

连接体合金在 SOFC 还原气氛下氧化膜的形成及热应力分析

缪钟毅¹, 陈霖¹, 张文颖¹, 熊春艳²

(1. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074)

(2. 武汉工程大学, 湖北 武汉 430205)

摘要: 针对新型金属连接体材料 Fe-Cr-Co 合金, 通过 750 °C 的循环氧化实验研究其在 SOFC 阳极气氛 ($N_2+2\%H_2+60\%H_2O$) 下的高温氧化行为, 随后基于真实氧化膜和合金的界面微观形貌进行热应力分析。利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和配备能谱仪 (EDS) 的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对合金氧化膜的相结构和截面形貌以及成分进行表征; 结合图像处理和有限元仿真技术模拟合金氧化膜的热应力极值分布。结果表明, Fe-Cr-Co 合金在 750 °C 阳极中循环氧化 600 h 形成 2 μm 的氧化膜, 其由 Fe 掺杂的 Cr_2O_3 内层和 $MnCr_2O_4$ 外层所构成; 仿真分析表明界面受到的最大剪切应力极值分布在波峰与波谷之间的区域, 使得该区域的氧化膜容易最先剥落。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 金属连接体; 阳极气氛; 氧化膜真实形貌

中图分类号: TG142.33

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)06-2069-06

连接体是平板式固体氧化物燃料电池 (SOFC) 电堆的关键部件之一, 其起着连接相邻的单电池片上的阴极与阳极, 同时分配与分隔空气和燃料气体, 以及收集形成的电流并排除反应生成的产物等作用^[1]。随着固体氧化物燃料电池逐渐向中、低温发展, 其工作温度由 1000 °C 左右下降至 600~800 °C 的中温范围内, 由于金属材料其优异的机械性能、良好的导电性和导热性、以及价格低廉等优点, 因此比传统的陶瓷材料更适合作为连接体材料^[2-4]。

形成 Cr_2O_3 的铁素体不锈钢, 特别是 Fe-Cr 合金, 由于其在 SOFC 运行过程中具有相对较低的氧化膜生长速率和可接受的高电导率而被广泛用作金属连接体材料^[3]。但由于这些铁素体不锈钢的抗氧化能力不足, 以及阴极表面沉积的挥发性铬^[5]导致阴极性能下降等缺点, 限制了传统 Fe-Cr 合金在 SOFC 中的应用。功能涂层的应用和新合金的开发通常是解决这些现有问题的 2 个主要途径^[6-10]。虽然功能涂层能有效改善 Fe-Cr 合金的氧化性能, 但是却增加了制备工艺的复杂性和成本, 并且缺乏长期有效的评价。因此, 在传统 Fe-Cr 合金的基础上添加一些合金元素来提高其抗氧化性和导电性是一种的有效途径。

连接体暴露在严格的双重气氛中, 阴极侧为氧化

气氛 (通常为空气), 阳极侧为还原气氛 (氧分压在 $10^{-13}\sim 10^{-3}$ Pa 之间的燃料)。即使阳极侧的氧分压远低于阴极侧的氧分压, 金属连接体仍然容易发生氧化腐蚀。然而, 研究金属连接体材料在阳极气氛中的氧化行为较少, 如 H_2/H_2O 或重整气。虽然热力学稳定的 Cr_2O_3 和 Mn-Cr 尖晶石仍然是阳极气中的主要氧化产物, 但阳极侧和阴极侧的氧化膜生长速度和微观结构却有所不同^[11-14]。因此, 有必要进一步研究连接体合金在阳极气氛中的氧化行为。

自制的新型金属连接体用低 Cr 的 Fe-Cr-Co 合金, 其成分见表 1。为了保证合金的抗氧化性能和氧化膜的导电性, 合金中应含有适量的 Cr, 这样有利于形成连续的 Cr_2O_3 保护性氧化膜, 然而铬含量过高会导致明显的阴极中毒。Co 的加入是通过提高 Cr 元素的活性和扩散性来增强其抗氧化性^[15]。Mn 促进了 Cr_2O_3 氧化膜表面 Mn-Cr 尖晶石氧化膜的形成, 同时一定程度抑制了 Cr_2O_3 氧化膜的生长, 从而减少了 Cr 的挥发^[16]。在合金中加入少量的活性元素 Zr、La 和 Y, 以进一步提高合金的抗氧化性和氧化膜粘附性能^[17, 18]。前期的研究结果表明, Fe-Cr-Co 在空气中具有良好的抗氧化性和足够的导电性, 以及少量的 Cr 沉积^[9]。本工作进一步研究低 Cr 的 Fe-Cr-Co 合金在高水蒸气分

