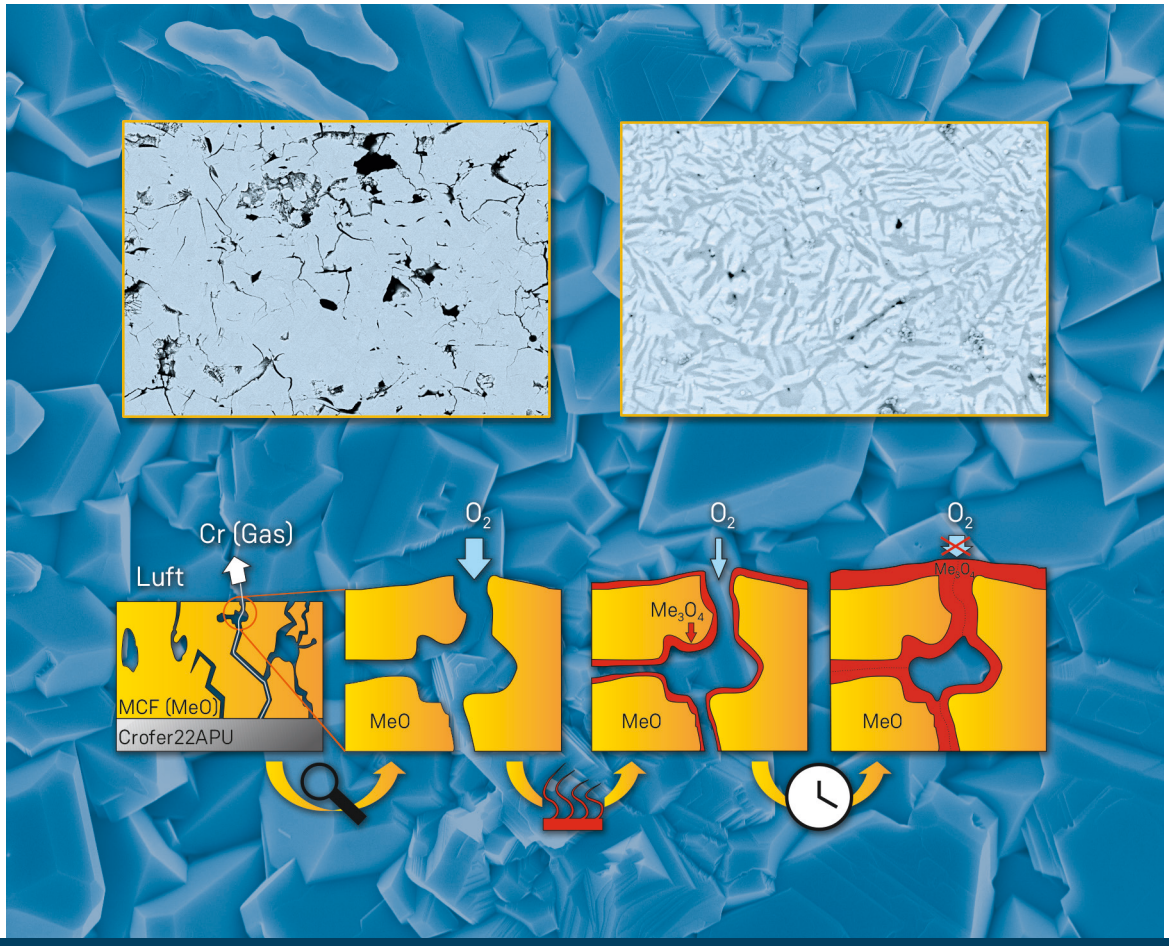


Selbstheilende plasmagespritzte $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$-Schutzschichten in Festoxidbrennstoffzellen

Nikolas Grünwald

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 422
ISBN 978-3-95806-327-3

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

JÜLICH
Forschungszentrum

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 422

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Selbstheilende plasmagespritzte $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$-Schutzschichten in Festoxidbrennstoffzellen

Nikolas Grünwald

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 422

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-95806-327-3

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb:	Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag 52425 Jülich Tel.: +49 2461 61-5368 Fax: +49 2461 61-6103 zb-publikation@fz-juelich.de www.fz-juelich.de/zb
Umschlaggestaltung:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Druck:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Copyright:	Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 422

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2018)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-327-3

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

This is an Open Access publication distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 4.0,
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Dichte Chromverdampfungsschutzschichten, die auf den Interkonnektor appliziert werden, können die chrombedingte Degradation von Festoxidbrennstoffzellen (SOFCs) vermindern. Atmosphärisch plasmagespritztes (APS) $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ (MCF) hat sich für diesen Zweck als äußerst wirksam erwiesen. Es durchläuft während des Betriebs einer SOFC jedoch Mikrostruktur- und Phasenveränderungen, die in der Literatur bislang unzureichend diskutiert wurden.

Diese Arbeit war Teil des Verbundprojektes „SOFC-Degradation“ (Fördernummer: 03SF0494A) und zielte darauf, die grundlegenden Mechanismen der Veränderungen von APS-MCF zu verstehen. Hierdurch sollen Langzeitprognosen ermöglicht und Methoden zu beschleunigten Testverfahren entwickelt werden. Aufgrund der hohen Kosten und thermisch bedingten Verformungen von APS-MCF beschichteten Interkonnektoren wird das Nasspulverspritzen (WPS) als alternatives Beschichtungsverfahren untersucht.

Für die Experimente wurden gängige Interkonnektor- und Kathodenkontaktschichtmaterialien gewählt, die im Schichtverbund mit MCF an Luft wärmebehandelt wurden, um den kathodenseitigen Betrieb einer SOFC zu simulieren. Durch das APS wird MCF in einer bei Raumtemperatur metastabilen Steinsalzphase ($(Mn,Co,Fe)_1O_1$) abgeschieden, die sich während der Wärmebehandlung, bzw. während des Betriebs einer SOFC, in die Spinellphase ($(Mn,Co,Fe)_3O_4$) transformiert, welche bis zu 1100 °C stabil ist. Diese Phasentransformation geht mit einer Sauerstoffaufnahme einher, die eine Volumenexpansion des MCF verursacht. Dadurch heilen die Mikrorisse, die in frisch gespritzten Schichten vorhanden sind, von selbst. Sobald die Risse geschlossen sind, dominiert die Festkörperdiffusion von Kationen die weitere Oxidation des Materials. Aufgrund der, verglichen mit Mangan und Eisen, hohen Diffusionsgeschwindigkeit von Kobalt, wird dieses an der Schichtoberfläche angereichert und kristallisiert in einer kubischen Spinellstruktur. Die Auswärtsdiffusion von Kationen bedingt eine Einwärtsdiffusion von Leerstellen, deren Agglomeration zu einer Erhöhung der Schichtporosität führt. Im Probeninnern entwickelt sich ein Zweiphasensystem, das aus einer kobaltreichen Steinsalzphase und einer mangan- und eisenreichen Spinellphase besteht. Mit zunehmender Auslagerungszeit transformiert die Schicht allmählich vollständig in die Spinellphase. Anschließend führen Diffusionsprozesse zu einer homogenen Verteilung der Elemente. Die beob-

achteten Phänomene ließen sich durch eine Temperaturerhöhung beschleunigen. Nachuntersuchungen betriebener Stacks mit APS-MCF-Schichten konnten die Ergebnisse der Modellproben bestätigen. Eine Chromvergiftung dieser Stacks war nicht nachweisbar.

Zur Applikation gasdichter MCF-Schichten über WPS wurde reaktives MCF-Pulver in der metastabilen Steinsalzphase hergestellt. Durch eine Auslagerung sollte, ähnlich wie bei den APS-MCF-Schichten, eine Verdichtung erreicht werden. Die Volumenexpansion des Materials führte allerdings nicht nur zu einer Verdichtung, sondern auch zu einer Delamination der Schicht.

APS-MCF-Schichten verfügen über selbstheilende Eigenschaften. Daher sind sie nicht nur hervorragend als Chromverdampfungsschutzschichten geeignet, sondern könnten auch in anderen Gebieten angewendet werden.

Abstract

Applying dense chromium protective layers between interconnector and cathode can efficiently diminish chromium related degradation of solid oxide fuel cells (SOFCs). Especially atmospherically plasma sprayed (APS) $Mn_{1.0}Co_{1.9}Fe_{0.1}O_4$ (MCF) coatings demonstrated their effectiveness concerning Cr retention within stacks tested in Jülich. Nevertheless, strong microstructural and phase changes of these coatings during operation were reported in literature, but not fully understood yet.

This thesis was part of a collaborative project called "SOFC-Degradation" (grant no. 03SF0494A), which was focused on different degradation phenomena emerging during SOFC operation. The goal of the present work was to investigate the basic mechanisms leading to the observed changes of APS-MCF coatings during operation. The results should enable long-term prediction and facilitate accelerated test-procedures. Additionally, wet powder spraying (WPS) was investigated as a cost efficient alternate coating technique.

APS-MCF coatings were heat treated in air in combination with common steel substrates and cathode contact layers to simulate SOFC operation conditions. During the APS-process MCF is reduced and deposited in a rock salt configuration ($(Mn,Co,Fe)_1O_1$), which is metastable at room temperature. By annealing these coatings in air, the material transforms to the low temperature ($T < 1100$ °C) stable spinel phase ($(Mn,Co,Fe)_3O_4$). This phase transformation is connected to an oxygen uptake and is accompanied by a volume expansion of the material. Inside the crack-network that can be found in as-sprayed coatings, this volume expansion leads to a densification and crack-healing. Subsequently, the phase transformation, which is also an oxidation process, is dominated by solid state diffusion of cations as soon as the cracks are closed. Thereby cobalt is enriched at the layer's surface as its diffusion coefficient is higher than that of manganese or iron within the layer formed. The outward diffusion of cations generates a counterflow of vacancies into the bulk, where they accumulate to form small pores. A two-phase-system composed of a cobalt-rich rock salt phase and a manganese- and iron-rich spinel phase can be observed in the coating's bulk. Extending the annealing time results in a decrease of rock salt phase and an increase of spinel phase. When the transformation to the spinel phase is completed, solid state diffusion strives for a homogeneous distribution of elements on the long term. An increase of the annealing temperature accelerates the observed phenomena. Investigations of MCF protective coatings tested in SOFC stacks lead to comparable

results. Furthermore, the stack components did not show any evidence of chromium poisoning of the cathode.

For applying dense WPS-MCF coatings, a reactive powder in a rock salt configuration was prepared to enable a densification analogue to the self-healing effect of the APS-MCF coatings. Unfortunately, the volume expansion does not just lead to a densification, but also to high mechanical stresses resulting in a spallation of the coating.

Due to the self-healing ability, APS-MCF coatings are very suitable for the application as chromium protective layers in SOFCs. Additionally, these coatings could be considered for other applications. The principle of the self-healing phenomenon could be transferred to further metastable APS coatings for various material compositions.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung 1

2 Grundlagen 3

2.1 Die Brennstoffzelle 3

2.1.1 Funktionsprinzip 5

2.1.2 Die Festoxidbrennstoffzelle 7

2.1.3 Betrieb und Degradation von SOFCs 14

2.2 Maßnahmen gegen die Chromvergiftung 16

2.2.1 Optimierung der Chromsenke 16

2.2.2 Optimierung der Chromquelle 17

2.3 Mn-Co-Fe-O-Schutzschichten 19

2.3.1 Entwicklung des Schichtmaterials $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ (MCF) 19

2.3.2 Phasenstabilität von MCF 19

2.3.3 Kristallstruktur von Mn-O, Co-O und Fe-O 25

2.3.4 Zusammenfassung der relevanten Phasen im Mn-Co-Fe-O-System 27

2.4 Diffusion 28

2.5 Oxidation 31

3 Methoden 33

3.1 Beschichtungsmethoden 33

3.1.1 Atmosphärisches Plasmaspritzen 33

3.1.2 Nasspulverspritzen 40

3.2 Probenpräparation 42

3.2.1 Substratmaterialien 42

3.2.2 Pulver 43

3.2.3 Querschliffe 46

3.2.4 Mikroproben für Synchrotron Messungen 47

3.3 Probencharakterisierung 49

3.3.1 Mikrostrukturanalysen 49

3.3.2 Phasenanalyse ... 53
3.3.3 Elementanalyse ... 55
3.3.4 Physikalische Messverfahren ... 56
3.3.5 Kontrolle und Optimierung der APS-Parameter ... 57

4 Weiterentwicklung der APS-Beschichtungsparameter ... 59

4.1 Optimierung des Trägergasflusses ... 59

4.2 Anpassung des Beschichtungswinkels ... 66

5 Mikrostruktur- und Phasenentwicklung von APS-MCF ... 71

5.1 Modellsysteme ... 71
5.1.1 Rissheilung ... 78
5.1.2 Kobaltreiche Deckschicht ... 84
5.1.3 Zweiphasensystem ... 89
5.1.4 Porenentwicklung ... 103
5.1.5 Wechselwirkung mit angrenzenden Funktionsschichten ... 105

5.2 Realsysteme ... 111
5.2.1 Jülicher Stacks ... 111
5.2.2 HEXIS-Stacks ... 119

5.3 Alternative Methode zur MCF-Beschichtung ... 123

6 Zusammenfassung und Ausblick ... 127

Literaturverzeichnis ... 131

Danksagung ... 139

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
8YSZ	Mit 8 mol% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (engl. *Alkaline Fuel Cell)*
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
arb. un.	Willkürliche Einheit (engl. *arbitrary units*)
ASC	Anodengestützte Brennstoffzelle (engl. *Anode Supported Fuel Cell*)
Cermet	Keramik-Metall-Verbindung
CGO	Gadoliniumdotiertem Ceroxid ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$)
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle (engl. *Direct Methanol Fuel Cell*)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl. *Electron Backscatter Diffraction*)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (eng. E*nergy Dispersive X-Ray Spectroscopy*)
engl.	englisch
ESRF	engl. *European Synchrotron Radiation Facility*
FIB	Ionenfeinstrahlanlage (engl. *Focused Ion Beam*)
Gew.	Gewicht
HAADF	engl. *High-Angle Annular Dark Field*
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung
IFA	Inertgasschmelzverfahren (engl. *Inert Gas Fusion Analysis*)
Kum.	kummulativ
LCC10	Lanthan-Mangan-Kobalt-Kupfer-Oxid ($La_{1,0}Mn_{0,45}Co_{0,35}Cu_{0,2}O_3$)
LCC12	Lanthan-Mangan-Kobalt-Kupfer-Oxid ($La_{0,97}Mn_{0,4}Co_{0,3}Cu_{0,3}O_3$)
LSCF	Lanthan-Strontium-Kobalt-Eisen-Oxid ($La_{0,58}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$)

LSM	Lanthan-Strontium-Mangan-Oxid ($La_{0,65}Sr_{0,3}MnO_3$)
MCF	Mangan-Kobalt-Eisen-Oxid $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$
MCFC	Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (engl. *Molten Carbonate Fuel Cell*)
NLPM	Norm Liter pro Minute
PAFC	Phosphorsäurebrennstoffzelle (engl. *Phosphoric Acid Fuel Cell*)
PE	Primärelektron
PEMFC	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)
RE	Rückstreuelektron
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop
ScSZ	scandiumstabilisiertes Zirkoniumdioxid
SE	Sekundärelektron
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (engl. *Solid Oxide Fuel Cell)*
SRNT	Synchrotron-Röntgen-Nano-Tomographie
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl. *Scanning Transmission Electron Microscope)*
TAK	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
WKM	Wärmekraftmaschine
WPS	Nasspulverspritzen (engl. *Wet Powder Spraying*)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. *X-Ray Diffraction*)
YSZ	Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\partial c/\partial x$	mol / m^4	Konzentrationsgradient
a	-	Aktivität
C	-	Amplitude
c	mol / m^3	Konzentration
D	m^2 / s	Diffusionskoeffizient
d	m	Netzebenenabstand
F	(A · s) / mol	Faraday-Konstante
G	J	Gibbs-Energie / Freie Enthalpie
G^0	J	Gibbs-Energie unter Standardbedingungen
H	J	Enthalpie
I	A	Stromstärke
J	1 / (m^2 · s)	Teilchenstromdichte
p	Pa	Druck
$p(O_2)$	Pa	Sauerstoffpartialdruck
P	W	Leistung
R	J / (mol · K)	Universelle Gaskonstante
S	J / K	Entropie
T	°C	Temperatur
U	V	Spannung
U_0	V	Gleichgewichtsspannung
v	-	stöchiometrischer Koeffizient
V	m^3	Volumen
y_0	-	y-Achsenabschnitt
z	-	Wertigkeit
δ	-	Stöchiometrische Abweichung

η	-	Wirkungsgrad
θ	°	Beugungswinkel
λ	m	Wellenlänge
φ_0	°	Offsetwinkel
ω	1/s	Kreisfrequenz

1 Einleitung und Zielsetzung

Bei der Verbrennung fossiler Energieträger entsteht das klimaschädliche Treibhausgas Kohlenstoffdioxid (CO_2), welches in hohem Maße für die vom Menschen verursachten Klimaveränderungen verantwortlich ist [1,2]. Fossile Brennstoffe effizienter und in Maßen zu nutzen, ist daher unumgänglich und rückt aktuell immer stärker in den Fokus von Gesellschaft und Medien. Die deutsche Bundesregierung formulierte im Jahr 2014 klar definierte Klimaziele, nach denen der CO_2-Ausstoß sukzessiv reduziert werden soll [3]. Hierfür ist ein Ausbau der Nutzung regenerativer Energiequellen, wie Wind- und Solarenergie, essentiell. Die Leistungsabgabe dieser Quellen ist von der Natur abhängig und unterliegt somit starken Schwankungen. Dies stellt neue Anforderungen an die Energiespeicherung und die Netzstabilität. Bisherige Energiespeicher haben eine begrenzte Kapazität (z. B. Batterien), eine zu kurze Speicherdauer (z. B. Schwungradspeicher oder Kondensatoren), einen zu geringen Wirkungsgrad (z. B. Druckluftspeicher) oder sind an geographische Gegebenheiten gebunden (z. B. Pumpspeicherkraftwerke). Gekoppelte Elektrolyse- und Brennstoffzellensysteme ermöglichen eine effiziente Energiewandlung und sind nicht in ihrer Kapazität limitiert, da Energie in Form von Brennstoffen separat gespeichert wird. Vorteilhaft ist auch ihr modularer Aufbau, wodurch Brennstoffzellen ohne starke Einbußen ihrer Effizienz in unterschiedlichen Größen gefertigt, und damit flexibel eingesetzt werden können. Die Festoxidbrennstoffzelle (engl. *Solid Oxide Fuel Cell,* SOFC) ist eine Variante der Brennstoffzelle, die bei Temperaturen zwischen 650 °C und 1000 °C betrieben wird, um die nötige Sauerstoffionenleitfähigkeit im keramischen Elektrolyten zu gewährleisten. Die hohen Betriebstemperaturen ermöglichen außerdem die Verwendung relativ günstiger Katalysatormaterialien, wie z. B. Nickel, sowie die interne Reformierung fossiler Energieträger. Hierdurch kann neben Wasserstoff auch Erdgas oder Biogas in Energie umgewandelt werden, wodurch eine allmähliche Umstellung auf eine wasserstoffbasierte Infrastruktur ermöglicht wird. Der elektrische Wirkungsgrad von SOFCs liegt mit ca. 60 % wesentlich höher als der von durchschnittlichen Gas- und Kohlekraftwerken [4]. Die kompakte modulare Bauweise und die Kompatibilität mit dem bestehenden Gasnetz machen SOFCs vor allem für eine dezentrale stationäre Energieversorgung interessant. Mit einer Kraft-Wärme-Kopplung, bei der die Abwärme für Warmwasser o. ä. genutzt wird, können in realen Systemen bereits Gesamtwirkungsgrade von bis zu 95 % erreicht werden [5–7]. Eine Markteinführung scheiterte bisher, neben zu hohen Herstellungskosten, an der zu schnellen Alterung von SOFC-Systemen, obwohl in den letzten Jahren große Fortschritte in der Verminderung der Alterung,

auch Degradation genannt, erzielt wurden [8]. Die Verwendung von chromhaltigen Stählen als Interkonnektor bei Mitteltemperatur-SOFCs ermöglicht eine kostengünstige Herstellung, führt jedoch beim Betrieb zum Abdampfen von Chromoxiden, die sich in schädigender Weise an der Kathode ablagern. Um dieser als Chromvergiftung bezeichneten Schädigung entgegenzuwirken, werden Stähle wie z. B. Crofer 22 APU (ThyssenKrupp VDM) verwendet, auf deren Oxidoberfläche sich ein Cr-Mn-Spinell ausbildet, der das Chromabdampfen verringert [9]. Das Auftragen einer gasdichten Materiallage als Chromverdampfungsschutzschicht zwischen Interkonnektor und Kathode reduziert die Menge der abdampfenden Chromspezies zusätzlich [8–11]. $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ (MCF) Schichten [12], die über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) aufgebracht werden, demonstrieren in Labor- und Systemtests eine ausgezeichnete Leitfähigkeit und eine starke Verminderung der chrombedingten Alterung [8,13–15]. Jedoch zeigen Untersuchungen frisch gespritzter und an Luft ausgelagerter APS-MCF-Schichten eine deutliche Veränderung der Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung [16–19].

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projektes (Fördernummer: 03SF0494A) mit dem Titel: „Verbundvorhaben SOFC Degradation: Analyse der Ursachen und Entwicklung von Gegenmaßnahmen“ (Juni 2014 bis Dezember 2017). Sie befasst sich mit der intensiven Untersuchung der Mikrostruktur- und Phasenveränderungen von APS-MCF-Chromverdampfungsschutzschichten in Kurz- und Langzeittests. Das Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen ist für Vorhersagen der Schichtalterung im Systembetrieb essentiell. Zur Optimierung der Applikation von kostengünstigen Chromverdampfungsschutzschichten wird das Nasspulverspritzen von reaktivem MCF-Pulver untersucht.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel führt zunächst in das Thema Brennstoffzelle ein und erläutert anschließend die Funktionsweise und den Aufbau anodengestützter SOFCs. Es werden die Notwendigkeit und die möglichen Applikationsverfahren von Chromverdampfungsschutzschichten diskutiert, und der Vorteil von APS-MCF-Schichten herausgestellt. Nach einer kurzen Einführung in die Entwicklung von MCF wird auf die Stabilität der Kristallphasen dieses Materials eingegangen. Diffusions- und Oxidationsprozesse spielen sowohl bei der Degradation von SOFCs als auch bei thermisch bedingten Veränderungen von APS-MCF-Schutzschichten eine wesentliche Rolle und werden am Ende dieses Kapitels erläutert.

2.1 Die Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, dessen Grundprinzip 1838 von Christian Friedrich Schönbein entdeckt wurde. 1839 entwickelte Sir William Robert Grove auf dieser Grundlage eine galvanische Zelle, die er Gasbatterie nannte. Trotz des verwirrenden Namens ist die Funktionsweise seiner Erfindung der heutiger Brennstoffzellen sehr ähnlich. Diese unterscheiden sich von Batterien vor allem durch die kontinuierliche Zuführung der Reaktanden, wodurch die Kapazität nicht durch die Brennstoffzelle selbst begrenzt ist. In der wohl bekanntesten Art von Brennstoffzelle wird, wie bei einer Art Umkehr der Elektrolyse, die chemische Energie der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser direkt in elektrische Energie umgewandelt. Dabei entfallen verlustreiche Energieumwandlungsschritte, wie es bei thermischen Energiewandlern der Fall ist. Bei Wärmekraftmaschinen (WKM), wie z. B. Turbinen und Verbrennungsmotoren, wird die in den Brennstoffen gespeicherte chemische Energie zunächst durch Verbrennung in thermische Energie transformiert und anschließend über mechanische in elektrische Energie umgewandelt. Der theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrad einer WKM kann über das Carnot-Gesetz berechnet werden:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_U}{T_O} \tag{2-1}$$

Wobei T_U die niedrigste und T_O die höchste Temperatur (in Kelvin) des Prozesses beschreibt.

Bei Brennstoffzellen wird die chemische Energie der Brennstoffe direkt in elektrische Energie umgewandelt und die verlustbehafteten Umwandlungsschritte über thermische und mechanische Energie eingespart. Daher spricht man bei Brennstoffzellen auch von der kalten Verbrennung. Der elektrische Wirkungsgrad η lässt sich über den Gibbs‘schen Wirkungsgrad berechnen:

$$\eta_{Gibbs} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T\frac{\Delta S}{\Delta H} \tag{2-2}$$

Mit der freien Enthalpieänderung (oder Gibbs-Energie) ΔG, der Enthalpieänderung ΔH, der Entropieänderung ΔS und der absoluten Temperatur T. Im Gegensatz zum Carnot-Wirkungsgrad (2-1) sinkt der Gibbs’sche Wirkungsgrad mit zunehmender Temperatur, wie Abbildung 2-1 graphisch veranschaulicht.

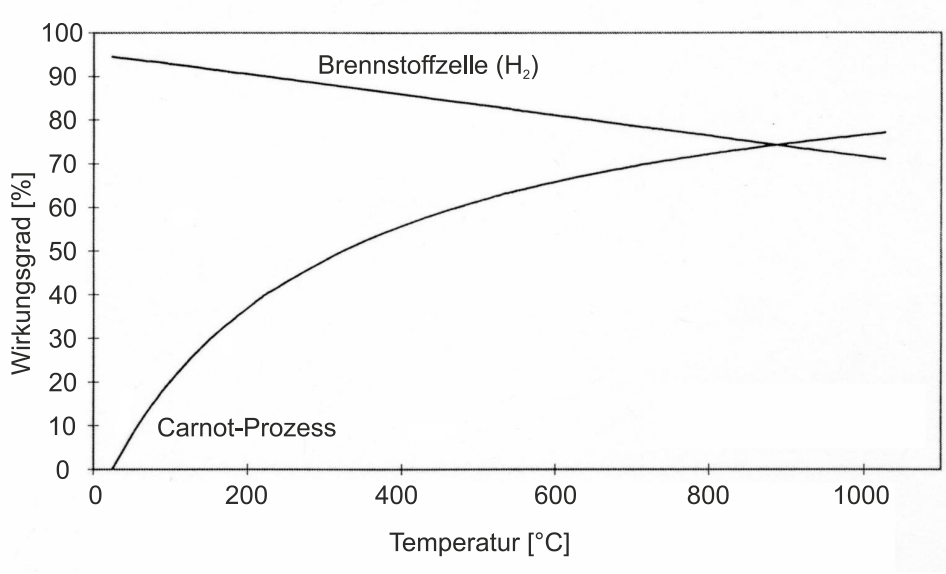


Abbildung 2-1: Temperaturabhängigkeit der Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle und einer Wärmekraftmaschine bei T_U = 25 °C unter Normaldruck [20].

Der Gibbs’sche Wirkungsgrad gilt allerdings nur für vollständig reversible Prozesse und stellt, wie auch der Carnot-Wirkungsgrad, das theoretisch erreichbare Maximum dar. In realen Systemen erreichen Brennstoffzellen elektrische Wirkungsgrade von ca. 45 % bis 60 % [4]. Moderne Gas-und Dampf-Kombikraftwerke erreichen heute bereits ebenfalls Wirkungsgrade von bis zu 60 %, welche allerdings nur in sehr großen Anlagen realisiert werden können. Aus diesem Grund werden solche Kraftwerke fern ab von bewohnten Gebieten errichtet. Die hohe

Temperatur, die für eine effiziente Energieumwandlung bei WKM nötig ist, steigert die Emission von giftigen Stickoxiden [21]. Der Wirkungsgrad von Brennstoffzellen ist nahezu unabhängig von deren Dimensionierung, sodass kleine Systeme in einzelnen Haushalten oder Wohnblocks eingesetzt werden können. Durch die Nutzung der Abwärme für Warmwasser, die als Fernwärme bekannt ist, kann der Gesamtwirkungsgrad auf 85 % bis 90 % erhöht werden [6,22]. Zusätzlich sind die Abgase von SOFC-Systemen im Wasserstoffbetrieb vollständig schadstofffrei und bei der Umsetzung von Methan (CH_4) wesentlich schadstoffärmer als es bei thermischen Kraftwerken der Fall ist [23].

Für eine konkurrenzfähige Markteinführung von Brennstoffzellen müssen zum einen die Herstellungskosten reduziert und zum anderen die Haltbarkeit der Systeme erhöht werden.

2.1.1 Funktionsprinzip

Eine Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden, die durch eine ionendurchlässige und elektrisch isolierende Membran, dem Elektrolyten, voneinander getrennt sind. Auf der Seite der Anode wird das Brenngas, z. B. H_2, CH_4 oder CH_3OH, zugeführt und auf der Kathodenseite ein Oxidationsmittel, meist Sauerstoff, zur Verfügung gestellt. Die chemische Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode führt zur Oxidation des Brenngases auf Seiten der Anode, und zur Reduktion der Sauerstoffmoleküle, zu zweifach negativ geladenen Sauerstoffanionen, auf der Kathodenseite. Durch die Wahl eines geeigneten Elektrolyten können, je nach Brennstoffzellentyp, entweder positiv geladene Ionen von der Anode zur Kathode, oder negativ geladene Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode diffundieren, wie in Abbildung 2-2 dargestellt ist. Die Elektronen können von der Anode nicht durch die Membran zur Kathode gelangen und werden durch eine elektrische Verbindung zwischen den beiden Elektroden über einen Verbraucher umgeleitet.

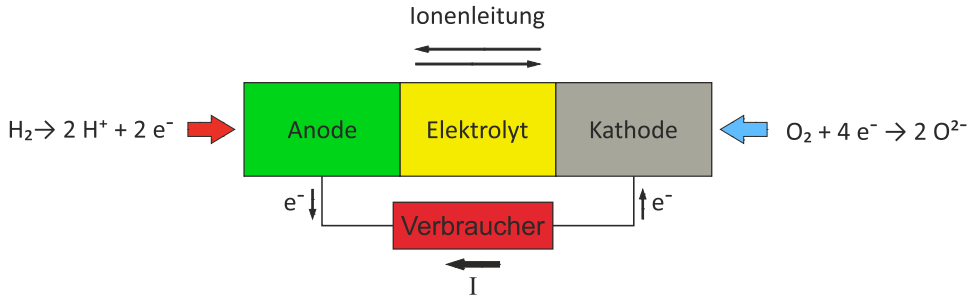


Abbildung 2-2: Prinzip einer Brennstoffzelle. Eigene Abbildung nach [24].

Ohne elektrische Kontaktierung stellt sich nach einiger Zeit eine Gleichgewichtsspannung U_0 ein, die auch offene Zellspannung genannt wird. Diese kann über die Nernst-Gleichung berechnet werden:

$$U_0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot ln\left(\frac{p(O_2)_{Kathode}}{p(O_2)_{Anode}}\right) \tag{2-3}$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur, z die Anzahl der pro Sauerstoffmolekül übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante und $p(O_2)$ der Sauerstoffpartialdruck auf Kathoden- und Anodenseite.

In der Vergangenheit wurden verschiedene Brennstoffzellentypen entwickelt, die sich maßgeblich in der Wahl des Elektrolyten und in ihren Betriebsbedingungen unterscheiden. Abbildung 2-3 gibt eine Übersicht der Betriebstemperaturen, der möglichen Brennstoffe und der Ionenleitung dieser Zellen. Allgemein wird zwischen Niedertemperatur- (T < 200 °C) und Hochtemperaturbrennstoffzellen (T > 600 °C) unterschieden. Zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen gehören die alkalische Brennstoffzelle (engl. *Alkaline Fuel Cell*, AFC), die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC), die Direktmethanolbrennstoffzelle (engl. *Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC) und die Phosphorsäurebrennstoffzelle (engl. *Phosphoric Acid Fuel Cell*, PAFC). Den Hochtemperaturbrennstoffzellen werden die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (engl. *Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC) und die SOFC zugeordnet.

Jedes dieser Konzepte hat Vor- und Nachteile bezüglich Kosten, Haltbarkeit, Brennstoffverfügbarkeit und Betriebsbedingungen. Bei Niedertemperaturbrennstoffzellen werden generell hohe Anforderungen an die Gasreinheit gestellt, um zu verhindern, dass die teuren Platin-Katalysatoren durch Kohlenstoffmonoxid oder Schwefelverbindungen beschädigt werden. Ausnahme bildet die AFC, welche bei niedrigen Temperaturen auch mit günstigeren Katalysatoren aus Nickel oder Silber betrieben werden kann. Jedoch ist die Haltbarkeit aufgrund des korrosiven Elektrolyten sehr begrenzt. Für die bekannteste Art der Brennstoffzelle, der PEMFC, fehlt bis heute ein Wasserstoffnetzwerk, das für eine großflächige Nutzung dieser Systeme notwendig wäre. Dennoch findet dieser Brennstoffzellentyp bereits Anwendung im mobilen Sektor [25]. Die Hochtemperatursysteme MCFC und SOFC können, durch interne Reformierung bei hohen Betriebstemperaturen, neben reinem Wasserstoff auch Kohlenwasserstoffe wie z. B. Methan oder Propan als Brennstoffe verwerten. Zusätzlich können in diesen beiden Konzepten kostengünstige Nickel-Katalysatoren verwendet werden. Auf der anderen Seite werden durch die hohen Betriebstemperaturen auch hohe Anforderungen an die Stabilität der Bauteile der Brennstoffzellen gesetzt. Damit es beim Hochheizen und Abkühlen der Systeme nicht zur thermomechanischen Ermüdung kommt, ist ein angepasster thermischer Ausdehnungskoeffizient bei der Auswahl der Materialien für die Funktionsschichten sehr wichtig.

Das größte Potential der SOFC wird bisher in stationären Anwendungen (z. B. als Blockheizkraftwerk) gesehen, da durch die Nutzung der Abwärme ein sehr hoher Wirkungsgrad erzielt werden kann, eine dezentrale Energieversorgung für Netzstabilität sorgt und eine Brenngasversorgung über das bereits vorhandene Erdgasnetz möglich ist.

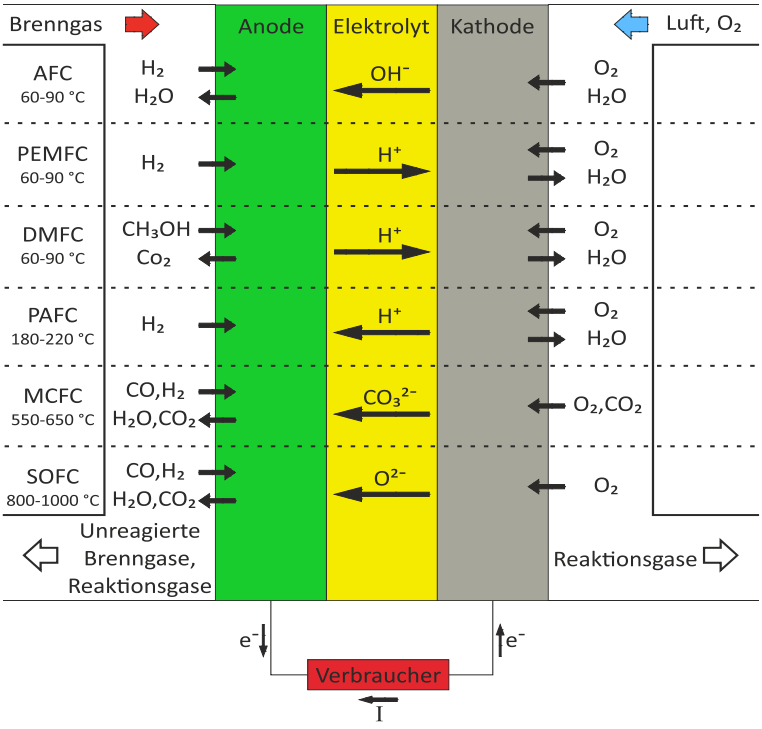


Abbildung 2-3: Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellentypen. Eigene Abbildung nach [26].

2.1.2 Die Festoxidbrennstoffzelle

Das Kernstück einer SOFC ist ein gasdichter keramischer Elektrolyt, der bei Temperaturen zwischen 600 °C und 1000 °C eine hohe Leitfähigkeit für Sauerstoffanionen aufweist. Um eine optimale Brenngas- und Luftversorgung der reaktiven Zonen zu gewährleisten, sind die Elektroden porös. An diesen reaktiven Zonen findet während des Betriebs auf der Kathodenseite die Reduktion des Sauerstoffs bzw. auf der Anodenseite die Reaktion des Brenngases mit den Sauerstoffionen statt:

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \tag{2-4}$$

$$2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^- \tag{2-5}$$

Damit die Reaktionen (2-4) und (2-5) ablaufen können, müssen an den reaktiven Zonen drei Bedingungen erfüllt sein. Erstens muss ein Zugang zur Gasphase bestehen, um die Reaktionszone mit Sauerstoff- bzw. Brenngasmolekülen zu versorgen. Zweitens muss eine elektrische Verbindung zur jeweiligen Elektrode gewährleistet sein, damit die benötigten Elektronen bereitgestellt bzw. die freiwerdenden Elektronen abgeleitet werden können. Drittens muss ein Zugang zur ionenleitenden Phase, dem Elektrolyten, bestehen, damit die reduzierten Sauerstoffanionen von der reaktiven Zone auf der Kathodenseite zu der reaktiven Zone auf der Anodenseite diffundieren können. Diese reaktiven Zonen, an denen sowohl eine elektrische als auch eine ionische Leitfähigkeit und Zugang zu Luft, bzw. Brenngas, besteht, werden Dreiphasengrenzen genannt. Abbildung 2-4 skizziert die aktive Oberfläche für drei verschiedene Leitungsmechanismen. Falls die Elektrode eine unzureichende ionische Leitfähigkeit besitzt und der Elektrolyt als dichte Schicht mit geringer Oberflächenrauheit hergestellt wurde, ist die Dreiphasengrenze sehr gering, wie in Abbildung 2-4 (a) dargestellt. Um die aktive Zone zu vergrößern, kann das Elektrolytmaterial mit dem Elektrodenmaterial gemischt und als poröse Schicht hergestellt werden. Dies ist in Abbildung 2-4 (b) verdeutlicht. Im optimalen Fall wird das Elektrodenmaterial so gewählt, dass es sowohl eine hohe elektronische als auch eine hohe ionische Leitfähigkeit besitzt. Damit wird die Dreiphasengrenze im Prinzip zu einer Zweiphasengrenze, wie in Abbildung 2-4 (c) schematisch dargestellt. In diesem Fall ist die gesamte Elektrodenoberfläche elektrochemisch aktiv.

