с другой стороны, будут появляться новые напряжения вследствие взаимодействия и деградации материалов.

Цель данной работы — исследование методами компьютерного моделирования остаточных технологических механических напряжений, возникающих в ТОТЭ трубчатой конструкции. Рассмотрены ячейки ТОТЭ с несущим электролитом и несущим анодом. Кроме того, смоделированы остаточные напряжения, возникающие при производстве модуля конус-конус с прямым контактом анод-катод. Численное моделирование выполнено на конкретном примере ячейки ТОТЭ с классическими функциональными материалами (Ni-YSZ)/YSZ/LSM.

### 1. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данной работе рассмотрены три типа ячеек трубчатой геометрии (рис. 1): с несущим анодом, с несущим электролитом (анод внутри) и сборка конических ячеек с несущим электролитом (катод внутри) с прямым контактом анод — катод.

В случае ячейки с несущим анодом (рис. 1, а) электролит и катод — это тонкие слои, нанесённые на пористую толстостенную трубку анода. Их толщины равны соответственно 0,01 и 0,2 мм. Толщина стенки анодной трубки выбрана равной 1 мм. В случае ячейки с несущим электролитом (рис. 1, б) тонкие электродные слои наносятся на плотную трубку из электролита. Толщина электролита принята равной 0,5 мм, катода — 0,2 мм и анода — 0,08 мм.

В работе отдельное внимание уделено механическим напряжениям, которые возникают на границе слоев, более коротких, чем несущая трубка, на которую они нанесены. Этой границе (см. рис. 1) соответствует значение координаты  $Z = z_0$  — начало рабочей зоны ячейки.

Конусные ячейки модуля соединяются (склеиваются) с помощью высокотемпературного проводящего герметика (рис. 1, в), ТКЛР которого совпадает с ТКЛР твёрдого электролита. Идея модуля ТОТЭ со схемой прямого контакта анод —

катод между единичными трубчатыми топливными элементами известна давно [1]. Конструкция с осевой симметрией обладает хорошей устойчивостью к термоударам, единичный топливный элемент в виде короткого конуса геометрически прост и его изготовление легко автоматизируется. При этой схеме резко упрощается проблема коммутации элементов, являющаяся одной из важных проблем ТОТЭ. Так как конусная ячейка является вариацией трубчатой конструкции с несущим электролитом и сама по себе конусная геометрия не может внести значительных изменений в напряжённое состояние по сравнению с трубчатой геометрией, в первую очередь, необходимо исследовать напряжения, возникающие в районе склейки двух конусных ячеек в модуль при помощи высокотемпературного проводящего герметика.

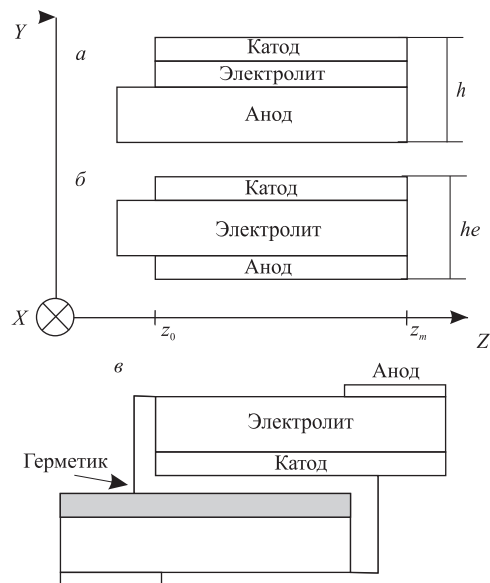


Рис. 1. Схематическое представление сечений стенок исследуемых трубчатых ячеек: а — ячейка с несущим анодом, б — ячейка с несущим электролитом, в — конусная ячейка, место соединения двух ячеек в модуль при помощи герметика.  $h_e$  — толщина электролита;  $h$  — полная толщина ячейки;  $z_0$  — начало рабочей зоны ячеек;  $z_m$  — середина трубки. Ось  $Z$  совпадает с осью трубки, ось  $Y$  направлена вдоль радиуса трубки

В ходе моделирования сделаны следующие предположения:

- Материалы компонентов ячейки ведут себя абсолютно упруго и подчиняются закону Гука:

$$\sigma = D \cdot \varepsilon, \tag{1}$$

где  $\sigma$ ,  $D$ ,  $\varepsilon$  — механическое напряжение, модуль упругости и деформация соответственно.

- Температурное расширение всех материалов ячейки линейное:

$$\varepsilon = \alpha(T) \cdot (T - T_{ref}), \tag{2}$$

где  $\alpha(T)$ ,  $T$ ,  $T_{ref}$  — соответственно ТКЛР, текущая температура и температура, при которой механические напряжения в системе отсутствуют. В моделировании  $T_{ref}$  принималась равной температурам изготовления ячеек.

- Температура однородна во всей модели.
- Материалы элементов ячейки изотропны.
- Ячейка не закреплена; внешние нагрузки отсутствуют.

- Границы между элементами ячейки считаются идеальными. Расслаивания во время моделирования не происходит.