收稿日期: 2020-06-15

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51601173, 51702239)

作者简介: 缪钟毅, 男, 1994 年生, 硕士生, 中国地质大学(武汉)机械与电子信息学院, 湖北 武汉 430074, E-mail: mzy739144551@icloud.com

表 1 Fe-Cr-Co 合金的元素成分

Table 1 Nominal composition of the Fe-Cr-Co alloy (wt%)

Cr	Mn	Co	Zr	La	Y	C	S	P	Si	Fe
12.44	0.57	9.68	0.024	0.0074	0.0014	0.0031	0.0016	0.0088	0.032	Bal.

压的阳极气氛中的抗氧化性能。通过对氧化膜的物相、微观结构、组成进行表征以判断其是否会发生灾难性氧化。

此外，当金属连接体处于 SOFC 的工作环境时，随着工作时间的延长，外界的氧通过扩散作用，使得氧化膜的厚度不断增加。由于氧化膜与金属基体的材料参数差异较大，因此在电堆的降温冷却过程中，其产生的热应力较大^[19]。其次，氧化膜在增厚过程中由于受反应速率等影响，其形貌也会产生变化，呈现出褶皱或波浪形状，而这种不规则的氧化膜形貌所引起的应力集中，进一步会诱发氧化膜的剥落，从而最终影响电堆的工作效率。所以，已有学者对氧化膜形貌做了大量的研究^[20-26]，比如半圆状、均匀幅值正弦状以及不均匀幅值的氧化膜几何模型，采用有限元方法对热应力进行模拟。然而，与实际的氧化膜形貌相比，半圆状以及正弦状的氧化膜形貌仍存在着差距，由其计算得到的应力场与真实氧化膜的形貌计算得到的应力场也存在着一定的误差。因此，十分有必要建立真实氧化膜形貌的几何模型。

1 实 验

以纯元素为原料制备了 Fe-Cr-Co 合金，其制备原理与 Zhang^[9]等报道的相似。为了评价其抗氧化性能，采用电火花加工方法制备了尺寸为 25 mm×25 mm×1 mm 的 Fe-Cr-Co 试样，首先将各个试样的表面使用 SiC 砂纸从 200#打磨到 1200#，再接着按顺序放置在丙酮以及无水乙醇中超声波的清洗，然后将试样进行干燥，最后在 750 °C 的模拟阳极气体气氛 (N₂+2%H₂+60%H₂O) 中循环氧化 3 次。每次循环依次包括升温、保温及降温 3 个过程，其中升温时间为 3 h，保温 200 h，降温约为 7 h。混合气体的流速为 200 mL/min，氧化装置如图 1 所示。氧化试验完成后，用辐射源为 Cu K α 射线的 X 射线衍射 (X'PERT PRO) 仪和附带能谱 (EDS) 仪的扫描电镜 (SEM, Quant200) 对样品氧化膜进行表征分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化膜的形成

图 2 为 Fe-Cr-Co 合金在 750 °C 阳极气氛下循环氧化 600 h 后的 XRD 图谱。通过与标准 PDF 卡片的对比分析，除去基体 Fe-Cr 合金的衍射峰之外，合金氧化膜

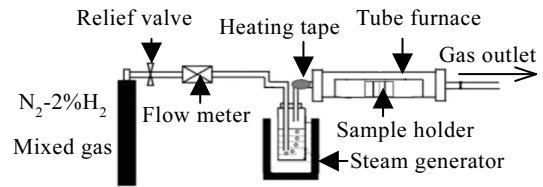


图 1 SOFC 阳极气氛中氧化实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment for oxidation in SOFC anode atmosphere

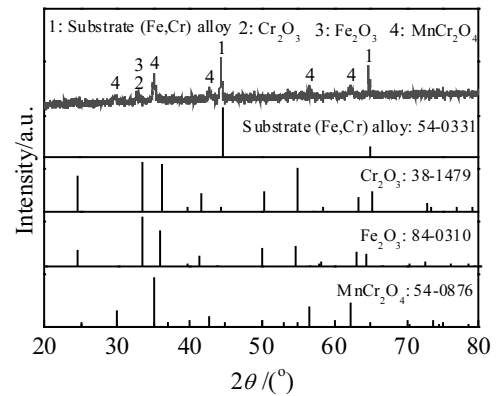


图 2 750 °C 循环氧化 600 h 后 Fe-Cr-Co 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Fe-Cr-Co alloy after cyclic oxidation at 750 °C for 600 h