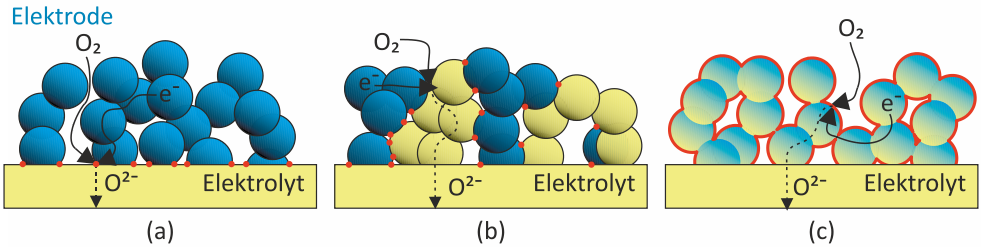


Abbildung 2-4: Veranschaulichung der Dreiphasengrenze (rot) von Elektroden, die rein elektrisch leitend sind (a); die aus einem Gemisch aus zwei Phasen bestehen, wobei eine elektrisch und die andere ionisch leitend ist (b); oder elektrisch und ionisch leitfähig sind (Mischleiter) (c).

Berechnungen der offenen Zellspannung einer einzelnen SOFC mit Hilfe der Nernst-Gleichung (2-3) ergeben in etwa 1 Volt. Um die Gesamtspannung und damit verbunden die Leistung eines Brennstoffzellensystems zu erhöhen, werden mehrere Zellen zu einem so genannten Stack in Reihe geschaltet. Für die elektrische Kontaktierung und die Abgrenzung der Gasräume benachbarter Zellen werden Interkonnektoren verwendet. Zellen, die röhrenförmig gefertigt werden, sodass deren Schichtaufbau von innen nach außen strukturiert ist, werden tubulare Brennstoffzellen genannt. Werden die Funktionsschichten hingegen in Ebenen übereinander

angeordnet, so handelt es sich um Stacks planarer Bauart. Einer der größten Vorteile des tubularen Designs ist die reduzierte Dichtfläche, welche bei planaren Stacks hohe Anforderungen an das Dichtungsmaterial und den Dichtungsprozess stellt. Im Forschungszentrum Jülich wird vorwiegend an planaren Konzepten geforscht, da sich diese wesentlich einfacher skalieren lassen und sie eine höhere volumetrische Energiedichte liefern. Planar aufgebaute SOFC-Stacks können anhand der zelltragenden Funktionsschicht unterschieden werden. Die bekanntesten Konzepte sind:

- Die elektrolytgetragene Brennstoffzelle, bei der ein meist über 100 µm dicker Elektrolyt als mechanisch tragende Schicht verwendet wird. Damit eine ausreichende ionische Leitfähigkeit für diesen dicken Elektrolyten gewährleistet ist, liegt die Betriebstemperatur vergleichsweise hoch (900 °C und 1000 °C) [27]. Vorteil des dicken Elektrolyten ist eine geringe Leckrate.
- Die anodengestützte Brennstoffzelle (engl. *Anode Supported Cell*, ASC), bei der die Anode die tragende Schicht ist. Häufig wird die Anode bei diesem Konzept in zwei Schichten aufgebracht, die Anodensubstrat und -schicht genannt werden. Für beide wird ein Gemisch aus Anoden- und Elektrolytmaterial verwendet, um die Oberfläche der Dreiphasengrenze zu erhöhen (Abbildung 2-4 (b)). Die tragende Eigenschaft der Zelle übernimmt das ca. 200 µm dicke Anodensubstrat. Diese Schicht wird als sehr grobe und stark poröse Schicht aufgebaut, um einen hohen Brenngasfluss zur Anodenschicht zu gewährleisten. Im direkten Kontakt zwischen Elektrolyt und Anodensubstrat befindet sich die Anodenschicht mit einer Dicke von ca. 5 bis 10 µm. Durch eine feine Porosität kann die Oberfläche der Dreiphasengrenze zusätzlich vergrößert werden. Als Kathodenwerkstoff kommen häufig elektronisch und ionisch leitende Materialien (Abbildung 2-4 (c)), wie z. B. $La_{0,58}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ (LSCF), zum Einsatz. Die Bauweise von ASCs ermöglicht es, den Elektrolyten sehr dünn, typischerweise zwischen 5 und 20 µm, herzustellen. Damit verbunden besteht die Möglichkeit die Betriebstemperatur auf unter 800 °C herabzusetzen, was zu einer geringeren Alterung aller Zellkomponenten beiträgt [28].
- Die kathodengestützte Brennstoffzelle, bei der die Kathode als Trägermaterial dient. Dieses Konzept ist dem der ASC sehr ähnlich, wird allerdings eher bei tubularen Systemen eingesetzt. Aufgrund der geringeren elektrischen Leitfähigkeit der meisten keramischen Kathodenmaterialien gegenüber Nickelanoden, weist dieses Konzept eine geringe Durchgangsleitfähigkeit als ASCs auf [29].
- Die metallgestützte Brennstoffzelle, welche durch eine poröse metallische Schicht auf der Anodenseite getragen wird. Dieser metallische Träger besteht oft aus einer Fe-Cr-Legierung, wodurch Material- und Herstellungskosten relativ niedrig sind [30]. Die Betriebstemperaturen liegen meist noch unterhalb der von ASCs [27].

- Die inert gestützte Brennstoffzelle, bei der ein elektrisch und elektrochemisch inertes und poröses Material als Träger verwendet wird. In den meisten Zell-Designs befindet sich dieser auf der Brenngasseite [31–34], kann jedoch auch auf der Luftseite eingesetzt werden [35]. Der inerte Träger ist elektrisch isolierend, sodass die Verbindung einzelner Zellen, zu einem Stack, innerhalb einer Zellebene, durch eine komplexe Segmentierung der Zellen, umgesetzt wird. Die Stromableitung zu einzelnen Zellen/Zellverbindungen muss über Zu- und Ableitungsleitungen erfolgen.

Abbildung 2-5 zeigt den Aufbau einer Wiederholeinheit eines ASC-Stacks. Im Folgenden werden die Anforderungen an die funktionalen Schichten näher diskutiert und häufig verwendete Materialien vorgestellt. Für alle Funktionsschichten ist ein an die umliegenden Schichten angepasster thermischer Ausdehnungskoeffizient wichtig, da andernfalls hohe thermische Spannungen zu starken Schädigungen während der Aufheiz- oder Abkühlphase des Stacks führen können. Zusätzlich sind kosteneffiziente Materialien und Herstellungsprozesse für eine Markteinführung unumgänglich.

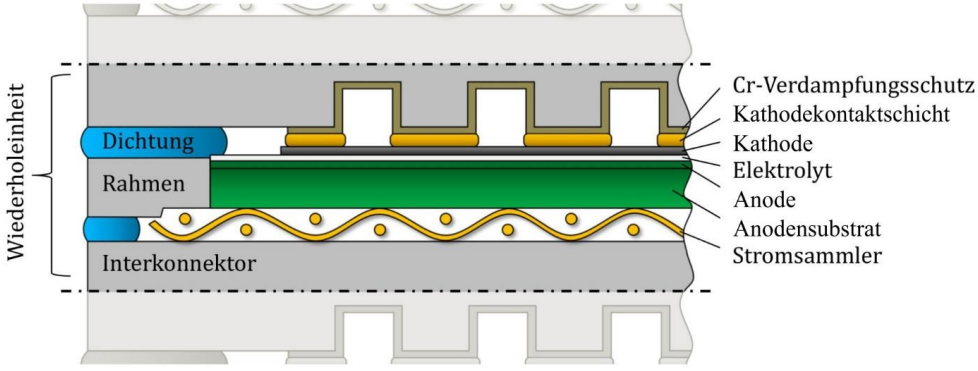


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Aufbaus einer anodengestützten SOFC. Modifiziert nach [36].

Elektrolyt

In SOFCs ist der Elektrolyt eine Keramik, die folgende Eigenschaften mit sich bringen sollte: Eine hohe ionische und niedrige elektrische Leitfähigkeit, chemische Stabilität in oxidierender und reduzierender Atmosphäre, eine geringe Reaktivität mit den umliegenden Funktionsschichten und eine hohe Gasdichtheit, um Leistungsverluste durch Leckagen zu vermeiden. Auch sollten Phasenumwandlungen des Materials während der Verarbeitungsprozesse und des Betriebs vermieden werden, um thermische Spannungen zu vermeiden. Diese Eigenschaften werden von yttriumoxid- (Y_2O_3) oder scandiumoxiddotiertem (Sc_2O_3) Zirkoniumdioxid

(ZrO_2) erfüllt. Diese Verbindungen werden auch yttrium- bzw. scandiumstabilisiertes Zirkoniumdioxid genannt und mit YSZ bzw. ScSZ abgekürzt. Durch die unterschiedliche Wertigkeit der Kationen Zr^{4+} und Y^{3+} bzw. Sc^{3+} bilden sich Sauerstoffleerstellen, welche die ionische Leitfähigkeit verbessern [37]. Für eine vollständige Stabilisierung von YSZ in einer kubischen Kristallstruktur werden 8 bis 10,5 mol% Y_2O_3 benötigt [29]. Im Forschungszentrum Jülich werden in SOFC-Stacks meist Elektrolytschichten mit einer Konzentration von 8 mol% (8YSZ) verwendet. In ASCs ist der Elektrolyt nicht tragend, sodass eine 5 bis 20 µm dünne Schicht Verluste bei der Ionenleitung minimiert. Das Elektrolytmaterial wird bei ASCs häufig per Siebdruck auf die Anodenschicht aufgebracht.

Anode

Bei ASCs wird die Anode als Trägerschicht der Zelle verwendet. Durch ein separates Aufbringen der Anodenschicht und des Anodensubstrates können die Schichten an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Die Aufgabe der Anodenschicht ist einerseits der Abtransport der Elektronen aus den aktiven Bereichen und andererseits die elektrochemische Umsetzung des Brenngases. Hierfür muss das Anodenmaterial eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen, in reduzierender Atmosphäre chemisch stabil sein und zusätzlich die Dissoziation und Oxidation von Wasserstoff katalysieren. Nickel erfüllt diese Eigenschaften und ist im Vergleich zu anderen Materialien relativ kostengünstig, weshalb es sich als Anodenmaterial durchgesetzt hat. Da reines Nickel kaum ionisch leitfähig ist, bestehen Anodenschichten meist aus einem Gemisch aus dem Elektrodenmaterial Nickel und dem Elektrolytmaterial 8YSZ. Hierdurch wird die Dreiphasengrenze vergrößert, wie Abbildung 2-4 (b) schematisch darstellt. Durch die Verwendung dieses Ni-YSZ-Cermets (Verbundwerkstoff aus Keramik und Metall) kann eine Erhöhung der Stack-Leistung und zusätzlich eine Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Anodenschicht an den YSZ-Elektrolyten erreicht werden. Letzteres reduziert thermischen Spannungen, die während des Betriebes zum mechanischen Versagen des Elektrolyten führen können. Die Anodenschicht wird meist mit einer Dicke von wenigen Mikrometern auf das Anodensubstrat aufgebracht.

Das Anodensubstrat besteht ebenfalls aus einem Ni-YSZ-Cermet. Durch eine höhere und gröbere Porosität kann die Brenngasverteilung zur Anodenschicht optimiert werden. Die Dicke des Substrates liegt meist im Bereich von 200 µm.

Stromsammler – Anodenseitig

Zur Verbesserung der Brenngasverteilung und der elektrischen Kontaktierung zwischen Anodensubstrat und Interkonnektor werden ein oder mehrere Nickelnetze zwischen diese beiden Funktionsschichten auf den Interkonnektor gepunktet.

Kathode

An der Kathode findet die Dissoziation und Reduktion der Sauerstoffmoleküle statt, weshalb ein hoher Oberflächenaustauschkoeffizient und eine stark katalytische Aktivität für diese Teilreaktion erforderlich sind. Als Elektrode auf der Luftseite ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit ebenso wichtig, wie chemische Stabilität in oxidierender Atmosphäre. Generell eignen sich Keramiken in der Perowskitstruktur (ABO_3), wobei sich auf dem A-Platz meist eine Mischung aus Elementen der Seltenen Erden und Erdalkalimetalle, und auf dem B-Platz Elemente der Übergangsmetalle befindet [38]. Eine Übersicht gängiger Kathodenwerkstoffe ist in [39] gegeben. In der Vergangenheit wurde in Jülich wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit häufig $La_{0,65}Sr_{0,3}MnO_3$ (LSM) als Kathodenwerkstoff verwendet. Da dieses Material jedoch kaum ionisch leitfähig ist, ist die Dreiphasengrenze, wie in Abbildung 2-4 (a) dargestellt, sehr gering. Durch eine Cermet-Mischung von LSM mit YSZ kann die aktive Zone, wie auch im Fall der Anode, erhöht werden (Abbildung 2-4 (b)). Häufig wird auch $La_{0,58}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ (LSCF) als Kathodenwerkstoff gewählt, da es sowohl ein guter elektrischer als auch ein guter ionischer Leiter ist [27]. Dadurch findet die Sauerstoffreduktion nicht nur an der Dreiphasengrenze, sondern an der kompletten Oberfläche der Kathode statt. Allerdings reagiert dieser Werkstoff mit YSZ, sodass eine Barriereschicht zwischen Kathode und Elektrolyt benötigt wird. Der Siebdruck ist eine häufig verwendete Methode zur Applikation von Kathoden.

Barriereschicht

Diese Schicht wird ausschließlich dazu benötigt eine chemische Reaktion von LSCF mit YSZ zu verhindern. Für eine hohe Leistungsdichte muss das verwendete Material eine hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen. Dünne Schichten aus gadoliniumdotiertem Ceroxid ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$) (CGO) sind hierfür hervorragend geeignet und werden, meist via physikalischer Gasphasenabscheidung oder Siebdruck, wenige Mikrometer dick auf den Elektrolyten aufgebracht.

Kathodenkontaktschicht

Bei der Herstellung von SOFC-Stacks werden die einzelnen Zell- und Interkonnektorebenen separat gefertigt und in einem Fügeprozess bei hoher Temperatur und unter Last zusammengepresst. Dabei ist eine möglichst gute elektrische Kontaktierung der Zellebenen zu den Interkonnektorebenen wichtig. Um die Kontaktfläche und die Übergangsleitfähigkeit zwischen Interkonnektor und Kathode zu erhöhen, kann eine weitere Zwischenschicht, die Kathodenkontaktschicht, eingefügt werden. Diese sollte neben einer hohen elektrischen Leitfähigkeit auch in oxidierender Atmosphäre chemisch stabil sein und eine hohe Porosität, zur optimierten Luftversorgung der Kathode, aufweisen. Aufgrund der porösen Struktur, dient diese Schicht auch als Höhenausgleich während des Fügeprozesses der Stacks, wodurch die Fertigungstoleranzen erhöht werden können. In Jülich wurden für diesen Zweck einige Materialien

entwickelt. Unter anderem sind dies die Verbindungen LCC10 ($LaMn_{0,45}Co_{0,35}Cu_{0,2}O_3$), LCC12 ($La_{0,97}Mn_{0,4}Co_{0,3}Cu_{0,3}O_3$) sowie das Kathodenmaterial LSCF ($La_{0,58}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$). Durch die Verwendung von LSCF als Kathoden- und Kontaktschichtmaterial können thermisch bedingte Spannungen reduziert und die Übergangsleitfähigkeit zwischen diesen beiden Funktionsschichten erhöht werden.

Interkonnektor

Der Interkonnektor trennt Brenngas und Sauerstoff von benachbarten Zellen und stellt außerdem den elektrischen Kontakt zwischen Anode und Kathode her. In realen Systemen umgibt den Interkonnektor anodenseitig der Stromsammler und kathodenseitig die Chromverdampfungsschutzschicht. Interkonnektoren müssen bei hohen Temperaturen sowohl gegen reduzierende als auch oxidierende Atmosphären chemisch stabil sein. Außerdem sind eine hohe Gasdichtheit, eine geringe ionische und eine hohe elektrische Leitfähigkeit essentiell. Da Stack-Rahmen meistens aus diesen Materialien gefertigt werden, sollten Interkonnektoren kostengünstig und einfach zu verarbeiten sein. Früher wurden häufig Keramiken wie z. B. $LaCrO_3$ verwendet, da sie einige der geforderten Eigenschaften erfüllen. Allerdings ist $LaCrO_3$ wie die meisten Keramiken schwer zu verarbeiten und auch nur in Grenzen mechanisch widerstandsfähig. Auch ist eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit dieser Keramik nur bei hohen Temperaturen gegeben. Für SOFCs, die im mittleren Temperaturbereich von 500 °C bis 900 °C arbeiten, stellen hochlegierte ferritische Stähle eine kostengünstige Alternative dar [27]. Der gewählte Stahl muss die Eigenschaft mit sich bringen, bei hohen Temperaturen über einen langen Zeitraum sowohl chemisch als auch mechanisch stabil zu sein und er sollte einen möglichst geringen elektrischen Widerstand aufweisen. Aluminiumhaltige Stähle sind unter den Betriebsbedingungen zwar chemisch und mechanisch sehr stabil, jedoch führt die Ausbildung einer elektrisch isolierenden Schicht aus Aluminiumoxid zu einem sehr hohen elektrischen Widerstand. Die elektrische Leitfähigkeit von Chromoxid ist im Vergleich wesentlich höher [40], weshalb chromhaltige Stähle häufig als Interkonnektormaterial verwendet werden. Die Stähle Crofer 22 APU [41], Crofer 22 H [42], CFY und ITM (Plansee) [43] wurden speziell für die Verwendung als Interkonnektor entwickelt. Ein großer Nachteil chromhaltiger Stähle ist die Abdampfung von Chromoxiden bei den hohen Betriebstemperaturen der SOFC. Gelangen diese Oxide zur Kathode, können sie eine starke Alterung der Zelle hervorrufen.

Dichtungen

In SOFC-Stacks trennen Dichtungen Brenngas und Luft voneinander, verhindern das Austreten dieser Gase und sorgen für eine elektrische Isolierung der Interkonnektoren benachbarter Zellebenen. Dabei werden hohe Anforderungen an die verwendeten Dichtmaterialien gestellt. Sie müssen sowohl in oxidierender als auch reduzierender Atmosphäre über lange Betriebslaufzeiten bei hohen Temperaturen und thermischer Zyklierung chemisch stabil sein und dürfen

weder das Elektrolytmaterial noch den Interkonnektor chemisch zersetzen. Trotz geringer mechanischer Belastbarkeit werden für diesen Zweck meist Glaskeramiken verwendet [44,45]. Zur Abdichtung der Anschlussplatten, bei der die elektrische Leitfähigkeit des Dichtmaterials vernachlässigt werden kann, kommen meist Pressdichtungen aus Glimmer oder Silber zum Einsatz [46,47].

Chromverdampfungsschutzschicht

Diese Funktionsschicht wird auf metallische Interkonnektoren aufgebracht, um zu verhindern, dass gasförmige Chromoxide zur Kathode gelangen. Zusätzlich kann durch die Auswahl einer gasdichten Schicht die Oxidationsrate des Interkonnektors, und damit die Zunahme des elektrischen Widerstandes, verringert werden. Auf Chromverdampfungsschutzschichten wird in Kapitel 2.2 näher eingegangen.

2.1.3 Betrieb und Degradation von SOFCs

Am Forschungszentrum Jülich befasst sich ein großer Teil der Forschung an SOFC mit der Optimierung von ASCs für eine dezentrale, stationäre Energieversorgung. Bei diesen Systemen wird eine hohe Langzeitstabilität von etwa zehn Jahren, was in etwa 80.000 Betriebsstunden entspricht, angestrebt. Dies setzt extrem geringe Alterungsraten voraus. Die Alterung, auch Degradation genannt, wird häufig über den prozentualen Spannungsabfall pro 1000 Stunden (%/kh) angegeben. Physikalisch betrachtet steigt der Widerstand des Systems, sodass die Degradation gleichzeitig mit einer Abnahme der Effizienz einhergeht. Bei einer mittleren Degradationsrate von 1 %/kh würde ein System nach 80.000 Stunden nur noch 44,8 % der Anfangsspannung liefern, was eine inakzeptabel hohe Einbuße der Leistung darstellt. Ziel ist die Verminderung der Degradationsrate auf unter 0,3 %/kh, sodass nach 80.000 h Betrieb noch über 78 % der Anfangsleistung erreicht werden. Abbildung 2-6 zeigt die Strom-Spannungskurve eines Jülicher Test-Stacks (F1004-67) bei 700 °C über eine Laufzeit von 17.500 h, der im Mittel weniger als 0,3 %/kh degradiert.

Degradationsmechanismen lassen sich in extrinsische, d.h. von außen kommende, und intrinsische, d.h. von innen kommende, Mechanismen unterteilen [48]. Zu den extrinsischen Degradationsphänomenen gehören unter anderem: Die Degradation der Anode durch Verunreinigungen des Brenngases mit Schwefel; Lecks zwischen Anode und Kathode; eine Degradation der Kathode durch gasförmige Chromspezies, die aus den Stahlrohren der Gaszuleitungen kommen; eine Verstärkung dieser chrombedingten Alterung durch Wasserdampf in der zugeführten Luft auf der Kathodenseite; und andere mehr. Intrinsische Phänomene sind beispielsweise: Eine Nickelvergröberungen der Anode während des Betriebs; chemische Reaktionen der Funktionsschichten miteinander; eine Zersetzung des Kathodenmaterials; und eine chrombedingte Degradation der Kathode durch gasförmige Chromoxide, die bei hohen Temperaturen aus dem Interkonnektor abdampfen. Eine Verringerung der Betriebstemperatur kann

einigen dieser Degradationsmechanismen entgegenwirken, führt aber auf der anderen Seite zu einer Verminderung der Stromdichte und damit zu einer geringeren Leistung.

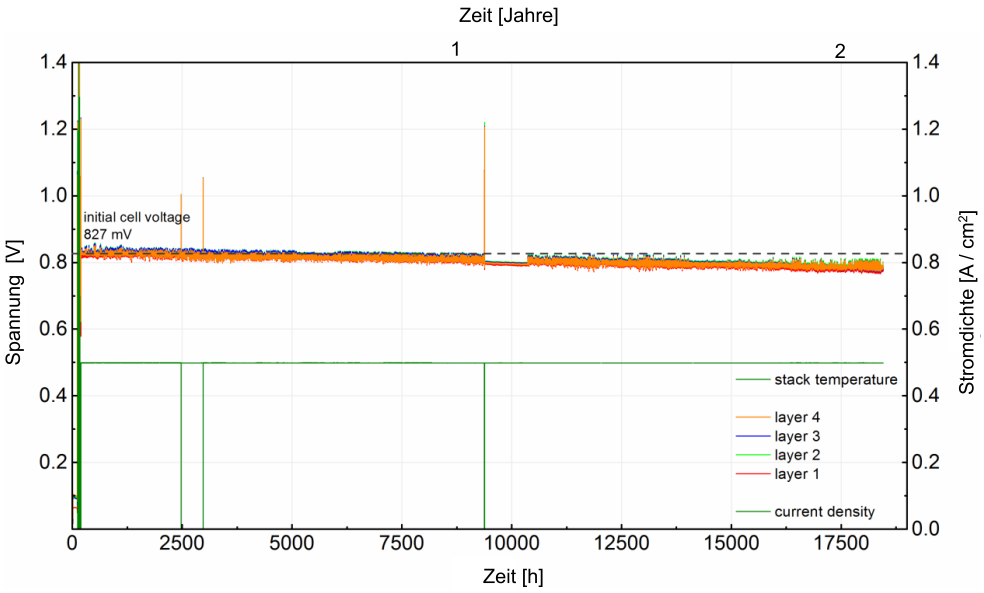


Abbildung 2-6: Spannungs-Zeit-Kurve eines Jülicher SOFC-Stacks mit einer mittleren Degradationsrate von unter 0,3 %/kh [49].

Neben den anderen Degradationsmechanismen hat die Schädigung gängiger Kathodenmaterialien einen starken Effekt auf die Stack-Alterung. Besonders bei ASCs hängt die Zellleistung in erheblichem Maße von der Spannungsdegradation der Kathode ab [50,51]. Eine starke Schädigung gängiger Kathodenmaterialien wird durch gasförmige Chromoxide verursacht, die bei hohen Temperaturen von chromhaltigen Interkonnektorstählen abdampfen. Dieser Schädigungsmechanismus wird auch als Chromvergiftung bezeichnet [8,9,52].

Obwohl ein Großteil der abdampfenden Chromoxide den Stack mit der Abluft verlässt, reicht das in der Kathode abgelagerte Chrom aus, um einen starken Spannungsabfall herbeizuführen. Die Stärke der Chromvergiftung hängt zum einen von der Menge an freiwerdenden Chromoxiden und zum anderen von deren Reaktion mit der Kathode ab. Die Luftfeuchtigkeit hat einen erheblichen Einfluss auf die Abdampfrate von gasförmigen Chromoxiden [53]. Zur Verminderung der Chromvergiftung kann sowohl die Chromquelle, also der Interkonnektor, als auch die Chromsenke, also die Kathode, optimiert werden. Im folgenden Kapitel wird genauer auf mögliche Maßnahmen, der Chromvergiftung entgegenzuwirken, eingegangen.

2.2 Maßnahmen gegen die Chromvergiftung

Zunächst wird ein Überblick über die Anpassung der Chromsenke (Reservoir, das Chrom aufnehmen kann) gegeben, da sich diese Arbeit hauptsächlich mit der Optimierung der Chromquelle (Reservoir, das Chrom abgeben kann) befasst.

2.2.1 Optimierung der Chromsenke

Innerhalb des Stacks stellt die Kathode die wichtigste Chromsenke dar, da diese die chrombedingte Degradation bestimmt. Die Wechselwirkung, oder auch Reaktion, der Kathode mit gasförmigen Chromoxiden hängt maßgeblich von der chemischen Zusammensetzung des Kathodenmaterials ab. Man unterscheidet häufig zwischen elektrochemischer und rein chemischer Wechselwirkung. Im Fall von früher häufig verwendeten LSM-Kathoden wird die Degradation von der elektrochemischen Reaktion der gasförmigen Chromoxide mit dem Kathodenmaterial an der Dreiphasengrenze dominiert. Es entsteht ein Cr-Mn-Spinell, das zu einer Verminderung der aktiven Oberfläche und damit zu einem starken Spannungsabfall führt. Zusätzlich wird bei der Bildung des Spinells Mangan aus der Kathode ausgebaut, wodurch sich die Stöchiometrie des Kathodenmaterials ändert. Wenn die Stabilitätsgrenze des Materials unterschritten wird, kommt es zu einer Zersetzung, wodurch sich die Mikrostruktur massiv verändert und die elektrische Leitfähigkeit stark abnimmt [8]. Heutzutage werden häufig LSCF-Kathoden verwendet, da diese Mischleiter sind und sich die chrombedingte Degradation deutlich schwächer bemerkbar macht. Der Reaktionsmechanismus der gasförmigen Chromoxide mit diesem Kathodenmaterial, genauer mit Strontium, ist von der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck und dem Chrompartialdruck abhängig. Bei niedrigen und mittleren Stromdichten wird die Reaktion durch eine rein chemische Reaktion dominiert [54]. Gasförmige Chromoxide reagieren zum Großteil an der elektrolytabgewandten Kathodenoberfläche und bilden Strontiumchromat. Die Menge der durch diese Reaktion gebundenen Chromoxide ist bei LSCF zwar deutlich größer als bei LSM, führt jedoch nur zu einem geringen Spannungsabfall. Da es für den Begriff Chromvergiftung keine einheitliche Definition gibt, die festlegt, ob er sich auf die gebundene Menge an Chrom oder auf den dadurch verursachten Spannungsabfall bezieht, sollte er mit Vorsicht verwendet werden. Für den Betrieb von SOFC-Systemen ist ein geringer Spannungsabfall wesentlich wichtiger als die Menge des absorbierten Chroms. Forschungen an alternativen, chromtoleranten Kathodenmaterialien zeigen, dass LSCF bereits eine im Vergleich sehr geringe Spannungsdegradation liefert. Neben LSCF wird in der Literatur auch $La(Ni,Fe)O_3$ als chromtoleranter Werkstoff diskutiert [55]. Allerdings unterscheidet sich der thermische Ausdehnungskoeffizient dieses Materials stärker von den umliegenden Schichten, als es bei LSCF der Fall ist. Zusätzlich ist die ionische Leitfähigkeit von $La(Ni,Fe)O_3$ geringer.

Kathodenkontaktschichten werden in Stacks zum Toleranzausgleich und zu einer Verbesserung der Kontaktierung zwischen Interkonnektor und Kathode verwendet, können aber zusätzlich als Chromsenke konzipiert werden. Durch die Reaktion der Kathodenkontaktschicht mit gasförmigen Chromoxiden dient diese Schicht als Getter und kann die Menge an Chrom reduzieren, die über die Gasphase zur Kathode gelangt. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Verwendung einer porösen Schicht aus LCC10 die Spannungsdegradation und die Chromdeposition in der Kathode stark verringert [8,56]. Nachteil der Getter-Schichten ist, dass sie die Chromvergiftung zwar reduzieren, aber nicht vollständig verhindern können. Auch die begrenzte Kapazität Chromoxide zu binden ist für das Ziel eines langzeitstabilen Stacks unzureichend.

2.2.2 Optimierung der Chromquelle

Ein anderer Ansatz der chrombedingten Degradation entgegenzuwirken befasst sich mit der Chromquelle, also dem Interkonnektor. Hierbei wird versucht das Abdampfen von Chromoxiden zu vermeiden oder zu reduzieren. Eine Methode ist die Verwendung von chromfreien Interkonnektoren. Neben einer geringen Chrom-Abdampfrate müssen Interkonnektoren allerdings die in Kapitel 2.1.2 diskutierten Eigenschaften erfüllen. Untersuchungen verschiedener Materialien zeigten, dass chromhaltige Stähle, trotz der chrombedingten Degradation, die geeignetsten Interkonnektoren darstellen [40].

Die Rate, mit der gasförmige Chromoxide von Interkonnektorstählen abdampfen, hängt von der entstehenden Oxidschicht, der Temperatur, dem Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck, und der Kinetik an der Grenzfläche zwischen fester Oxidschicht und Gasphase ab. Über die Zusammensetzung des Stahls kann die sich bildende Oxidschicht und damit die Abdampfrate von Chromoxiden beeinflusst werden. Bei der Oxidation von hochchromhaltigen Stählen bildet sich an der Oberfläche eine Cr_2O_3-Schicht. Diese ist bei hohen Temperaturen und wasserdampfhaltiger Atmosphäre chemisch nicht sonderlich stabil, sodass der Chrompartialdruck, welcher die Abdampfrate bestimmt, an der Schichtoberfläche relativ hoch ist. Durch gezielte Dotierung der Stähle, zum Beispiel mit Mangan, kann die Bildung der Oxidschicht so modifiziert werden, dass sich an der Oberfläche der Cr_2O_3-Schicht zusätzlich eine Cr-Mn-O-Schicht in Spinellphase ($(Cr,Mn)_3O_4$) bildet. Diese Cr-Mn-Spinell-Deckschicht ist chemisch wesentlich stabiler als die Cr_2O_3-Schicht, wodurch einerseits die Oxidationsrate des Stahls und andererseits die Abdampfrate gasförmiger Chromoxide reduziert wird [40,52,57]. Die Oxidationsrate der Interkonnektorstähle hat einen starken Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit und damit auf die Stack-Leistung, weshalb in Kapitel 2.5 genauer auf das Thema Oxidation eingegangen wird. Hilpert et al. [58] untersuchten den Einfluss von Temperatur und Wasserdampfpartialdruck auf die Bildung gasförmiger Chromoxide im Gleichgewicht. Die Messungen ergaben, dass in trockener Luft die Bildung von gasförmigem CrO_3 und in feuchter Luft die Bildung von gasförmigem $CrO_2(OH)_2$ dominant ist. Der Partialdruck von CrO_3 steigt mit zunehmender Temperatur und

ist weitgehend unabhängig vom Wasserdampfpartialdruck. Der Partialdruck von $CrO_2(OH)_2$ steigt sowohl mit zunehmender Temperatur als auch mit zunehmendem Wasserdampfpartialdruck. In SOFC-Stacks führt ein konstanter Luftstrom, der für den Betrieb der Brennstoffzelle nötig ist, dazu, dass sich an der Oberfläche der Oxidschicht kein Gleichgewicht der abdampfenden Chromoxide einstellt. Somit ist deren Menge von der Bildungskinetik abhängig.

Die Menge an Mangan, die sich in Cr-Mn-Spinell bildenden Stählen lösen lässt, ist begrenzt, weshalb es bei langen Betriebszeiten dazu kommen kann, dass nicht ausreichend Mangan für die Bildung des Spinells vorhanden ist. Um dem Stahl zusätzlich Mangan zur Verfügung zu stellen, können die Interkonnektoren mit manganhaltigen Schutzschichten versehen werden. Neumann et al. [11] zeigten, dass poröse MnO_x-Schutzschichten, die per Nasspulverspritzen auf Interkonnektoren aufgebracht wurden, die Chromabdampfung reduzieren.

Eine wesentlich effizientere Methode, die Kathode vor gasförmigen Chromoxiden zu schützen, ist das Einfügen von gasdichten Chromverdampfungsschutzschichten [8,59–61]. Die Schichten sollten die folgenden Eigenschaften mit sich bringen:

a) Eine hohe elektrische Leitfähigkeit
b) Niedrige Übergangswiderstände zu Interkonnektor und Kathodenkontaktschicht
c) Eine hohe Dichte bzw. geringe Porosität und Permeabilität, um abdampfende Chromspezies zurück zu halten
d) Einen geringen Diffusionskoeffizienten für Chrom
e) Chemische Stabilität in (feuchten) oxidierenden Atmosphären bis 900 °C
f) Eine gute Haftung zum Substrat
g) Einen an die umliegenden Schichten angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten
h) Eine kostengünstige und reproduzierbare Herstellung

Gute Ergebnisse gasdichter Schutzschichten in Stack-Versuchen führten zu einer intensiven Forschung an verwendbaren Materialien und Beschichtungsverfahren [59]. Hong et al. [62] erreichten eine Verdichtung von nasspulvergespritzten Mn-Co-O-Verbindungen durch reaktives Sintern. Zwar ist dies ein kostengünstiges Beschichtungsverfahren, allerdings führen die teuren und zeitintensiven Sinterprozesse zu einer starken Erhöhung der Gesamtkosten. Durch Magnetronsputtern können Interkonnektoren mit sehr dünnen und dichten Schutzschichten versehen werden [60]. Diese Beschichtungen schnitten in Kurzzeittests hervorragend ab und zeigten zusätzlich eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit. Dennoch müssen diese Schichten ihre Beständigkeit auch in Langzeittests unter Beweis stellen. Weitere Forschungen befassen sich mit Aerosol-Abscheidung [63], nasschemischen Beschichtungsverfahren [64], elektrophoretischer Abscheidung [65,66] und einer Vielzahl von thermischen Spritzverfahren [18,19,61,67]. Obwohl die meisten Beschichtungen in Kurzzeittests gute Ergebnisse liefern, müssen sie auch in Langzeitexperimenten eine niedrige Chromabdampfung garantieren.

Atmosphärisch plasmagespritzte $Mn_{1.0}Co_{1.9}Fe_{0.1}O_4$-Schutzschichten zeigen eine gute Schichthaftung an Interkonnektoren, eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine starke Verminderung der Chromabdampfrate und der Oxidationsgeschwindigkeit des Interkonnektorstahls [13,56]. Stacks, die mit diesen Beschichtungen betrieben wurden, zeigten eine erhebliche Verbesserung der Degradation, auch über eine lange Laufzeit von bis zu 33.000 Stunden bei 700 °C. Bei Nachuntersuchungen dieser Stack-Bauteile konnten keine Anzeichen einer größeren Chromvergiftung der Kathoden beobachtet werden [68]. Das folgende Unterkapitel 2.3 befasst sich mit der Entwicklung von MCF-Schutzschichten und geht auf die Phasenausbildung der Keramik ein.

2.3 Mn-Co-Fe-O-Schutzschichten

2.3.1 Entwicklung des Schichtmaterials $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ (MCF)

In der Literatur werden Verbindungen aus Mangan, Kobalt, Kupfer, Eisen und Sauerstoff häufig als Schutzschichtmaterial untersucht, da Mischoxide dieser Elemente akzeptable elektrische Leitfähigkeiten besitzen und ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient im Bereich von denen des Stahls und der Kathode liegt [69]. Im Jahr 2007 untersuchte Thomas Kiefer in seiner Dissertation [13] die elektrische Leitfähigkeit, die thermische Ausdehnung und die Phasenzusammensetzung von Cu-Mn-Fe-O- und Co-Mn-Fe-O-Verbindungen. Seine Analysen zeigten, dass eine Verbindung aus $Mn_{1.0}Co_{1.9}Fe_{0.1}O_4$ einen guten Kompromiss aus hoher elektrischer Leitfähigkeit und angepasstem thermischen Ausdehnungskoeffizienten darstellt. Untersuchungen der Kristallphase ergaben, dass MCF bei Raumtemperatur in einer kubischen Spinellstruktur vorliegt. Ein Vergleich von nasspulvergespritzten und atmosphärisch plasmagespritzten MCF-Schutzschichten bewies, dass APS-Schichten eine deutlich bessere Chromrückhaltung aufweisen. Untersuchungen dieser APS-MCF-Schichten ergaben allerdings, dass sich die Mikrostruktur und die Kristallphase während des Spritzprozesses und bei der anschließenden Wärmebehandlung unter Luft stark ändern [13]. Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der genauen Untersuchung der Mikrostruktur- und Phasenveränderung dieser Schichten, um das Alterungsverhalten zu verstehen und Langzeitprognosen zu ermöglichen. Die folgenden Unterkapitel gehen auf die Kristallphasen von MCF in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Temperatur und Sauerstoffpartialdruck ein.