- Пористость электродов задаётся величинами упругих модулей для пористых материалов, взятых из литературных источников.

Моделирование механических напряжений проводили методом конечных элементов (КЭ) при помощи коммерческого программного продукта. Метод КЭ — это аппроксимация сплошной физической среды с бесконечным количеством степеней свободы совокупностью подобластей (или элементов), имеющих конечное число степеней свободы. Впервые он был опубликован в работе Тернера и др. [2]. Основная идея метода КЭ состоит в том, что любую непрерывную величину (температура, концентрация, перемещение) можно аппроксимировать дискретной моделью, которая строится на множестве кусочно-непрерывных функций, определённых на конечном числе подобластей. Подробное изложение математических основ метода КЭ можно найти в книгах [3, 4].

Метод КЭ можно разделить на следующие стадии:

- рассматриваемая область делится на подобласти или конечные элементы;
- значение непрерывной величины аппроксимируется полиномиальной функцией на каждом конечном элементе и, следовательно, во всей области;
- подстановка аппроксимаций в определяющие уравнения даёт систему уравнений, которая решается из условия минимальности потенциальной энергии системы.

Погрешность решения, получаемого в результате конечно-элементной аппроксимации, плавно уменьшается по мере увеличения степени дискретизации моделируемой системы. Более плотное разбиение требует более значительных вычислительных затрат.

В ходе моделирования производится дискретизация объёма, занимаемого геометрической моделью ячейки, на элементы или, другими словами, строится сетка конечных элементов. В работе использована трёхмерная геометрическая модель ячейки. Для дискретизации модели использовались

конечные элементы второго порядка: 10-узловые тетраэдры и 20-узловые параллелепипеды. Вблизи плоскостей контакта элементов топливной ячейки задавали увеличенную плотность разбиения для учёта больших градиентов механических напряжений. Пользуясь осесимметричностью геометрии модели, вычисления проводили на секторе трубки. На плоскостях разреза в процессе расчёта ставились условия симметрии.

Далее определяются зависимости для преобразования перемещений и углов поворота в узлах к глобальной системе координат. Вычисляются матрицы жёсткости конечных элементов. В формулы для расчёта компонентов матриц жёсткости конечных элементов помимо координат узлов входят модули упругости и коэффициенты Пуассона материалов. То есть в зависимости от принадлежности элемента слою ячейки при расчёте матриц жёсткости элементов используются соответствующие характеристики жёсткости материала.

С использованием зависимостей для перехода от локальных систем координат элемента в глобальные полученные матрицы жёсткости преобразуются в глобальную систему координат. Матрицы жёсткости, представленные в глобальных координатах, объединяются в глобальную матрицу жёсткости  $[K]$ . Назначенные граничные условия, статические и кинематические, приводятся к нагрузкам и перемещениям в узлах, выраженным в глобальной системе координат, и включаются в столбец усилий  $\{F\}$ .

Полученная линейная система уравнений вида  $[K]\{U\} = \{F\}$  решается относительно столбца перемещений при помощи решателя sparse. Для каждого конечного элемента, имея перемещения (углы поворота) в узлах и аппроксимирующие функции, можно рассчитать деформации. На основе деформаций вычисляются напряжения в элементах. Напряжения в узлах смежных элементов усредняются с последующим пересчётом напряжений в пределах каждого элемента. На основе компонентов напряжённо-деформированного состояния и параметров прочности материала (материалов) производится вычисление эквивалентных напряжений. В статье принято, что положительные механические напряжения соответствуют напряжениям растяжения, а отрицательные — сжатия.

Для решения задачи необходимо знать механические свойства исследуемых материалов. Для этого исследования выбраны наиболее часто используемые в ТОТЭ материалы анода, твёрдого электролита и катода, которые составляют электрохимическую ячейку: Ni-YSZ/YSZ/LSM (таблица). Модули упругости задаются модулем Юнга и коэффициентом Пуассона, остальные модули упругости

Механические свойства типичных ТОТЭ материалов по литературным данным

Материал	T, °C				ТКЛР средний, $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
	25°C		900°C		
	Модуль Юнга E, ГПа	Коэффициент Пуассона $\nu$	Модуль Юнга E, ГПа	Коэффициент Пуассона $\nu$	
56 мас.%NiO+ +44 мас.% YSZ (20% пористость)	125 [5, 6]	0.31 [9]	119 [5, 6]	0.31 [9]	10.74
Ni-YSZ (40% пористость)	73.8 [5, 6]		54.2 [5, 6]		
Zr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub> (электролит)	205 [6, 7]	0.317 [6, 7]	151 [6, 7]	0.32[6, 7]	8.87
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> (30% пористость)	41.1 [6, 8]	0.28 [6, 8]	47.8 [6, 8]	0.28 [6, 8]	9.75

(например, модули сдвига и кручения) не являются независимыми и определяются из приведённых в таблице значений. Значения ТКЛР получены из проведённых ранее дилатометрических исследований.