主要由 Cr₂O₃ 和 Mn-Cr 尖晶石两相组成，而其衍射峰略微地向左偏移，这表明并非是纯的 Cr₂O₃ 和 Mn-Cr 相，很可能掺杂了其他的元素。通过对比分析，相对于 Cr₂O₃，图谱中的氧化物衍射峰与 Fe₂O₃ 看似更为匹配。这可能是 H₂O 的存在而影响到氧化膜的缺陷结构，因此形成的氧空位将有助于金属阳离子向外扩散。根据可能掺杂元素的离子半径，极有可能部分掺杂了 Fe。

图 3 为 Fe-Cr-Co 合金在 750 °C 循环氧化 600 h 后的截面微观形貌以及 EDS 元素线扫描。由图 3a 表明，涂层的厚度约为 2 μm，非常致密且与基底有很好的粘附性。从截面 EDS 元素线扫描中可以看出，氧化膜中的主要元素为 O、Cr、Mn 和 Fe。Cr 元素在内层氧化膜中含量达到最高，而 Mn 元素则在氧化膜的外层中含量达到最高。Fe 元素在合金基体和氧化膜的界面处含量缓慢下降直到氧化膜外侧时才达到平直，表明整个氧化膜厚度方向上都含有 Fe 元素。因此，结合前面 XRD

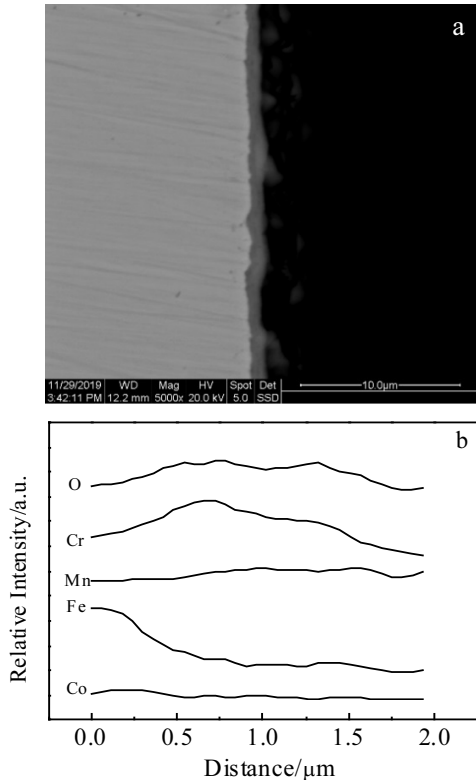


图 3 Fe-Cr-Co 合金在 750 °C 循环氧化 600 h 后的截面微观形貌及 EDS 元素线扫描

Fig.3 Cross-section morphology (a) and EDS element line scanning (b) of Fe-Cr-Co alloy after cyclic oxidation at 750 °C for 600 h

的结果, 可以证实氧化物内层主要为 Fe 掺杂的 Cr_2O_3 , 氧化物外层主要为 Fe 掺杂的 MnCr_2O_4 尖晶石。

在氧化的初始阶段, 被氧化的 Mn、Cr 元素同时生成 MnO 与 Cr_2O_3 , 但由于 Cr 元素在合金中的浓度足够高, 其活性也较大, 因此 Cr 元素选择性的氧化速率则较快, 样品的表面会被迅速氧化形成连续性的 Cr_2O_3 保护膜, 在氧化动力学的曲线上则呈现出氧化膜的厚度增长较快, 曲线的曲率较大。当氧化产生的氧化膜接近一定的厚度时, 则将主要通过元素穿透 Cr_2O_3 膜中的扩散速率来控制氧化的进程。相比于 Cr 元素在 Cr_2O_3 膜中的扩散率, Mn 元素在 Cr_2O_3 中的扩散率则要高近 2 个数量级^[27], 因此将在 Cr_2O_3 膜上产生一层 MnCr_2O_4 尖晶石从而构成双层复合结构的氧化膜。基体中的元素 Mn 与 Cr 会陆续地向外部进行扩散, 而 O 元素则会向内进行扩散, 元素间的结合将会继续产生新一轮的氧化膜。因为产生的氧化物其结构相对致密, 缺陷较少, 在合金抗氧化方面有着良好的作用, 使合金中元素的扩散减缓, 在氧化动力学曲线上表现