2.3.2 Phasenstabilität von MCF

Allgemeines über Kristallstrukturen

Kristalle sind Festkörper, deren atomare Bestandteile nach einer gewissen Ordnung, der Kristallstruktur, vorliegen. Die Kristallstruktur wird durch die Begriffe Gitter und Basis beschrieben. Das Gitter ist eine mathematische Anordnung von Punkten im dreidimensionalen

Raum, welche als Hilfsmittel zur Beschreibung der Symmetrie und Geometrie eines Kristalls verwendet wird. Die Basis ist die Wiederholeinheit, welche die Anordnung der Atome, am Kristallgitter orientiert, beschreibt. Die Kristallstruktur kann in sieben Kristallsysteme unterteilt werden, von denen hier nur die für MCF relevante kubische und tetragonale diskutiert werden. Die Einheitszelle eines kubischen Gitters zeichnet sich durch drei rechte Winkel und drei gleich lange Achsen aus. Die tetragonale Struktur unterscheidet sich von der kubischen lediglich durch die Länge einer Achse, die von der Länge der anderen beiden abweicht [70]. Mathematisch kann bewiesen werden, dass sich die Gitter aller kristallinen Festkörper durch insgesamt 230 Raumgruppen beschreiben lassen [71]. Diese werden in verschiedenen Schreibweisen dargestellt, die Bezug auf die Symmetrieoperationen nehmen, die diese von anderen Raumgruppen unterscheidet. In dieser Arbeit wird die Herrmann-Mauguin-Symbolik verwendet. Für die Beschreibung der Kristallphasen und der Transformationen von MCF werden die folgenden drei Raumgruppen benötigt:

- Fd-3m nach der Herrmann-Mauguin-Symbolik oder Raumgruppe Nr. 227 nach den internationalen Tabellen für Kristallographie [72]. In der Hermann-Mauguin-Symbolik steht F für allseitig Flächenzentriert, d für eine Gleitspiegelebene mit Translation entlang einer viertel Flächendiagonale, -3 für eine dreizählige Drehinversionsachse und m für eine Spiegelebene. Kubische Spinelle können durch diese Raumgruppe beschrieben werden [73].
- $I4_1amd$ nach der Herrmann-Mauguin-Symbolik oder Raumgruppe Nr. 141 nach den internationalen Tabellen für Kristallographie [72]. In der Hermann-Mauguin-Symbolik steht I für Innenzentriert, 4_1 für eine vierzählige Schraubenachse mit einer Translation um ¼ des Gittervektors, a für eine Gleitspiegelebene mit Translation entlang eines halben Gittervektors, m für eine Spiegelebene und d für eine Gleitspiegelebene mit Translation entlang einer viertel Flächendiagonale. Tetragonale Spinelle können durch diese Raumgruppe beschrieben werden.
- Fm-3m nach der Herrmann-Mauguin-Symbolik oder Raumgruppe Nr. 225 nach den internationalen Tabellen für Kristallographie [72]. In der Hermann-Mauguin-Symbolik steht F für allseitig Flächenzentriert, m für eine Spiegelebene und -3 für eine dreizählige Drehinversionsachse. Kubische Kristalle in Steinsalzstruktur können durch diese Raumgruppe beschrieben werden.

Die Kristallphase eines Festkörpers im thermodynamischen Gleichgewicht kann von der chemischen Zusammensetzung des Materials, der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck *($p(O_2)$)* abhängen.

Gitterdefekte

In realen Kristallen kommt es zu Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter, die Gitterdefekte genannt werden. Es gibt null-, ein-, zwei- und dreidimensionale Fehler. Nulldimensionale Gitterdefekte, oder auch Punktdefekte genannt, können Leerstellen, Zwischengitteratome oder Fremdatome sein. Eindimensionale Gitterfehler, oder auch Liniendefekte, sind Stufen- und Schraubenversetzungen. Zweidimensionale Gitterfehler, oder auch Flächendefekte, sind Stapelfehler sowie Grenzen zwischen verschiedenen Körnern eines polykristallinen Festkörpers, die Korngrenzen genannt werden. Dreidimensionale Gitterdefekte, oder auch Volumendefekte, sind Poren, Einschlüsse oder Ausscheidungen [70].

Leerstellen sind in jedem Gitter bei endlicher Temperatur vorhanden und ihre Konzentration lässt sich über thermodynamische Berechnungen abschätzen. Die Gibbs-Energie (oder auch freie Enthalpie) G eines Festkörpers besitzt im thermodynamischen Gleichgewicht ein Minimum und kann über die folgende Gleichung berechnet werden:

$$\mathrm{G} = H - T \cdot S \tag{2-6}$$

Hierbei ist *H* die Enthalpie, *T* die absolute Temperatur und *S* die Entropie. Leerstellen erhöhen zwar die Enthalpie, aber vergrößern auf der anderen Seite die Entropie, die negativ in die freie Energie eingeht. Je nach Temperatur stellt sich demnach eine gewisse Konzentration an Leerstellen ein [70]. Die Konzentration an Gitterdefekten, vor allem die der Leerstellen, beeinflusst die Diffusion in Festkörpern, worauf in Kapitel 2.4 näher eingegangen wird.

Kristallphasen von MCF

Die Kristallphase, die ein Stoffgemisch unter gegebenen Parametern, wie chemische Zusammensetzung, Druck *p*, Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$ und Temperatur *T* im Gleichgewichtszustand einnimmt, lässt sich in Phasen- und Stabilitätsdiagrammen anschaulich darstellen. Ternäre Phasendiagramme des Mn-Co-Fe-O-Systems unter Umgebungsatmosphäre ($p(O_2)$ = 2,1 * 10^6 Pa) bei 800 °C und 1000 °C sind in Abbildung 2-7 dargestellt. $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ ist in den Diagrammen durch rote Kreuze markiert und liegt sowohl bei 800 °C als auch bei 1000 °C in einer kubischen Spinellphase (Fd-3m) vor, die im Diagramm durch Spl. gekennzeichnet ist.

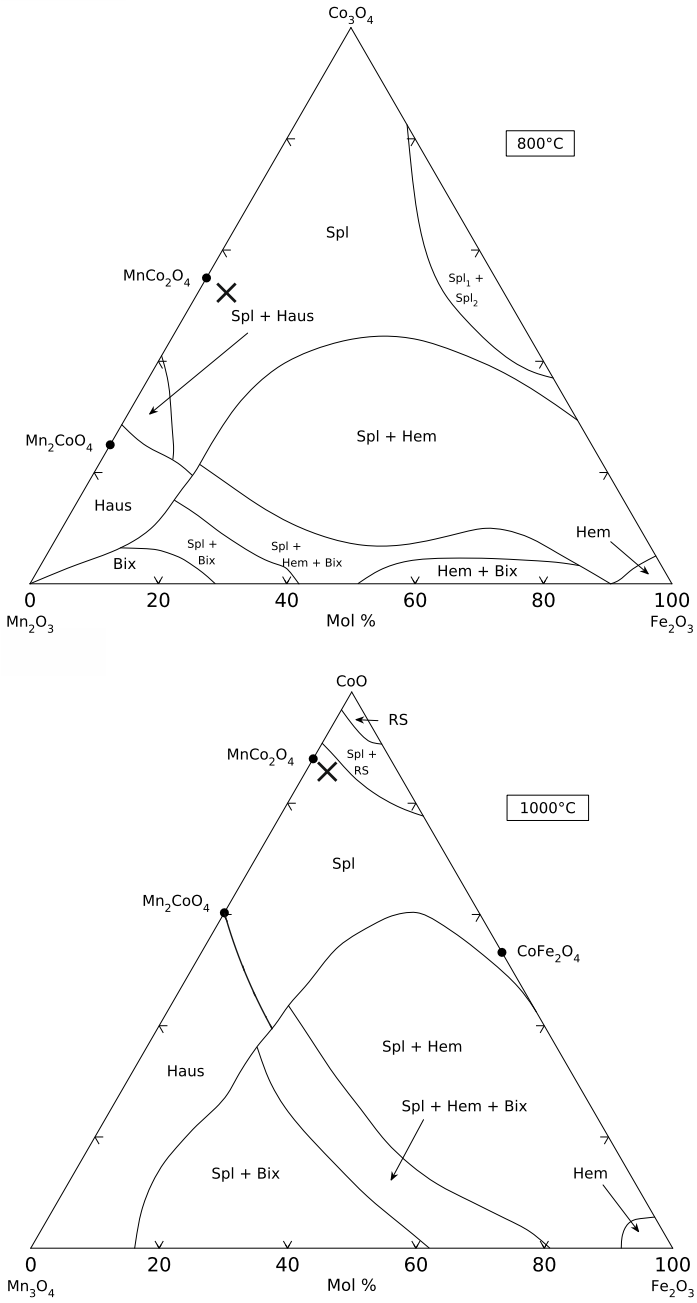


Abbildung 2-7: Ternäre Phasendiagramme des Systems Mn-Co-Fe-O bei Umgebungsatmosphäre. Spl = Spinell, RS = Steinsalz und Haus = tetragonales Spinell. Die Stöchiometrie von $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ ist durch Kreuze markiert. Entnommen aus [74] auf Basis der Daten von [75].

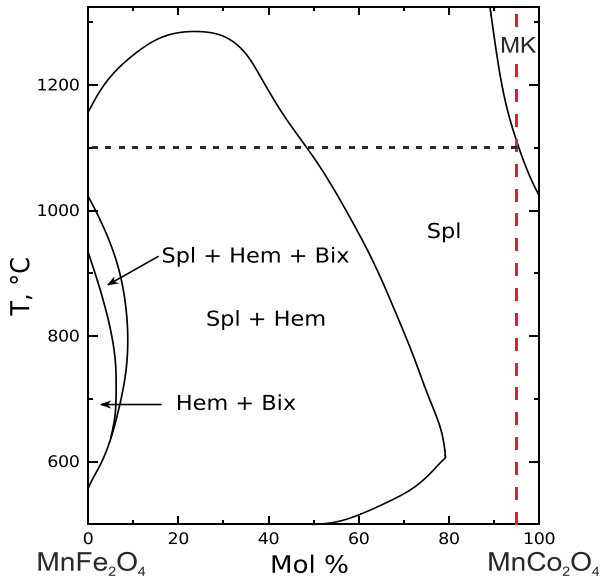


Abbildung 2-8: $Mn_1Fe_{2-x}Co_xO_4$-Phasendiagramm unter Umgebungsatmosphäre. Die vertikale, gestrichelte Linie markiert die Zusammensetzung von MCF. Spl = Spinell und MK = Mischkristall aus $Mn_xCo_{1-x}O_1$ (Steinsalz) und $(Mn,Co,Fe)_3O_4$ (Spinell). Entnommen aus [74] auf Basis der Daten von [75].

Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Kristallphase zu untersuchen, kann das binäre Phasendiagramm von $Mn_1Fe_{2-x}Co_xO_y$ ($0 \leq x \leq 2$) in Abbildung 2-8 verwendet werden. Die Spinellphase $(Mn,Co,Fe)_3O_4$ wird in diesem Diagramm ebenfalls mit Spl. abgekürzt und MK steht für ein Gemisch aus $(Mn,Co,Fe)_3O_4$ in der Spinellphase und $(Mn,Co)_1O_1$ in einer Steinsalzphase. Die Stöchiometrie von MCF ist durch eine vertikale, gestrichelte Linie gekennzeichnet. Nach diesem Phasendiagramm transformiert MCF beim Erhitzen über 1100 °C von der Spinellphase in ein Gemisch aus Spinell- und Steinsalzphase. Der Sauerstoffanteil der Verbindung, sowie auch die Oxidationsstufe der Kationen ändern sich bei dieser Phasentransformation. Der Phasenübergang von Steinsalz- zu Spinellphase stellt somit eine Oxidation dar, auf die in Kapitel 2.5 näher eingegangen wird. Das Phasendiagramm zeigt nur den Bereich von 500 °C bis 1300 °C, sodass für höhere Temperaturen auf andere Daten zurückgegriffen werden muss. Da keine weitere Literatur zu Mn-Co-Fe-O-Verbindungen verfügbar ist, wird hierfür das Phasendiagramm von Mn-Co-O-Verbindungen in Abbildung 2-9 genutzt. Das Diagramm kann gut als Näherung für MCF verwendet werden, da der Kationenanteil von Eisen in dieser Verbindung nur 3,3 Atom% beträgt. Der rot hinterlegte Bereich markiert die Stöchiometrie von $Mn_{1,1}Co_{1,9}O_y$ bis $Mn_{1,0}Co_{2,0}O_y$. Das Diagramm zeigt, dass MCF an Luft bis 1100 °C in einer Spinellphase, zwischen 1100 °C und 1350 °C als Gemisch aus Steinsalz- und Spinellphase, und zwischen 1350 °C und 1700 °C als reine Steinsalzphase vorliegt.

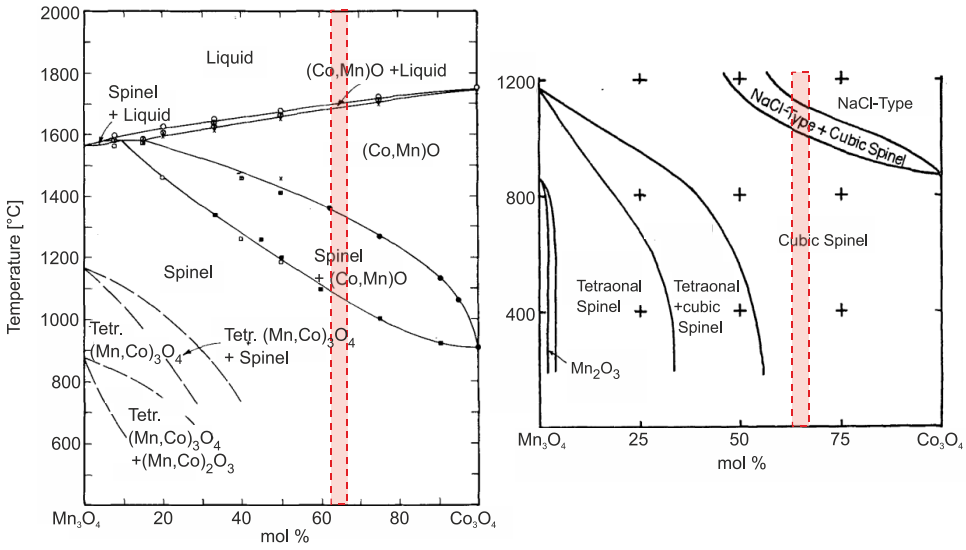


Abbildung 2-9: Binäre Mn-Co-O-Phasendiagramme unter Umgebungsatmosphäre. Der rot hinterlegte Bereich markiert $Mn_{1,1}Co_{1,9}O_4$ bis $Mn_{1,0}Co_{2,0}O_4$ als Vergleich für die Stöchiometrie von MCF. Entnommen aus [76] (links) und aus [77] (rechts).

Einfluss der chemischen Zusammensetzung

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Kristallphase von Mn-Co-O wird durch das Phasendiagramm auf der rechten Seite von Abbildung 2-9 verdeutlicht. $Mn_xCo_{3-x}O_y$ kristallisiert bei Raumtemperatur in einer rein kubischen Spinellphase (Fd-3m) für $0 \leq x \leq 1{,}2$. Ein Mangananteil von $x > 1{,}2$ tritt teilweise eine Verzerrung des Kristallgitters zu einem tetragonalen Spinell ($I4_1amd$) zur Folge [77,78]. Es sind keine exakten Vorhersagen möglich, ab wann eine tetragonale Verzerrung im Fall von MCF eintritt, aber das Mn-Co-O-System sollte aufgrund des geringen Eisenanteils eine gute Näherung darstellen.

Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

Auch der Sauerstoffpartialdruck hat einen starken Effekt auf die Kristallphase von MCF. Dieser Zusammenhang wird durch das Stabilitätsdiagramm des Mn-Co-O-Systems bei 800 °C in Abbildung 2-10 dargestellt [79]. Der rot hinterlegte Bereich markiert die chemische Zusammensetzung, die MCF am nächsten kommt. Das Diagramm zeigt (in Bereich A), dass $MnCo_2O_4$ im Gleichgewicht bei einem Sauerstoffpartialdruck von $0{,}21*10^5$ Pa (Normaldruck) bis 5 Pa in einer reinen Spinellphase auftritt. Zwischen 5 Pa und $5*10^{-3}$ Pa (Bereich B) liegt eine Mischung aus Spinell- und Steinsalzphase vor. Bei einem noch geringeren Sauerstoffpartialdruck (Bereich C) bildet sich eine reine Steinsalzphase.

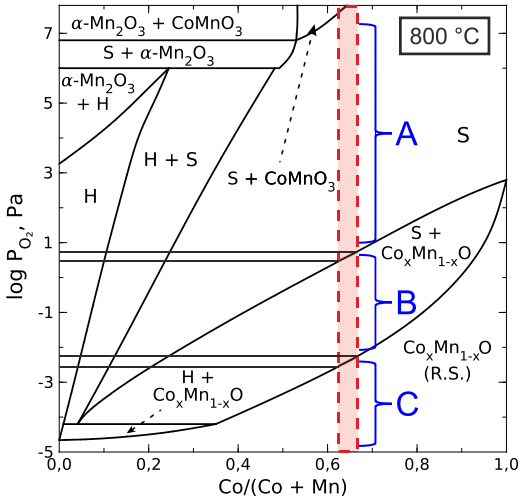


Abbildung 2-10: Stabilitätsdiagramm des Co-Mn-O-Systems in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und des Sauerstoffpartialdrucks *p(O₂)* bei 800 °C. Der rote Bereich markiert $Mn_{1,1}Co_{1,9}O_4$ bis $Mn_{1,0}Co_{2,0}O_4$. Entnommen aus [74] auf Basis der Daten von [79].

2.3.3 Kristallstruktur von Mn-O, Co-O und Fe-O

Auch die Kristallstrukturen der einzelnen Metalloxide sind zum Verständnis der Phasenveränderungen von APS-MCF-Schutzschichten wichtig. Für die binären Systeme Mn-O, Co-O und Fe-O existieren ausreichend thermodynamische Daten, um die Phasenstabilitäten über die Gibbs-Energie zu berechnen. Die Änderung der Gibbs-Energie ΔG, oder auch freie Enthalpie genannt, gibt an, ob eine Reaktion endergon oder exergon stattfindet und wird berechnet über:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot ln\left(\prod_i {a_i}^{\nu_i}\right) \qquad (2\text{-}7)$$

Dabei bezeichnet ΔG^0 die temperaturabhängige Gibbs'sche Energieänderung unter Standardbedingungen (das heißt unter einem Druck von $1{,}013*10^5$ Pa), T die Temperatur, R die universelle Gaskonstante, a_i die Aktivitäten der Reaktionspartner und ν_i deren stöchiometrische Koeffizienten. Die Aktivität von Festkörpern kann gleich eins gesetzt werden und im Fall von Gasen ist sie äquivalent zu ihrem Sauerstoffpartialdruck. Ist ΔG negativ, verläuft die Reaktion exergon. Ist ΔG positiv, verläuft die Reaktion endergon, wodurch diese unter den gegebenen Bedingungen nicht stattfindet. Gleichung (2-7) ermöglicht es zum einen die Stabilitätsgrenzen

der Reaktion von MeO zu Me_3O_4 (Me = Mn, Co oder Fe) zu berechnen und zum anderen die freiwerdende Energie einer Reaktion unter gegebenem Sauerstoffpartialdruck und gegebener Temperatur zu berechnen.

Frau Yin[1] erstellte die Stabilitätsdiagramme von Mn-O, Co-O und Fe-O in Abbildung 2-11 auf Basis der FactSage Datenbank [80]. Die thermodynamischen Daten zeigen, dass sich die Sauerstoffpartialdrücke, bei denen die unterschiedlichen Metalle von der Spinell- in die Steinsalzphase übergehen, stark voneinander unterscheiden. Bei 800 °C liegt diese Stabilitätsgrenze im Fall von Kobalt bei $p(O_2) = 1{,}5*10^3$ Pa, von Mangan bei $p(O_2) = 5{,}1*10^{-5}$ Pa und im Fall von Eisen bei $p(O_2) = 9{,}1*10^{-15}$ Pa.

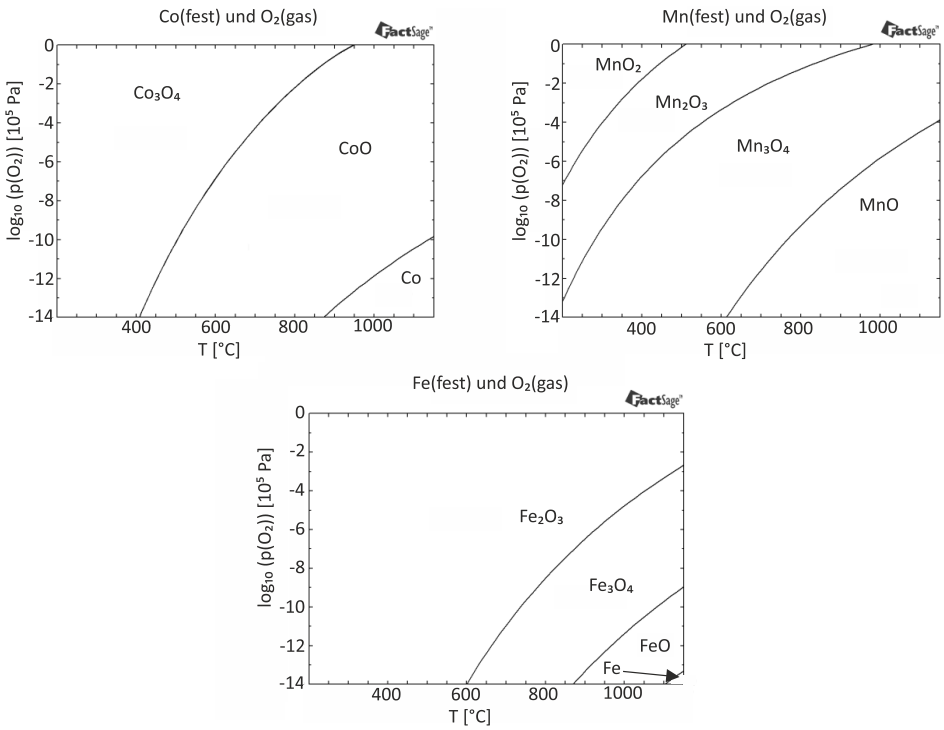


Abbildung 2-11: Phasendiagramme von Co-O, Mn-O und Fe-O in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$ und Temperatur T [80].

Weiterhin lassen sich mit Gleichung (2-7) die Gibbs'schen Energieänderungen der Reaktion von MeO zu Me_3O_4 (Me = Mn, Co oder Fe) berechnen. Als Beispiele nehmen wir eine Temperatur von 800 °C und den Sauerstoffpartialdruck, bei dem $MnCo_2O_4$ in ein Gemisch aus

[1] Institut für Energie- und Klimaforschung: Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2), Forschungszentrum Jülich GmbH

$MnCo_2O_4$ und $(Mn,Co)_1O_1$ übergeht (Abbildung 2-10, Bereich A zu B), sowie den Sauerstoffpartialdruck, bei dem dieses Gemisch zu reinem $(Mn,Co)_1O_1$ transformiert (Abbildung 2-10, Bereich B zu C). So ergeben sich für die Reaktion von MeO zu Me_3O_4 die in Tabelle 2-1 dargestellten Werte. Die Reaktion von CoO zu Co_3O_4 würde in diesem Fall nicht stattfinden, da die Gibbs'sche Energieänderung positiv ist. Hier sei angemerkt, dass die berechneten Werte nur für die Oxidationsreaktionen der einzelnen Metalloxide gelten und somit lediglich eine Abschätzung für Drei- oder Vierstoffsysteme darstellen.

Tabelle 2-1: Berechnete Gibbs'sche Energieänderungen ΔG für die Reaktion von MeO zu Me_3O_4 (Me = Mn, Co oder Fe) bei 800 °C und $p(O_2)$ = 5 Pa bzw. $p(O_2)$ = $5*10^{-3}$ Pa.

	$\Delta G\ (Mn_3O_4)$	$\Delta G\ (Co_3O_4)$	$\Delta G\ (Fe_3O_4)$
$p(O_2)$ = 5 Pa	- 51,26 kJ	+ 21,88 kJ	- 151,55 kJ
$p(O_2)$ = $5*10^{-3}$ Pa	- 20,44 kJ	+ 52,69 kJ	- 120,74 kJ

2.3.4 Zusammenfassung der relevanten Phasen im Mn-Co-Fe-O-System

Für einen besseren Überblick sollen die verschiedenen Einflüsse auf die Stabilität von MCF hier kurz zusammengefasst werden. $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ liegt bei Raumtemperatur in einer Spinellphase vor. Wird die Temperatur auf 1100 °C erhöht, geht das Material in ein Gemisch aus Spinell- und Steinsalzphase über. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf über ungefähr 1350 °C, transformiert das Material in eine reine Steinsalzphase. Diese Temperatur kann nur grob abgeschätzt werden, da sie aus dem Co-Mn-O-Phasendiagramm entnommen wurde und der Einfluss von Eisen hier nicht berücksichtigt wird.

Wird der Sauerstoffpartialdruck herabgesetzt, findet ein ähnlicher Übergang von der Spinell- zur Steinsalzphase statt, wie bei einer Erhöhung der Temperatur. Aufgrund der fehlenden thermodynamischen Daten können auch hier die Sauerstoffpartialdrücke der Transformationen nur mit Hilfe der Phasendiagramme des Mn-Co-O-Systems abgeschätzt werden. $Mn_1Co_2O_y$ transformiert demnach bei einem Sauerstoffpartialdruck von 5 Pa von der Spinellphase zu einem Gemisch aus Steinsalz und Spinell. Sobald ein Sauerstoffpartialdruck von $5*10^{-3}$ Pa unterschritten wird, liegt das Material im Gleichgewicht in einer reinen Steinsalzphase vor.

Wird die Zusammensetzung des Materials verändert, führt ein Mangananteil von über etwa 40 Atom% zu einer tetragonalen Verzerrung des Spinellgitters. Auch in diesem Fall liegen nicht genügend Daten vor, um den Einfluss des Eisens zu evaluieren.

Die Phasendiagramme der binären Systeme Mn-O, Co-O und Fe-O zeigen, dass die Reaktion von FeO zu Fe_3O_4 exergoner verläuft als von MnO zu Mn_3O_4 und diese wiederum exergoner als die Reaktion von CoO zu Co_3O_4, wobei letztere Reaktion endergon ist und somit unter den gegebenen Bedingungen nicht stattfindet.

2.4 Diffusion

Die Diffusion ist ein stark temperaturabhängiger kinetischer Prozess, der die Bewegung von Ionen, Atomen und Molekülen in gasförmigen, flüssigen oder festen Medien beschreibt [81]. In SOFCs spielen diffusive Prozesse sowohl für den Betrieb, genauer für die Leitung von Sauerstoffionen als auch bei den meisten Degradationsmechanismen eine wichtige Rolle [28,29]. Für Chromverdampfungsschutzschichten ist sowohl eine geringe Gaspermeabilität als auch eine geringe Diffusionsgeschwindigkeit von Chromionen über die feste Phase, zur Verminderung der Chromvergiftung, essentiell. Auch Oxidationsprozesse, auf die in Kapitel 2.5 genauer eingegangen wird, hängen stark von den zugrundeliegenden Diffusionsprozessen ab [82].

In atomaren Maßstäben ist die Diffusion eine stochastische Bewegung einzelner Teilchen, von einer in eine benachbarte Position. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen bewegen, hängt sehr stark vom Aggregatzustand des Mediums ab und wird zusätzlich von der Temperatur und der Bindungsenergie der sich bewegenden Teilchen beeinflusst. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist in Gasen um Größenordnungen höher als in Flüssigkeiten und diese wiederum wesentlich höher als in Festkörpern. Innerhalb homogener Medien im Gleichgewicht, ist die Bewegung der einzelnen Teilchen ungerichtet. Liegt im Medium hingegen ein Gradient des chemischen Potentials ($\nabla\mu$) vor, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Teilchen in oder entgegen dieser Triebkraft bewegen, beeinflusst. Makroskopisch entsteht hierdurch ein Fluss von atomaren Spezies, der kollektive Diffusion genannt wird. Diese Art von Diffusion tritt immer dann auf, wenn die, durch die Bewegung der Teilchen erzielte, neue Anordnung eine Abnahme der Gibbs-Energie G des Gesamtsystems zur Folge hat [81]. In der Literatur werden häufig Konzentrationsgradienten als Triebkraft zur Erläuterung der Diffusion verwendet. Bewegen sich Ionen einem Konzentrationsgradienten entgegen, so führt dies zu einer Erhöhung der Entropie, welche zu einer Minimierung der Gibbs-Energie beiträgt. Dabei wird der Konzentrationsgradient reduziert und auf lange Sicht eine homogene Verteilung der Elemente erreicht. Die Teilchenstromdichte J kann in diesem Fall über das erste Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x} \tag{2-8}$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient und $\partial c/\partial x$ der Konzentrationsgradient [83].

Weitere Triebkräfte der Diffusion sind Gradienten thermodynamischer Potentiale, wie beispielsweise Gradienten des chemischen oder elektrischen Potentials, der Temperatur oder des uniaxialen Drucks. Diese Triebkräfte können auch der konzentrationsbedingten Diffusion entgegengerichtet sein [84]. Dadurch ist eine Entmischung der Konstituenten möglich, sofern dies zu einer Verringerung der Gibbs'schen Energie des Gesamtsystems führt. Es konnte nachge-

wiesen werden, dass sich homogen verteilte Stoffgemische unter einem Gradienten des Sauerstoffpartialdrucks entmischen und sich die Ionen mit einem größeren Diffusionskoeffizienten an der Seite des höheren Sauerstoffpartialdrucks anreichern [84–86].

Ionen, die durch polykristalline Festkörper diffundieren, können unterschiedliche Diffusionswege einschlagen, wie in Abbildung 2-12 schematisch dargestellt ist. Es wird zwischen Oberflächen-, Korngrenzen- und Volumendiffusion unterschieden.

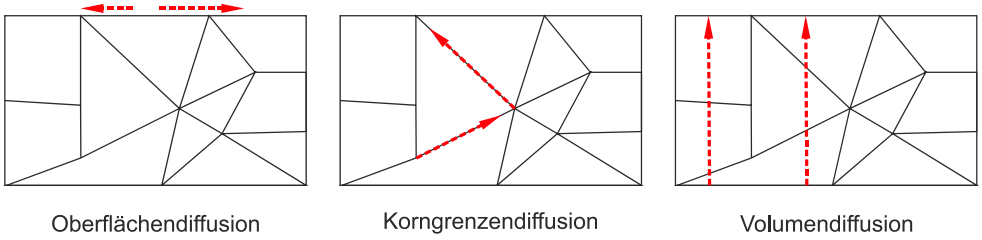


Abbildung 2-12: Schemata der drei Diffusionswege in polykristallinen Festkörpern.

An der Oberfläche von Kristallen können sich die Ionen mit geringem Energieaufwand von einer in eine benachbarte Gitterposition bewegen. Bei der Korngrenzendiffusion bewegen sich die Ionen entlang einer Korngrenze. In den meisten Kristallen ist dieser Diffusionsweg, aufgrund der hohen Defektdichte an Korngrenzen, recht schnell. Die Volumendiffusion ist hingegen ein vergleichsweise langsamer Prozess und kann in drei Diffusionsmechanismen unterteilt werden. Diese lassen sich unter den Begriffen Zwischengitterdiffusion, Ringtausch von Ionen und Leerstellendiffusion zusammenfassen und sind in Abbildung 2-13 schematisch dargestellt.

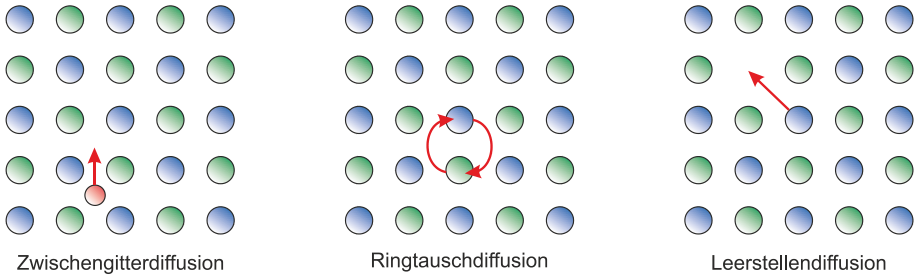


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung der drei Diffusionsmechanismen der Volumendiffusion.

Die Zwischengitterdiffusion beschreibt den Transport von kleinen Ionen über Zwischengitterplätze. Je größer der Unterschied der Ionenradien der beteiligten Ionen im Kristallgitter, desto stärker ist der Einfluss dieses Diffusionsmechanismus auf die Gesamtdiffusion. Ein bisher noch nicht nachgewiesener, aber hypothetischer Mechanismus ist der Ringtausch zweier benachbarter Atome [87]. Der dritte Mechanismus beschreibt die Diffusion über Leerstellen im

Kristallgitter. Hierbei findet neben der Teilchenbewegung auch eine Bewegung von Leerstellen statt, die der Teilchenstromrichtung entgegengerichtet ist.

Welcher der Diffusionswege und -mechanismen in einem Kristall der dominante ist, hängt von der Temperatur, den chemischen Potentialen, der Defektchemie, den diffundierenden Teilchen und dem Medium ab. In $(Mn,Co,Fe)O_y$-Verbindungen ist die Volumendiffusion der dominante Prozess, da die Korngrenzendiffusion vernachlässigt werden kann [88]. Auf Basis der Daten von [89] und [90] wird angenommen, dass bei hohen Sauerstoffpartialdrücken die Leerstellendiffusion von Kationen sowohl in der Steinsalz- als auch in der Spinellphase in $(Mn,Co,Fe)O_y$-Verbindungen den dominanten Diffusionsmechanismus darstellt.

Bei der Leerstellendiffusion hängt die Diffusionsgeschwindigkeit von der Bindungsenergie der Ionen und der Anzahl der Leerstellen im Gitter ab. Je höher die Anzahl der Leerstellen, desto größer ist die Anzahl der Platzwechsel pro Zeiteinheit und damit verbunden auch die Diffusionsgeschwindigkeit. Innerhalb eines Kristalls gibt es unterschiedlich viele Leerstellen auf Anionen- und Kationengitterplätzen. Dies führt dazu, dass die makroskopische Diffusion von den Ionen dominiert wird, auf deren Gitterplätzen die höhere Anzahl an Leerstellen vorliegt. Die Defektchemie einer Verbindung aus A- und B-Atomen wird durch $A_{n+\delta}B_m$ bzw. $A_{n-\delta}B_m$ angegeben und gibt Aufschluss darüber, ob sich mehr Leerstellen auf der A- oder B-Seite befinden. Im Fall von $A_{n-\delta}B_m$ herrscht ein Defizit an A-Ionen, was einen Überschuss an Leerstellen auf A-Gitterpositionen bedeutet. Dadurch erhöht sich auch die Diffusionsgeschwindigkeit der A-Ionen gegenüber von B-Ionen. Das Vorzeichen und die Größe von δ hängen von der Temperatur und der Aktivität (Verfügbarkeit) der Konstituenten in der Umgebung ab. Die Aktivität von Gasen kann mit deren Partialdruck ausgedrückt werden.

In der Literatur gibt es nur wenige Daten über Thermodynamik und Kinetik von Mn-Co-Fe-O und Mn-Co-O-Verbindungen. Lu et all. beobachteten die Selbstdiffusion von Kobalt-, Mangan- und Eisenionen in $(Co_x,Fe_z,Mn_{2z})_{3-\delta}O_4$ ($x + 3z = 1$), mit $0 \leq x \leq 0{,}333$, bei 1200 °C [90]. Zwar weicht die chemische Zusammensetzung recht stark von $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ ab, aber dennoch ist eine erhöhte Leerstellendichte auf der Kationenseite zu beobachten. Weiterhin zeigt diese Quelle, dass die Diffusionsgeschwindigkeit von Kobaltionen wesentlich größer ist, als die von Mangan- und Eisenionen. Diese Eigenschaften haben einen starken Effekt auf den Oxidationsmechanismus und die Oxidationsgeschwindigkeit im Falle eines Phasenübergangs von $(Mn,Co,Fe)_1O_1$ zu $(Mn,Co,Fe)_3O_4$.

2.5 Oxidation

Die Oxidation beschreibt eine chemische Reaktion, bei der ein Molekül, Atom oder Ion Elektronen abgibt und dadurch dessen Oxidationszahl erhöht wird. Geprägt wurde der Begriff durch die Reaktion von Materie mit Sauerstoff, wobei der Sauerstoff reduziert und der Reaktionspartner oxidiert wird. Eine besonders wichtige Rolle spielt die Oxidation in der Metallkunde. Reagiert ein metallisches Bauteil mit Sauerstoff, bildet sich zunächst eine dünne Oxidschicht an der Oberfläche. Die weitere Reaktion mit Sauerstoff wird maßgeblich durch den kristallinen Aufbau dieser Schicht bestimmt. Entweder müssen Sauerstoffionen durch diese von außen nach innen zum Metall oder aber Metallionen durch die Oxidschicht von innen nach außen zum Sauerstoff an die Oberfläche gelangen. Welcher dieser beiden Mechanismen die Oxidation bestimmt, hängt von der Aktivierungsenergie der Ionen im Oxidgitter und dem dominanten Diffusionsmechanismus in der Oxidschicht ab. Falls die Aktivierungsenergie von An- und Kationen in der gleichen Größenordnung liegt, die Leerstellendiffusion dominant ist und die Anzahl der Leerstellen auf den Anionengitterplätzen höher ist als auf den Kationengitterplätzen, so wird die Oxidation maßgeblich von der Einwärtsdiffusion von Sauerstoff bestimmt. Im Gegensatz dazu dominiert die Auswärtsdiffusion von Metallionen die Oxidation, falls die Leerstellenkonzentration im Metalloxid auf den Kationengitterplätzen höher ist als auf den Anionengitterplätzen. In letzterem Fall reagieren diese auswärtsdiffundierten Ionen an der Oberfläche mit dem Luftsauerstoff und bilden Metalloxid. Es findet somit ein Ionentransport vom Schichtinnern nach außen und ein Transport von Leerstellen von der Oberfläche ins Schichtinnere statt, wie in Abbildung 2-14 dargestellt ist. Durch die Agglomeration von Leerstellen können im Bauteilinnern Poren entstehen. Dieser Mechanismus konnte am Beispiel von Kobalt-Nanopartikeln nachgewiesen werden, die nach erfolgter Oxidation als Hohlkugeln vorlagen [91,92].

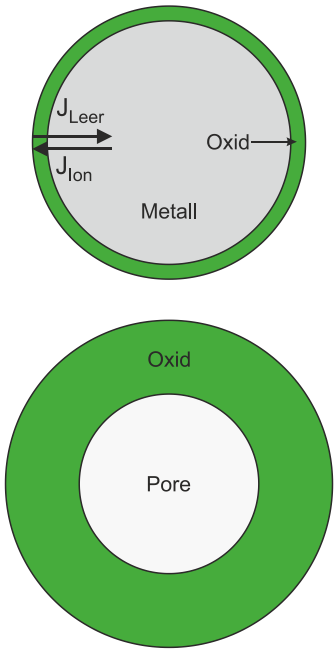


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung der Oxidation via Kationenauswärtsdiffusion. Durch Leerstellenagglomeration können Poren entstehen. J_{Leer}= Leerstellenstrom, J_{Ion}= Ionenstrom.

3 Methoden

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Beschichtungsverfahren eingegangen, mit denen Schutz- und Kontaktschichten auf die Substrate aufgebracht wurden. In einem zweiten Abschnitt werden die Präparationstechniken vorgestellt, welche für die anschließend erläuterten Untersuchungsmethoden benötigt werden.

3.1 Beschichtungsmethoden

In dieser Arbeit werden zwei Beschichtungsverfahren behandelt, wobei der Fokus auf der Beschichtung und der Nachuntersuchung von MCF-Chromverdampfungsschutzschichten liegt, die über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) aufgebracht werden. Stacks, die am Forschungszentrum Jülich mit diesen Schichten betrieben wurden, zeigten extrem niedrige Degradationsraten. Aufgrund der relativ hohen Kosten dieser Beschichtungen und der starken thermischen Verformung während des APS-Prozesses wurde das Nasspulverspritzen als alternatives Beschichtungsverfahren untersucht. Im Folgenden werden diese Beschichtungsmethoden und die verwendeten Beschichtungsparameter vorgestellt.