## 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ

### 2.1. Остаточные механические напряжения в ячейке ТОТЭ при комнатной температуре

Примем, что ячейка топливного элемента свободна от механических напряжений при температуре изготовления топливной ячейки как электрохимической системы анод/электролит/катод, а остаточные напряжения при охлаждении с температуры изготовления до комнатной температуры вызваны несопадением ТКЛР слоев ячейки.

В случае ячейки с несущим электролитом анод наносится на электролитную основу и припекается при температуре 1350°C. Вторым шагом следует нанесение на эту двухслойную структуру катода при температуре 1100°C. Эти две стадии последовательно смоделированы следующим образом:

- исследуется распределение остаточных механических напряжений в двухслойной структуре анод/электролит при охлаждении с температуры припекаания анода до комнатной температуры,  $T_{ref} = 1350^\circ\text{C}$ ;

- исследуются остаточные механические напряжения в полной трёхслойной ячейке при охлаждении с 1100°C до комнатной температуры; при этом предполагается, что напряжение в двухслойной структуре анод/электролит при 1100°C отсутствует вследствие отжига,  $T_{ref} = 1100^\circ\text{C}$ .

Для ячеек с несущим анодом и для конусных ячеек алгоритм моделирования аналогичен. Процесс производства ячеек проходит в окислительной атмосфере, следовательно, вычисления проводились для анода, находящегося в состоянии NiO-YSZ.

### 2.2. Моделирование механических напряжений при рабочей температуре ячейки

Для выявления последовательности развития механических напряжений при рабочих условиях ТОТЭ моделирование проводили в две стадии:

- ячейка нагревается от комнатной до рабочей температуры (900°C) в воздушной среде; никель металлокерамического анода находится при этом в окисленном состоянии в виде NiO,  $T_{ref} = 1100^\circ\text{C}$ ;

- водород подаётся в анодное пространство в нагретую ячейку и NiO восстанавливается до Ni. Так как из литературных данных [10, 11] известно, что линейные размеры анода при этом не меняются, изменение механических напряжений будет обусловлено лишь изменением модуля Юнга анодного материала при восстановлении NiO,  $T_{ref} = 1100^\circ\text{C}$ .

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

### 3.1. Остаточные механические напряжения, возникающие при охлаждении ячейки до комнатной температуры

Охлаждение до комнатной температуры обоих типов трубчатых ячеек приводит к возникновению напряжений сжатия или растяжения в зависимости от конфигурации ячейки. В центре трубки ( $Z = z_m$ ) напряжения  $\sigma_x$  и  $\sigma_z$  одинаковы, а напряжение, перпендикулярное слою ( $\sigma_y$ ), близко к нулю. В начале рабочей зоны (вблизи краев трубок  $Z = z_0$ ) все три компоненты напряжения различны, и радиальное напряжение играет значительную роль ( $\sigma_y \gg 0$ ). Напряжения, возникающие в начале рабочей зоны ячеек, будут рассмотрены отдельно.

*3.1.1. Ячейка с несущим анодом.* Анодный материал Ni-YSZ имеет самое большое значение ТКЛР среди остальных компонентов ячейки (см.

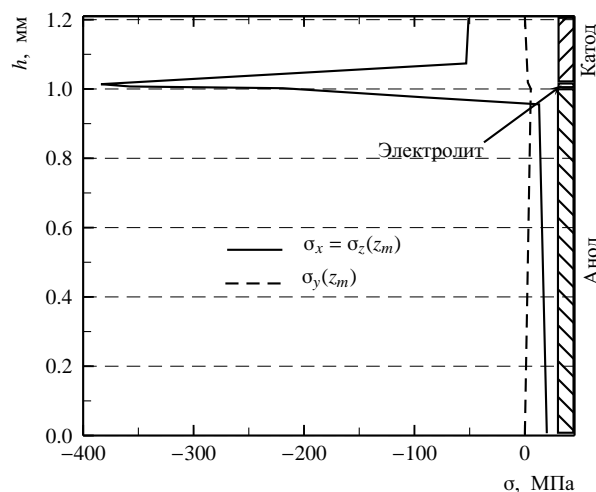
таблицу). Массивная несущая трубка анодного материала, сжимаясь при охлаждении с температуры спекания со слоем электролита до комнатной температуры, индуцирует высокое напряжение сжатия ( $-370$  МПа) в тонком слое электролита, ТКЛР которого значительно меньше. Напряжение сжатия наблюдается и в катодном слое (рис. 2, а). При охлаждении трёхслойной конструкции (анод–электролит–катод) от температуры припекания электролита и катода сжатие несущей трубки анода индуцирует сильное остаточное механическое напряжение в слое электролита  $\sigma_x = \sigma_z = -367$  МПа. Эта величина несколько меньше по сравнению с величинами (около  $-500$  МПа), представленными другими авторами для планарной геометрии ячейки на несущем аноде [12–14], что, по-видимому, объясняется влиянием геометрии ячеек. В то же время величина напряжения в радиальном направлении составляет лишь единицы МПа. Следовательно, столь высокое напряжение сжатия в тонком слое электролита при отсутствии радиальной составляющей не может привести к отслаиванию от несущей трубки.