为氧化膜的增厚趋于平稳阶段。

随着氧化过程的持续, Cr_2O_3 与 MnO 将完全反应形成 MnCr_2O_4 , 同时次表层的合金将会产生贫 Mn 元素的区域, 该区域在瞬间会接近至 Fe-Cr 合金。因为 Mn 与 Fe 的离子半径相似, 并且在 Cr_2O_3 中金属离子的扩散系数, 其大小顺序如下^[28]: $D_{\text{Mn}} > D_{\text{Fe}} > D_{\text{Co}} > D_{\text{Cr}}$ 。因此, Fe 元素将向外扩散形成掺杂 Fe 的氧化膜层。

2.2 基于氧化膜真实微观形貌的仿真分析

2.2.1 建模基本方程

连接体所在的工作环境较为复杂, 其工作过程中容易受到热、力及化学等多种载荷的叠加作用, 例如热冲击载荷、高温燃气的腐蚀等, 对于工作环境的实现完全模拟则较为困难, 所以在研究前, 为了便于建立模型与仿真计算时的可行性, 先作了下列合理的设定^[29]: (1) 假设合金基体和氧化膜的材料是均匀且各向同性; (2) 假设材料的变形为小变形, 且为二维的平面应变方式; (3) 假设材料的界面为完好连续; (4) 假设氧化膜与基体是理想的弹塑性材料。

基于上述设定, 此处为了使计算得到简化, 材料中热传导的过程需要忽略热对流、辐射的影响, 并且热源稳定, 但其中热传导系数是与温度有关联的参数, 那么二维热传导的方程可表述为^[19]:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (1)$$

式中, c 为比热容, ρ 为密度, k 为导热系数, 根据方程上述以及温度边界条件即能对热应力的分布进行计算。

2.2.2 建模基本原理及方法

在建立氧化膜真实形貌的几何模型时, 就需使 Photoshop、CorelDraw、UG、CAD 以及 Abaqus 这些软件进行结合。将文件格式在多个软件中转换, 能够将 SEM 照片快速、有效地转换成模型图使之能被有限元软件所采用。建模的步骤为先找到一张氧化膜界面比较清晰的 SEM 照片, 然后氧化膜轮廓形貌的获取通过采用 Photoshop、CorelDraw 与 UG 及 CAD 等软件, 接着导入进 Abaqus 软件中并搭建其几何模型。如图 4 所示的详细步骤, 其具体的流程如下所示:

(1) 经 Photoshop 软件处理提取氧化膜的二值化轮廓图, 详细操作如下: ① 采用 Fe-Cr-Co 合金氧化后清晰的 SEM 截面照片, 如图 5 所示, 采用*.Png 格式进行保存, 然后在 Photoshop 软件中处理; ② 对 SEM 照片采用灰度处理的方式, 从而使黑白的对比度得到增加, 然后对图中的灰度采取阈值分割的方法, 再对灰色区域进行保留, 获得阈值分割后的图; ③ 将阈值分割后的图采取腐蚀处理的方式, 对图中的杂质点进行

处理，只保留剩下氧化膜的区域，从而提取到氧化膜截面的形貌图，如图 6 所示；④ 最终提取氧化膜形貌真实的轮廓图，而获得氧化膜二值化的位图，以*.Png 格式进行保存。

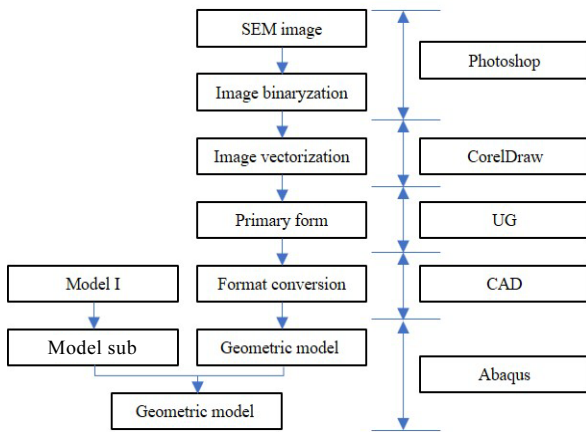


图 4 建立氧化膜真实的形貌几何仿真模型的步骤图

Fig.4 Flow chart of establishing geometric simulation model of real oxide morphology