3.1.1 Atmosphärisches Plasmaspritzen

APS gehört zu den thermischen Spritzverfahren, die in der Norm DIN EN 657 definiert sind. Beim thermischen Spritzen werden metallische oder nichtmetallische Werkstoffe in Pulver-, Draht- oder Stangenform, die Spritzzusätze genannt werden, einem Heißgasstrom zugeführt, von diesem beschleunigt und in einen geschmolzenen oder halbgeschmolzenen Zustand gebracht. Durch das Auftreffen vieler Partikel des Spritzzusatzes wird eine Beschichtung aufgebaut, die häufig zum Schutz vor Korrosion und Verschleiß oder zur Wärmedämmung verwendet wird. Das thermische Spritzen zeichnet sich durch eine hohe Auftragsrate aus und meist werden Schichtdicken von 50 bis 500 µm erzielt. In dieser Arbeit wird nur auf das Plasmaspritzen eingegangen, welches eines von vielen thermischen Spritzverfahren darstellt. Ausführlichere Informationen sind in [93–96] gegeben.

Das Plasmaspritzen

Beim Plasmaspritzen wird über eine elektrische Spannung ein Heißgasstrom in Form eines Plasmas erzeugt, der die Spritzzusätze erhitzt und in Richtung des zu beschichtenden Bauteils

beschleunigt. Es gibt eine Vielzahl von Plasmaspritzverfahren, die anhand der Atmosphäre unterschieden werden, unter der die Beschichtung durchgeführt wird. Beim atmosphärischen Plasmaspritzen findet die Beschichtung unter normaler Atmosphäre statt, während beim kontrollierten Plasmaspritzen unter kontrollierter Atmosphäre, beim Niederdruck Plasmaspritzen unter niedrigem Druck und beim Vakuumplasmaspritzen unter Vakuum beschichtet wird [96]. Die Auswahl des Spritzverfahrens richtet sich hauptsächlich danach, ob eine Oxidation des Substrates oder des Spritzzusatzes gewünscht oder zumindest akzeptabel ist. Je niedriger der Kammerdruck beim Plasmaspritzen gewählt wird, desto geringer ist zwar die Oxidation, aber desto teurer wird auch die Beschichtung. Durch Verwirbelungen kommt es beim APS zu einer starken Oxidation des Spritzzusatzes, welche bei der Abscheidung von Oxiden meist eine untergeordnete Rolle spielt. In der vorliegenden Arbeit wurde das APS als Beschichtungsmethode gewählt, da es die günstigste Variante darstellt und für die Beschichtung von MCF-Chromverdampfungsschutzschichten ausreichend ist.

Funktionsprinzip einer Plasmakanone

Abbildung 3-1 zeigt den schematischen Aufbau einer Plasmakanone. Eine fingerförmige, häufig aus Thorium dotiertem Wolfram bestehende Kathode sitzt auf der zentralen Achse der Kanone. Eine Kupferanode bildet einen düsenförmigen Ausgang der Plasmakanone. Durch eine Hochspannung zwischen den beiden Elektroden wird ein Lichtbogen erzeugt, der vorbeiströmende Gase dissoziiert und ionisiert. Das so geformte Plasma expandiert stark durch die hohen Temperaturen und verlässt die Plasmakanone auf der Anodenseite. Die Elektroden werden wassergekühlt um eine Überhitzung und Schädigung des Systems zu verhindern. Die Temperatur und die Geschwindigkeit der Plasmagaspartikel werden sowohl durch die angelegte Spannung und Stromstärke als auch durch die Wahl und das Verhältnis der Plasmagase bestimmt.

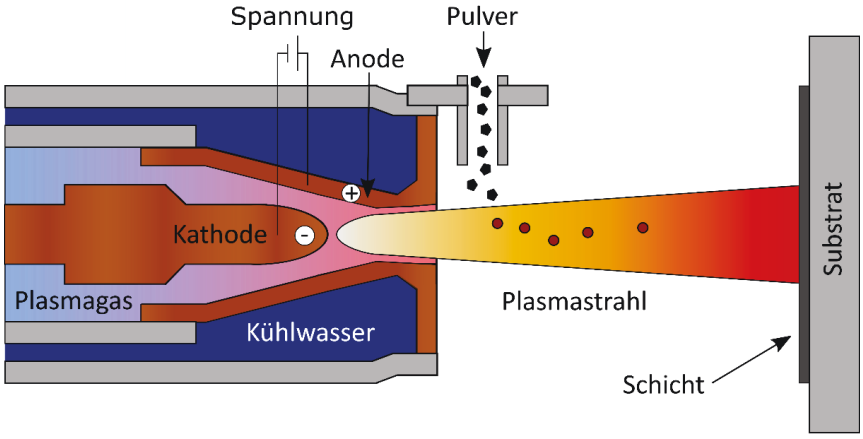


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung einer Plasmakanone. Eigene Abbildung nach [97,98].

Plasmagaszusammensetzung

Als Plasmagase werden die Edelgase Argon und Helium sowie die molekularen Gase Wasserstoff und Stickstoff verwendet. Abbildung 3-2 stellt die Abhängigkeit des Energiegehaltes dieser vier Gase von ihrer Temperatur dar. Die zweiatomigen Gase Wasserstoff und Stickstoff werden bei Temperaturen zwischen 2.000 °C und 6.000 °C dissoziiert und bei Temperaturen über 7.000 °C ionisiert. Diese beiden Prozesse gehen jeweils mit einer Erhöhung der Enthalpie der Gase einher. Da die beiden Edelgase Argon und Helium bereits atomar vorliegen, entfällt bei ihnen die Dissoziation, wodurch der Energiegehalt dieser Gase bei gleicher Temperatur geringer ist als bei Wasserstoff und Stickstoff. Mit 8.500 °C im Fall von Argon und 13.000 °C im Fall von Helium ist die Ionisationstemperatur der Edelgase außerdem deutlich höher als bei den beiden molekularen Gasen.

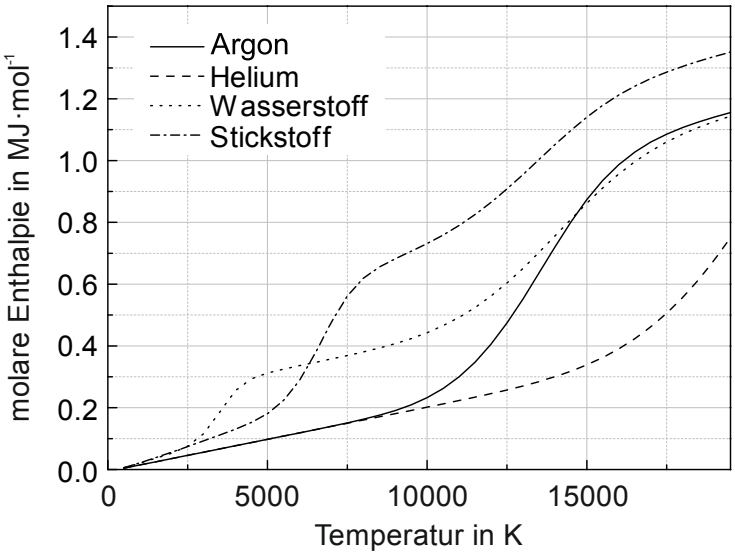


Abbildung 3-2: Molare Enthalpie der Plasmagase in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck. Entnommen aus [99]. (Die Daten wurden von Dr. N. Schlegel mit CEA[2] ermittelt.)

Wird ein Plasmastrahl aus Argon oder Helium geformt, so wird die Energie des Lichtbogens hauptsächlich in thermische Energie umgewandelt, wodurch sehr hohe Temperaturen erreicht werden. Im Gegensatz dazu wird bei einem Plasmastrahl aus Wasserstoff oder Stickstoff ein größerer Teil der eingespeisten Energie im Gas gespeichert. Zum einen ist dadurch die Plasmatemperatur geringer und zum anderen gibt das Gas die Energie langsamer an die Umgebung ab.

[2] B.J. McBride, S. Gordon: NASA CEA, Chemical Equilibrium with Application; NASA Glenn Research Center, Cleveland, OH, USA (2004)

Beim APS wird der Plasmastrahls zum Großteil aus Argon geformt, da dieses Gas nach dem Paschen-Gesetz ein sehr niedriges Durchbruchpotential und somit eine gute Zündwilligkeit besitzt [100,101]. Helium, Wasserstoff und Stickstoff werden als Sekundärgase dazugegeben um die relevanten Transportkoeffizienten des Plasmas, wie z. B. die Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit zu beeinflussen. Diese sind stark von der Dissoziation und Ionisation abhängig [102,103].

Injektion der Spritzzusätze

Je nach Geometrie der Plasmakanone können die Spritzzusätze axial oder radial zugeführt werden. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur erfolgt die Zuführung radial in Form von Pulver, wie Abbildung 3-1 darstellt. Die Eindringtiefe des Spritzmaterials in den Plasmastrahl hängt von der Zusammensetzung der Plasmagase und der Plasmageschwindigkeit, sowie der Geschwindigkeit der Pulverteilchen am Injektionsort ab. Für eine optimale Aufschmelzung der Partikel wird eine Injektion in das Zentrum des Plasmastrahls angestrebt. Das Pulver wird über ein Trägergas vom Pulverförderer zum Injektor transportiert, sodass über den Volumenstrom des Gases die Eindringtiefe in den Plasmastrahl geregelt werden kann. Die Geschwindigkeit der Pulverpartikel im Trägergasstrom ist jedoch auch von der Partikelgeometrie und dem Partikelgewicht abhängig. Daher sollte das Pulver eine möglichst enge Partikelgrößenverteilung aufweisen.

Beim Eintritt des Pulvers in den Plasmastrahl wechselwirken die schnellen Plasmagasspezies mit den Pulverpartikeln, wodurch diese erhitzt und mit dem Plasmastrahl mitgerissen werden. Je weiter die Plasmakanone vom zu beschichteten Bauteil entfernt ist, desto länger verbleiben die Pulverpartikel im Plasmastrahl, was einen Effekt auf ihre Temperatur und Geschwindigkeit beim Auftreffen auf das Substrat hat. Bei zu kurzen Distanzen kann es passieren, dass der Wärmeübertrag nicht ausreicht und sich die Pulverteilchen im Kern noch im festen Zustand befinden. Ein zu großer Spritzabstand hingegen führt aufgrund von Verwirbelungen zur Vermischung mit der Umgebungsluft, wodurch das Plasmagas stark abkühlt und es zu einer Erstarrung der Partikeloberfläche kommen kann. Zur Applikation möglichst dichter Schichten sollten die Pulverpartikel im vollkommen geschmolzenen Zustand auf der Substratoberfläche auftreffen [93]. Die auf die Pulverteilchen wirkende Beschleunigung durch den Plasmastrahl führt beim APS zu Endgeschwindigkeiten von bis zu 400 m/s, wodurch die Flugphase der Partikel nur wenige Millisekunden beträgt.

Schichtformung

Beim Auftreffen der geschmolzenen Pulverteilchen auf die Substratoberfläche kommt es durch die hohe Geschwindigkeit zu einer fladenförmigen Verformung der Teilchen, wie die Skizze in Abbildung 3-3 verdeutlicht. Die Verformung geschieht innerhalb weniger Mikrosekunden und endet mit der Erstarrung der Partikel. Diese wiederum ist bereits abgeschlossen

bevor das nächste geschmolzene Pulverteilchen die Substratoberfläche erreicht [93]. Die Erstarrung der Partikel und die Wärmeabgabe an das Substrat vollziehen sich somit extrem schnell. Das Abschrecken führt zu einer hohen thermisch bedingten Zugspannung, wobei sich das Schichtmaterial durch die Haftung am Substrat in einem eingespannten Zustand befindet. Diese Spannungen relaxieren häufig durch das Ausbilden von Rissen [104], die zu einer offenen Schichtporosität führen können [105,106]. Das schnelle Abkühlen der Pulverteilchen kann außerdem zum Erstarren in einer Hochtemperaturphase führen, die bei Raumtemperatur metastabil ist [16,18,107,108]. Die Haftung am Substrat oder an bereits erstarrtem Schichtmaterial erfolgt über eine mechanische Verklammerung, die durch Erstarrung und gleichzeitige thermische Schrumpfung des Partikels entsteht [93]. Um die Schichthaftung am Substrat zu verbessern, wird häufig die Rauheit mittels Sandstrahlen oder Schleifen erhöht. Durch das Auftreffen vieler Teilchen hintereinander kommt es zum Schichtaufbau, wobei auch nicht vollständig aufgeschmolzene Partikel mit in die Schicht eingebaut und Hohlräume bzw. Poren zwischen den Partikeln eingeschlossen werden, wie Abbildung 3-3 schematisch darstellt. Die Porosität kann in gewissen Grenzen durch das Anpassen der Beschichtungsparameter oder des Pulvers variiert werden. Das Plasmaspritzen ist ein gerichteter Prozess, sodass auch der Winkel zwischen Plasmakanone, genauer der Trajektorie der Pulverteilchen, und der Flächennormalen des Substrates einen Einfluss auf den Schichtaufbau hat. In den meisten Fällen werden senkrechte Beschichtungen durchgeführt. Bei nicht planaren Bauteilen muss dieser Winkel jedoch berücksichtigt und an die Bauteilgeometrie angepasst werden. Bei nicht senkrecht auftreffenden Partikeln kann es zu einer verzerrten Erstarrung kommen. Je nach Winkel ist die Form kreisförmig, elliptisch oder fingerförmig [93].

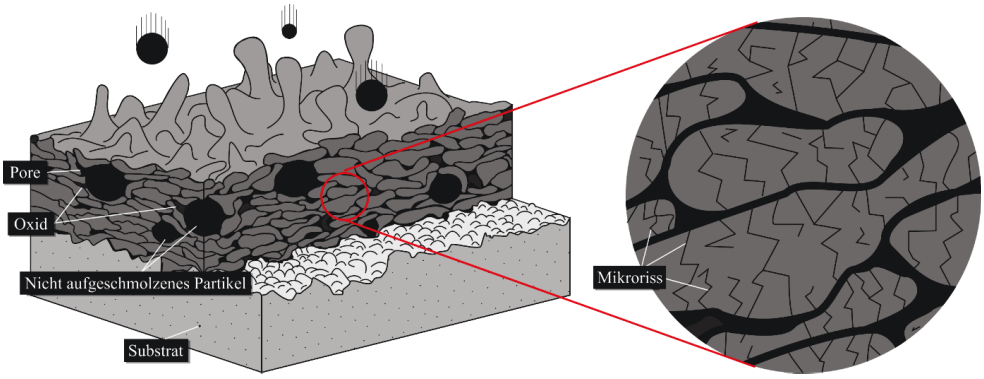


Abbildung 3-3: Schema der Schichtabscheidung im APS-Prozess. Modifiziert nach [109].

Verwendete Beschichtungsanlage

In dieser Arbeit wurde eine TriplexPro210 Plasmakanone mit einer 9 mm Spritzdüse in einer MultiCoat-Systemplattform (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) verwendet. Drei Kathoden

führen zur Stabilisierung des Plasmastrahls während des Spritzprozesses. Die Plasmakanone ist an einem sechsachsigen Roboterarm fixiert und kann über eine Prozesssteuerung programmiert werden. Während der Beschichtung lenkt der Roboterarm die Plasmakanone in einer mäanderförmigen Bewegung über das zu beschichtende Substrat. Über einen Pulverförderer wird die Menge an Pulver reguliert, die über einen Pulverschlauch zur Plasmakanone transportiert wird. Das MCF-Pulver wird radial von oben in den Plasmastrahl injiziert.

Beschichtungsparameter

Die Anlage bietet die Möglichkeit mehrere Prozessparameter einzustellen, die verschiedene Einflüsse auf das Substrat und die Beschichtung haben. Im Folgenden werden nur die wichtigsten Parameter aufgelistet.

Auf Seiten der Plasmakanone gibt es:

- die zwischen Anode und Kathode angelegte Spannung U.
- die Stromstärke I des Plasmabrenners.
- die Leistung der Plasmakanone, die sich über $P = U \cdot I$ ergibt.
- die Zusammensetzung und der Volumenstrom der Plasmagase.
- die Menge des injizierten Pulvers, die über die Tellerdrehzahl des Pulverförderers eingestellt wird.
- die Flussrate des Trägergases, welches das Pulver zum Injektionsort transportiert. Dieser Parameter bestimmt die Geschwindigkeit, und damit die Eindringtiefe, der Pulverteilchen in den Plasmastrahl.

Auf Seiten der Systemplattform gibt es:

- die Bewegungsgeschwindigkeit des Roboterarmes.
- den Mäanderabstand zwischen den einzelnen Übergängen.
- die Zyklenzahl, d. h. die Anzahl der Beschichtungsübergänge.
- den Überlauf, welcher den Mäanderweg links und rechts neben dem Bauteil widerspiegelt. In diesem Bereich findet die Beschleunigung und Abbremsung des Roboterarmes auf die Zielgeschwindigkeit statt und garantiert somit eine konstante Geschwindigkeit während der Beschichtung der Proben.
- den Beschichtungsabstand zwischen Plasmakanone und Substrat.
- die Anzahl der Vorheizzyklen mittels Plasmastrahl ohne Pulver, zur Reinigung und zur Verbesserung der Schichtanbindung.
- den Beschichtungswinkel, der über die Robotersteuerung eingestellt wird und den Winkel zwischen Plasmastrahl und Flächennormale des Substrates bestimmt.

Diese Liste ist bei weitem nicht vollständig, da auch Oberflächenrauheit des Substrates, Pulverform, -größe, -verteilung und weitere Faktoren einen starken Einfluss auf die Beschichtung

haben. Zusätzlich muss hier erwähnt werden, dass die Parameter teilweise voneinander abhängig sind [96]. Es wurden hier nur die wesentlichen systemseitigen Parameter erwähnt, die im Folgenden als Standardparameter aufgelistet sind und diejenigen, deren Optimierung im späteren Verlauf dieser Arbeit diskutiert werden.

Jülicher APS-MCF-Standardparameter

Die Beschichtungsparameter für MCF-Chromverdampfungsschutzschichten wurden in einer Diplomarbeit von Felix Hauler im Jahr 2007 [110] entwickelt und in den darauffolgenden Jahren am IEK-1 im Forschungszentrum Jülich mehrfach weiterentwickelt. Wichtig für die Verwendung als Schutzschicht ist sowohl eine geringe Porosität, um volatile Chromspezies zurück zu halten, als auch eine gute Haftung an das Stahlsubstrat für eine hohe Langzeitstabilität und einen geringen elektrischen Widerstand. Für die Beschichtung realer Jülicher Interkonnektorbauteile sind zwei weitere Faktoren zu beachten. Erstens ist eine Beschichtung aus drei unterschiedlichen Richtungen (Beschichtungswinkeln) nötig, um die Kanalstruktur des Bleches möglichst homogen zu beschichten (siehe Abbildung 3-4). Zweitens muss darauf geachtet werden, das Substrat keiner zu hohen thermischen Belastung auszusetzen, da es je nach Dicke des Bauteils zu starken Verformungen kommt. Dies kann den Einbau in einen SOFC-Stack erschweren bzw. unmöglich machen. Um die Verformungen so gering wie möglich zu halten, wird das Substrat während der Beschichtung mit einem Gasstrom aus Argon gekühlt. Eine hohe Bewegungsgeschwindigkeit des Roboterarmes von 1,5 m/s führt zusätzlich zu einer Minimierung der Aufheizung durch den Plasmastrahl. Diese hohe Geschwindigkeit kann bei ungenügendem Trägergasfluss unter Umständen allerdings zu einer Inhomogenität der Schichtdicke führen, wie in Kapitel 4.1 näher erläutert wird. Auch bei dickeren Blechen unter „kühlen“ Beschichtungsbedingungen müssen die Bauteile vor dem Einbau in einen Stack gebügelt werden.

Abbildung 3-4: Ausschnitt eines kanalstrukturierten Jülicher Interkonnektorbauteils.

In dieser Arbeit wurden die in

Tabelle 3-1 aufgelisteten Parameter als Standard verwendet. Die angegebenen Winkel wurden von der Düsenachse aus zur Substratnormalen gemessen. Positive Winkel repräsentieren eine Neigung des Ausgangs der Plasmakanone nach oben.

MCF-Chromverdampfungsschutzschichten, die mit diesen Parametern auf Crofer 22 APU-Stahlsubstrate aufgebracht werden, sind im Mittel 70 µm dick, sofern kein Schichtdickenfehler auftritt, der in Kapitel 4.1 genauer diskutiert wird.

Tabelle 3-1: Standardparameter für APS-MCF-Beschichtungen kanalstrukturierter Interkonnektoren.

Injektor der TriplexPro200 Plasmakanone	Injektor-Durchmesser: 1,8 mm
Strom	500 A
Spannung	97 V
Plasmagas	50 NLPM Ar & 4 NLPM He
Substratkühlung	4 bar
Tellerdrehzahl; Pulverförderrate	20 %; 0,1453 ± 0,0019 g/s
Fördergas	2 NLPM Ar
Spritzabstand	150 mm
Robotergeschwindigkeit	1,5 m/s
Mäanderabstand	1 mm
Überlauf	120 mm
Zyklen	3 (Je einen Zyklus pro Winkel)
Beschichtungswinkel der Zyklen	1. Zyklus: -(18,5±1,0)° (von oben) 2. Zyklus: +(22,0±1,0)° (von unten) 3. Zyklus: +(1,5±1,0)° (frontal)
Vorheiztemperatur	200 °C
Beschichtungstemperatur	270 °C

Bei Stacks, deren Interkonnektoren mit diesen Schichten versehen wurden, konnten keine Anzeichen einer Chromvergiftung der Kathoden nachgewiesen werden. Problematisch sind jedoch die zu hohen Kosten dieses Verfahrens und die thermische Verformung der Bauteile, weswegen primär dicke Interkonnektoren über APS mit MCF beschichtet werden.

3.1.2 Nasspulverspritzen

Eine wesentlich günstigere Alternative zum APS ist das Nasspulverspritzen (engl. *Wet Powder Spraying*, WPS). Dieses Verfahren gehört zu den nasschemischen Beschichtungsprozessen und kann unter Umgebungsatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Es wird eine Suspension bestehend aus fein gemahlenem Schichtmaterial, leicht flüchtiger Trägerflüssigkeit (z. B. Ethanol) und einem Binder benötigt. Über eine Luftdüse wird diese Suspension fein zerstäubt und setzt sich auf der Substratoberfläche ab. Nachdem das leicht flüchtige Lösemittel verdunstet ist, hält der Binder die Pulverpartikel zusammen. Um eine homogene Schichtporosität zu erreichen, die Trockenzeit zu verkürzen und der Bildung von Rissen entgegenzuwirken,

wird das Material in mehreren Lagen aufgebracht. Zwischen den einzelnen Beschichtungsdurchläufen wird gewartet bis ein Großteil des Trägerfluids verdampft ist. Nach dem Beschichtungsprozess wird die entstandene Grünschicht häufig wärmebehandelt, wobei der Binder verbrennt und eine Versinterung der Pulverpartikel erreicht wird [111]. WPS ist ein schnelles, einfaches und kostengünstiges Verfahren, das sich auf eine hohe Bauteilanzahl skalieren lässt. Die Schichten weisen eine hohe bis mittlere Porosität auf, die eine ausreichende Luftversorgung gewährleistet. Daher ist diese Methode zur Applikation von Kathodenkontaktschichten gut geeignet. Chromverdampfungsschutzschichten hingegen sollten möglichst gasdicht und wenig porös sein, um die Kathode vor volatilen Chromoxiden zu schützen. Bislang waren Versuche gasdichte Schichten direkt via WPS herzustellen erfolglos. Durch reaktives Sintern von nasschemisch aufgebrachten (z. B. WPS) Schutzschichten konnte eine nachträgliche Verdichtung erreicht werden [62,112,113]. Diese zusätzliche Wärmebehandlung erzeugt allerdings Kosten und bislang wurde die Langzeitstabilität dieser Schichten nicht untersucht.

Für diese Arbeit wurden zum einen die Kathodenkontaktschichten LCC10 und LSCF, und zum anderen reaktive MCF-Chromverdampfungsschutzschichten per WPS appliziert. Es wird versucht eine Verdichtung der Schutzschichten durch die Verwendung von reaktivem MCF-Pulver zu erreichen. Der zugrundeliegende Mechanismus wird in den Kapiteln 5.1.1 und 5.3 erläutert.

Für die Herstellung der WPS-Suspensionen werden die Pulver mit Ethanol, Mahlkugeln und Dispergiermittel gemischt und anschließend gemahlen. Nachdem die gewünschte Partikelgrößenverteilung erreicht wurde, können die Mahlkugeln herausgesiebt und ein Bindemittel hinzugegeben werden. Die Mengen der einzelnen Bestandteile, sowie die Mahlmethode und -dauer hängen vom Pulvermaterial und der gewünschten Partikelgrößenverteilung ab. Die Parameter für die Herstellung der Kathodenkontaktschichtsuspensionen wurden im Forschungszentrum Jülich entwickelt. Genauere Informationen zum Herstellungsprozess des reaktiven Pulvers werden in Kapitel 3.2.2 gegeben. Die WPS-Parameter werden für alle Schichten gleich gewählt und sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2: Verwendete WPS-Beschichtungsparameter.

Spritzdruck der Suspension	0,45 * 10^5 Pa
Hornluft	40 NLPM
Zerstäuberluft	20 NLPM
Düsensatz	0,5 mm des Typs M10-K
Sprühabstand zum Substrat	200 mm
Geschwindigkeit des Sprühkopfes	0,125 m/s
Form des Spritzkegels	Ellipse
Beschichtungszyklen	Schutzschicht: 4; Kontaktschicht: 7

3.2 Probenpräparation

In diesem Kapitel wird kurz auf die Auswahl und Vorbehandlung der Substratmaterialien und die Herstellung der verwendeten Pulver für APS und WPS eingegangen. Anschließend werden die in dieser Arbeit verwendeten Präparationstechniken für Schliffproben und Mikroproben erläutert.

3.2.1 Substratmaterialien

Die in dieser Arbeit gewählten Substratmaterialien richten sich nach den in realen SOFC-Stacks verwendeten Bauteilen. Für die meisten Experimente wird der in Jülich standardmäßig eingesetzte Stahl Crofer 22 APU verwendet. Als alternative Interkonnektormaterialien dienten Crofer 22 H und CFY. Die beiden Crofer-Stähle wurden im Forschungszentrum Jülich am IEK-2 speziell für den Einsatz in SOFCs entwickelt [114,115] und von ThyssenKrupp (Essen, Deutschland) lizenziert. Durch die Dotierung mit Mangan kommt es bei der Oxidation dieses Stahls zur Ausbildung einer Cr-Mn-Spinellschicht an der Oberfläche. Crofer 22 H zeichnet sich durch eine höhere Kriechbeständigkeit aus als es bei Crofer 22 APU der Fall ist. Der Stahl CFY ist eine Chrombasislegierung von Plansee (Breitenwang, Österreich) und aufgrund der pulvermetallurgischen Herstellung leicht porös, wodurch die Rauheit der Oberflächen höher ist als bei den Crofer-Stählen. Durch das Herstellungsverfahren ist CFY relativ kostengünstig. Nachteilig ist allerdings, dass er keine Cr-Mn-Spinellschicht, sondern lediglich eine Cr_2O_3-Schicht ausbildet. Die chemische Zusammensetzung der drei Stähle ist in Tabelle 3-3 zusammengefasst.

Die Substrate werden für möglichst realitätsnahe Versuchsbedingungen per Laserstrahlschneiden aus Interkonnektorbauteilen mit Kanalstruktur entnommen. Für Messungen, die planare Oberflächen benötigen, werden ebene Substrate verwendet. Der Großteil der Crofer 22 APU/H-Proben werden in den Maßen 25x25x2,5 mm^3, und die CFY-Proben in den Maßen

20x20x2 mm^3 hergestellt. Spannungen, die sich durch den Herstellungsprozess und das Laserstrahlschneiden in den Proben aufbauen, werden durch Glühen relaxiert. Vor dem Plasmaspritzen wird die Rauheit der Probenoberflächen, für eine verbesserte Schichthaftung, durch Sandstrahlen mit F 150 Al_2O_3-Sand (Größe 63-105 µm) auf R_a = 1,25 ± 0,08 µm erhöht. Anschließend werden die Proben mit Ethanol in einem Ultraschallbad gereinigt.

Tabelle 3-3: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Interkonnektorstähle in Gew.% [41–43].

	Cr	Fe	Mn	Si	W	Ti	Nb	La	Andere
Crofer 22 APU	22,0 - 24,0	Rest	0,3 - 0,8	0,0- 0,5	-	0,03 - 0,20	-	0,04- 0,20	0,0 - 1,6
Crofer 22 H	20,0 - 24,0	Rest	0,0 - 0,8	0,1 - 0,6	1,0 - 3,0	0,02 - 0,20	0,2 - 1,0	0,04 - 0,20	0,00 - 2,03
CFY	< 95	5	kA	kA	kA	kA	kA	kA	Yttriumoxid

Für die Herstellung freistehender APS-MCF-Schichten wird zunächst NaCl per APS auf Stahlsubstrate gespritzt und anschließend die Beschichtung mit MCF durchgeführt. Durch das Lösen des Salzes in einem Wasserbad kann die MCF-Schicht vom Substrat getrennt werden.

3.2.2 Pulver

Sowohl für APS als auch WPS wird Beschichtungsmaterial in Pulverform verwendet. In diesem Abschnitt wird genauer auf die Herstellung und Vorbereitung des MCF-Pulvers für APS- und reaktive WPS-Schichten, sowie auf die Herstellung der Pulver und Suspensionen für WPS-Kathodenkontaktschichten eingegangen.

MCF-Pulver für APS-Schutzschichten

Das Schutzschichtmaterial MCF mit der Stöchiometrie $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ wurde von Thomas Kiefer in seiner Dissertation [13] im Jahr 2007 für den APS-Prozess entwickelt (siehe Kapitel 2.3.1). Aufgrund der guten Ergebnisse wurde eine größere Menge dieses Pulvers, welches auch für die Beschichtungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird, bei H.C. Starck (Goslar, Deutschland) geordert. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des Pulvers erfolgt mit einem Horiba LA-950 V2 Partikelanalysator (Retsch Technology GmbH, Haan, Deutschland) nach der Fraunhofer-Methode und ist in Abbildung 3-5 graphisch dargestellt (d_{10} = 13,6 µm, d_{50} = 27,0 µm, d_{90} = 49,5 µm).

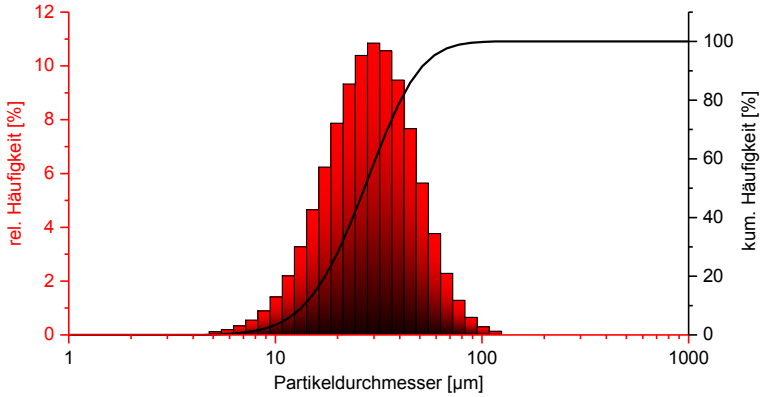


Abbildung 3-5: Partikelgrößenverteilung des, für APS-Beschichtungen verwendeten, MCF-Pulvers von H.C. Starck.

Reaktives MCF-Pulver für WPS-Schutzschichten

Als Ausgangsmaterial wird das für APS-Schichten verwendete MCF-Pulver von H.C. Starck gewählt. Eine Wärmebehandlung unter Argonatmosphäre überführt das Pulver in einen reaktiven Zustand, sodass es bei einer anschließenden Auslagerung unter Luftatmosphäre oxidieren kann. Das Phasendiagramm von Mn-Co-O in Abbildung 2-9 zeigt, dass eine Wärmebehandlung bei 1450 °C ausreicht, um das Material von einer Spinellphase $(Mn,Co,Fe)_3O_4$ in eine Steinsalzphase $(Mn,Co,Fe)_1O_1$ umzuwandeln. Ein konstanter Argonstrom sorgt während der 60 min Wärmebehandlung für den Abtransport des ausgestoßenen Sauerstoffs. Durch den geringen Sauerstoffpartialdruck der Argonatmosphäre bleibt das Pulver während des Abkühlens in der Steinsalzphase. Bei Raumtemperatur ist das so gewonnene Pulver metastabil. Für die Reduktion des Pulvers werden Zirkoniumdioxid- und Platin-Tiegel verwendet, da Tiegel aus Aluminiumoxid mit Kobalt reagieren.

Durch die Wärmebehandlung versintern die Pulverpartikel, sodass das Pulver anschließend gebrochen, gemörsert und gemahlen werden muss. Für das Nasspulverspritzen von MCF werden Partikelgrößen von 0,1 µm bis 1 µm angestrebt, um eine möglichst geringe Schichtporosität zu erreichen. Hierfür wird zunächst Ethanol mit einem Dispergiermittel in einer Polyethylen-Flasche vermischt und anschließend Pulver und Mahlkugeln hinzugegeben. Die Mengenverhältnisse sind in Tabelle 3-4 angegeben.

Tabelle 3-4: Rezeptur der Suspension für reaktives WPS-MCF.

Ethanol	250 g
Dispergierer (Dolapix ET85)	6,675 g
Mahlkugeln (3mm)	375 g
MCF-Pulver	166,875 g

Nach einem 72 h Mahlprozess in einem Taumelmischer wurde die Partikelgrößenverteilung gemessen. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 3-6 dargestellt (d_{10} = 0,531 µm, d_{50} = 0,777 µm, d_{90} = 1,106 µm). Anschließend wurden die Mahlkugeln durch Sieben entfernt und der Suspension 16,67 g PVAC-Binder hinzugefügt, wodurch diese nach einem einstündigen Mischprozess im Taumelmischer spritzbereit war.

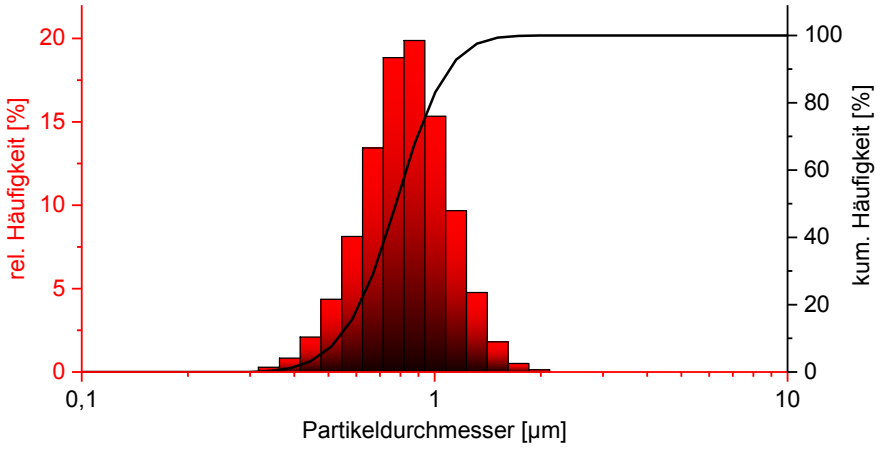


Abbildung 3-6: Partikelgrößenverteilung des reaktiven MCF-Pulvers.

Pulver für WPS-Kathodenkontaktschichten

Als Kathodenkontaktschichtmaterialien wurden die im Forschungszentrum Jülich entwickelten Pulver LCC10 ($LaMn_{0,45}Co_{0,35}Cu_{0,2}O_3$) und LSCF ($La_{0,58}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$) verwendet. Zur Vorbereitung der WPS-Suspensionen wurden Ethanol mit Dolapix ET85 (Dispergiermittel) vermischt und anschließend Pulver und Mahlkugeln hinzugefügt. Nach dem Mahlprozess wurden die Mahlkugeln entfernt und ein PVAC-Binder beigemischt. Die Rezeptur der Suspension ist in Tabelle 3-5 zusammengefasst.

Tabelle 3-5: Rezepturen der Suspensionen für LCC10- und LSCF-WPS-Kathodenkontaktschichten.

Ethanol	1000 g
Dolapix ET85 (Dispergierer)	26,7 g
Mahlkugeln (3mm)	1500 g
Pulver	667,5 g
PVAC-Binder	66,7 g

3.2.3 Querschliffe

Eingebettete, mechanisch polierte Schliffproben

Für licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen von Querschliffen wurden die zu untersuchenden Proben unter Vakuum in Epoxidharz eingegossen, gesägt, geschliffen und poliert. Das Schleifen wurde mit Siliciumcarbid-Papier der Firma Cloeren Technology GmbH (Wegberg, Deutschland) mit den Körnungen 80, 120, 240, 400, 800, 1200 und 4000 durchgeführt. Anschließend wurden die Proben mit MiniMet 1000 Einzelprobenbewegern (Buehler, Lake Bluff, USA) poliert. Als Poliermittel kamen wasserbasierte, monokristalline Diamantsuspensionen der Firma Cloeren Technology GmbH mit den Korngrößen 3 µm und 1 µm zum Einsatz. Als Finalpolitur wurde eine wasserbasierte SiO_2-Suspension mit einer Partikelgröße von 50 nm verwendet, ebenfalls Fa. Cloeren. Je nach Probe variierten Schleif- und Polierzeiten, um eine kratzfreie Schlifffläche zu erhalten. Ausbrüche führten über einen Kaskadeneffekt zu verkratzten Schliffoberflächen und häufig auch zur Zerstörung der Schicht. Als Gegenmaßnahmen wurden den Poliersuspensionen ionische Tenside zugefügt und bei einigen Proben die Polierzeit herabgesetzt, sowie teilweise der finale Polierschritt ausgelassen. Für elektronenmikroskopische Untersuchungen müssen die Proben elektrisch leitfähig sein, was durch das Aufsputtern einer ca. 1 nm dünnen Platinschicht erreicht wurde.