В несущей трубке анода наблюдается напряжение растяжения величиной  $19$  МПа. Но вблизи границы анод/электролит наблюдается переход к напряжению сжатия величиной до  $-200$  МПа (см. рис. 2, а). Такое напряжение сжатия в пористом анодном слое делает границу анод/электролит наиболее вероятным местом механической деградации ячейки.

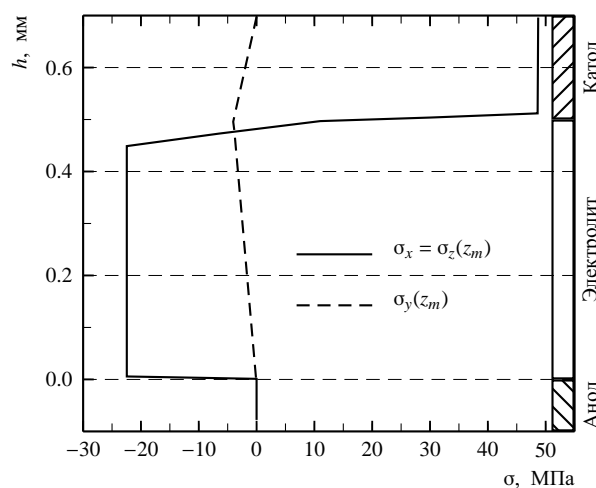
**3.1.2. Ячейка с несущим электролитом.** В ячейке ТОТЭ с несущим электролитом охлаждение двухслойной структуры анод/электролит с температуры спекания до комнатной температуры приводит к большому напряжению растяжения в анодном слое ( $\sigma_x = 415$  МПа). Массивный слой электролитного материала, имеющий меньший ТКЛР, чем у анодного материала, препятствует сжатию анодного слоя, которое происходит более быстро. Пористая структура тонкого слоя NiO-YSZ не может выдержать такого напряжения [14, 8]. Из этого следует, что анодный слой в процессе производства может растрескиваться. Действительно, сканирующая электронная микроскопия показала [8], что после спекания NiO-YSZ анод представляет собой припечённые островки кермета размером порядка  $200$  мкм, разделённые сетью трещин.

Для расчёта последующего шага технологического процесса (нанесение катода), модуль Юнга растрескавшегося анодного слоя был принят равным нулю. Это допущение не совсем точно, так как очевидно, что уцелевшие островки анодного материала порождают местные напряжения в электролите. Однако обширная сеть трещин на аноде

в целом снимает общее механическое напряжение, действующее на электролит.



а



б

Рис. 2. Остаточные механические напряжения в ячейке ТОТЭ, охлаждённой от температуры изготовления до комнатной температуры ( $Z = z_m$ ): а — ячейка с несущим анодом, б — ячейка с несущим электролитом

Моделирование напряжений в трёхслойной структуре ячейки показало, что при комнатной температуре несущая трубка электролита испытывает небольшое напряжение сжатия, в то время как катодный слой испытывает напряжение растяжения около  $50$  МПа (рис. 2, б), что является умеренным напряжением для керамических материалов. Действительно, Selcuk и соавторы [8] не наблюдали образования трещин на поверхности катода при производстве ячеек. Отслаивание катодного слоя от электролита также маловероятно, так как рассчитанное радиальное напряжение в катоде ( $\sigma_y$ ) близко к нулю.

3.1.3. *Конусная ячейка и модуль конус—конус из двух ячеек.* Моделирование изготовления ячейки конструкции конус—конус с несущим электролитом не выявило принципиальных отличий от случая трубчатой геометрии ячейки. При охлаждении двухслойной ячейки анод/электролит анодный слой испытывает большое напряжение растяжения, приводящие к растрескиванию материала. Напряжения, возникшие при охлаждении до комнатной температуры в трёхслойной структуре, повторяют данные для трубчатой ячейки с несущим электролитом и согласуются с данными, полученными нами ранее [15].

Соединение модуля двух ячеек по прямой схеме анод—катод через проводящий высокотемпературный герметик с ТКЛР, совпадающим с электролитом, не приводит к появлению значительных напряжений (рис. 3). Несущие электролитные конусы обеих ячеек испытывают небольшое напряжение сжатия. Катодный слой одной из ячеек испытывает напряжение растяжения порядка 50 МПа.