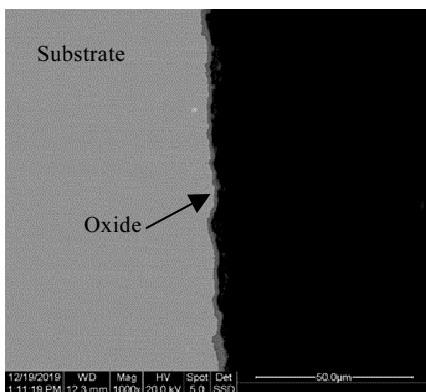


图 5 导入 Photoshop 的 SEM 照片

Fig.5 SEM image of imported Photoshop

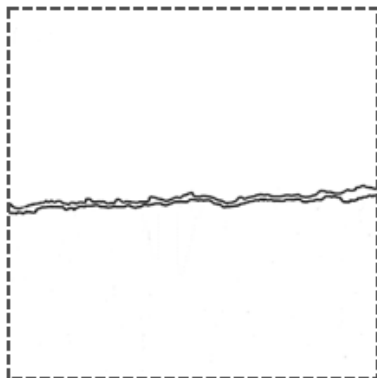


图 6 Oxide 轮廓图

Fig.6 Oxide outline

(2)在 CorelDraw 软件中对氧化膜轮廓图的二值化的位图采用矢量化方式处理，再转化成矢量图的形式，保证其不会因为其放大或缩小导致图像失真，并以*.Dwg 格式进行保存。

(3)在 UG 软件上，按照 SEM 照片中的比例尺，将矢量化后的氧化膜轮廓图缩放到和原始 SEM 照片的大小一致，接着采用清理几何的方式，就能获取氧化膜轮廓真实的矢量图，并以*.Dwg 格式进行保存。

(4)由于 Abaqus 软件兼容的文件格式有限，此处采用 CAD2016 软件将 UG 导出的*.Dwg 文件格式转化为*.igs 格式并保存。

(5)在 Abaqus 软件中建立合金氧化后的几何模型，其具体步骤如下：① 将 CAD2016 软件上导出的格式为*.igs 的文件导入进 Abaqus，再建立一个部件，命名成 Oxide；② 删掉氧化膜轮廓的下方线段，再绘制 3 条直线让模型封闭，建立得到模型 I；③ 在有限元软件 Abaqus 的 assembly 模块中，对模型 I 与氧化膜的模型采用 cut 操作，从而得到基体模型 Sub；④ 在模块 assembly 中，将模型 Oxide 与模型 Sub 采用 merge 模块进行操作，拼装成用于仿真模拟的几何模型，如图 7 所示。

2.2.3 材料参数及边界、初始条件

如前所述，假设氧化膜与合金基体为理想的弹塑性材料，Fe-Cr-Co 合金的参数见表 2^[9,19,30,31]。

在计算热应力时，除了上述的设定外，还需要设定模型的边界条件及初始条件：

(1)边界条件：对模型的左边进行固定其位移边界，然后对底边左侧的一点选择固定其位移边界的方式，就可以使模型在运行时不会产生刚性位移。在模型右侧选择 equation 方程进行约束，以保证该边上所有节点的位移在 x 方向上协调一致，如图 8 所示。

(2)温度初始条件：假设在降温冷却过程对氧化膜增厚的影响不大，即可以忽略降温冷却过程对氧化膜形貌的影响。如前所述，在降温冷却的过程中因为合金基体和氧化膜间的热膨胀不匹配，会引起氧化膜

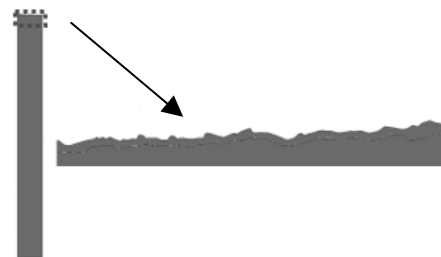


图 7 仿真模型及其氧化膜区域放大图

Fig.7 Simulation model and magnification of oxide region

表 2 Fe-Cr-Co 合金的参数

Table 2 Parameters of the Fe-Cr-Co alloy^[9, 19, 30, 31]