Ionenpolierte Schliffproben

Für Messungen mittels Elektronenrückstreubeugung werden sehr glatte Schliffoberflächen benötigt. Da Material- und Phasenunterschiede bei mechanischer Querschliffpräparation zu Höhenunterschieden führen können, wurden die Proben für dieses Messverfahren über Ionenstrahlätzen präpariert. Bei dieser Methode werden Argonionen im Vakuum über eine Hochspannung in Richtung der Probe beschleunigt, die beim Auftreffen ihren Impuls auf die Probenatome übertragen. Dadurch wird das Material zerstäubt und abgetragen. Dünne, freistehende APS-MCF-Schichten sind hervorragend für diese Präparationsmethode geeignet. Für eine höhere mechanische Stabilität wurden die ca. 200 µm dünnen Proben mit Epoxidharz zwischen

zwei jeweils 250 µm dünne Silizium-Wafer-Stücke geklebt. Nach einem Anschleifen dieser so hergestellten Probe, mittels Siliciumcarbid-Papier der Körnung 400, 800 und 1200, konnten die Schichten im Ionenstrahlätzgerät so präpariert werden, dass eine ebene Oberfläche entstand. Das Ionenstrahlätzen wurde mit einem Cross Section Polisher SM09010 (Jeol Ltd., Akishima, Japan) durchgeführt und nahm ca. sechs Stunden in Anspruch.

Dünnschichtlamellen

Für transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen sind MCF-Proben mit einer Dicke von unter 100 nm erforderlich, welche mit einer Ionenfeinstrahlanlage (engl. *Focused Ion Beam,* FIB) aus einem Probenkörper extrahiert werden können. Es wurde eine 70 bis 90 nm dünne FIB-Lamelle aus einer eingebetteten Schliffprobe präpariert, die vor dem Einbetten für 10 h bei 700 °C unter Luftatmosphäre ausgelagert wurde. Durchgeführt wurde die Präparation vom Projektpartner der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Atef Zekri).

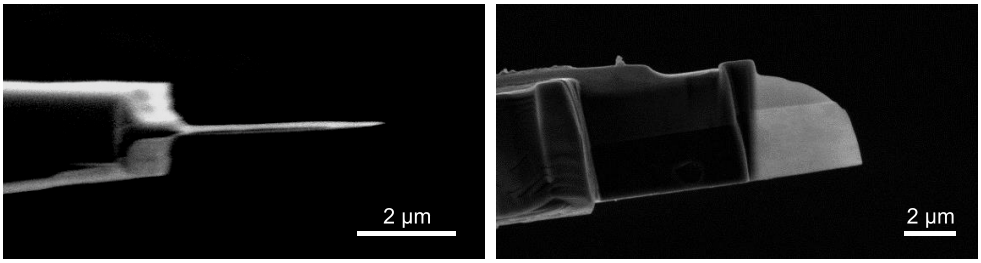


Abbildung 3-7: REM-Aufnahmen der mittels FIB präparierten APS-MCF-Probe. Links die Seitenansicht und rechts die Ansicht aus der Richtung, aus der TEM-Messungen erfolgen. (Die Bilder wurden von Atef Zekri (Carl von Ossietzky Universität Oldenburg) aufgenommen und im Rahmen des Verbundprojektes SOFC-Degradation zur Verfügung gestellt.)

3.2.4 Mikroproben für Synchrotron Messungen

Die Qualität röntgentomographisch aufgenommener Messungen hängt stark von der Geometrie, Größe und Beschaffenheit der untersuchten Probe ab. Aus ersten Tomographiemessungen ging hervor, dass die optimale Probengeometrie ein Zylinder, mit einem Durchmesser von 100 bis 140 µm und einer Länge von mindestens 80 µm, ist. Diese Probe muss für die Tomographiemessungen an der Spitze eines stiftförmigen Al_2O_3-Halters mit einem hitzebeständigen Kleber fixiert werden.

Als Basis einer solchen Probe wurde eine 200 µm dicke freistehende APS-MCF-Schicht verwendet, die zunächst mit einem Mikrobohrgerät grob vorpräpariert wurde. Links in Abbildung 3-8 ist ein Foto dieser Apparatur gezeigt, die von Herrn Dr. Medenbach[3] entwickelt

[3] Unternehmen Medenbach, 58456 Witten, Deutschland

wurde. Hierbei handelt es sich um ein Auflichtmikroskop mit eingebautem elektrischen Motor, zur automatischen Rotation des Mikroskoptisches, und einem Fräskopf, dessen Abstand zur optischen Achse justierbar ist. Während des Bohrvorganges rotiert die Probe auf dem Mikroskoptisch um die optische Achse. Durch das Betätigen des Mikroskoptriebs schneidet der hochtourige Fräser einen konzentrischen Ring um die zu extrahierende Probe. Der Fräsprozess kann mithilfe des Mikroskops im Detail beobachtet werden. Wird die komplette Schicht bei diesem Prozess durchtrennt, kann eine konische Probe extrahiert werden. Mit Hilfe dieses Prozesses wurde für die Tomographiemessungen eine kegelstumpfförmige Probe mit einem oberen Durchmesser von 200 µm hergestellt (Abbildung 3-8 rechts). Der Präparationsprozess wurde vom Hersteller Herrn Medenbach durchgeführt.

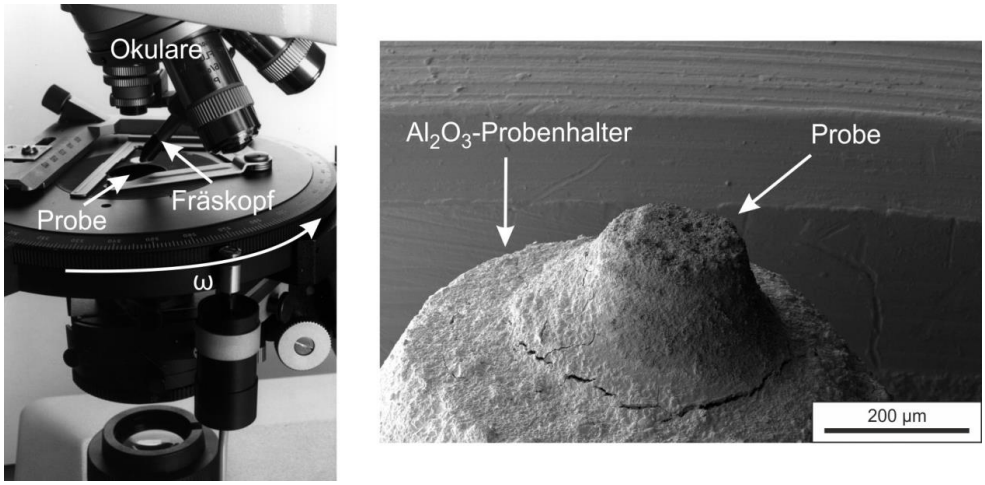


Abbildung 3-8: Foto eines Mikrobohrgerätes (links), bestehend aus einem Auflichtmikroskop mit rotierenden Mikroskoptisch und eingebautem Fräskopf. REM-Aufnahme (rechts) einer MCF-Probe nach dem Aufkleben auf einen Al_2O_3-Probenhalter. Linkes Bild entnommen aus [116].

Die so gewonnene Probe wurde mit einem keramischen Kleber auf Zirkoniumdioxidbasis (Ceramabond 685-N von Kager GmbH, Dietzenbach, Deutschland) auf einem Al_2O_3-Halter fixiert. Zum Trocknen des Klebers wurde eine dreistündige Wärmebehandlung bei 100 °C an Luft durchgeführt. In einem zweiten Präparationsschritt erfolgte die Weiterverarbeitung der Probe mit einer FIB. Durch einen 20 h Bearbeitungsprozess konnte so eine zylindrische Probe mit einem Durchmesser von 123,3 µm und einer Länge von 105,2 µm gewonnen werden, wie in Abbildung 3-9 dargestellt.

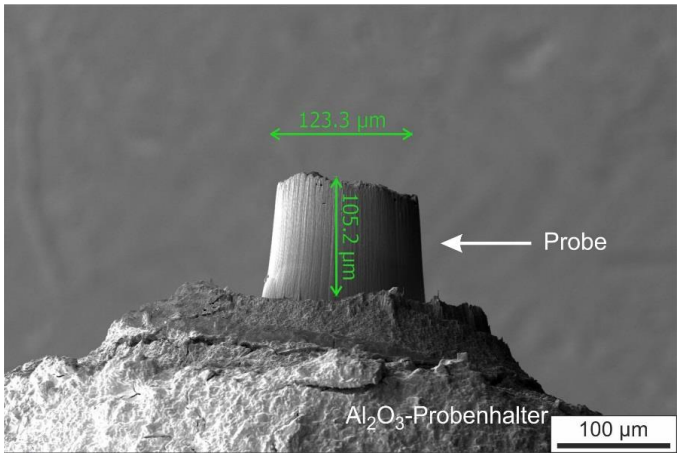


Abbildung 3-9: REM-Aufnahme der Mikroprobe nach einer FIB-Präparation.

3.3 Probencharakterisierung

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Methoden vorgestellt, die zur Untersuchung der Mikrostruktur, der Kristallphasen, der Elementverteilung, der Leckrate und des Beschichtungsprozesses verwendet wurden.

3.3.1 Mikrostrukturanalysen

Ein Großteil der Untersuchungen wurde mittels Elektronenmikroskopie an Schliffproben ausgelagerter Schichten durchgeführt. Neben der hohen Auflösung ist ein weiterer Vorteil dieser Methode der Materialkontrast, der Informationen über unterschiedliche Phasen geben kann. In Elektronenmikroskopen werden häufig auch zusätzliche Detektoren verbaut, die Elementanalysen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie ermöglichen. Zur in situ Untersuchung der Mikrostrukturänderung während einer Wärmebehandlung unter Luftatmosphäre, wurde die Synchrotron-Röntgen-Nano-Tomographie verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie

In einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl im Vakuum auf die Oberfläche einer Probe fokussiert und die gestreuten Elektronen detektiert. Dabei werden die Elektronen über eine regulierbare Hochspannung auf 1 bis 30 keV beschleunigt und wechselwirken beim Aufprall auf der Probe mit der Elektronenhülle der Probenatome. Ionisieren die einfallenden Primärelektronen (PE) die Probenatome, werden Sekundärelektronen (SE) erzeugt, deren Energie niedriger ist, als die der PE. Über eine elektrische Spannung werden diese Elektronen abgesaugt und in einem SE-Detektor registriert. Aufgrund der geringen Energie können sie die Probe nur in Oberflächennähe verlassen, wodurch SE-Bilder einen

hohen Kontrast für die Topographie zeigen. Elastisch gestreute Elektronen haben eine Energie, die kaum von der Energie der PE abweicht. Diese Rückstreuelektronen (RE) können in einem zusätzlichen Detektor registriert werden. Der Streuquerschnitt der elastischen Streuung von Elektronen an Materie hängt stark von der mittleren Ordnungszahl pro Volumeneinheit ab und ermöglicht somit einen Materialkontrast, falls Bereiche mit unterschiedlicher Kernladungsdichte vorhanden sind. Aufgrund der hohen Energie der elastisch gestreuten Elektronen, können sie weitere Strecken in Materie zurücklegen als SE [117]. Ein Elektronenbild entsteht durch eine rasterförmige Bewegung des Elektronenstrahls über die Probenoberfläche.

Bei den Untersuchungen wurde ein Zeiss Ultra55 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Deutschland) für hochaufgelöste REM-Bilder verwendet. Zusätzlich kam ein TM3000 Tischmikroskop (Hitachi HighTechnologies Europe GmbH, Krefeld, Deutschland) zur Untersuchung einiger Proben zum Einsatz, bei denen keine hohen Auflösungen benötigt wurden.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht Mikrostrukturanalysen mit noch höheren Auflösungen als die Rasterelektronenmikroskopie, sodass sogar atomare Strukturen aufgelöst werden können [118]. Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) basiert auf der direkten Abbildung von Objekten mithilfe von Elektronen, die eine zu untersuchende Probe durchleuchten. Hierfür müssen die Elektronen auf hohe Energien, in der Größenordnung von etwa 200 keV, beschleunigt werden und die Proben ausreichend dünn, d.h. im Bereich von 10 bis 100 nm, sein. Über elektronische Linsen wird der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert und anschließend auf einen CCD-Chip abgebildet [119]. Die hohe Auflösung der TEMs ist durch die hohe Energie der Elektronen bedingt. Werden diese mit einer Spannung von 200 kV beschleunigt, beträgt die De-Broglie-Wellenlänge [120] 2,5 pm, woraus sich nach Abbe [121] eine Auflösungsgrenze von 35 pm ergibt. Dieser theoretische Wert wird aufgrund von Linsenfehlern nicht erreicht. Dennoch erreichen High-End-Geräte Auflösungen von bis zu 45 pm, womit atomare Strukturen aufgelöst werden können [118]. Einige TEMs können auch im Rastermodus betrieben werden (Rastertransmissionselektronenmikroskope, engl. *Scanning Transmission Electron Microscope,* STEM). Dieser Modus erlaubt hochaufgelöste, ortssensitive Elementanalysen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDX). Zusätzlich ermöglicht er, ähnlich wie bei REMs, dass die gestreuten Elektronen zur Bildgebung verwendet werden. Zur Detektion dieser wird häufig ein *High-Angular Annular Dark Field* (HAADF) Detektor verwendet. Dieser ringförmige Detektor umfasst die optische Achse des Mikroskops in einigem Abstand und ist zwischen Probe und CCD-Chip lokalisiert. Hierdurch werden nur stark gestreute Elektronen erfasst.

Die Analysen wurden mit einem Jeol JEM 2100 F STEM (Jeol Ltd., Akishima, Japan) bei 200 kV Beschleunigungsspannung von Herrn Zekri an der Carl von Ossietzky Universität

Oldenburg durchgeführt. Für die Bildgebung wurde ein HAADF-Detektor und für die Elementanalysen ein EDX-Detektor (Oxford Instruments, Abingdon, UK) verwendet.

Synchrotron-Röntgen-Nano-Tomographie

Bei der Synchrotron-Röntgen-Nano-Tomographie (SRNT) werden schnelle Elektronen eines Synchrotron-Teilchenbeschleunigers durch Elektromagnete auf stark gekrümmte Bahnen abgelenkt, wodurch sie Energie in Form von hochenergetischer, elektromagnetischer Strahlung emittieren. Mit der Röntgenstrahlung dieses Spektrums wird die zu untersuchende Probe aus verschiedenen Winkeln durchleuchtet. Die Absorptionsbilder werden auf einen hochauflösenden Detektor abgebildet und aus der Überlagerung der einzelnen Bilder das Volumen der Probe rekonstruiert.

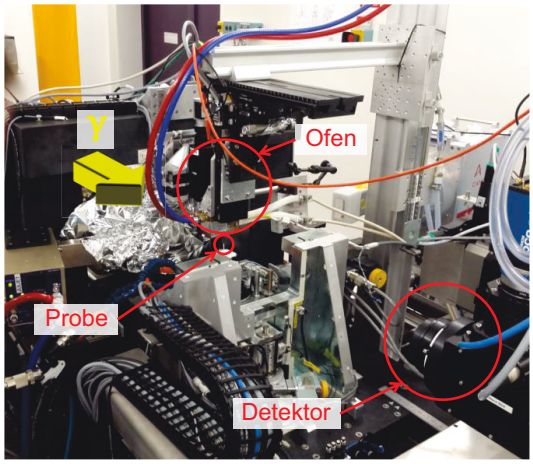


Abbildung 3-10: Messaufbau der Synchrotron-Röntgen-Nano-Tomographie an der Beamline ID16B–NA in Grenoble. Der Ofen lässt sich für eine Wärmebehandlung über die Probe, welche auf einem Al_2O_3-Stift befestigt ist, absenken.

Die leistungsstarke *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble ermöglicht eine extrem schnelle Bildaufnahme von unter acht Minuten pro Tomogramm. Bei einem Sichtfeld von 180 µm liegt die Voxelauflösung bei 70 nm. Der entscheidende Vorteil dieser Einrichtung gegenüber gewöhnlicher Röntgentomografen ist eine hohe Strahlintensität, wodurch auch dickere Proben von mehreren hundert Mikrometern Durchmesser gemessen werden können. Die hohe Strahlintensität reduziert zusätzlich die Belichtungszeit, wodurch sich die Aufnahmezeit hochaufgelöster Tomogramme verkürzt. Dies kann bei der in situ Beobachtung kinetischer Prozesse entscheidend sein. An der Beamline ID16B–NA wurde von Prof. Christophe Martin ein eigens für diesen Zweck entwickelter Ofen für Mikro-Proben installiert [122,123]. Dieser Aufbau (Abbildung 3-10) ermöglicht in situ Aufnahmen von Proben während einer Wärmebehandlung unter Umgebungsatmosphäre.

Bildanalytische Porositätsmessung

Eine Möglichkeit die Porosität von Proben zu messen basiert auf der graphischen Analyse von Mikrostrukturaufnahmen, die mittels REM oder TEM aufgenommen wurden, sowie von Schnittbildern der Tomogramme der SRNT. Hierfür wird zunächst der zu analysierende Bildbereich ausgewählt und anschließend automatische Korrekturen auf diesen angewandt, wobei

der Kontrast anpasst und eine Schattierungskorrektur durchgeführt wird (Abbildung 3-11 a) bis c)). Die Bilddatei wird als Graustufenbild gespeichert und die Schwelle des Graustufenwertes, mithilfe von Computerprogrammen wie z. B. AnalysisPro oder ImageJ so ausgewählt, dass die Poren unterhalb und das Probenmaterial oberhalb des Schwellwertes liegen. Die Abhängigkeit der Porosität des Beispielbildes vom gesetzten Grauwert ist in Abbildung 3-11 d) gegeben. Dieses Diagramm zeigt, dass die mit dieser Methode gemessene Porosität recht stark vom gesetzten Grenzwert abhängt und der Messfehler somit relativ hoch ist. Abbildung 3-11 e) veranschaulicht die Porosität des Beispielbildes bei einem Schwellwert von 140. Solche Pixel, deren Grauwert unterhalb der Schwelle liegen, werden hier in Rot dargestellt.

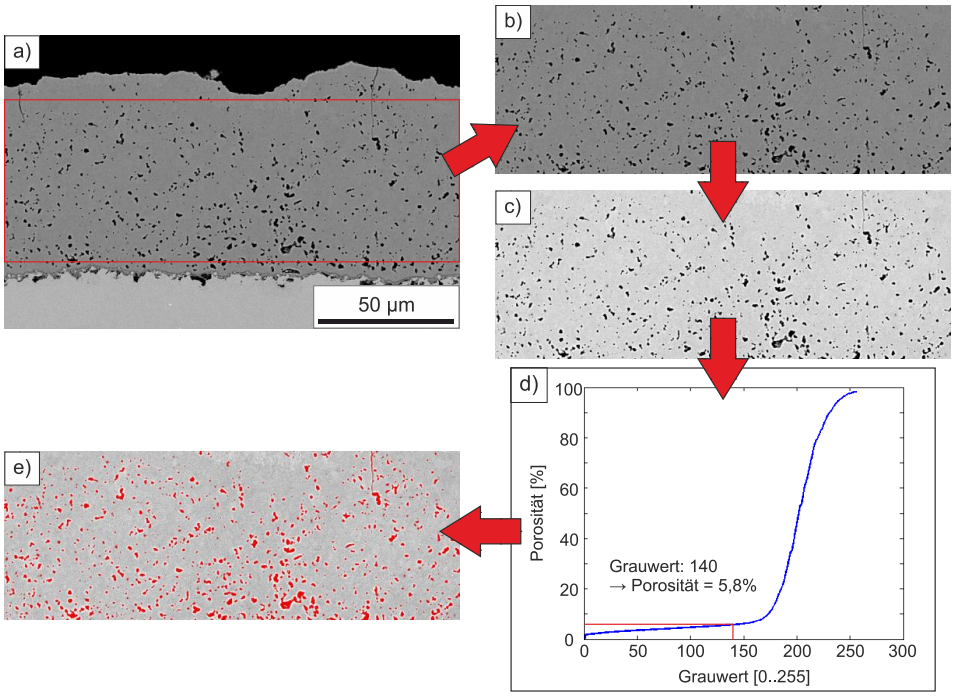


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung des Prozesses der graphischen Bildbearbeitung zur Bestimmung der Schichtporosität: a) REM-Aufnahme; b) ausgewählter Bildbereich; c) Bildbereich nach automatischer Schattierungskorrektur; d) graphische Darstellung der Porosität in Abhängigkeit vom Schwellwert; e) Darstellung der Porosität in Rot bei einem Schwellwert von 140, wodurch sich eine Porosität von 5,8 % ergibt.

Auch die Wahl der Vergrößerung während der Bildaufnahme hat einen Einfluss auf die bildanalytisch bestimmte Porosität. Wird eine niedrige Vergrößerung verwendet, so kann zwar eine gute Statistik erzielt werden, aber feinere Poren und Risse können eventuell nicht korrekt aufgelöst werden. Bei hohen Vergrößerungen ist es genau umgekehrt. Ein Vorteil dieser Methode

ist, dass sowohl offene, als auch geschlossene Poren erfasst werden. Bei der Präparation der Querschliffe muss darauf geachtet werden Ausbrüche zu vermieden, da eine schlechte Qualität der Schliffoberfläche einen starken Einfluss auf die ermittelte Porosität haben kann. Bei REM-Aufnahmen mehrphasiger Proben, deren Phasen aufgrund des Materialkontrastes unterschiedlich hell erscheinen, können mit der Bildanalyse gegebenenfalls auch die Phasenanteile gemessen werden.

3.3.2 Phasenanalyse

Röntgendiffraktometrie

Eine schnelle und einfache Methode, die Kristallphase von Probenoberflächen und Pulvern zu charakterisieren, ist die Röntgendiffraktometrie (engl. *X-Ray Diffraction*, XRD) [124]. Im Vakuum werden Elektronen über eine Hochspannung beschleunigt und erzeugen beim Auftreffen auf eine Anode Röntgenstrahlung. Das Spektrum besteht aus der Bremsstrahlung und der charakteristischen Röntgenstrahlung, welche vom Anodenmaterial abhängt. Die K_α-Strahlung von Kupfer (0,154 nm) und Molybdän (0,071nm) liegen im Bereich atomarer Abstände, weshalb diese Elemente häufig als Anodenmaterial verwendet werden. Durch einen Filter oder einen Kristall wird die relevante Wellenlänge der Strahlung so ausgewählt, dass monochromatische Röntgenstrahlung mit einem möglichst geringen Wellenlängenbereich entsteht.

Die Strahlung wird unter einem verstellbaren Winkel Θ auf die Probenoberfläche gerichtet, wo sie an den Gitterebenen der Probe gebeugt und auf der gegenüberliegenden Seite in einem Detektor eingefangen wird. Bei Messungen wird die Intensität der gebeugten Strahlung in Abhängigkeit des Einfallswinkels Θ, oder in vielen Geräten in Abhängigkeit von 2Θ, gemessen. Die Intensität ist hoch, falls die gebeugte Strahlung konstruktiv interferiert, wie in Abbildung 3-12 schematisch dargestellt. In diesem Fall ist die Bragg-Bedingung erfüllt [125]:

$$n\lambda = 2\,d\,sin(\theta), n \in \mathbb{N} \qquad (3\text{-}1)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, Θ der Einfallswinkel, d der Abstand der Netzebenen des Kristalls und n eine natürliche Zahl.

Die Beugungsbilder gemessener Proben liefern viele unterschiedliche Informationen, wie z. B: a) eine Zuordnung der Kristallphase anhand von bekannten Beugungsbildern; b) die Berechnung der Netzebenenabstände und der Gitterparameter; c) eine quantitative Analyse, falls Signale von mehreren Phasen vorhanden sind; und d) eine Analyse der Kristallitgröße anhand der Breite der gemessenen Reflexe. Für die Analysen werden unterschiedliche Algorithmen verwendet. Die Pawley-Verfeinerung ermöglicht eine Berechnung der Gitterparameter [126]. Aus der Strukturverfeinerung nach der etwas komplizierteren Rietveld-Methode können zusätzlich Informationen über die Quantität der beteiligten Phasen gewonnen werden [127].

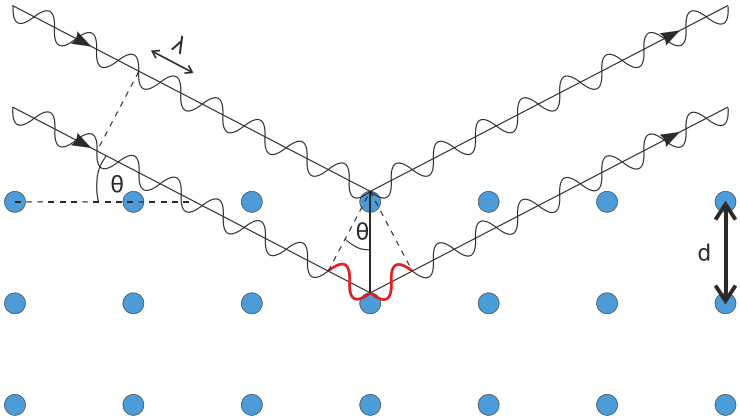


Abbildung 3-12: Schematische Darstellung der Röntgenbeugung. Die Bragg-Bedingung ist erfüllt, falls der rot markierte Gangunterschied, der an unterschiedlichen Netzebenen gebeugten Röntgenstrahlung, einem Vielfachen der Wellenlänge entspricht**.**

Werden keine Pulverproben, sondern beispielsweise Schichtproben untersucht, muss die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung bei der Bewertung der Beugungsbilder berücksichtigt werden. Die Eindringtiefe ist vom Einstrahlwinkel Θ, der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ und dem untersuchten Material, genauer dessen Massenabschwächungskoeffizienten und der Packungsdichte, abhängig. Die Abschwächung der Strahlung kann über das Abschwächungsgesetz und die mittlere Röntgenabsorption der beteiligten Elemente [128] abgeschätzt werden. Mit dem Computerprogramm HighScore Plus (PANalytical, Almelo, Niederlande) kann berechnet werden, dass bei einem Einfallswinkel von $2\Theta = 40°$ mehr als 99 % der gemessenen Signalintensität aus den oberen 6,5 µm der MCF-Schicht stammen.

Für die Messungen wurde ein D4 Endeavor-Röntgendiffraktometer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland) mit Kupferanode verwendet. Das Gerät verfügt über einen Absorptionsfilter, mit dessen Hilfe die Cu-K_α-Strahlung mit einer Wellenlänge von 150 pm aus dem Röntgenspektrum ausgeschnitten wird. Mit einer Schrittweite von 0,02° (2Θ) und einer Messgeschwindigkeit von 0,75 s pro Schritt, können Diffraktogramme mit einem 2Θ Winkelbereich von 10° bis 80° innerhalb von ca. 45 min aufgenommen werden. Zur Auswertung der Beugungsbilder wurde das Programm HighScore Plus verwendet. Gitterparameter wurden über die Pawley-Verfeinerung und quantitative Phasenanalysen über die Rietveld-Verfeinerung mit dem TOPAS-Programm (Bruker, Billerica, USA) [129] bestimmt.

Elektronenrückstreubeugung

Die Elektronenrückstreubeugung (engl. *Electron Backscatter Diffraction*, EBSD) bietet die Möglichkeit die Kristallphasen einer Probe mit einer hohen Ortsauflösung zu identifizieren und ihre Orientierung im Raum zu ermitteln. Bei der Messung wird die Probe in einem REM unter

streifendem Einfall (70° zur Flächennormalen) eingebaut. Die Interferenz der Elektronen, welche an den Gitterebenen der Probe gestreut werden, können mit einem Phosphorschirm oder mit einem CCD-Chip detektiert werden. Die gemessenen Signale geben Aufschluss über die Kristallstruktur, die Gitterparameter und die Kristallorientierung. Durch das Abrastern der Probe können hochaufgelöste Phasenkarten der Probenoberfläche gewonnen werden. Aufgrund des streifenden Einfalls des Elektronenstrahls müssen diese Oberflächen sehr eben sein.

In den Experimenten wurde ein NORD LYS II-Detektor (Aztec (EDX and EBSD-System), Oxford Instruments, Abingdon, England) in einem Zeiss Merlin-REM (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, Deutschland) verwendet.

3.3.3 Elementanalyse

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

EDX ist eine Methode zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse. Häufig werden EDX-Detektoren in REMs oder TEMs integriert. Die Elektronen in diesen Mikroskopen besitzen Energien, die hoch genug sind, die Elektronen aus den inneren Atomorbitalen der Probenatome herauszuschlagen. Dieser ionisierte Zustand ist höchst instabil, sodass nach kurzer Zeit Elektronen aus höheren Schalen die Lücke, unter Emission eines Photons, wieder auffüllen. Die Energie dieser Photonen entspricht exakt der Energiedifferenz des Quell- und Zielatomorbitals. Die Energiespektren, der bei diesem Prozess beteiligten Atomorbitale, sind Elementspezifisch. Durch die Detektion der entstehenden Photonen im Röntgenspektrum kann auf die in der Probe enthaltenen Elemente zurückgeschlossen werden. In REMs ist die Streuung der Primärelektronen (PE) an den Probenatomen hoch, wodurch je Messpunkt ein Probenvolumen von etwa einem Mikrometer so zur Röntgenstrahlung angeregt wird, dass die Strahlen den EDX-Detektor erreichen. Hierdurch ist die laterale Auflösung von REM-EDX-Messungen begrenzt und hängt von der Energie der PE und der Kernladungsdichte des untersuchten Materials ab [130]. In STEMs werden die Elektronen aufgrund der hohen Energie der PE und der geringen Probendicke weniger stark gestreut, sodass die laterale Auflösung um etwa drei Zehnerpotenzen besser ist (unter 1 nm).

Für EDX-Messungen mittels REM wurde ein NCAEnergy400 EDX-Detektor (Oxford Instruments, Abingdon, England) verwendet, der in dem Zeiss Ultra55 Elektronenmikroskop verbaut wurde. Bei STEM-EDX-Messungen an der Universität Oldenburg kam auch ein EDX-Detektor von Oxford Instruments zum Einsatz.

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES) ist ein Verfahren zur nasschemi-

schen Quantifizierung der kationischen Bestandteile einer Probe. Es werden 50 g Probenmaterial eingewogen und in einem zweistufigen Prozess aufgelöst. Hierfür wird der Probe zunächst 6 ml Königswasser hinzugefügt und in einem Wasserbad auf 60 °C erhitzt. Im zweiten Lösungsschritt werden 0,5 ml Wasserstoffperoxid und 4 ml Königswasser beigemischt. Anschließend wird die Lösung mit hochreinem, entionisiertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Nach einer weiteren Verdünnung im Verhältnis 1:20 wird das Probenmaterial in einem iCAP 7600-Spektrometer (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA) gemessen. Bei diesem Messverfahren wird die gelöste Probe zerstäubt und in ein Argonplasma geleitet, welches die zu analysierenden Elemente zur optischen Emission anregt. Die Identifizierung und Quantifizierung der Elemente erfolgt anhand der angeregten Spektrallinien.

Inertgasschmelzverfahren

Zur Analyse des Sauerstoffgehaltes wird die Probe unter inerter Atmosphäre durch Hochtemperaturpyrolyse in einem Graphittiegel verbrannt. Sauerstoff, der sich im Probenmaterial befindet reagiert bei hohen Temperaturen mit dem Tiegelmaterial und bildet CO und CO_2, welches durch Infrarotabsorption gemessen wird. Diese Methode wird als Inertgasschmelzverfahren (engl. *Inert Gas Fusion Analysis*, IFA) bezeichnet. Bei den Messungen kam ein LECO TCH-600-Analysator (Leco Corporation, St. Joseph, USA) zum Einsatz.

3.3.4 Physikalische Messverfahren

Leckratenmessung

Eine hohe Gasdichtheit ist einer der wichtigsten Eigenschaften von Chromverdampfungsschutzschichten. Zur Messung der flächennormierten spezifischen Luft-Leckrate einer Probe wird diese durch Unterdruck an eine Gummidichtung gesaugt und der Druckanstieg pro Zeiteinheit gemessen. Zur Kalibrierung des Gerätes diente ein poliertes Stahlblech und eine Eichung erfolgte mithilfe eines Testlecks mit einer Leckrate von $8{,}33*10^{-9}$ m^3/s. Da freistehende MCF-Schichten keine ausreichende mechanische Stabilität für Messungen dieser Art bieten, wurden sie auf poröse Crofer 22 APU-Substrate gespritzt. Bei den Messungen wurde die beschichtete Seite an die Gummidichtung angelegt und ein Luft-Lecktester Integra (Dr. Wiesner Steuerungstechnik GmbH, Remshalden, Deutschland) verwendet.

Thermogravimetrie

Bei der thermogravimetrischen Analyse, oder auch Thermogravimetrie (TG), wird die zu untersuchende Probe in einem inerten Tiegel (z.B. Al_2O_3) unter kontrollierter Atmosphäre erhitzt und die Massenänderung der Probe mithilfe einer hochsensitiven Waage gemessen. Durch ein geeignetes Temperaturprogramm können Informationen über die Temperatur und Dauer von Oxidations- und Reduktionsvorgängen des Probenmaterials gewonnen werden. Bei den

Versuchen in dieser Arbeit kam ein STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) zum Einsatz.

3.3.5 Kontrolle und Optimierung der APS-Parameter

Partikelflussmessung

Beim APS wird die Menge an Pulver, die in den Plasmastrahl injiziert wird, durch den Pulverförderer reguliert. Zur Kontrolle der tatsächlichen Pulverflussrate nahe des Injektionsortes, kann ein Sensor kurz vor den Injektor in die Pulverzuleitung integriert werden. Bei den Messungen der Pulverflussrate kam ein Flow Watch Sensor (Medicoat AG, Mägenwil, Schweiz) zum Einsatz, der auf der Streuung eines Laserstrahls an den Pulverpartikeln basiert. Dieses Verfahren gibt zwar keine Informationen über die absolute Menge an injiziertem Pulver, kann aber Änderungen der Durchflussrate mit hoher zeitlicher Auflösung darstellen.

Kamera zur Abbildung der Pulverinjektion

Die Flussrate des Trägergases bestimmt die Partikelgeschwindigkeit des Pulvers am Injektionsort und beeinflusst somit, wie weit die Partikel in den Plasmastrahl eintauchen. Für eine optimale Aufschmelzung des Pulvers und einen stabilen Spritzprozess sollten die Teilchen bis in das Zentrum der Plasmaflamme gelangen. Zur Kontrolle der Eindringtiefe wurde eine SprayCam (Control Vision Inc., Green Valley, USA) verwendet. Diese Apparatur besteht aus einem gepulsten Laser, der die Austrittsöffnung des Plasmabrenners, auf einen auf der anderen Seite des Brenners befindlichen Detektor, abbildet. Mit dieser Methode können Partikel dargestellt werden, die einen Mindestdurchmesser von 20 µm und eine Maximalgeschwindigkeit von 500 m/s besitzen. Der Brenner stand bei dieser Untersuchung still.

4 Weiterentwicklung der APS-Beschichtungsparameter

Proben, die innerhalb eines Spritzprozesses mit APS-MCF-Standardparametern (Kapitel 3.1.1) beschichtet werden, weisen in einigen Fällen einen Unterschied der Schichtdicke auf, die von der Position der Proben im Halter abhängt. Zusätzlich ist für dünne APS-MCF-Beschichtungen von asymmetrisch strukturierten Stack-Bauteilen der Firma HEXIS eine Anpassung des Beschichtungswinkels nötig, sodass ein möglichst senkrechter Aufprall der Pulverpartikel auf das Substrat erreicht wird. In den folgenden Unterkapiteln wird auf die Untersuchung und Behebung der Schichtdickenabweichung und auf die Korrektur des Beschichtungswinkels eingegangen.

4.1 Optimierung des Trägergasflusses

Die Standardparameter, die für die APS-Beschichtung von MCF-Chromverdampfungsschutzschichten auf Crofer 22 APU-Substrate entwickelt wurden, sind in Kapitel 3.1.1 zusammengefasst. Die hohe Robotergeschwindigkeit von 1,5 m/s und die damit verbundene schnelle Hin- und Herbewegung des Roboterarmes kann zu Schwingungen des Pulverschlauches führen, da eine Fixierung des Schlauches am Roboter nur begrenzt möglich ist. Diese Schwingungen haben einen Einfluss auf das im Pulverschlauch über ein Trägergas strömende Pulver, sodass es zur nicht kontinuierlichen, sondern stoßweisen Injektion in die Plasmaflamme kommen kann. Eine konstant zugeführte Pulvermenge ist für eine homogene Schichtdicke und reproduzierbare Beschichtungen jedoch essentiell. Zur Messung des Pulverflusses während der Beschichtung kann der in Kapitel 3.3.5 beschriebene Flow Watch Sensor verwendet werden. Durch die Montage direkt oberhalb der Plasmakanone sollte diese Messung Aufschluss über die injizierte Pulvermenge geben. Abbildung 4-1 zeigt einen Ausschnitt des Messsignals als Funktion der Zeit in Schwarz und eine an die Daten gefittete Sinusfunktion in Rot. Diese Beschichtung wurde unter Standardparametern mit einem Trägergasfluss von 2 NLPM Argon durchgeführt (Versuchsnummer M-16-186-tp).

Für die Sinusfunktion wurde die folgende Gleichung (4-1) verwendet:

$$f(t) = y_0 + C \cdot sin(\omega \cdot t + \varphi_0) \qquad (4\text{-}1)$$

Wobei ω die Frequenz, y_0 den y-Achsenabschnitt, C die Amplitude und φ_0 den Offsetwinkel der Sinusschwingung darstellt.

Der Fit wurde mit der Software OriginPro durchgeführt, welche die in Tabelle 4-1 zusammengefassten Fitparameter berechnete. Die Menge des injizierten Pulvers varriert dementsprechend mit der Frequenz ω = 6,9554 ± 0,0012 1/s. Um eine Korrelation zwischen der Schwankung der gemessenen Pulverinjektionsrate und der Mäanderbewegung des Roboterarmes zu untersuchen, wurde die Frequenz der Mäanderzyklen des Roboters bei drei Beschichtungsprozessen bestimmt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst und ergeben eine mittlere Mäanderfrequenz von ω = 6,957 ± 0,010 1/s.