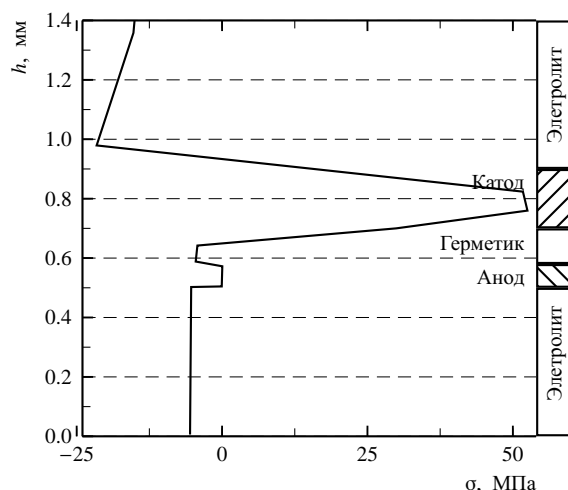


Рис. 3. Остаточные механические напряжения при комнатной температуре модуля конус—конус в месте склейки двух ячеек

### 3.2. Распределение механических напряжений при нагреве ячейки до рабочей температуры

Нагрев до рабочей температуры изменяет величину температурной деформации и значения модулей упругости материалов ячейки. Для обеих конфигураций трубчатых ячеек нагрев от комнатной до рабочей температуры (900°C) понижает уровень механических напряжений в каждом слое. В случае ячейки с несущим анодом (рис. 4, а) напряжение растяжения на аноде уменьшилось до 3.8 МПа. Слои электролита и катода по-прежнему испытывают напряжение сжатия (порядка -51 МПа для электролита и -11 МПа для катода). В случае

ячейки с несущим электролитом (рис. 4, б) величина напряжения растяжения в катодном слое понижается до 10 МПа, а электролитная несущая трубка находится под действием напряжения сжатия -5 МПа.

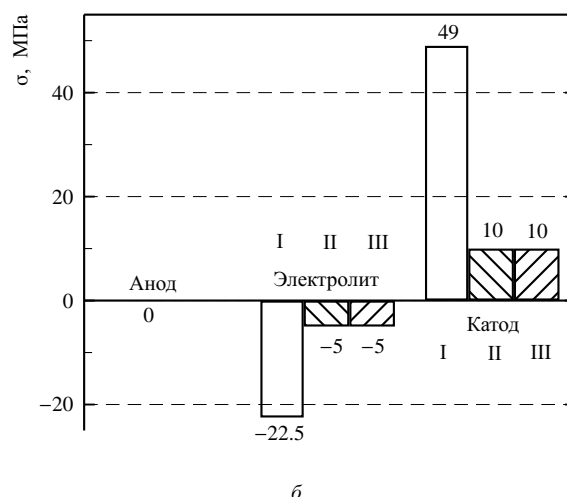
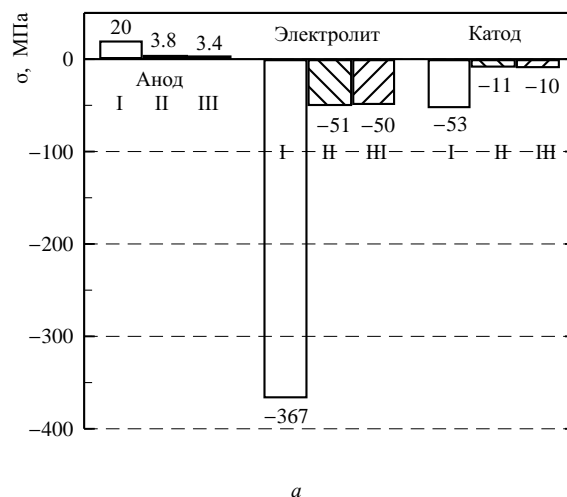


Рис. 4. Сравнение средних напряжений слоев трубчатой ячейки при комнатной температуре и при рабочей температуре 900 °С до и после восстановления анодного материала. Напряжения на аноде ячейки на несущем электролите равны нулю по причине его растрескивания в процессе изготовления ячейки: а — ячейка на несущем аноде, б — ячейка на несущем электролите. I — после нанесения при 25°C, II — до восстановления анода при 900°C, III — после восстановления при 900°C

При восстановлении NiO-YSZ до Ni-YSZ модуль Юнга металлокерамики понижается (см. таблицу). В случае ячейки ТОТЭ с несущим анодом понижение модуля Юнга несущей трубки означает уменьшение жёсткости всей конструкции. Это приводит к уменьшению напряжений в электролитном и катодном слоях.

В случае ячейки с несущим электролитом анодный слой уже является повреждённым (растрескавшимся) и восстановление NiO до Ni не

может существенно повлиять на жёсткость анодного слоя. Следовательно, восстановление анодного материала в обоих случаях практически не влияет на напряжённое состояние ячейки.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

##### 4.1. Ячейка с несущим анодом

Предыдущие расчёты показали, что остаточные температурные напряжения при комнатной и рабочей температуре не могут привести к повреждению электролитного слоя. В то же время высокое напряжение в несущем аноде вблизи электролитного слоя может привести к повреждению пористого анода в этой области.

Изготовление ячейки на несущем аноде приводит к сильному напряжению сжатия в тонких слоях электролита и катода. Отслаивание тонких слоев маловероятно по причине отсутствия нормальной к слоям компоненты механического напряжения ( $\sigma_y \sim 0$ ). Однако энергия упругого сжатия, запасённая в этих слоях, может привести к отслаиванию при приложении внешней силы нормальной к плоскости слоев (например, при сборке нескольких ячеек в модуль). Эту вероятность можно сократить уменьшением толщины электролитного слоя, что приводит к уменьшению величины сохранённой потенциальной упругой энергии.