Parameter	E/MPa	μ	$\rho/\times 10^{-6} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$c/\text{J}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$	$\text{CTE}/\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\lambda/\text{W}\cdot(\text{cm}\cdot\text{K})^{-1}$
Oxide scale	250	0.27	3.984	755	8.5	0.3
Substrate	225	0.3	8.9	518	11.9	0.6

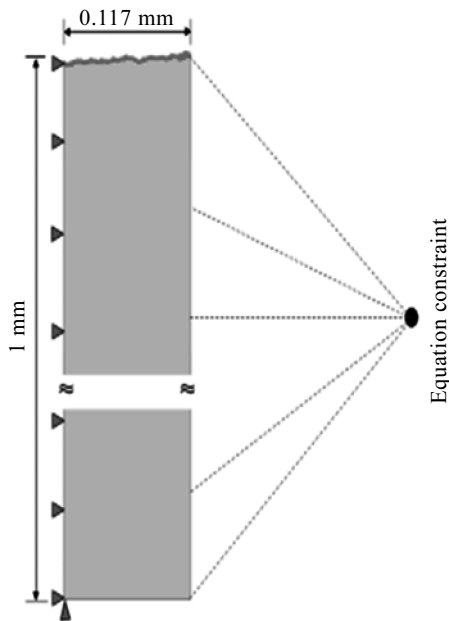


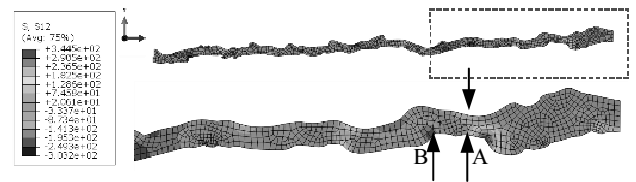
图 8 模型位移边界条件

Fig.8 Displacement boundary conditions of the model

产生剥落, 引发电堆失效, 则以最终时刻的样品从工作温度冷却降温为例进行氧化膜真实形貌的模拟, 即整个基体/氧化膜体系的初始温度为 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (1023 K), 以对流换热的方式冷却至室温, 对流换热系数为 $h=100 \text{ W}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{K})^{-1}$ ^[32]。

2.2.4 热应力分析

图 9 为采用新合金 Fe-Cr-Co 氧化后的氧化膜中剪切应力 σ_{12} 应力分布云图。云图中的红色代表剪切应力的方向为正, 即沿 x 轴正方向, 蓝色代表剪切应力的方向为负, 即沿 x 轴反方向, 因为氧化膜比合金基体层在降温冷却时收缩的慢, 并且有往波峰进行收缩的倾向。在波峰的左侧时, 氧化膜将相对于合金基体往右进行滑动; 当在波峰的右侧时, 氧化膜则相对于合金基体将往左进行滑动, 因此在氧化膜波峰的左侧, 将会承受的剪应力往左, 而在氧化膜波峰的右侧, 受到向右的剪应力。如图 9 所示, 在氧化膜波峰的右侧时, 承受的剪应力向右, 也就是在波峰左侧时的剪切应力为负方向, 而波谷右侧时的剪应力为正方向, 并且剪切应力较大的区域分布在波谷和波峰之间。图中 A 区域表示正向的剪切应力, 其值约为 344.5 MPa , 图中 B 区域表示反向的剪切应力, 其值约为 -303.2 MPa ;

图 9 氧化膜的 σ_{12} 应力分布云图及局部示意图Fig.9 σ_{12} stress distribution diagram and local diagram of oxide

如果在波峰两侧的形貌是沿着波峰的垂直线表现为对称性, 那么在波峰两侧上的剪切应力将会近似为方向相反以及大小相等的关系。Zhu 等^[33]也通过计算得到了相同的应力分布。此外, 当氧化膜界面形貌的起伏波动较大时, 其应力越容易集中, 当产生的应力值高于氧化膜和合金基体界面间的结合力时, 将会诱发氧化膜的剥落。

3 结论

1) Fe-Cr-Co 合金在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 循环氧化后, 形成 Fe 掺杂的 MnCr_2O_4 尖晶石和 Cr_2O_3 膜。氧化膜厚度约为 $2 \mu\text{m}$ 并与基体具有较好的粘附性。

2) 氧化膜截面形貌的不规则会导致降温冷却过程中发生应力集中。结合图像处理技术和有限元仿真可知, 表面界面的最大剪切应力极值分布在氧化膜波峰与波谷之间的区域, 使得该区域的氧化膜易最先剥落。本研究给出了详细的操作流程及实例, 为探讨真实的氧化膜形貌热应力提供了一种新的思路以及方法。