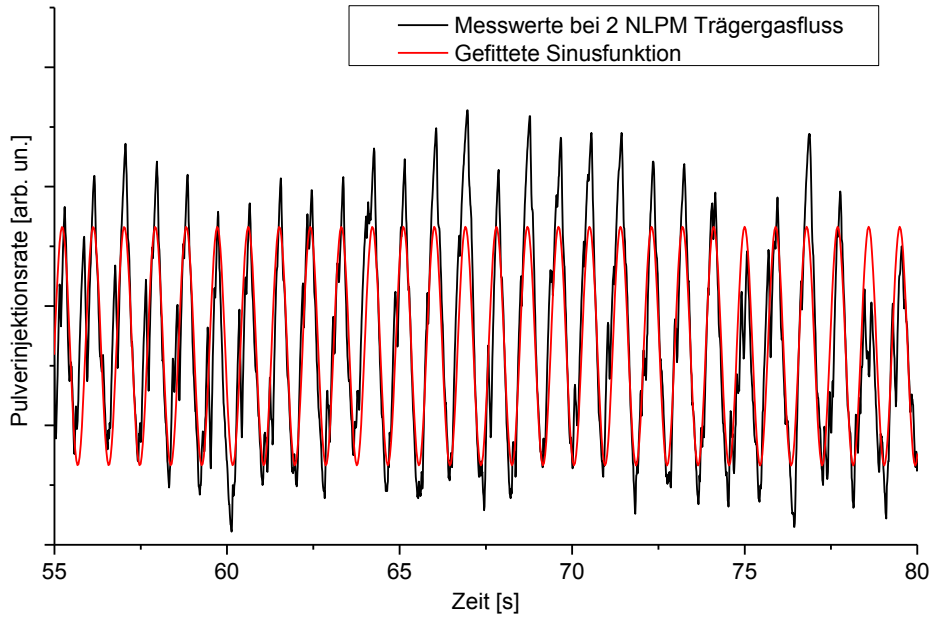


Abbildung 4-1: Messsignal des Flow Watch Sensors bei Versuch M-16-186-tp unter Standardparametern mit 2 NLPM Argon-Trägergasfluss in Schwarz. Die rote Kurve zeigt eine an die Daten gefittete Sinusfunktion mit den in Tabelle 4-1 zusammengefassten Funktionsparametern.

Die Mäanderfrequenz des Roboterarmes stimmt demnach gut mit der Frequenz der Pulverinjektionsrate überein. Offensichtlich beeinflusst die Position der Plasmakanone auf dem Mäanderweg die Menge an injiziertem Pulver. Es ergibt sich eine Beschichtungsdicke, die von der Probenposition im Halter abhängt. Ein möglicher Grund für die pulsartige Pulverinjektion könnten Rückstände im Pulverschlauch sein. Je nach Position des Roboterarmes werden unterschiedliche Teile des Schlauches gebogen. Dort sammeln sich Rückstände an, die anschließend bei einer weiteren Bewegung des Armes wieder freigesetzt werden.

Tabelle 4-1: Funktionsparameter der Sinuskurve (4-1), die mittels OriginPro an die Messdaten des Flow Watch Sensors bei einer Beschichtung mit 2 NLPM gefittet wurde.

Parameter	Wert	Standardfehler
ω	6,9554	± 0,0012
C	0,864	± 0,012
y_0	8,6833	± 0,0083
φ_0	5,078	± 0,072

Tabelle 4-2: Gemessene Frequenz ω der Mäanderbewegung des Roboterarmes bei drei Beschichtungsprozessen. (Berechnet aus Anzahl der Mäanderzyklen und gemessener Zeit).

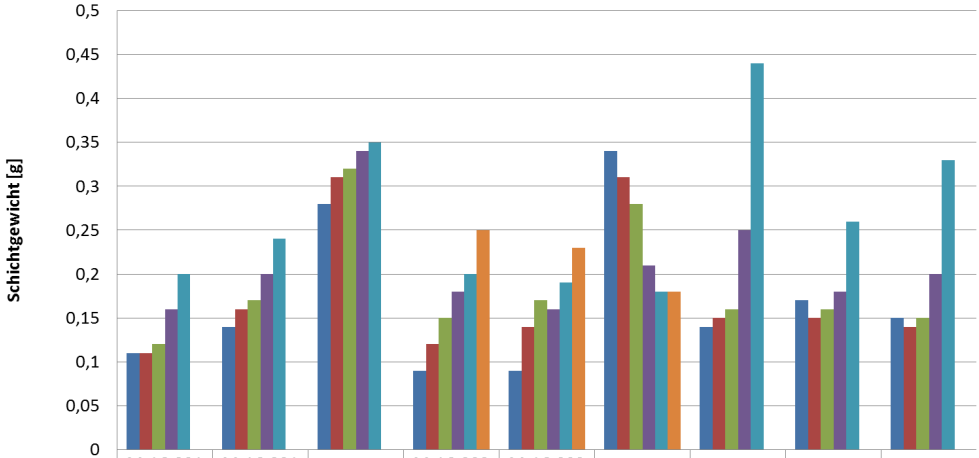
Versuchsnummer	Mäanderzyklen [#]	Gemessene Zeit [s]	Kreisfrequenz ω [1/s]
M-16-185-tp	33	30,0 ± 0,5	6,912 ± 0,018
M-16-186-tp	30	27,0 ± 0,5	6,981 ± 0,021
M-16-187-tp	55	49,5 ± 0,5	6,981 ± 0,011

Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Position der Proben im Halter kann auch anhand beschichteter Proben beobachtet werden. Da bei der Messung der Dicke auch die Oberflächenrauheit berücksichtigt werden muss, ist eine Messung des Schichtgewichtes ein wesentlich genaueres Vergleichsmaß bei Substraten identischer Geometrie. Bestimmt wird dieses durch eine Gewichtsmessung vor und nach der Beschichtung. Während des Beschichtungsprozesses werden die Proben in einer, oder zum Teil zwei Reihen übereinander, angeordnet. Diese umfassen je fünf oder sechs Proben, die sich nebeneinander befinden. Die Proben werden, von der Plasmakanone aus gesehen, von links nach rechts mit den Positionen 1 bis 5 bzw. 6 gekennzeichnet. Die Mäanderbreite wird so eingestellt, dass der Roboter bei der Bewegung von links nach rechts, genügend Wegstrecke zur Beschleunigung und zum Abbremsen hat, sodass eine konstante Geschwindigkeit bei der Beschichtung gewährleistet ist. Bei 1,5 m/s beträgt die Überlaufstrecke[4] neben der Probe auf jeder Seite 120 mm.

Abbildung 4-2 zeigt die Messung der Schichtgewichte von sieben APS-MCF-Beschichtungen unter Standardparametern. Bei zwei Beschichtungsdurchläufen wurden gleich zwei Reihen an Proben in die Halter gespannt. Diese sind in dem Diagramm mit oben und unten gekennzeichnet. Man erkennt bei allen dargestellten Beschichtungsvorgängen einen Anstieg des Schichtgewichtes von einer zur anderen Seite hin. Hier sei angemerkt, dass in Abbildung 4-2 nicht alle durchgeführten, sondern lediglich jene Beschichtungen dargestellt sind, bei denen

[4] Die Überlauflängen der MultiCoat-Anlage wurden am 26.03.2013 von Dr. Georg Mauer bestimmt.

eine starke Abweichung des Schichtgewichtes einzelner Proben (um mehr als ± 10 %) vom mittleren Schichtgewicht aller in einem Durchlauf beschichteten Proben beobachtet wurde.



	M-16-091 (oben)	M-16-091 (unten)	M-15-556a	M-16-092 (oben)	M-16-092 (unten)	M-16-120	M-15-273	M-15-274	M-15-276
Position 1	0,11	0,14	0,28	0,09	0,09	0,34	0,14	0,17	0,15
Position 2	0,11	0,16	0,31	0,12	0,14	0,31	0,15	0,15	0,14
Position 3	0,12	0,17	0,32	0,15	0,17	0,28	0,16	0,16	0,15
Position 4	0,16	0,2	0,34	0,18	0,16	0,21	0,25	0,18	0,2
Position 5	0,2	0,24	0,35	0,2	0,19	0,18	0,44	0,26	0,33
Position 6				0,25	0,23	0,18			

Abbildung 4-2: Verteilung der Schichtgewichte von APS-MCF bei mehreren Beschichtungsdurchläufen. Von der Plasmakanone aus gesehen, bezeichnet Position 1 die Probe auf der linken und Position 6 die Probe auf der rechten Seite des Halters. Die Zahlenwerte sind das gemessene Schichtgewicht in Gramm.

Erhöhung des Trägergasflusses

Da der Ursprung des Schichtdickenfehlers vermutlich in der Ansammlung von Pulver im Pulverschlauch liegt, wird als Gegenmaßnahme der Trägergasfluss von 2 NLPM auf 4 NLPM erhöht. Die höhere Gasgeschwindigkeit soll die Ansammlungen im Schlauch verhindern bzw. Agglomerate ausblasen. Abbildung 4-3 zeigt die Signale des Flow Watch Sensors für zwei Messungen bei Beschichtungen, die mit 2 NLPM Trägergas (Standardparameter) und 4 NLPM Trägergas durchgeführt wurden. Die Messdaten zeigen den kompletten Beschichtungsprozess und lassen sich in drei Bereiche unterteilen.

Im ersten Bereich (ungefähr bis Sekunde 15) wird die Injektion der Pulverteilchen in den Plasmastrahl stabilisiert. Dabei ist die Plasmakanone auf eine Position neben den Proben gerichtet und der Roboterarm steht still. Im zweiten Bereich (von Sekunde 15 bis 80) findet der Beschichtungsprozess statt, der mit einer Bewegung des Roboterarmes verbunden ist. Im

Bereich drei (ab Sekunde 80) ist die Beschichtung beendet, der Drehteller des Pulverförderers wird abgeschaltet und der Roboterarm steht in der Ausgangsposition, wie in Bereich eins neben der Probe. Es wird kein weiteres Pulver in den Pulverschlauch eingeführt, das Trägergas fließt allerdings weiter, um eventuell vohandene Pulverreste aus der Leitung auszublasen.

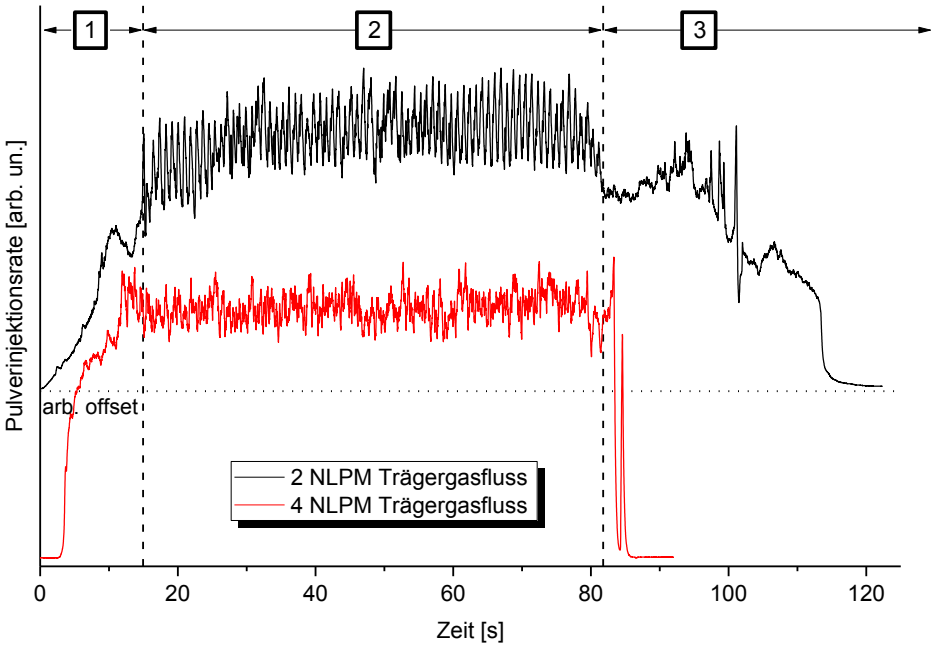


Abbildung 4-3: Messsignale des Flow Watch Sensors bei zwei Beschichtungsprozessen mit einem Argon-Trägergasfluss von 2 NLPM (schwarz) und 4 NLPM (rot). Die Messkurven sind auf der y-Achse für eine bessere Übersichtlichkeit verschoben.

Für die Beschichtung unter Standardparametern mit 2 NLPM Trägergasfluss lässt sich in Bereich eins eine sehr langsame Stabilisierung der Pulverförderrate beobachten. In Bereich zwei, also während der Beschichtung, kann eine Steigerung der Durchflussrate innerhalb der ersten 20 s und eine starke periodische Schwankung beobachtet werden. Auffällig ist auch die sehr langsame Abnahme des Signals in Bereich drei. Es dauert fast 40 s, bis alle Reste aus dem Pulverschlauch ausgeblasen sind.

Das Messsignal der Beschichtung mit 4 NLPM Trägergasfluss zeigt in Bereich eins einen schnelleren Anstieg. Während der Beschichtung, in Bereich zwei, schwankt das Messignal weniger stark, als es bei einem Trägergasfluss von 2 NLPM der Fall war und ist über die komplette Beschichtungsdauer konstant. Abbildung 4-4 zeigt das Messsignal eines Beschichtungsdurchlaufes bei 4 NLPM (Versuchsnummer M-16-186-tp) in schwarz und eine

mittels OriginPro an die Daten angepasste Sinusfunktion in Rot. Die Fitparameter sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst und zeigen, dass die Frequenz der Pulverinjektionsrate (ω = 0,64 ± 0,14 1/s) nicht mit der Mäanderfrequenz des Roboterarmes (ω = 6,957 ± 0,010 1/s) übereinstimmt. Die beobachtete statistische Schwankung der Injektionsrate führt zu geringen, statistischen Schichtdickenunterschieden, welche sich beim APS kaum vermeiden lassen. In Bereich drei fällt das Signal sehr schnell ab, was ein Zeichen dafür ist, dass sich kaum Pulver im Schlauch festgesetzt hat.

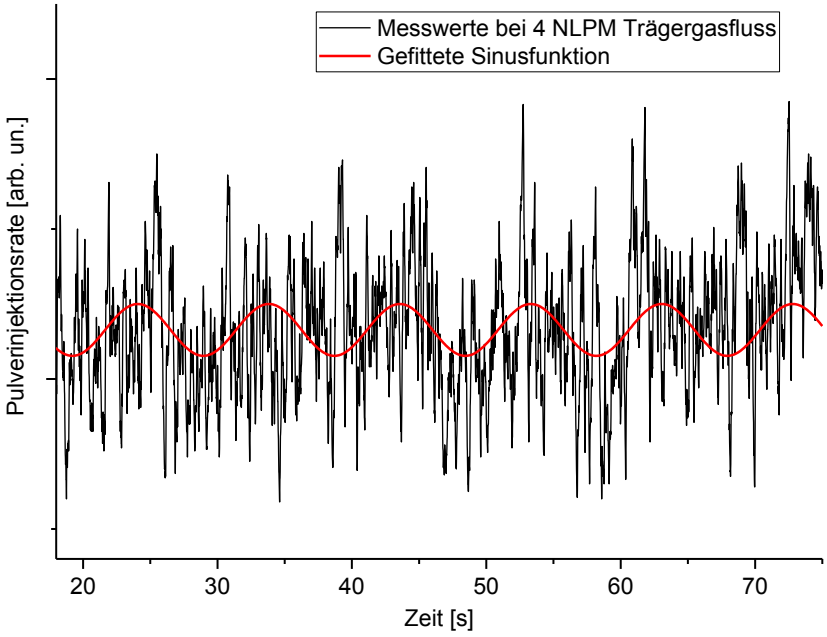


Abbildung 4-4: Messsignal des Flow Watch Sensors bei Versuch M-16-185-tp unter Standardparametern mit 4 NLPM Trägergasfluss in Schwarz. Die rote Kurve zeigt eine an die Daten gefittete Sinusfunktion mit den in Tabelle 4-3 zusammengefassten Funktionsparametern.

Tabelle 4-3: Funktionsparameter der Sinuskurve (4-1), die mittels OriginPro an die Messdaten des Flow Watch Sensors bei einer Beschichtung mit 4 NLPM gefittet wurde.

Parameter	Wert	Standardfehler
ω	0,6447	± 0,0029
C	0,173	± 0,022
y_0	8,3267	± 0,0057
φ_0	1,38	± 0,30

Änderung der Injektionstiefe

Eine Veränderung des Trägergasflusses ist mit einer Veränderung der Pulvereinspritzung in den Plasmastrahl verbunden. Durch eine Erhöhung von 2 NLPM auf 4 NLPM nimmt auch die Geschwindigkeit der Pulverpartikel im Injektor zu, sodass diese weiter in den Plasmastrahl eintauchen. Um zu kontrollieren, dass das Pulver nicht zu weit durch das Zentrum des Plasmastrahls hindurch befördert wird, kann die Injektionstiefe mit der SprayCam untersucht werden.

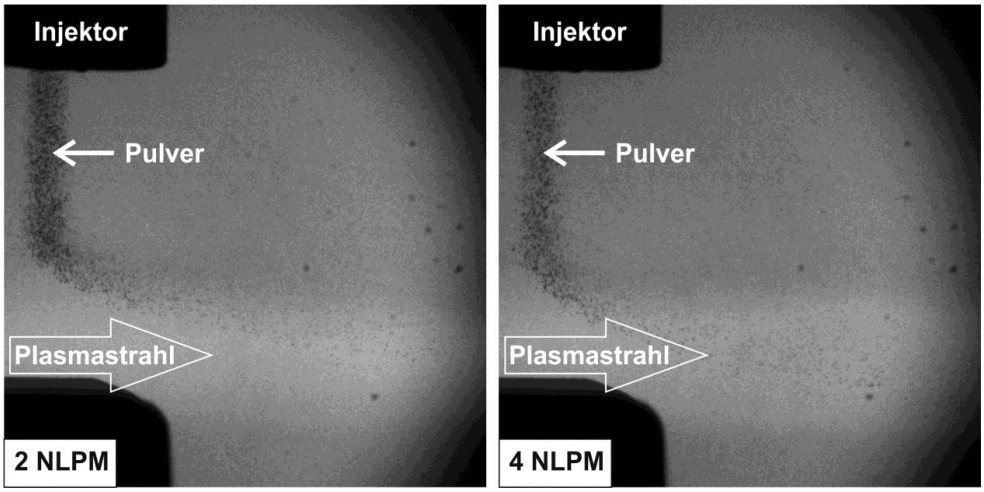


Abbildung 4-5: Momentaufnahmen der Pulverinjektion in den Plasmastrahl bei einem Trägergasfluss von 2 NLPM (links) und 4 NLPM (rechts) mittels SprayCam.

Abbildung 4-5 zeigt mit der SprayCam aufgenommene Momentaufnahmen der Pulverinjektion für einen Trägergasfluss von 2 NLPM (links) und 4 NLPM (rechts). Das Pulver wird in den Bildern oben links eingeführt und in der unteren Hälfte der Bilder vom Plasmastrahl erfasst. Der Kern des Plasmastrahls ist als hellerer Bereich im unteren Drittel der Bilder zu erkennen. Die größeren dunklen Flecken auf der rechten Seite der beiden Aufnahmen sind Artefakte, die durch Schmutz auf der Linse verursacht wurden. Die Bilder zeigen, dass ein Trägergasfluss von 2 NLPM dazu führt, dass nicht alle Pulverpartikel in das Zentrum des Plasmastrahls injiziert werden, wodurch einige Partikel eventuell nicht vollständig aufgeschmolzen werden. Durch eine Erhöhung des Trägergasflusses auf 4 NLPM werden die Pulverteilchen weiter in das Zentrum des Plasmas eingeführt, treten aber nicht auf der unteren Seite der Plasmaflamme aus.

Dies führt somit zu einer optimierten Injektion des Pulvers in den Plasmastrahl und zur Vermeidung des Festsetzens von Pulver im Förderschlauch. REM-Aufnahmen von Schliffen zweier Proben im frisch gespritzten Zustand, die mit 2 NLPM und 4 NLPM Trägergasfluss beschichtet wurden, sind in Abbildung 4-6 dargestellt. Es können keine wesentlichen Unterschiede in der Mikrostruktur oder der Schichthaftung festgestellt werden.

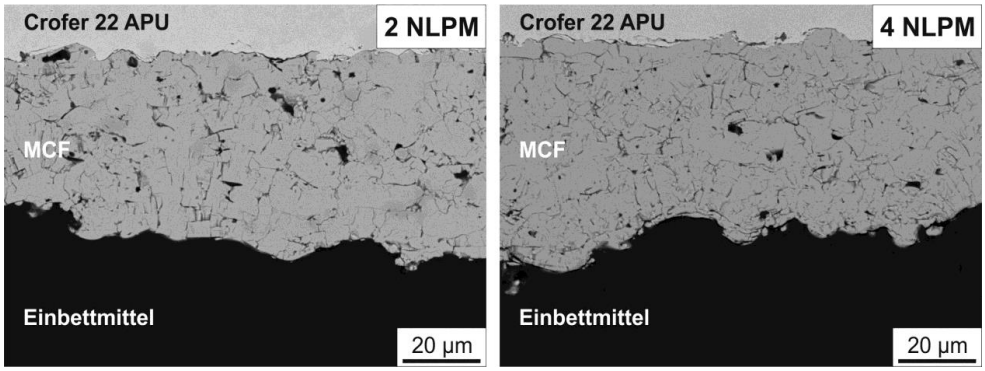


Abbildung 4-6: REM-Aufnahmen von eingebetteten Schliffproben frisch gespritzter APS-MCF-Schichten mit einem Trägergasfluss von 2 NLPM (links) und 4 NLPM (rechts).

4.2 Anpassung des Beschichtungswinkels

Für APS-Beschichtungen wird die Plasmakanone standardmäßig so ausgerichtet, dass der Plasmastrahl in einem 90° Winkel auf die Probenoberfläche trifft. Pulverpartikel, die vom Plasmastrahl erfasst werden, erfahren eine Beschleunigung in horizontaler Richtung, die zu Endgeschwindigkeiten von bis zu 400 m/s führt. Beim Aufprall auf die Probenoberfläche haben die Pulverteilchen allerdings auch eine Geschwindigkeitskomponente in vertikaler Richtung, die in etwa der Partikelgeschwindigkeit bei der Injektion in den Plasmastrahl entspricht. Diese vertikale Geschwindigkeitskomponente ist wesentlich kleiner als die horizontale, führt aber dennoch dazu, dass der Winkel zwischen Partikeltrajektorie und Normalen der Probenoberfläche leicht von 0° abweicht. Generell hat diese Winkeldiskrepanz bei der Beschichtung keinen großen Effekt und ist vernachlässigbar. Für Proben mit Kanalstruktur können allerdings Schwierigkeiten bei der Beschichtung der Flanken, die sich zwischen Kanälen und Stegen befinden, auftreten. Falls der Winkel zwischen der Partikeltrajektorie und der Normalen der zu beschichtenden Oberfläche zu groß ist, findet keine Materialdeposition statt. Bei linear strukturierten Interkonnektoren, die in Stacks des Forschungszentrums Jülich verwendet werden, kann die Beschichtung, wie in Kapitel 3.1.1 erwähnt, in drei Zyklen mit unterschiedlichen Winkeln durchgeführt werden. Bei Interkonnektoren mit nicht linienförmig ausgerichteten Gaskanalstrukturen, wie z. B. bei Stack-Bauteilen der Firma HEXIS (siehe Abbildung 4-7), kann diese Methode allerdings nicht angewendet werden.

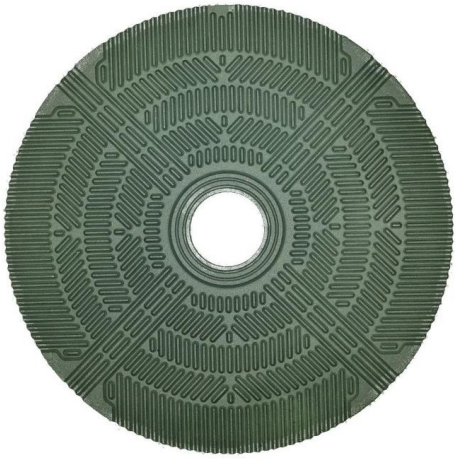


Abbildung 4-7: Foto eines Interkonnektorbauteils nach HEXIS-Design [131]. Die Geometrie der Gaskanalstrukturen erschwert eine APS-MCF-Beschichtung.

In diesem Fall muss die APS-Beschichtung daher unter nur einem Winkel erfolgen. Durch die Erhöhung des Trägergasflusses von 2 NLPM auf 4 NLPM, die für einen stabilen Beschichtungsprozess notwendig ist, erhöht sich die Injektionsgeschwindigkeit der Pulverpartikel, und damit auch der Aufprallwinkel auf die Substratoberfläche. Bei Beschichtungen unter Standardparametern (mit 4 NLPM Trägergasfluss) kann ein Unterschied zwischen der Schichtdicke der nach oben und der nach unten ausgerichteten Flanken beobachtet werden, wie auf der linken Seite von Abbildung 4-8 zu sehen ist. Messungen mittels Bildanalyse zeigen, dass die Schichtdicke auf nach oben ausgerichteten Flanken mit 24,0 ± 4,5 µm deutlich dicker ist, als auf nach unten ausgerichteten Flanken (12,7 ± 4,7 µm). Dies liegt an dem nicht optimierten Aufprallwinkel der Pulverpartikel. Um diesen anzupassen, wird die Plasmakanone leicht nach oben geneigt. Eine Veränderung des Beschichtungswinkels um 8° nach oben konnte den Schichtdickenunterschied der Flanken ausgleichen, wie auf der rechten Seite von Abbildung 4-8 zu sehen ist. An nach oben ausgerichteten Flanken wurde eine Schichtdicke von 15,3 ± 4,6 µm und an nach unten ausgerichteten Flanken eine Dicke von 15,8 ± 4,9 µm gemessen.

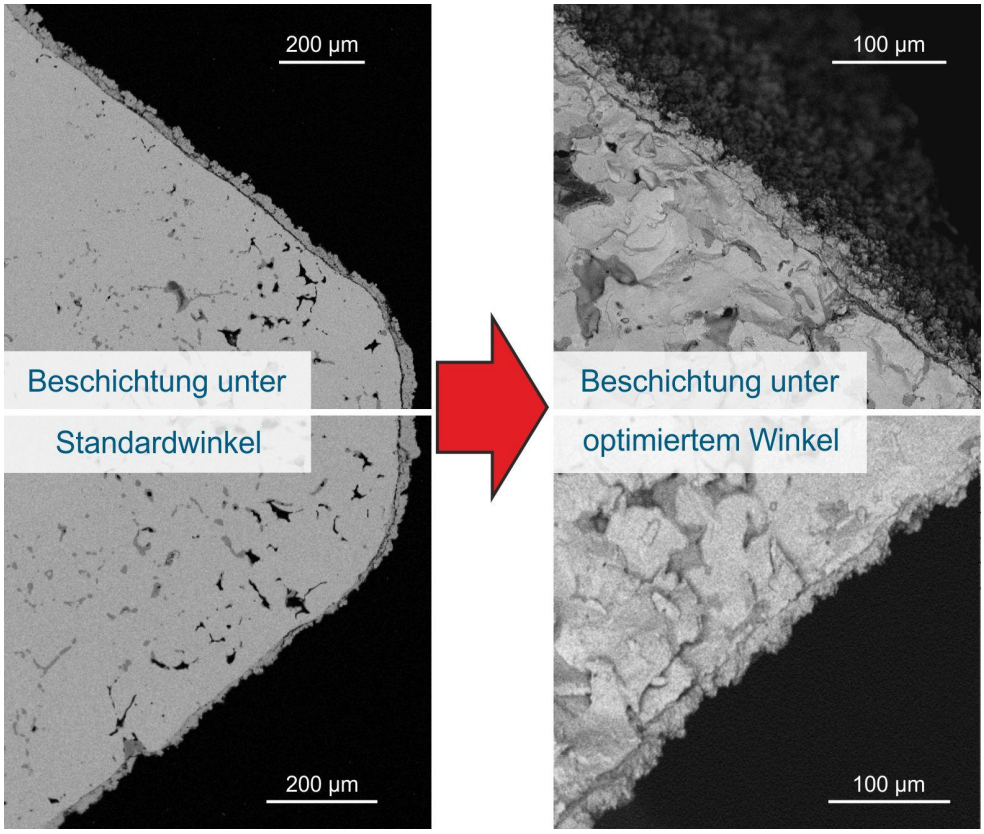


Abbildung 4-8: REM-Aufnahmen von APS-MCF-Beschichtungen auf CFY-Interkonnektoren. Links der Schliff einer Probe, die unter Standardparametern beschichtet wurde und rechts der Bruch einer Probe (nach Abkühlen in flüssigem Stickstoff), die unter optimiertem Winkel beschichtet wurde. Die oberen bzw. unteren Bilder zeigen die Flanken der Bauteile, die während der Beschichtung nach oben bzw. unten ausgerichtet waren.

Die Anpassung des Trägergasflusses und des Beschichtungswinkels werden in Zukunft als Standardparameter für die APS-Beschichtung von MCF-Chromverdampfungsschutzschichten übernommen. Die neuen Parameter für kanalstrukturierte Interkonnektorbauteile sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Tabelle 4-4: Optimierte Standardparameter für APS-MCF-Beschichtungen kanalstrukturierter Interkonnektorbauteile. Die veränderten Parameter sind fett markiert.

Injektor der TriplexPro200 Plasmakanone	Injektor- Durchmesser: 1.8 mm
Strom	500 A
Spannung	97 V
Plasmagas	50 NLPM Ar & 4 NLPM He
Substratkühlung	4 bar
Tellerdrehzahl; Pulverförderrate	20 %; 0,1453 ± 0,0019 g/s
Fördergas	**4 NLPM Ar**
Spritzabstand	150 mm
Robotergeschwindigkeit	1,5 m/s
Mäanderabstand	1 mm
Überlauf	120 mm
Zyklen	3 (Je einen Zyklus pro Winkel)
Beschichtungswinkel	**- (10,5 ± 1,0)° (von oben); + (30 ± 1,0)° (von unten); + (9,5 ± 1,0)° (frontal)**
Vorheiztemperatur	200 °C
Beschichtungstemperatur	270 °C

5 Mikrostruktur- und Phasenentwicklung von APS-MCF

Dieses Kapitel beschreibt die Untersuchung von Mikrostruktur- und Phasenveränderungen von APS-MCF-Schichten bei Wärmebehandlung unter Luftatmosphäre. Der erste Teil befasst sich mit Modellversuchen, um die Ursache für beobachtete Phänomene wie Rissheilung, Phasenumwandlung und Entmischung zu ergründen. Die Ergebnisse dieser Kurz- und Langzeittests werden im zweiten Abschnitt dieses Kapitels mit Nachuntersuchungen der APS-MCF-Chromverdampfungsschutzschichten betriebener Stacks verglichen. Auf Basis der Untersuchungsergebnisse von APS-MCF wird im dritten Kapitel versucht, Schutzschichten mittels Nasspulverspritzen von reaktivem MCF-Pulver herzustellen.

5.1 Modellsysteme

Die Experimente an Modellproben sollen die Alterung von APS-MCF-Chromverdampfungsschutzschichten in SOFC-Stacks möglichst genau simulieren. Sie orientieren sich an den aktuell verwendeten Komponenten, Fügeprozessen und Betriebstemperaturen des Jülicher F-Designs (anodengestützter Stack) mit einer aktiven Zellfläche von 90x90 mm^2. Für die Substrate wurden die in Kapitel 3.2.1 genauer beschriebenen, kanalstrukturierten Interkonnektoren (Abbildung 3-4) verwendet und für die APS-MCF-Beschichtung, die in Tabelle 4-4 zusammengefassten, optimierten Beschichtungsparameter gewählt. Ein Bild einer frisch gespritzten APS-MCF-Schicht auf einem Crofer 22 APU-Substrat ist in Abbildung 5-1 dargestellt. Obwohl die Beschichtung, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, unter drei Winkeln durchgeführt wurde, ist die Schichtdicke ungleichmäßig. In den Kanalböden ist sie mit 108 µm dicker als auf den Stegen (84 µm) und auf den Stegen wiederum dicker als an den Flanken (33 µm). Der Übergang zwischen Flanken und Kanalböden weist mit 142 µm die höchste Schichtdicke auf. Zur Untersuchung der Wechselwirkung mit der Kathodenkontaktschicht, werden einige Proben zusätzlich über WPS mit LCC10 oder LSCF beschichtet. Das Glaslot, welches aktuell zum Abdichten von Stacks im F-Design verwendet wird, erfordert eine 100 h Wärmebehandlung bei 850 °C. Da sich die APS-MCF-Schichten bei diesem Fügeprozess bereits auf den Interkonnektoren befinden, müssen die Einflüsse dieser Wärmebehandlung ebenso untersucht werden, wie die des anschließenden Betriebs bei 700 °C. Die Versuche an den Modellproben richteten sich nach diesen Auslagerungen, wobei die Wärmebehandlungen aller hier gezeigten Proben mit einer Heizrate von 5 K/min gefahren wurden und in dieser Arbeit nur die isothermen Haltezeiten als Auslagerungszeiten angegeben sind.

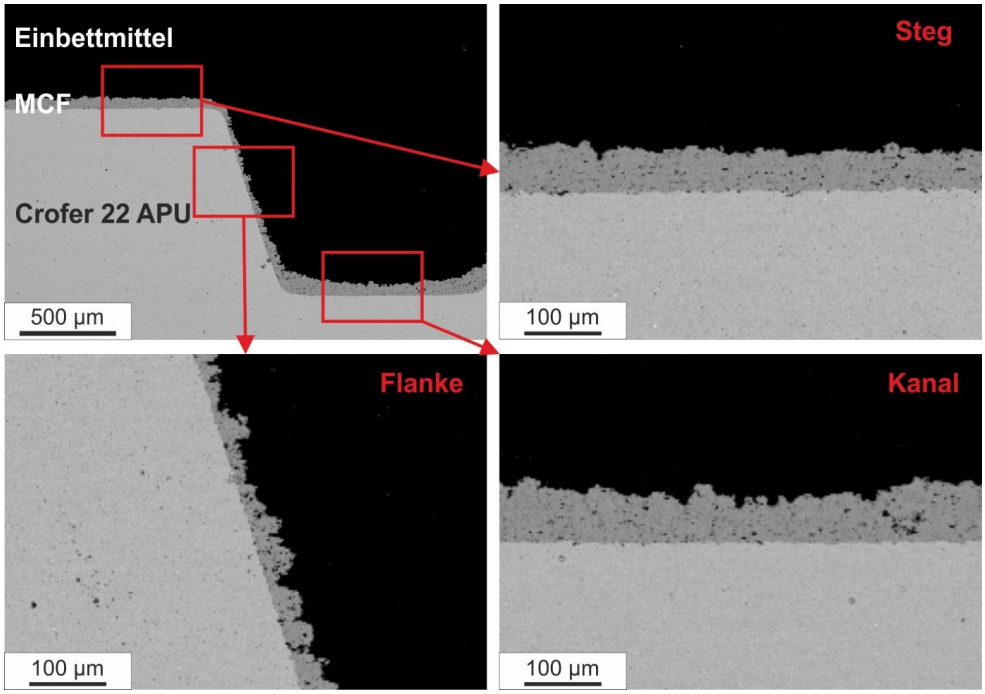


Abbildung 5-1: REM-Übersichtsbild einer APS-MCF-Probe im frisch gespritzten Zustand.

Durch eine Wärmebehandlung von APS-MCF an Luft treten mehrere Mikrostruktur- und Phasenveränderungen auf, die nach unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen und -zeiten in Erscheinung treten. Die Proben für die REM-Aufnahmen in Abbildung 5-2 wurden so ausgewählt, dass sie die unterschiedlichen Phänomene wiedergeben. Es soll zunächst nur eine grobe Übersicht gegeben werden, um in den folgenden Unterkapiteln genauer auf die einzelnen Phänomene und ihre Zusammenhänge einzugehen.

Der Schliff des frisch gespritzte Zustand in Abbildung 5-2 a) zeigt eine leicht poröse und rissige Mikrostruktur. Im Fall von APS-Schichten führen die Mikrorisse zu einer Verbindung der Poren untereinander und mit der Schichtoberfläche, sodass die Schichten im Ausgangszustand eine geringe Gasdichtheit aufweisen [105,106]. Nach einer 3 h Wärmebehandlung bei 500 °C unter Luftatmosphäre kann eine Heilung der Mikrorisse und eine Abnahme der Porosität beobachtet werden (Abbildung 5-2 b)). Durch eine Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen, die am Beispiel einer 3 h bei 700 °C ausgelagerten Probe in Abbildung 5-2 c) dargestellt ist, findet eine Separation in fein verteilte, helle und dunkle Bereiche statt. Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Rückstreuelektronen (RE)-Detektor aufgenommen, bei dem die Kontraste zwischen diesen Bereichen durch eine unterschiedliche Kernladungsdichte zustande kommen. Es handelt sich somit um zwei Phasen. Wird die isotherme Behandlung von 3 h auf

100 h bei 700 °C verlängert, so kann eine Vergröberung der Mikrostruktur des Zweiphasensystems beobachtet werden, wie Abbildung 5-2 d) darstellt. Eine Erhöhung der Temperatur auf 850 °C führt bei einer 100 h Wärmebehandlung zu einer Erhöhung der Porosität, einer weiteren Vergröberung des Zweiphasensystems und einer Verminderung des Anteils der hellen Phase (Abbildung 5-2 e)). Nach einer Langzeitwärmebehandlung von 10.000 h bei 700 °C können keine Anteile der hellen Phase mehr beobachtet werden, wie in Abbildung 5-2 f) zu sehen ist. Die Porosität ändert sich im Vergleich zur 100 h bei 850 °C ausgelagerten Probe kaum.

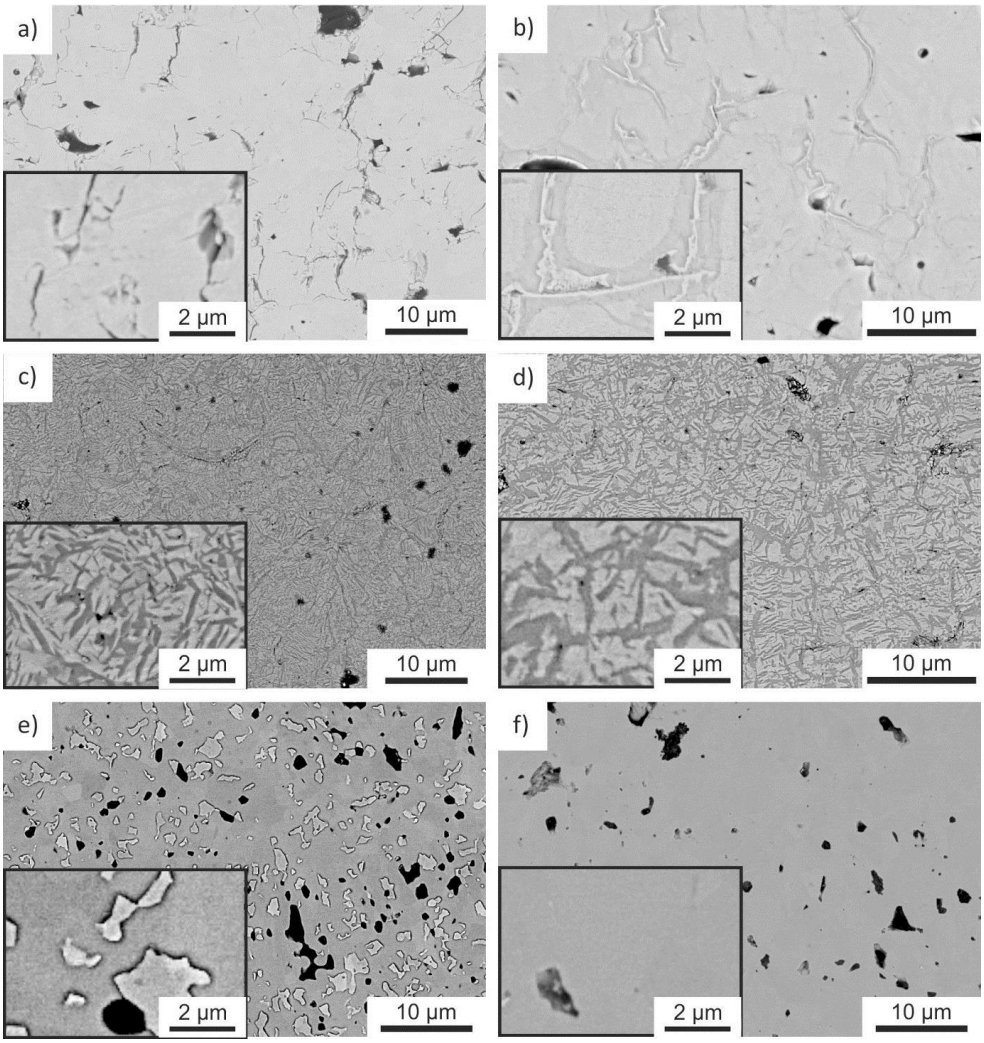


Abbildung 5-2: RE-REM-Aufnahmen von APS-MCF-Schichten im Schliff direkt nach dem Spritzen (a) und nach Auslagerung an Luft (b) bis (f). Die Auslagerungsbedingungen sind: 3 h bei 500 °C (b); 3 h bei 700 °C (c); 100 h bei 700 °C (d); 100 h bei 850 °C (e); und 10.000 h bei 700 °C (f).