В то же время уменьшение толщины электролита увеличивает среднее напряжение сжатия в слое электролита и катода (рис. 5, а). При этом в несущей анодной трубке наблюдается уменьшение среднего напряжения растяжения. Увеличение

толщины электролитного слоя в ячейке с несущим анодом до 50 мкм увеличивает в два раза среднее напряжение, наблюдающееся на аноде. Так как область анода вблизи электролита испытывает большие напряжения растяжения, то ячейка с тонким слоем электролита предпочтительнее с точки зрения механической устойчивости.

Изучение зависимости средних механических напряжений от радиуса трубки показало, что в несущей трубке напряжение растяжения уменьшается с ростом радиуса, а в слое катода увеличивается величина напряжения сжатия (рис. 6, а). Напряжения в тонком слое электролита не меняются при изменении радиуса ячейки. Поэтому для уменьшения напряжений на аноде более выгодно увеличение радиуса трубки в случае ячейки с несущим анодом.

##### 4.2. Ячейка с несущим электролитом

Моделирование показало высокий уровень остаточного механического напряжения растяжения в анодном слое в рассмотренном процессе производства ячейки. Неизбежно развитие обширной сети трещин. Изменение радиуса трубчатых ячеек изменяет напряжённое состояние исследуемых ячеек (рис. 6, б). В слое катода напряжение растяжения растёт с ростом радиуса трубки, в то время как напряжение сжатия в несущей трубке электролита уменьшается. Для несущего слоя электролита наблюдающиеся уровни напряжения не представляют опасности, следовательно, более выгодно уменьшение радиуса трубки с точки зрения уменьшения напряжений на катоде.

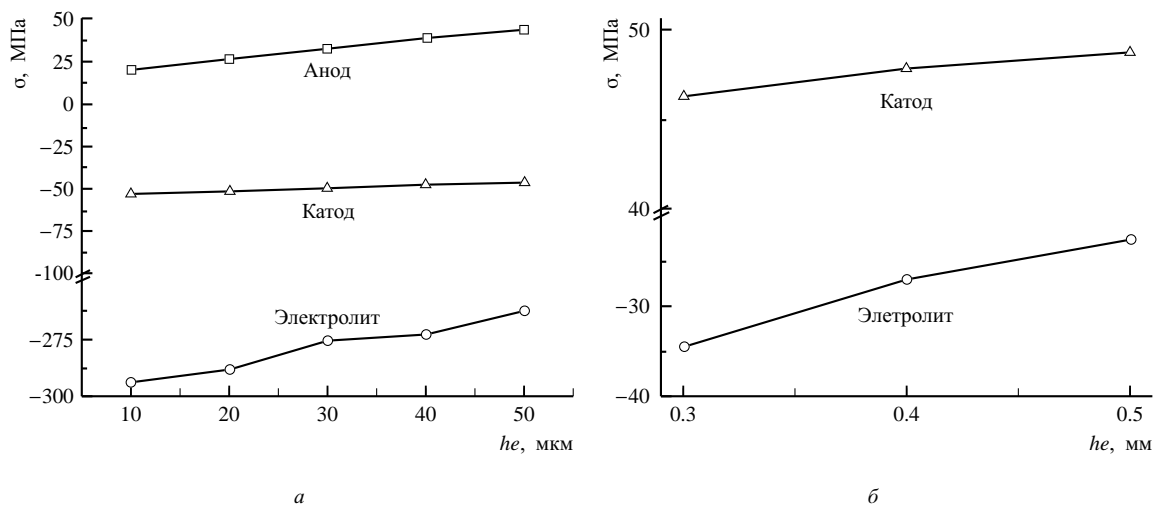


Рис. 5. Зависимость от толщины электролита остаточных напряжений ( $\sigma_x$  и  $\sigma_z$ ), возникающих при комнатной температуре: а — ячейка на несущем аноде, б — ячейка на несущем электролите