参考文献 References

- [1] Zhu W Z, Deevi S C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 348(1-2): 227
- [2] Fergus J W J E. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 397(1-2): 271
- [3] Yang Z, Weil K S, Paxton D M. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2003, 150(9): A1188
- [4] Yang Z G, Stevenson J W, Xia G G. *ECS Transactions*[J], 2007, 5(1): 347
- [5] Tucker M C, Kurokawa H, Jacobson C P et al. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 160(1): 130
- [6] Shaigan N, Qu W, Ivey D G. *Journal of Power Sources*[J],

- 2010, 195(6): 1529
- [7] Zhu J H, Geng S J, Ballard D A. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(16): 3682
- [8] Hua B H B, Pu J P J, Zhang J Z J *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2009, 156(1): B93
- [9] Zhang W, Yan D, Yang J *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 271: 25
- [10] Zhang W Y, Li J, Yang J *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(47): 22 246
- [11] Brylewski T, Nanko M, Maruyama T *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2001, 143(2): 131
- [12] Hua B H B, Lu F L F, Zhang J Z J *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2009, 156(10): B1261
- [13] Horita T, Xiong Y, Yamaji K *et al.* *Fuel Cells*[J], 2003, 2(3-4): 189
- [14] Horita T, Xiong Y, Yamaji K. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2003, 150(3): A243
- [15] zurek J, Wessel E, Niewolak L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2004, 46(9): 2301
- [16] Stanislawski M, Wessel E, Hilpert K *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2007, 154: A295
- [17] Safikhani A, Aminfarid M. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(5): 2286
- [18] Safikhani A S A, Esmailian M E M, Tinatiseresht T *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(14): 6045
- [19] Zhu W, Zhang Z B, Yang L. *Materials and Design*[J], 2018, 146: 180
- [20] Limarga A M, Widjaja S, Yip T H *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 153(1): 16
- [21] Zhou Y C, Hashida T. *International Journal of Solids and Structures*[J], 2001, 38(24-25): 4235
- [22] Hsueh C H, Fuller Jr E R. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 283(1-2): 46
- [23] Balint D S D C, Hutchinson J W. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 2005, 53(4): 949
- [24] Ranjbar-Far M, Absi J, Mariaux G *et al.* *Materials and Design*[J], 2010, 31(2): 772
- [25] Zhu J G, Chen W, Xie H M. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*[J], 2015, 58(3): 1
- [26] Maurel V, Busso E P, Frachon J *et al.* *International Journal of Solids and Structures*[J], 2014, 51(19-20): 3293
- [27] Yang Z, Hardy J S, Walker M S *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2005, 151(11): A1825
- [28] Cox M G C, Mcenaney B, Scott V D. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*[J], 1972, 26(4): 839
- [29] Zhang Zhibiao(张治彪). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016
- [30] Sun X, Liu W N, Stephens E *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2008, 176(1): 167
- [31] Shuai Junchao(帅浚超). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017
- [32] Hutchinson J W. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 2001, 49(9): 1847
- [33] Zhu D M, Miller R A. *Thermal Conductivity*[J], 2005, 27: 291

Formation and Thermal Stress Analysis of Oxide of Interconnects Alloy in SOFC Reduction Atmosphere

Miao Zhongyi¹, Chen Lin¹, Zhang Wenying¹, Xiong Chunyan²

(1. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

(2. Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: The high temperature oxidation behavior of a new metal interconnects material Fe-Cr-Co alloy in SOFC anodic atmosphere ($N_2+2\%H_2+60\%H_2O$) was studied by cyclic oxidation at 750 °C, and then the thermal stress analysis was carried out based on the interface morphology of the real oxide and the alloy. The phase structure, cross-sectional morphology and composition of the alloy oxide were characterized by XRD and SEM equipped with EDS, and the thermal stress extreme distribution of the alloy oxide was simulated by image processing and finite element simulation technology. The results show that 2 μm oxide is formed by cyclic oxidation of Fe-Cr-Co alloy at 750 °C anode for 600 h, which is composed of Fe-doped Cr_2O_3 inner layer and $MnCr_2O_4$ outer layer, and the simulation analysis shows that the maximum shear stress at the interface is distributed in the region between the peak and trough, which makes the oxide in this area easy to peel off first.

Key words: solid oxide fuel cell; metal connector; anodic atmosphere; true morphology of oxide