Zur Untersuchung der Elementverteilung innerhalb des Zweiphasensystems wurde eine EDX-Analyse an einer 100 h bei 800 °C ausgelagerten Probe durchgeführt, welche in Abbildung 5-3 dargestellt ist. Das mittlere Bild zeigt eine REM-Aufnahme (RE-Detektor) eines Großteils der ca. 80 µm dicken Schicht. Die EDX-Elementkarten für Mangan bzw. Kobalt sind im linken bzw. rechten Bild dargestellt. Im Probeninnern zeigen die Elementverteilungen eine Kobaltanreicherung und Manganverarmung in den im RE-Bild hell erscheinenden Bereichen, sowie eine umgekehrte Verteilung in den dunklen Bereichen. An der Oberfläche der MCF-Schicht, die im oberen Teil der Abbildung zu sehen ist, kann ebenfalls eine Kobaltanreicherung und Manganverarmung beobachtet werden. Das Elektronenbild des RE-Detektors zeigt in den Bereichen dieser kobaltreichen Deckschicht eine geringe Helligkeit, die eher zu der manganreichen, als zu der kobaltreichen Phase im Probeninnern passt. Die Eisenverteilung (nicht dargestellt) deckt sich mit der von Mangan, zeigt aber aufgrund der geringen Eisenkonzentration in MCF schwächere Signale.

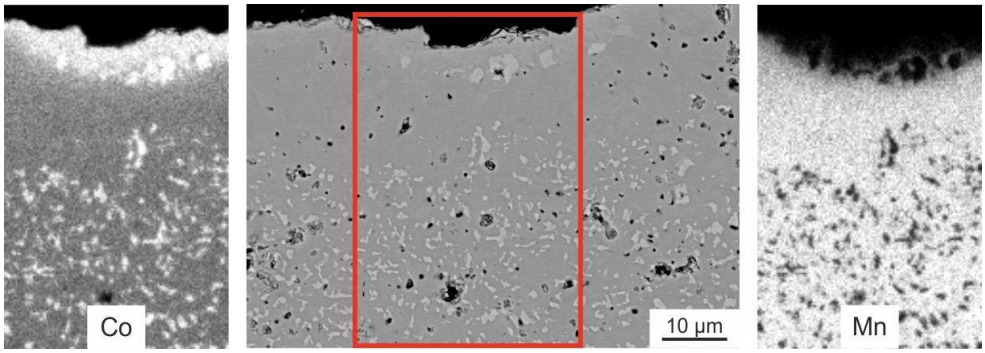


Abbildung 5-3: EDX-Messung einer 100 Stunden bei 800 °C ausgelagerten MCF-Schicht am Übergang zur Luft-Seite. Links ist die Co-Elementkarte, in der Mitte die RE-REM-Aufnahme und rechts die Mn-Elementkarte dargestellt.

REM-Aufnahmen an Querschliffen ermöglichen Mikrostrukturanalysen mit hohen Auflösungen, erfordern jedoch eine irreversible Bearbeitung der Probe. Damit kann die Rissheilung nur ex situ anhand ähnlicher Proben beobachtet werden. Hingegen ermöglichte die Synchrotron-Röntgen-Nano-Tomographie (SRNT) eine in situ Darstellung der Mikrostrukturveränderungen. Die Probe wurde während einer fast elfstündigen Wärmebehandlung schrittweise von Raumtemperatur bis 950 °C aufgeheizt, wobei das Temperaturprogramm nach den während der Messung zu beobachtenden Veränderungen der Mikrostruktur geregelt wurde. Es wurde hier bewusst nicht entsprechend der bisherigen Stack-relevanten Temperatur-Zeit-Parameter verfahren, um die beobachteten Effekte besser darstellen zu können. Die Ofentemperatur wurde auf bis zu 950 °C erhöht, um eine mögliche Beschleunigung der Veränderungen zu untersuchen. In Abbildung 5-4 ist das Temperaturprogramm in Rot dargestellt.

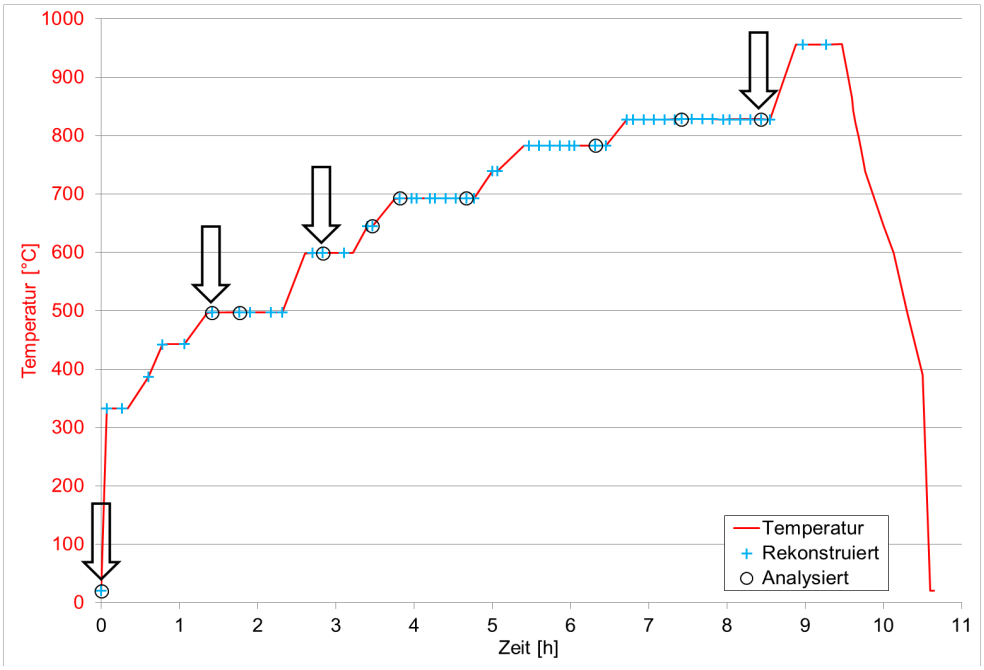


Abbildung 5-4: Temperaturprogramm der SRNT-Messung in Rot. Die Zeitpunkte an denen Tomogramme aufgenommen, bzw. analysiert wurden sind mit blauen Kreuzen, bzw. schwarzen Kreisen gekennzeichnet. Die Pfeile markieren die Zeitpunkte der in Abbildung 5-7 dargestellten Schnittbilder.

Vor der Aufnahme der Tomogramme wird anhand des zweidimensionalen Röntgenbildes der Probe kontrolliert, ob sich diese innerhalb des Detektionsbereiches befindet, und der thermisch bedingte Probendrift korrigiert. Von 149 aufgenommenen Tomogrammen wurden 54 ausgewählt und am Hochleistungsrechner des ESRF rekonstruiert. Diese sind im Temperaturprogramm in Abbildung 5-4 durch blaue Kreuze gekennzeichnet. Für Porositätsanalysen werden die Tomogramme nach der Rekonstruktion in x-, y- und z-Richtung beschnitten, eine dreidimensionale Helligkeits- und Kontrastkorrektur durchgeführt und der Graustufenschwellwert so eingestellt, dass er in allen Schnittbildern die Poren gut charakterisiert. Dieser aufwändige Prozess wurde an zehn Tomogrammen durchgeführt, die in Abbildung 5-4 durch schwarze Kreise markiert sind.

Ein Beispiel eines Tomogramms ist in Abbildung 5-5 dargestellt (bei 700 °C nach 4 h und 40 min). Zur Visualisierung der Mikrostrukturveränderungen während der Auslagerung wurden Schnittbilder in der x-y-Ebene an derselben Stelle der Probe miteinander verglichen. Hierfür wurden die Schnittbilder der Tomogramme anhand mikrostruktureller Merkmale, wie Risse und Poren, manuell ausgewählt. Abbildung 5-6 zeigt ein Beispiel eines solchen Schnittbildes des frisch gespritzten Zustandes bei Raumtemperatur. Um die Veränderungen der Proben besser vergleichen zu können, sind in Abbildung 5-7 vier vergrößerte Tomogramme ausgewählt.

Die Bilder zeigen dieselbe Ebene im Anfangszustand bei Raumtemperatur (a), bei 500 °C nach 1 h und 25 min (b), bei 600 °C nach 2 h und 50 min (c), und bei 850 °C nach 8 h und 26 min (d).

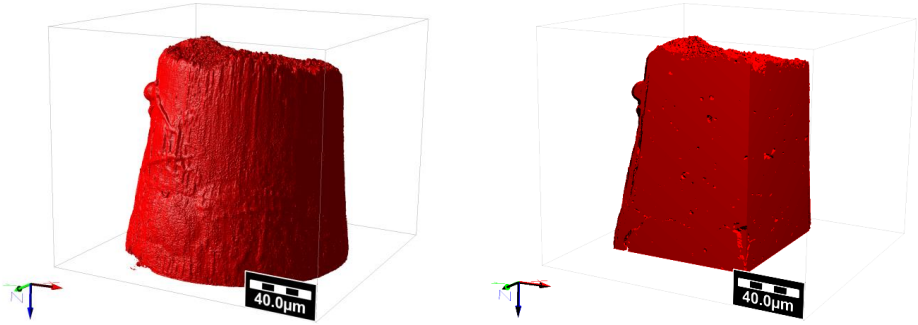


Abbildung 5-5: Beispiel eines Tomogramms der APS-MCF-Probe bei 700°C nach einer Messzeit von 4 h und 40 min. Links das komplette Tomogramm und rechts in der x- und y-Achse beschnitten.

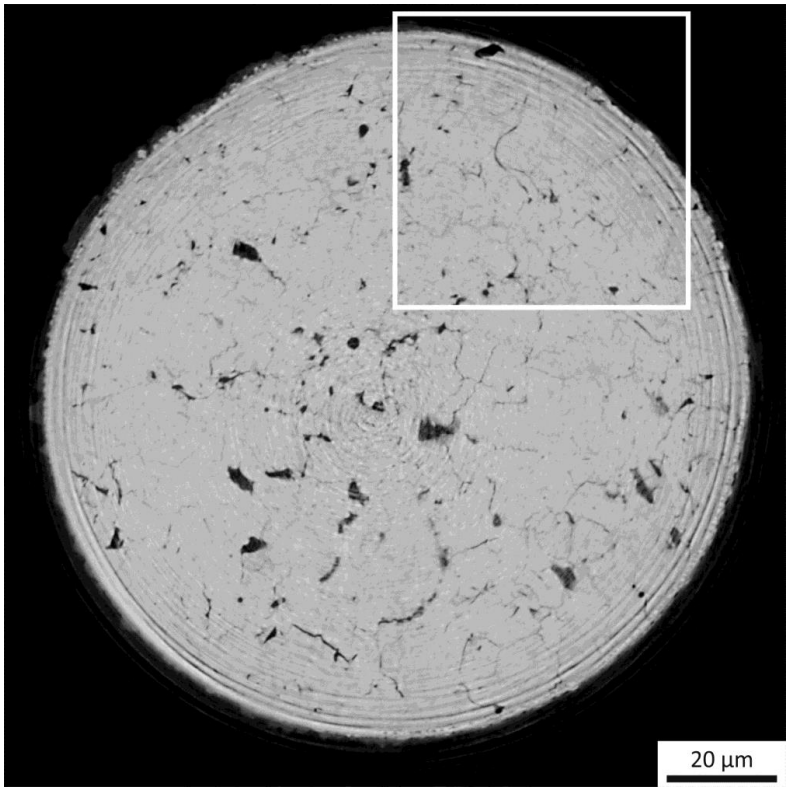


Abbildung 5-6: Schnittbild eines Tomogramms einer frisch gespritzten Probe bei Raumtemperatur. Die weiße Markierung zeigt, welcher Bildausschnitt in Abbildung 5-7 vergrößert dargestellt wird.

Ringförmige Strukturen, die vor allem am Probenrand und im Zentrum der Tomogramme auftreten, sind Artefakte, die durch die Rekonstruktion der Tomogramme entstehen. Im Probeninnern kann mit zunehmender Wärmebehandlung von Bild a) bis d) in Abbildung 5-7 eine Rissheilung beobachtet werden. Ein Beispiel ist mit einem schwarzen Pfeil markiert. Ein Vergleich der Tomogramme des frisch gespritzten Zustandes und bei 850 °C nach 8 h und 26 min zeigt eine Veränderung des Abstandes einer Pore zum Probenrand (weißer Pfeil in Abbildung 5-7 a), und gleichzeitig die Entstehung vieler, wenige 100 nm keiner Poren (weißer Rahmen in Abbildung 5-7 d). Auf diese Beobachtungen wird in Kapitel 5.1.2 und 5.1.4 näher eingegangen.

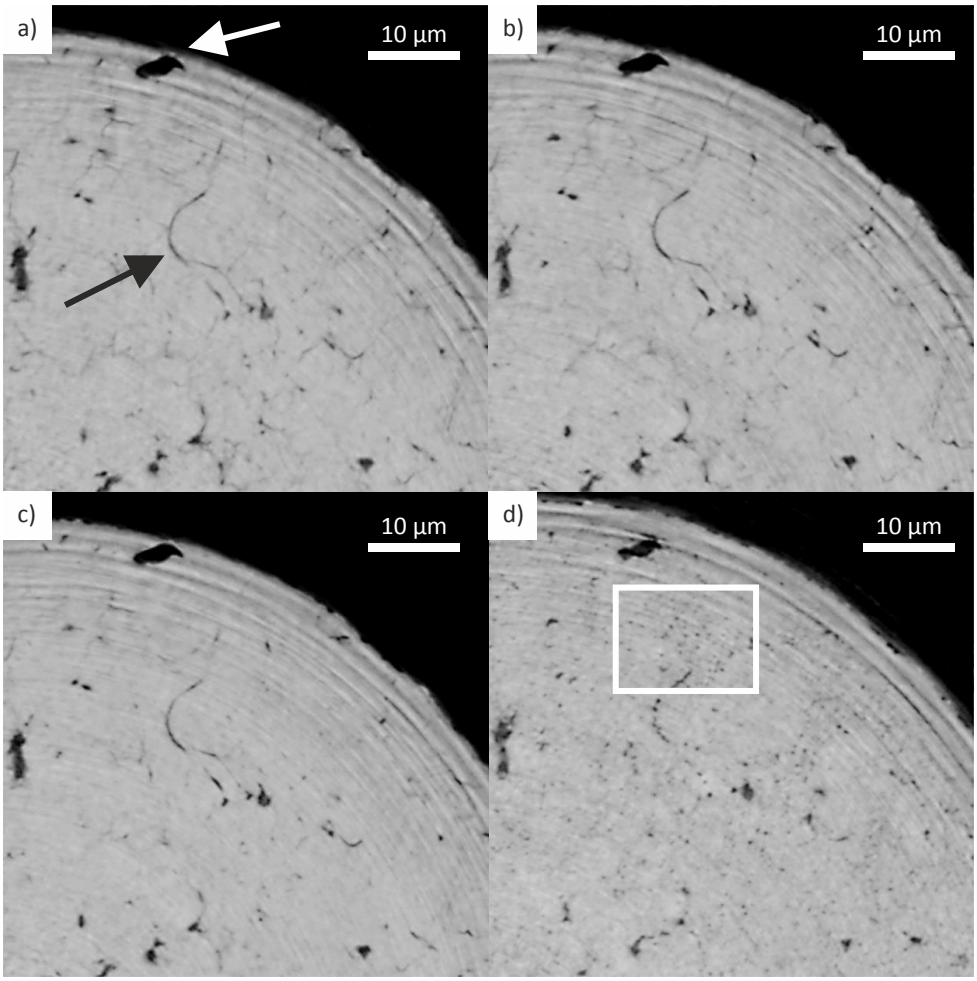


Abbildung 5-7: Schnittbilder der Tomogramme bei Raumtemperatur (a), bei 500 °C nach 1 h und 25 min (b), bei 600 °C nach 2 h und 50 min (c) und bei 850 °C nach 8 h und 26 min (d). Die Pfeile markieren einen Riss und eine Pore, anhand derer die Rissheilung und die Bildung einer Deckschicht beobachtet werden kann.

Während der Wärmebehandlung kommt es zur Interdiffusion von Elementen an den Grenzflächen zwischen MCF und Stahl, bzw. MCF und Kathodenkontaktschicht. Kapitel 5.1.5 befasst sich genauer mit der Stärke der Interdiffusion mit unterschiedlichen Stählen und Kontaktschichtmaterialien.

Die Mikrostruktur- und Phasenveränderungen können unter den folgenden Begriffen zusammengefasst werden, auf die in den nachfolgenden Unterkapiteln genauer eingegangen wird:

- Rissheilung (Kapitel 5.1.1)
- Kobaltreiche Deckschicht (Kapitel 5.1.2)
- Zweiphasensystem (Kapitel 5.1.3)
- Porenentwicklung (Kapitel 5.1.4)
- Wechselwirkung mit angrenzenden Funktionsschichten (Kapitel 5.1.5)

5.1.1 Rissheilung

Beim APS werden die Pulverteilchen beim Auftreffen auf das Substrat vom geschmolzenen Zustand auf die Substrattemperatur von unter 300 °C abgeschreckt. Durch die thermische Schrumpfung des Schichtmaterials kommt es zu starken Zugspannungen, die sich häufig durch die Bildung von Mikrorissen relaxieren [104]. Die Erstarrung der Pulverteilchen erfolgt innerhalb weniger Mikrosekunden, was zu einer Abscheidung in einer Hochtemperaturphase führen kann, die bei Raumtemperatur metastabil ist [16,18,107,108]. Dieses Phänomen kann in den XRD-Analysen von APS-MCF-Schutzschichten beobachtet werden, die in Abbildung 5-8 dargestellt sind. Das Diffraktogramm des zum Plasmaspritzen verwendeten Pulvers zeigt Reflexe, die einer kubischen Spinellphase zugeordnet werden können (Fd-3m nach der Herrmann-Mauguin-Symbolik) ([132] mit angepassten Gitterparametern). Wie das Phasendiagramm des Mn-Co-Fe-O-Systems in Abbildung 2-8 erkennen ließ, ist diese Kristallphase für MCF bei $p(O_2)$ = $0{,}21*10^5$ Pa bis 1100 °C stabil. Das Diffraktogramm der frisch gespritzten APS-MCF-Schicht (Abbildung 5-8) zeigt hingegen Reflexe einer kubischen Steinsalzphase (Fm-3m) ([133] mit angepassten Gitterparametern), die nach den Phasendiagrammen in Abbildung 2-8 und Abbildung 2-9 erst bei Temperaturen über 1350 °C oder sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken (Abbildung 2-10) stabil ist.

Durch eine Wärmebehandlung werden kinetische Prozesse beschleunigt, die zu einer Phasentransformation des Materials von der, bei Raumtemperatur metastabilen, Steinsalzphase $(Mn,Co,Fe)_1O_1$ in die, bei niedrigen Temperaturen stabile, Spinellphase $(Mn,Co,Fe)_3O_4$ führt (Abbildung 5-8). Diese Phasentransformation geht mit einer Aufnahme von Sauerstoff einher und kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:

$$3\ (Mn,Co,Fe)O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow (Mn,Co,Fe)_3O_4 \qquad (5\text{-}1)$$

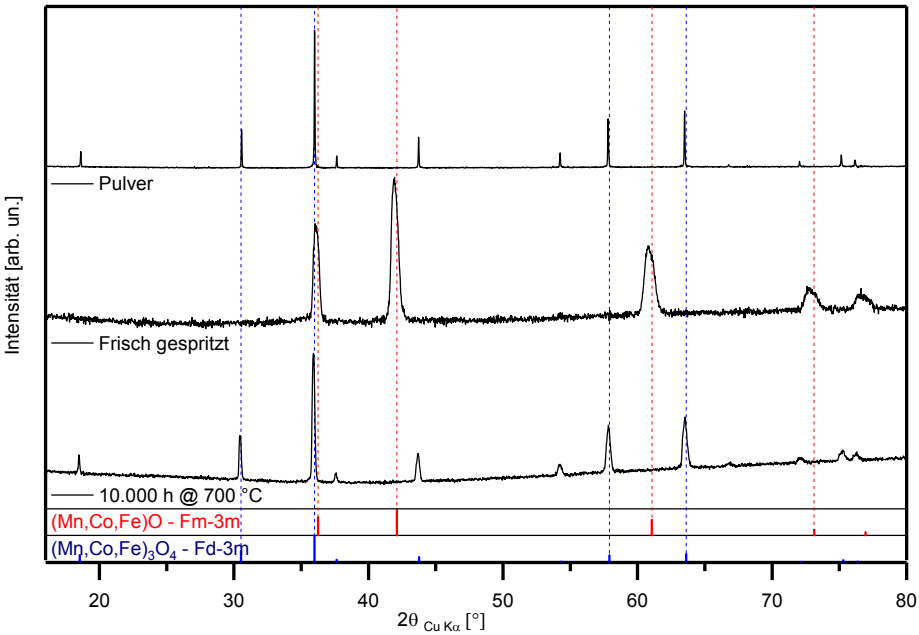


Abbildung 5-8: Röntgendiffraktogramme von MCF-Pulver und APS-MCF-Schichten. Für jedes der im unteren Rand des Diagrammes gezeigten Referenzmuster sind die vier stärksten Reflexe durch farbige, gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Eine geeignete Methode, die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs zu messen, bietet das Inertgasschmelzverfahren (IFA). Zur Überprüfung, ob sich durch eine Auslagerung die kationischen Bestandteile des MCFs ändern, wurden zusätzlich Analysen mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) an einer frisch gespritzten und einer 100 h bei 850 °C an Luft ausgelagerten, freistehenden Schicht durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst, wobei die ICP-OES-Messung recht hohe und die IFA relativ geringe Fehlerwerte aufweisen. Die letzten beiden Zeilen in Tabelle 5-1 geben die aus der nominellen Zusammensetzung berechneten Ionenkonzentrationen von MCF in der Steinsalz- und Spinellphase wieder, wobei das Verhältnis der kationischen Bestandteile als konstant angesehen wird. Im Gegensatz zum Kationenverhältnis, unterscheidet sich die per IFA gemessene Menge an Sauerstoff in den Proben. Während des Plasmaspritzens nimmt der Anteil an Sauerstoff um etwa 4,2 Gew.% ab. Eine 100 h Wärmebehandlung bei 850 °C an Luft führt zu einer Sauerstoffaufnahme, die innerhalb der Fehlergrenzen mit der Menge des durch das Spritzen verlorenen Sauerstoffs übereinstimmt. Die gemessene Sauerstoffkonzentration der frisch gespritzten Probe deckt sich mit der theoretisch berechneten der Steinsalzphase. Im Fall der 100 h bei 850 °C ausgelagerten Probe liegt der Messwert der IFA sehr nah am Sauerstoffgehalt der Spinellphase.

Tabelle 5-1: ICP-OES- und IFA- Messungen des MCF-Pulvers und freistehender APS-MCF-Schichten vor und nach einer 100 h Auslagerung bei 850 °C an Luft. Unten sind die berechneten Massenanteile von Mn, Co Fe und O von MCF in der Steinsalz- und Spinellphase gegeben.

	ICP-OES			IFA
	Mn [Gew.%]	Co [Gew.%]	Fe [Gew.%]	O [Gew.%]
Pulver	23,5 ± 0,3	47,6 ± 0,2	2,42 ± 0,02	26,4 ± 0,7
Frisch gespritzt	24,0 ± 1,0	48,0 ± 2,0	2,5 ± 0,1	22,2 ± 0,3
100 h bei 850 °C	24,3 ± 0,9	47,0 ± 2,0	2,5 ± 0,1	26,7 ± 0,1
Steinsalz	24,9	50,8	2,5	21,8
Spinell	23,2	47,3	2,4	27,1

Um die Sauerstoffaufnahme von APS-MCF während einer Wärmebehandlung in situ aufzuzeichnen, wurden Messungen mittels Thermogravimetrie (TG) an freistehenden, frisch gespritzten Schichten durchgeführt. Bei dieser Methode wird das Gewicht der Probe während einer Wärmebehandlung unter kontrollierter Atmosphäre gemessen. Abbildung 5-9 zeigt eine TG-Messung an Luft, bei der eine 164 µm dicke Probe mit einer Heizrate von 5 K/min auf 850 °C aufgeheizt und nach einer Haltezeit von 50 h mit -5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Massenzunahme innerhalb der ersten 30 min und der Massenverlust während des Abkühlens am Ende der Messung werden durch Auftrieb und Konvektion hervorgerufen. Anhand der Wendepunkte des Massesignals, welche eine Änderung der Massenzunahmerate darstellen, kann die TG-Messung in vier Bereiche unterteilt werden, die in Abbildung 5-9 farblich gekennzeichnet sind. Bereich A ist rot hinterlegt und zeigt eine Massenzunahme der Probe mit steigender Temperatur, sobald 250 °C überschritten werden. Der erste Wendepunkt des TG-Signals kann bei 400 °C beobachtet werden und ist in der Messung zusätzlich mit einem Pfeil gekennzeichnet. Zwischen 400 °C und 550 °C zeigt das TG-Signal eine Abnahme der Massenzunahmerate mit steigender Temperatur. Dieser Bereich ist in Abbildung 5-9 blau hinterlegt und mit B markiert. Wird die Temperatur von 550 °C auf 850 °C erhöht, kann ein Anstieg der Massenzunahmerate mit steigender Temperatur festgestellt werden (Bereich C, im Diagramm gelb hinterlegt). Bereich D (grün hinterlegt) beschreibt die 50 h Haltezeit bei 850 °C, in der eine fallende Massenzunahme auf bis zu 105,7 ± 0,5 Gew.% des ursprünglichen Probengewichtes beobachtet werden kann. Nach Abzug des Auftriebs, ergibt sich eine Massenzunahme von 5,4 ± 0,5 Gew.%. Aus der Stöchiometrie von MCF kann für eine vollständige Oxidation von der Steinsalz- in die Spinellphase eine theoretische Massenzunahme von 7,13 % als Erwartungswert berechnet werden. Die Massenaufnahme der TG-Probe ist nach der 50 h Wärmebehandlung bei 850 °C demnach noch nicht abgeschlossen. Dies wird durch den Verlauf des TG-

Signal in Abbildung 5-9 und durch hier nicht gezeigte REM-Aufnahmen von Querschliffen der Schicht bestätigt.

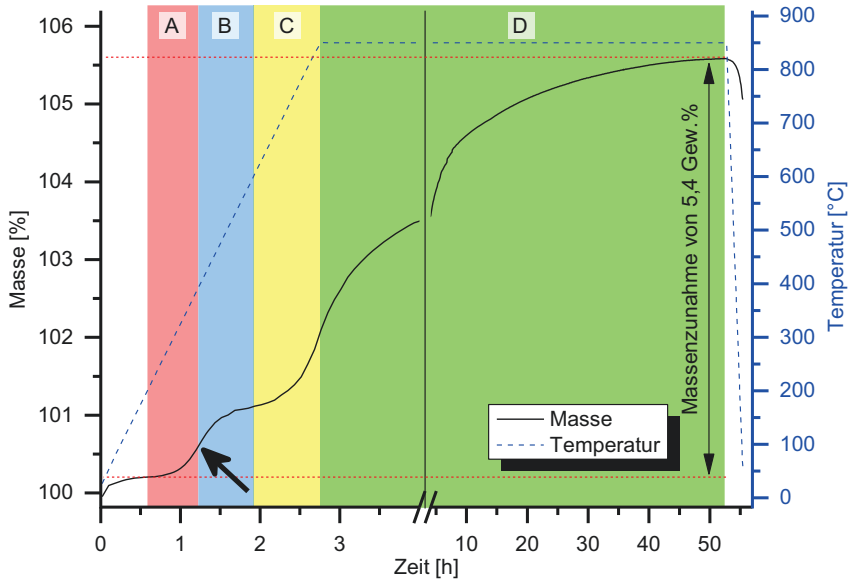


Abbildung 5-9: TG-Messung einer 164 µm dicken, freistehenden APS-MCF-Schicht unter Luftatmosphäre. Der schwarze Pfeil markiert eine Abnahme der Massenzunahmerate. Abbildung publiziert in [134].

Die Sauerstoffaufnahme, die mit der Phasentransformation von der metastabilen Steinsalz- zur stabilen Spinellphase verbunden ist, führt zu einer Volumenexpansion des Materials. Da die Anzahl der Metallionen bei dieser Reaktion unverändert bleibt, kann die Volumenänderung über das Volumen pro Kation einer Einheitszelle berechnet werden, wie in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Berechnung des Zellvolumens pro Kation für MCF in der Steinsalz- und Spinellphase zur Bestimmung der Volumenänderung bei einer Phasentransformation durch Sauerstoffaufnahme.

	Fm-3m (Mn,Co,Fe)O	Fd-3m $(Mn,Co,Fe)_3O_4$
Gemessener Gitterparameter (XRD) [nm]	0,428	0,829
→ Volumen der Einheitszelle [10^{-3} nm^3]	78,40	569,72
Kationen pro Einheitszelle	4	24
Berechnetes Volumen pro Kation [10^{-3} nm^3]	19,60	23,74

Die Gitterparameter der Einheitszellen des Ausgangs- und Endzustands erfolgten über Pawley-Verfeinerungen der Röntgendiffraktogramme einer frisch gespritzten bzw. 10.000 h bei 700 °C ausgelagerten Probe. Aus den gemessenen Werten lässt sich eine Volumenzunahme von $\Delta V/V = 21{,}1$ % berechnen. Dieser Wert dient allerdings nur als Abschätzung, da sich das Material bei der Phasentransformation entmischt, worauf in Kapitel 5.1.3 näher eingegangen wird.

Der für diese Transformation nötige Sauerstoff wird von der Umgebungsluft zur Verfügung gestellt, sodass zunächst jene Bereiche der Probe oxidieren, die eine direkte Verbindung zur Ofenatmosphäre besitzen. In APS-MCF-Schichten sind diese Bereiche die Schichtoberfläche, die Porenoberflächen und die Risse. Dies kann auch anhand einer EBSD-Messung einer frisch gespritzten, sowie einer 3 h bei 500 °C ausgelagerten Probe in Abbildung 5-10 beobachtet werden. Bedingt durch den streifenden Einfall des Elektronenstrahls, erscheinen Risse in dem Elektronenbild hell. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich nach der Wärmebehandlung einige der Risse und Porenoberflächen in der rot dargestellten Spinellphase befinden.

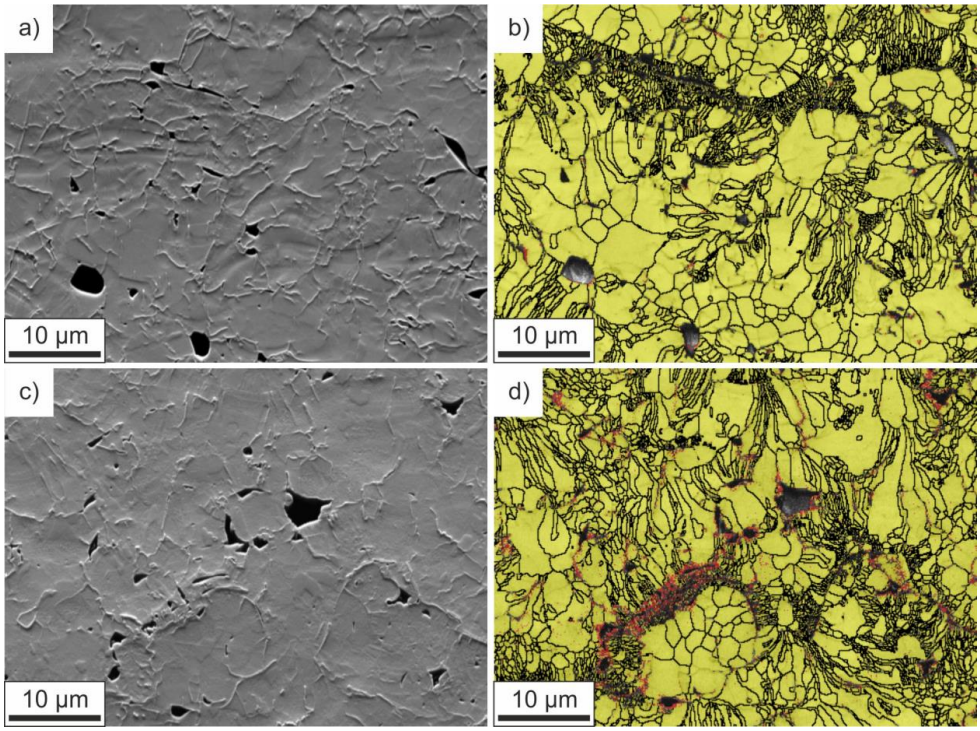


Abbildung 5-10: Elektronenbilder unter streifendem Einfall (links) und EBSD-Phasenkarten (rechts) einer APS-MCF-Schicht im frisch gespritzten Zustand (a und b) und einer 3 Stunden bei 500 °C ausgelagerten Probe (c und d). Die Steinsalzphase (Fm-3m) ist in Gelb und die Spinellphase (Fd-3m) in Rot dargestellt.

Im Probeninnern führt die, mit der Oxidation verbundene, Volumenexpansion einerseits zu einer Verminderung der Schichtporosität und andererseits zum Verschließen oder auch Heilen der Mikrorisse. Mit dem Schließen der Risse wird die Menge an Sauerstoff reduziert, die über die Gasphase ins Probeninnere gelangt, wie Abbildung 5-11 schematisch darstellt. Damit verbunden reduziert sich auch die Oberfläche, an der die Oxidation stattfindet, sodass ein Rückgang der Massenzunahmerate erwartet wird. Dies stimmt mit den Beobachtungen des TG-Signals in Abbildung 5-9 (Bereich B) überein. Die weitere Oxidation findet über die Festkörperdiffusion statt, welche wesentlich langsamer verläuft als der Sauerstofftransport über die Gasphase. Die Festkörperdiffusion ist ein temperaturabhängiger Prozess, sodass eine starke Steigerung der Massenzunahmerate bei der Temperaturerhöhung bis 850°C in Bereich C der TG-Messung beobachtet werden kann.

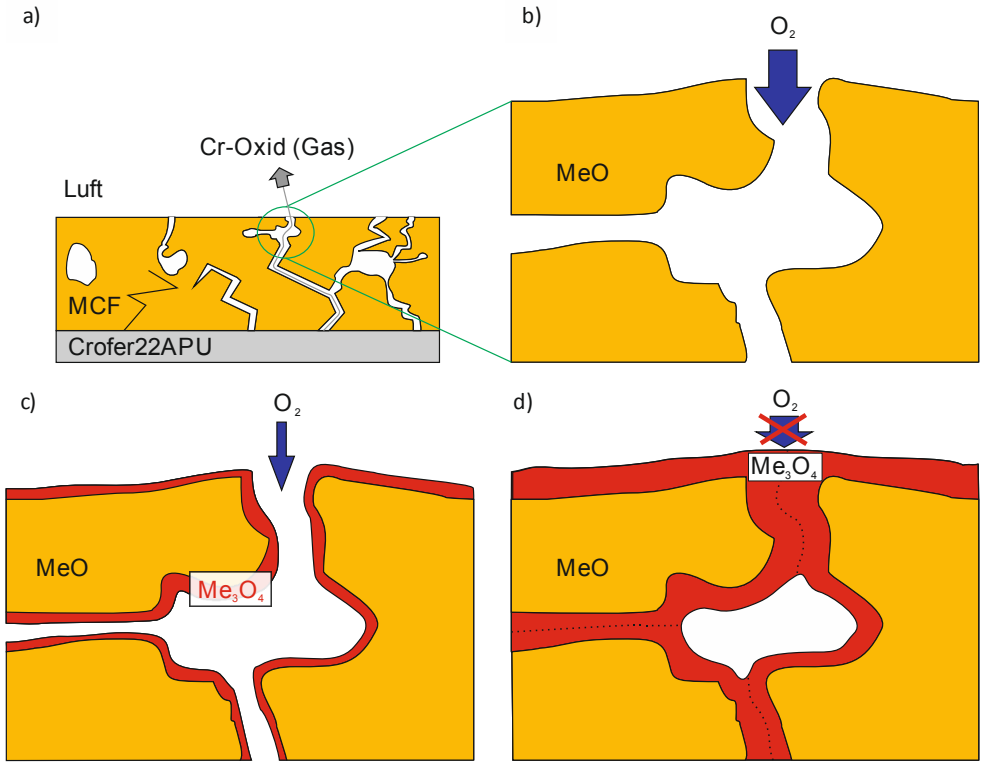


Abbildung 5-11: Schematische Darstellung der Rissheilung. Durch die Auslagerung frisch gespritzter APS-MCF-Schichten in Luft transformiert sich die MeO-Steinsalzphase in eine Me_3O_4-Spinellphase (Me = $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}$). Diese Sauerstoffaufnahme führt zu einer Volumenexpansion des Materials, welche an den Oberflächen des MCFs stattfindet (c). Nachdem die Risse über diesen Mechanismus geschlossen sind, kann kein Sauerstoff über die Gasphase ins Schichtinnere gelangen (d). Abbildung publiziert in [134].