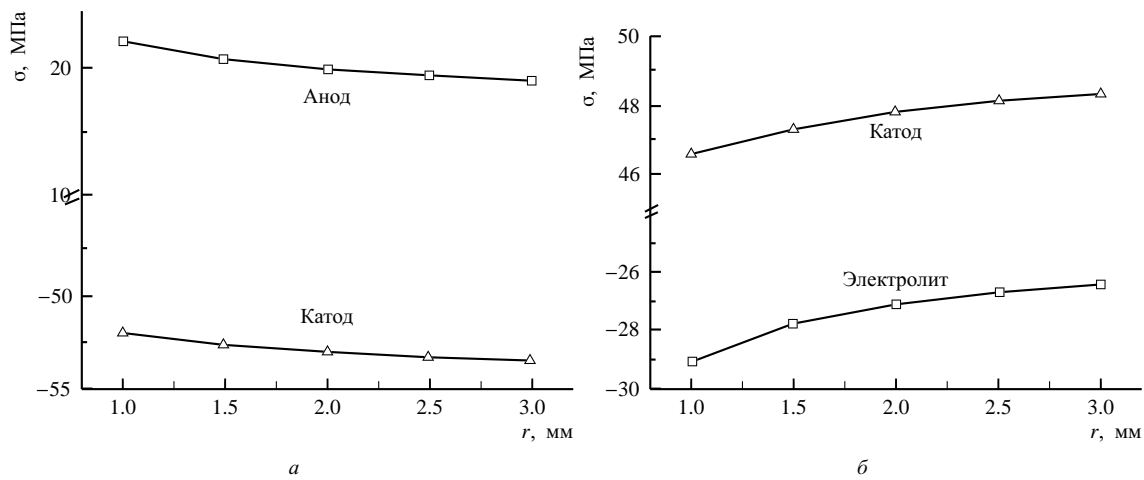


Рис. 6. Зависимость остаточных напряжений ( $\sigma_x$  и  $\sigma_z$ ) от радиуса трубки при комнатной температуре: *a* – ячейка на несущем аноде, *б* – ячейка на несущем электролите

Изменение толщины электролита также изменяет напряжённое состояние в слоях ячейки на несущем электролите (см. рис. 5, *б*): напряжение растяжения на катоде растёт, а напряжение сжатия в электролите падает с ростом толщины электролита. Следовательно, с точки зрения механических напряжений предпочтительнее более тонкий электролит.

### 4.3. Остаточные механические напряжения в начале рабочей зоны трубчатых ячеек

Как уже отмечалось ранее, радиальные распределения напряжений в центре ячейки и по её краям отличаются. В середине трубки ( $z = z_m$ ) мы

наблюдаем однородное поле напряжений ( $\sigma_z = \sigma_x$ ) в плоскости, касательной к слоям ячейки, и близкую к нулю радиальную составляющую остаточных напряжений ( $\sigma_y \sim 0$ ).

Сравнение радиальных напряжений в середине ячейки ( $Z = z_m$ ) на несущем аноде и в начале ( $Z = z_0$ ) (рис. 7, *a*) показывает их близость к нулю, что означает малую вероятность отрыва тонких слоев при условии отсутствия дефектов.

Как показали расчёты, начало рабочей зоны ячейки (см. рис. 1) характеризуется высоким значением радиального напряжения  $\sigma_y = -120$  МПа на границе анод/электролит. На границе электролит/катод напряжения достигают  $-45$  МПа, что также больше, чем в середине ячейки. В случае ячейки

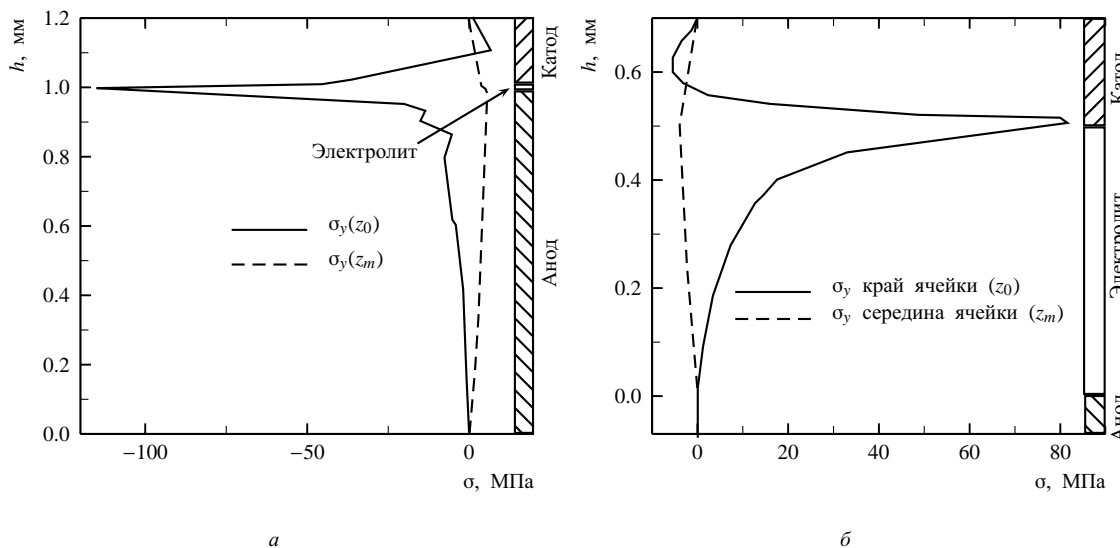


Рис. 7. Сравнение напряжений в радиальном направлении ( $\sigma_y$ ) в середине ( $z_m$ ) и в начале ячейки ( $z_0$ ): *a* – ячейка на несущем аноде, *б* – ячейка на несущем электролите



с несущим электролитом (рис. 7, б) на границе катод/электролит также наблюдаются большие величины радиального напряжения  $\sigma_r = 80$  МПа. На границе анод/электролит нет скачка напряжения потому, что анодный слой повреждён при производстве ячейки и исключён из рассмотрения. Такие высокие значения радиального напряжения могут привести к отслаиванию тонких слоев от анодной несущей трубки.

Сравнение механических напряжений ( $\sigma_z$  и  $\sigma_x$ ) в начале ячейки ( $Z = z_0$ ) с напряжениями в середине ячейки ( $Z = z_m$ ) показывает, что механические напряжения в направлениях  $X$  и  $Z$  отличаются — вблизи края трубки эти направления становятся неравнозначны друг другу.

В случае ячейки с несущим анодом на краях трубки в несущей трубке наблюдаются небольшое напряжение сжатия в направлении  $\sigma_x$  и напряжение  $\sigma_z$  переменного знака. Максимальные значения напряжений в слое электролита меньше, чем в середине ячейки. В случае ячейки с несущим электролитом напряжения в начале ячейки также отличаются от распределения напряжения в её середине. Напряжения по оси  $Z$ , как и в предыдущем случае, по абсолютной величине понижаются для всех слоев ячейки. Это объясняется близостью свободного конца трубки.

## ВЫВОДЫ

1. Произведено численное моделирование механических напряжений, возникающих при охлаждении с температуры изготовления и при рабочей температуре в трубчатых ячейках ТОТЭ (Ni-YSZ)/YSZ/LSM. Рассмотрены ячейки с несущим анодом и несущим электролитом, а также модуль конус—конус с прямым контактом анод—катод.

2. Охлаждение ячейки ТОТЭ с несущим электролитом после припекания анода NiO-YSZ индуцирует высокое напряжённое состояние, приводящее к растрескиванию анодного слоя. Механические напряжения в слоях катода и электролита намного меньше. В случае ячейки с несущим анодом охлаждение приводит к высокому напряжению сжатия в тонком слое электролита. Однако величина радиального напряжения мала и повреждение электролитного слоя маловероятно. В то же время энергии напряжённого состояния электролитного и катодного слоев велики и при приложении внешнего радиального напряжения (например, при монтаже ячейки в стек) может возникнуть отслаивание тонкого слоя электролита. Необходимо уменьшать толщину электролитного слоя для уменьшения величины накопленной упругой энергии.

3. На краях трубок при комнатной температуре наблюдаются значительные радиальные напряжения, потенциально способные привести к отслаиванию тонких слоев от основы.

4. Соединение модуля из двух конусных ячеек по прямой схеме анод—катод через проводящий высокотемпературный герметик с ТКЛР, совпадающим с электролитом, не приводит к значительным величинам напряжений.

5. Нагрев ячеек ТОТЭ обеих конфигураций (с несущим анодом и несущим электролитом) до рабочей температуры, а также восстановление анодной массы NiO + YSZ до металлокерамики Ni + YSZ понижают уровень напряжений в ячейках. Поэтому термоциклирование между комнатной и рабочей температурой не должно приводить к деградации ячеек.

6. С точки зрения механической устойчивости конфигурация ячейки с несущим электролитом является предпочтительнее ячейки с несущим анодом. Прочность плотного электролита намного превышает прочность пористого анодного кермета. Кроме того, при комнатной температуре риск отслаивания тонких слоев от основы выше для ячейки с несущим анодом. Для обоих типов трубчатых ячеек выгодно уменьшать толщину электролита.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твёрдых электролитов. М.: Химия, 1978. 310 с.
2. Turner M. J., Clough R. W., Martin H. C., Topp L. J. // J. Aeronaut. Sci. 1956. Vol. 23. P. 805–824.
3. Segerlind L. Applied Finite Element Analysis. New York: Wiley, 1985. 448 p.
4. Zienkiewicz O. The Finite Element Method in Engineering Science. London: McGraw Hill Publ., 1971. 518 p.
5. Pihlatie M., Kaiser A., Mogensen M. // J. of the European Ceramic Society. 2009. Vol. 29. P. 1657.
6. Giraud S., Canel J. // J. of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28. P. 77.
7. Atkinson A., Selcuk A. // Acta Mater. 1999. Vol. 47, N. 3. P. 867.
8. Selcuk A., Merere G., Atkinson A. // J. of Material Science. 2001. Vol. 36. P. 1173.
9. Atkinson A., Selcuk A. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 134. P.59.
10. Klemenso T., Chung C., Larsen P. H., Mogensen M. // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152 (11). P. A2186.
11. Waldbillig D., Wood A., Ivey D. G. // Solid State Ionics. 2005. Vol. 176. P.847.
12. Yakabe H., Baba Y., Sakurai T., Satoh M., Hiroswa I., Yoda Y. // J. Power Sources. 2004. Vol. 131. P.278.
13. Fisher W., Malzbender J., Blass G., Steinbrech R.W. // J. Power Sources. 2005. Vol. 150. P.73.
14. Laurencin J., Delette G., Dupeux M., Lefebvre-Joud F. // J. of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28. P.1857.
15. Хрустов А. В., Горелов В. П., Кузьмин А. В., Богданович Н. М. // Фундаментальные проблемы ионки твёрдого тела: Черногловка: Изд. гр. “Граница”, 2008. С. 96.