Eine hohe Gasdichtheit bzw. geringe Leckrate ist eine der wichtigsten Eigenschaften von Chromverdampfungsschutzschichten. Um eine Veränderung der Leckrate der APS-MCF-Schichten nachzuweisen, wurden sie auf poröse Crofer 22 APU-Substrate mit den Abmessungen 50x50x2 mm^3 gespritzt und mit einem Luft-Lecktester gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-3 wiedergegeben, wobei die interne Toleranzgrenze eines SOFC-Elektrolyten als Referenzwert dient. Im frisch gespritzten Zustand zeigt die APS-MCF-Schicht eine hohe Leckrate, die durch eine 10 h Wärmebehandlung bei 500 °C deutlich reduziert werden kann. Eine Erhöhung der Auslagerungszeit und -temperatur auf 100 h bei 700 °C führt zu einer weiteren Verminderung der Luft-Leckrate, die sogar geringer ist, als die Toleranzgrenze von SOFC-Elektrolyten. Vergleichsmessungen von unbeschichteten, ausgelagerten, porösen Crofer 22 APU-Substraten zeigten keine signifikante Verminderung der Leckrate.

Tabelle 5-3: Messung der Luft-Leckrate von APS-MCF beschichteten, porösen Crofer 22 APU-Substraten. Die Toleranzgrenze eines SOFC-Elektrolyten dient als Referenz [135]. (Die Messdaten wurden auf die häufig bei Leckratenmessungen verwendete Einheit $hPa*dm^3/(s*cm)$ angepasst.)

Gemessene Probe	Spezifische Leckrate bei 10^5 Pa [$10\ Pa*m^2/s$]
Frisch gespritzt	$(9{,}3 \pm 7{,}8) * 10^{-1}$
10 h bei 500 °C	$(4{,}4 \pm 2{,}4) * 10^{-4}$
100 h bei 700 °C	$(8{,}9 \pm 0{,}3) * 10^{-6}$
SOFC-Elektrolyt (Referenz)	$8{,}0 * 10^{-5}$
100 h bei 700 °C wärmebehandeltes, unbeschichtetes, poröses Crofer 22 APU	$(6{,}3 \pm 3{,}1) * 10^{-1}$

5.1.2 Kobaltreiche Deckschicht

In der EDX-Messung in Kapitel 5.1 (Abbildung 5-3) konnte am Beispiel einer 100 h bei 800 °C an Luft wärmebehandelten APS-MCF-Schicht nachgewiesen werden, dass sich Kobalt an der Schichtoberfläche anreichert und sich der Mangan- und Eisenanteil vermindert. Diese Elementverteilung ist im Ausgangszustand der Schicht, direkt nach dem Plasmaspritzen, noch nicht vorhanden, wie die EDX-Messung in Abbildung 5-12 zeigt. Im Probeninnern sind nur sehr leichte Helligkeitsunterschiede in den Elementkarten zu erkennen, die zum Großteil durch Poren hervorgerufen werden. Bei der Kobaltanreicherung handelt es sich demnach, wie auch bei der Rissheilung, um einen thermisch angeregten Prozess.

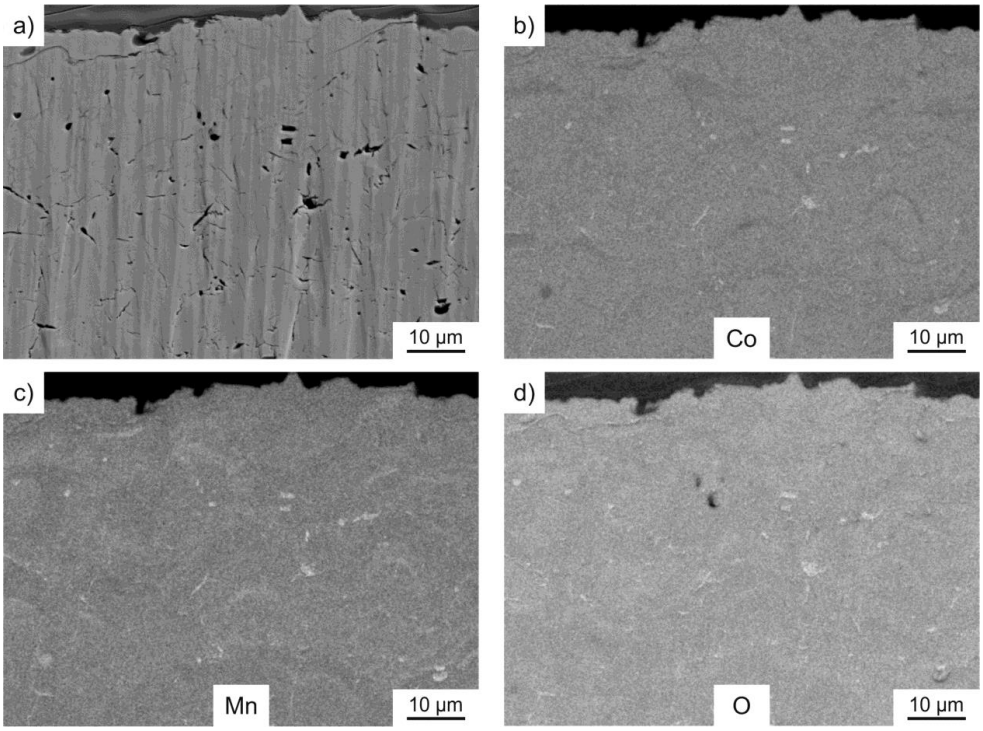


Abbildung 5-12: REM-Aufnahme (a) und EDX-Elementkarten von Co (b), Mn (c) und O (d) einer ionenpolierten, frisch gespritzten APS-MCF-Schicht.

Zur Untersuchung des Einflusses der Auslagerungszeit auf die kobaltreiche Deckschicht wurden EDX-Messungen an einer 100 h und einer 1.000 h bei 700 °C wärmebehandelten Probe durchgeführt. Abbildung 5-13 zeigt die EDX-Elementkarten von Kobalt dieser Proben im Vergleich. Hier ist ein deutliches Wachstum der Dicke der kobaltreichen Deckschicht mit Erhöhung der Auslagerungszeit zu erkennen. Um Informationen über den Einfluss der Auslagerungstemperatur auf die Deckschicht zu erhalten, können die EDX-Messungen der Proben, die 100 h bei 700 °C (Abbildung 5-13) und 800 °C (Abbildung 5-3) ausgelagert wurden, verglichen werden. Es ist eine deutliche Zunahme der Schichtdicke mit einer Erhöhung der Auslagerungstemperatur zu beobachten. Eine direkte Bestimmung der Schichtdicke anhand der EDX-Messungen ist nur begrenzt möglich, da die Schicht innerhalb der Probe ungleichmäßig dick ist und keinen klar definierten Rand aufweist.

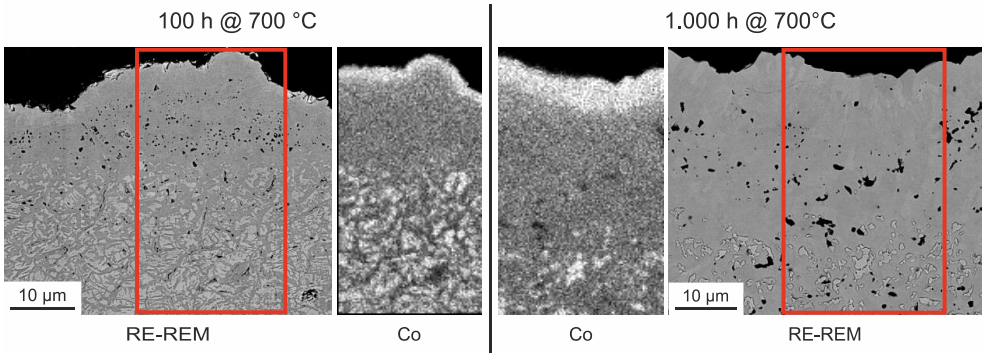


Abbildung 5-13: RE-REM-Aufnahmen und EDX-Elementkarten einer 100 h und einer 1.000 h bei 700 °C an Luft ausgelagerten APS-MCF-Schicht.

Zur Bestimmung der Kristallphase der Deckschicht wurden XRD-Messungen an den APS-MCF-Schichtoberflächen durchgeführt, deren Auslagerung sich in Temperatur und Zeit unterschied. In Abbildung 5-14 sind einige Beispiele gezeigt, die verschiedene Aspekte der Schichtentwicklung hervorheben. Das Diffraktogramm einer 3 h bei 500 °C ausgelagerten Probe wird von Reflexen einer Steinsalzphase dominiert, neben der zusätzlich schwache Signale von zwei Spinellphasen beobachtet werden können. Diese passen in etwa zu den Reflexen der Spinellphase des MCF-Pulvers bzw. zu denen eines reinen Kobalt-Spinells (Co_3O_4). Wird die Auslagerungszeit und -temperatur auf 10 h bei 700 °C erhöht, können die Reflexe an denselben Positionen beobachtet werden, wobei sich deren Intensität ändert. Die Steinsalzphase nimmt stark ab, sodass die beiden Spinellphasen die dominanten Phasen darstellen. Eine Erhöhung der Auslagerungszeit auf 100 h bei 700 °C geht mit einem Rückgang der MCF-Spinellphase und einem Wachstum der Co_3O_4-Phase einher. Dieser Trend setzt sich mit einer Temperaturerhöhung auf 800 °C fort. Im Diffraktogramm der 10.000 h bei 700 °C ausgelagerten Probe kann demgegenüber eine Spinellphase beobachtet werden, deren Reflexpositionen zu denen des MCF-Ausgangspulvers passen.

Die unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen, die mittels XRD beobachtet wurden, hängen mit der Eindringtiefe der Röntgenstrahlen zusammen, wie in Kapitel 3.3.1 genauer erläutert wurde. Mit wachsender Dicke der Co_3O_4-Deckschicht nimmt der Signalanteil der darunterliegenden Phasen ab. Diese können mittels EBSD-Analysen anhand von Querschliffen dargestellt werden, auf welche im nächsten Unterkapitel 5.1.3 genauer eingegangen wird. Hier sei nur angemerkt, dass diese Messungen die Beobachtung unterstützen, dass sich die kobaltreiche Deckschicht in einer Spinellphase befindet (Abbildung 5-22). Die Phasendiagramme in Abbildung 2-9 zeigen, dass reines Kobalt, innerhalb des Co-Mn-O-Systems, mit 900 °C die niedrigste Phasenübergangstemperatur von der Spinell- zur Steinsalzphase besitzt. Daher kann

davon ausgegangen werden, dass die Spinellphase in Mn-Co-Fe-O-Verbindungen an Luft bis 850 °C die thermodynamisch stabile Phase darstellt.

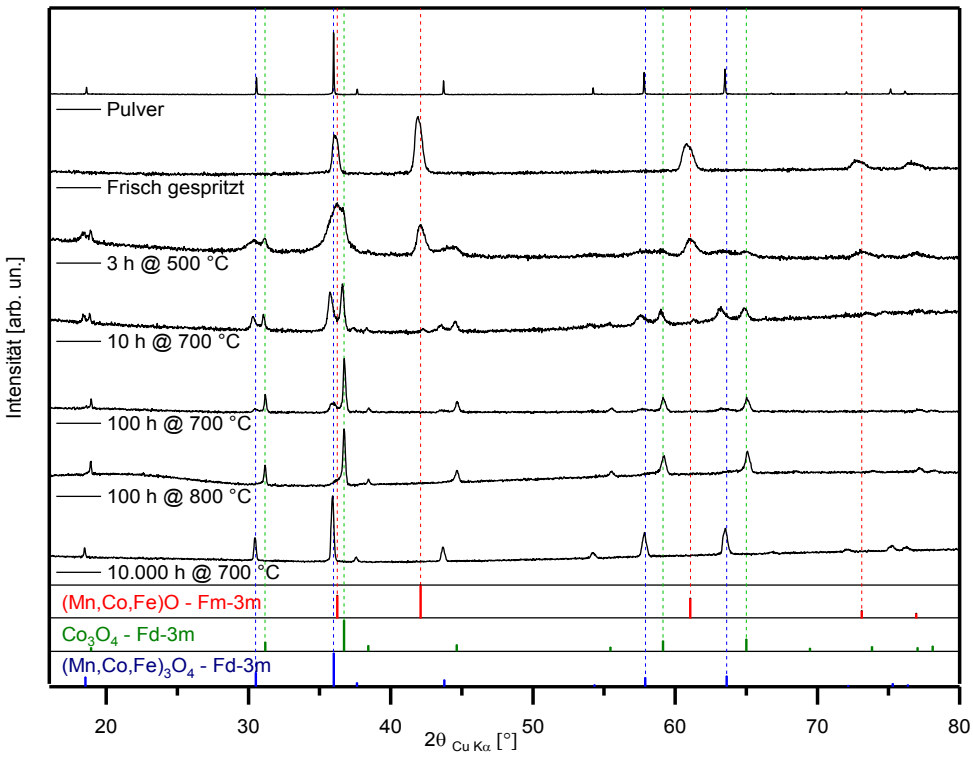


Abbildung 5-14: Röntgendiffraktogramme vom MCF-Pulver und den Schichtoberflächen von APS-MCF-Schichten nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten. Für jedes der im unteren Rand des Diagrammes gezeigten Referenzmuster sind die vier stärksten Reflexe durch farbige, gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Die Entmischung, die zur Ausbildung der Co_3O_4-Deckschicht führt, basiert auf dem Oxidationsmechanismus von plasmagespritztem, metastabilem (Mn,Co,Fe)O. Nach dem Schließen der Mikrorisse findet die weitere Oxidation des Materials über Festkörperdiffusion statt, wie die TG-Messung in Abbildung 5-9 in Kapitel 5.1.1 zeigte. Da die Leerstellenkonzentration in dem sich bildenden $(Mn,Co,Fe)_3O_4$ auf den Kationengitterplätzen größer ist als auf den Anionengitterplätzen, wird die Oxidation von der Auswärtsdiffusion von Metallionen dominiert (Kapitel 2.4) [90]. Die Gesamtreaktion von (Mn,Co,Fe)O mit Sauerstoff zu $(Mn,Co,Fe)_3O_4$ lässt sich analog zur Oxidation von reinem CoO zu Co_3O_4 [89,136] durch die folgende Oxidationsgleichung (5-2) und Reduktionsgleichung (5-3) beschreiben, die örtlich getrennt voneinander ablaufen:

$$12MeO \rightarrow 3Me_3O_4 + 3Me^{n+} + 3ne^- \quad (5\text{-}2)$$

$$3Me^{n+} + 3ne^- + 2\,O_2 \rightarrow Me_3O_4 \quad (5\text{-}3)$$

Hierbei steht Me für Metall, welches Mangan, Kobalt oder Eisen sein kann, Me^{n+} für ein n-fach positiv geladenes Metallion, e^- für ein Elektron und *n* für eine natürliche Zahl, die die Werte +2 oder +3 annehmen kann.

An der Grenzfläche zwischen MeO und Me_3O_4 im Innern der Probe transformiert die Steinsalzphase nach Gleichung (5-2) in die Spinellphase. Hierbei entstehen je Formeleinheit Me_3O_4 *n* Elektronen e^- und ein Metallion Me^{n+}. Die Metallionen besetzen Kationenleerstellen im angrenzenden Spinellgitter $Me_{3-\delta}O_4$, während die Elektronen über das Leitungsband des Spinells zur Schichtoberfläche gelangen. Dort reagieren sie mit dem Luftsauerstoff und Metallionen der Spinellphase, welche an der Schichtoberfläche eine hohe Mobilität besitzen. Das Spinellgitter wird hierdurch nach Reaktion (5-3) erweitert, bzw. der Spinell wächst in Richtung der Luftseite der Probe. Bei der Reaktion springen die Kationen aus ihrer vorherigen Gitterposition, wodurch Leerstellen in das Gitter eingebaut werden. Die Geschwindigkeit, mit der die beiden Reaktionen (5-2) und (5-3) ablaufen, hängt von der Leerstellenkonzentration der Spinellphase ab, welche vom Sauerstoffpartialdruck bestimmt wird. Im Probeninnern muss dieser deutlich niedriger liegen als an der Schichtoberfläche, da dort Steinsalzphase vorzufinden ist und der Spinell für Mn-Co-Fe-O-Verbindungen an Luft die stabile Phase darstellt. Durch den unterschiedlichen Sauerstoffpartialdruck entsteht somit ein Konzentrationsgradient an Kationenleerstellen, der eine Diffusion von Leerstellen von der Schichtoberfläche ins Probeninnere zur Folge hat. Hierdurch diffundieren gleichzeitig Kationen vom Probeninnern zur Schichtoberfläche. Der höhere Diffusionskoeffizient von Kobaltionen in $(Mn,Co,Fe)_{3-\delta}O_4$ [90] führt dabei zu einer Entmischung und Anreicherung von Kobalt an der Schichtoberfläche [84,137].

Mit zunehmender Oxidation sinkt das chemische Potential, das die Entmischung vorantreibt und gänzlich verschwindet, sobald die Schicht vollständig in die Spinellphase oxidiert ist. Ab diesem Zeitpunkt sind Konzentrationsgradienten die dominierenden Triebkräfte für weitere Diffusionsprozesse, die auf lange Sicht einen Ausgleich der Elementkonzentrationen bewirken. Die EDX-Messung in Abbildung 5-15 a) zeigt, dass nach einer 10.000 h Auslagerung bei 700 °C auch an der Oberfläche der APS-MCF-Schicht Mangan- und Eisensignale detektiert werden können. In dickeren Schichtbereichen, wie beispielsweise zwischen Flanken und Kanälen, dauert sowohl die Oxidation der Schicht als auch die anschließende konzentrationsbedingte Diffusion länger. Auch nach der langen Auslagerungszeit von 10.000 h kann in diesen Bereichen noch eine hohe Kobalt- und eine niedrige Mangan- und Eisenkonzentration an der Schichtoberfläche beobachtet werden (Abbildung 5-15 b)).

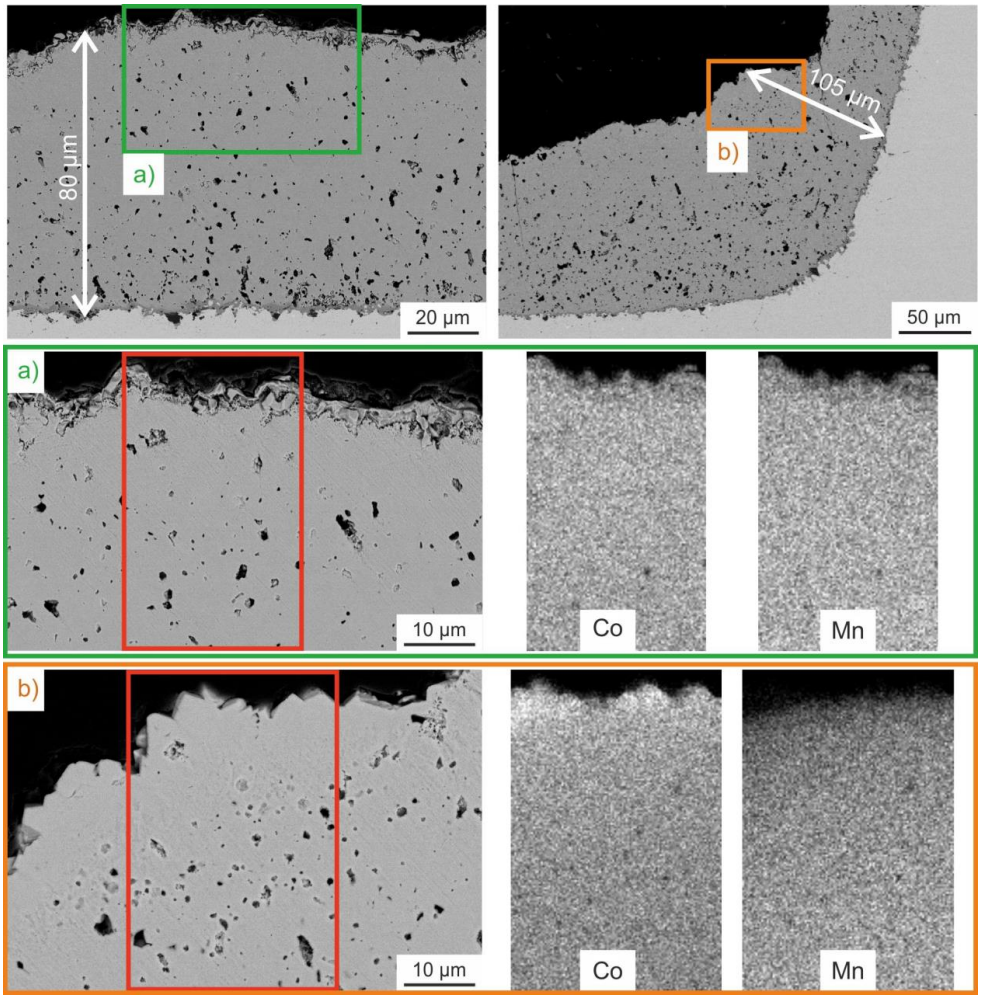


Abbildung 5-15: REM-Aufnahmen und EDX-Elementkarten für Co und Mn einer 10.000 h bei 700 °C ausgelagerten APS-MCF-Schicht. Das obere linke Bild wurde auf einem Steg und das obere rechte Bild zwischen Flanke und Kanalboden aufgenommen. Der grüne und der orangene Rahmen markieren die Vergrößerungsfenster und die roten Rahmen die Auswahl für den EDX-Messbereich.

5.1.3 Zweiphasensystem

Die REM-Aufnahme einer 3 h bei 700 °C ausgelagerten Probe in Abbildung 5-2 zeigte, dass sich durch die Wärmebehandlung im Probeninnern ein Zweiphasensystem ausbildet. Durch eine Erhöhung der Auslagerungszeit oder -temperatur konnte eine Veränderung der Mikrostruktur der Phasen beobachtet werden. Über eine EDX-Messung wurde die im RE-Bild hell erscheinende Phase als kobaltreich, bzw. mangan- und eisenarm, identifiziert, wohingegen die

dunklen Bereiche eine umgekehrte Elementverteilung zeigten. Im Folgenden wird das Zweiphasensystem zunächst durch weitere Analysen näher charakterisiert, die thermodynamische Stabilität der entstehenden Phasen beleuchtet und eine Theorie über die Entstehung der Phasen gegeben. Anschließend wird genauer auf die Entwicklung des Zweiphasensystems während der Wärmebehandlungen eingegangen.

Identifikation der zwei Kristallphasen

Um die Kristallphasen der in RE-Aufnahmen hell und dunkel erscheinenden Bereiche im Innern der APS-MCF-Schicht zu identifizieren, wurden EBSD-Analysen durchgeführt. Abbildung 5-16 zeigt die EBSD-Phasenkarte (a) und die EDX-Elementkarten für Kobalt (b), Mangan (c) und Sauerstoff (d) einer 50 h bei 750 °C an Luftatmosphäre ausgelagerten, freistehenden APS-MCF-Schicht.

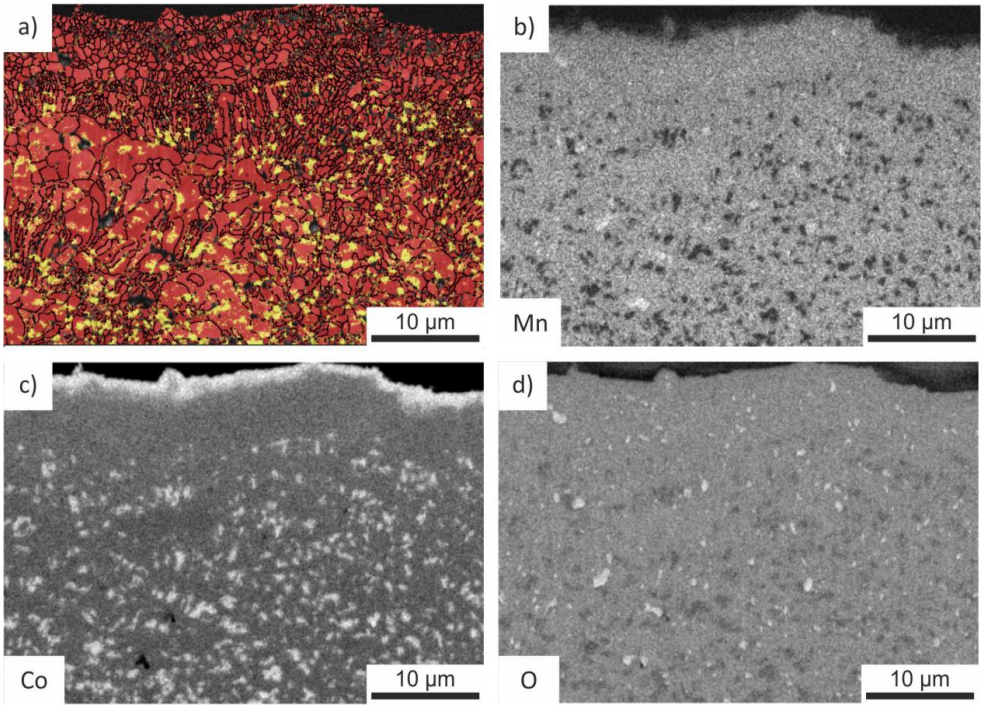


Abbildung 5-16: EBSD-Phasenkarte (a) und EDX-Elementkarten von Mn (b), Co (c) und O (d) einer 50 h bei 750 °C unter Luftatmosphäre ausgelagerten, 60 µm dicken, freistehenden APS-MCF-Schicht. Die Steinsalzphase wird in Gelb und die Spinellphase in Rot dargestellt. In den EDX-Elementkarten korreliert die Helligkeit mit der jeweiligen Elementkonzentration.

Die zuvor als hell identifizierten kobaltreichen Bereiche im Probeninnern können über die EBSD-Phasenkarte einer Steinsalzphase (Fm-3m) zugeordnet werden, wohingegen sich die

dunkel erscheinenden, mangan- und eisenreichen Bereiche in einer Spinellphase (Fd-3m) befinden. Die Verteilung von Sauerstoff in Abbildung 5-16 d) deckt sich im Probeninnern mit der von Mangan und Eisen, zeigt aber am Probenrand keine verminderte Konzentration. Dies kann über den unterschiedlichen Sauerstoffgehalt der Steinsalz- und Spinellphase erklärt werden, wie auch die EBSD-Phasenkarte in Abbildung 5-16 a) verdeutlicht. Bereiche, die in der EBSD-Phasenkarte schwarz dargestellt sind, kennzeichnen Messpunkte, bei denen die Signale nicht eindeutig einer Phase zugeordnet werden können.

Thermodynamische Stabilität

Um die Entmischung der Elemente und die Ausbildung der unterschiedlichen Phasen an der Oberfläche und im Innern der MCF-Schicht zu verstehen, muss die Stabilität der Kristallphasen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks, der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung betrachtet werden. Hierfür können die in Abschnitt 2.3 zusammengefassten Phasendiagramme und thermodynamischen Daten verwendet werden. Auch hier sei angemerkt, dass die Literaturdaten für die Stöchiometrie von MCF ($Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$) sehr begrenzt sind und durch Phasendiagramme der ternären und binären Systeme abgeschätzt werden müssen.

Nach bisher gezeigten Analysen befindet sich MCF nach dem Plasmaspritzen in einer metastabilen Steinsalzphase, die sich während einer Wärmebehandlung an Luft allmählich zu der bei tiefen Temperaturen stabilen Spinellphase transformiert. Die damit verbundene Volumenexpansion führt zum Heilen von Mikrorissen, wodurch die Phasentransformation (und damit verbundene Oxidation) verlangsamt wird. Nach einer 3 h Auslagerung bei 700 °C kann im Probeninnern ein Zweiphasensystem aus Steinsalz- und Spinellphase beobachtet werden. Unter Luftatmosphäre ($p(O_2)$ = 0,21 *10^5 Pa) ist MCF bis 1100 °C in der Spinellphase stabil, wie das Phasendiagramm in Abbildung 2-8 verdeutlicht. Die Existenz des Zweiphasensystems zeigt somit, dass im Probeninnern nicht genügend Sauerstoff für eine vollständige Oxidation in die Spinellphase vorhanden ist. Die Menge an verfügbarem Sauerstoff kann über den Sauerstoffpartialdruck ausgedrückt werden. Da es in der Literatur für MCF kein Phasendiagramm gibt, das die Stabilität der Phasen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks beschreibt, muss diese durch das ternäre Mn-Co-O-System (Abbildung 2-10) abgeschätzt werden. Für $Mn_1Co_2O_4$ liegt bei 800 °C nur dann ein Phasengemisch aus Steinsalz- und Spinellphase vor, wenn der $p(O_2)$ zwischen 5*10^{-3} Pa und 5 Pa liegt.

Phasendiagramme liefern keine konkreten Informationen darüber, wie die Elemente in den beiden Phasen verteilt sind. Jedoch gibt das Phasendiagramm des Mn-Co-Fe-O-Systems in Abbildung 2-8 Hinweise auf eine ungleichmäßige Verteilung von Eisen in MCF. Dort wird ein Phasengemisch an Luft bei über 1100 °C mit $(Mn,Co,Fe)_3O_4$ und $Mn_xCo_{1-x}O_1$ angegeben, wodurch ausgedrückt wird, dass Eisen nur in der Spinellphase vorzufinden ist. Auch die monoxidischen Systeme können Hinweise auf eine ungleichmäßige Verteilung der Elemente im Zweiphasensystem geben. Die Phasendiagramme in Abbildung 2-11 zeigen, dass MnO und

FeO im Gegensatz zu CoO nur bei sehr niedrigem $p(O_2)$ stabil sind. Auch die thermodynamische Berechnung der Gibbs-Energie der Reaktionen von CoO zu Co_3O_4, MnO zu Mn_3O_4 und FeO zu Fe_3O_4 lässt auf eine unterschiedliche Stabilität der Elemente in den beiden Phasen schließen. Die Gibbs-Energie dieser Reaktionen an den beiden Grenzen, in denen $Mn_1Co_2O_4$ bei 800 °C in einem Zweiphasensystem vorliegt ($5*10^{-3}$ Pa und 5 Pa), sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst. Ist das Vorzeichen der Gibbs-Energie positiv, sind die Reaktionen endergon, was bedeutet, dass sie unter den gegebenen Bedingungen nicht stattfinden. Dies ist sowohl bei $5*10^{-3}$ Pa als auch bei 5 Pa für die Reaktion von CoO zu Co_3O_4 der Fall. Im Gegensatz dazu sind die Gibbs-Energien der Reaktionen von MnO zu Mn_3O_4 und FeO zu Fe_3O_4 negativ, wodurch diese Reaktionen exergon verlaufen. Diese Berechnungen zeigen, dass Mangan und Eisen in der Spinellphase und Kobalt in der Steinsalzphase stabil sind, sofern sie in einem binären System (Me-O) vorliegen.

Eine exakte Vorhersage, in welcher Stöchiometrie Mangan, Kobalt und Eisen in einem Mehrphasensystem im Gleichgewichtszustand vorliegen, ist auf Basis der verfügbaren thermodynamischen Daten leider nicht möglich. Jedoch kann aus den thermodynamischen Daten der binären Oxide geschlossen werden, dass diese Elemente in unterschiedlichen Phasen stabil sind, wodurch die beobachtete Entmischung nachvollzogen werden kann.

Entstehung des Zweiphasensystems

Nach der Beschreibung der Stabilität des Zweiphasensystems anhand thermodynamischer Daten, soll der Fokus in diesem Abschnitt auf die mikrostrukturelle Verteilung der Phasen gelegt werden. Unter der Annahme, dass der für die Phasentransformation nötige Sauerstoff von außen in die Schicht gelangt, wird die Transformation zunächst an der Probenoberfläche, an Poreninnenseiten und in Rissen erwartet. Ein Vergleich der Mikrostruktur anhand von REM-Aufnahmen in Abbildung 5-17 zeigt jedoch, dass das Zweiphasensystem einer 3 h bei 700 °C an Luft ausgelagerten Probe wesentlich feiner verteilt ist, als die Rissstruktur der frisch gespritzten Probe. Dies lässt vermuten, dass das Material ohne den Einfluss von extern zugeführtem Sauerstoff in die Spinellphase übergeht.

Zur Validierung dieser Theorie wurde eine weitere frisch gespritzte Probe für 2 h bei 850 °C unter Vakuum (der Druck des verwendeten Ofens wird mit $p \leq 10^{-2}$ Pa angegeben [138]) ausgelagert und mittels REM, EDX und EBSD untersucht. Durch den niedrigen Sauerstoffpartialdruck von $p(O_2) \leq 2{,}1*10^{-3}$ Pa sollte eine Oxidation des Materials verhindert oder zumindest stark unterdrückt werden (vgl. das Phasendiagramm in Abbildung 2-10). Bildanalysen der in Abbildung 5-18 b) dargestellten EBSD-Phasenkarten zeigen jedoch, dass 8,22 % der Messpunkte der Spinellphase zugeordnet werden können. Zwar ist eine Oxidation auch bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken möglich, allerdings würde dies an Bereichen der Probe erwartet, die einen Zugang zur Ofenatmosphäre besitzen, wie beispielsweise an Poren, Rissen und der Probenoberfläche. Die REM-Aufnahme und die EBSD-Phasenkarte in Abbildung 5-18 a) und b)

zeigen aber nicht an allen Stellen eine Korrelation zwischen diesen Bereichen und dem Auftreten der Spinellphase. Dies unterstützt die Interpretation, dass die Phasentransformation auch ohne extern zugeführten Sauerstoff stattfindet.

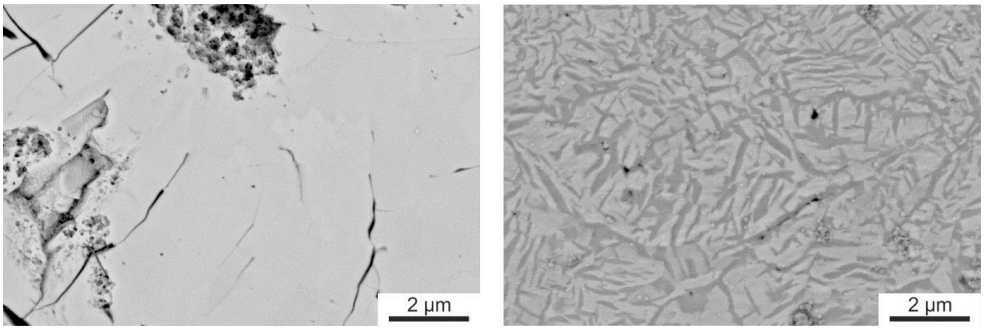


Abbildung 5-17: REM-Aufnahmen von Querschliffen einer frisch gespritzten (links) und einer 3 h bei 700 °C an Luft ausgelagerten (rechts) APS-MCF-Schicht. Die hellen Bereiche im rechten Bild wurden als Co-reiche Steinsalzphase und die dunklen Bereiche als Co-arme Spinellphase identifiziert.

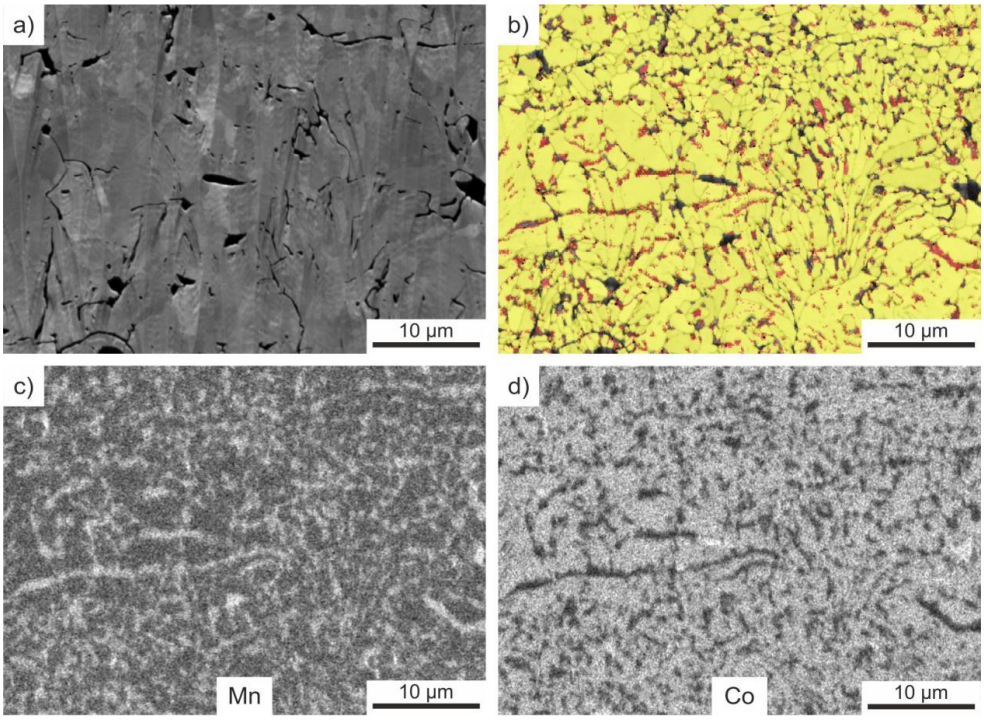


Abbildung 5-18: REM-Aufnahme (a), EBSD-Phasenkarte (b), und EDX-Elementkarten von Mn (c) und Co (d) einer 2 h bei 850 °C in Vakuum ($p = 10^{-2}$ Pa) ausgelagerten, freistehenden, ionenpolierten APS-MCF-Schicht. Die Steinsalzphase ist in Gelb und die Spinellphase in Rot dargestellt.

Nichtsdestotrotz kann der Stöchiometrie der beiden Phasen entnommen werden, dass eine Transformation der Steinsalz- (Mn,Co,Fe)O in die Spinellphase $(Mn,Co,Fe)_3O_4$ mit einer Erhöhung des Sauerstoffanteils verbunden ist. Demnach muss der für die Phasentransformation nötige Sauerstoff schon von vornherein in der frisch gespritzten APS-MCF-Schicht vorhanden sein. Die IFA-Messung einer solchen Probe (Tabelle 5-1) zeigt, dass der gemessene Gewichtsanteil an Sauerstoff im frisch gespritzten Zustand mit 22,2 % um 0,4 % höher liegt, als der theoretisch errechnete der Steinsalzphase. Bei einer Transformation in ein Zweiphasengemisch aus $(Mn,Co,Fe)_1O_1$ und $(Mn,Co,Fe)_3O_4$ auf Basis dieses überstöchiometrischen Sauerstoffs würde sich ein Spinellanteil von ca. 9 Vol.% ergeben. Diese Berechnung unterstützt die aufgestellte Theorie und passt zu dem mittels EBSD bestimmten Spinellanteil der unter Vakuum ausgelagerten Probe (8,22 Vol%). Jedoch ist der Fehler der IFA Messung mit 0,3 Gew.% im Vergleich zu dem gemessenen Gewichtsunterschied von 0,4 Gew.% recht hoch.

Nun stellt sich die Frage, in welcher Form der überschüssige Sauerstoff im Schichtmaterial vorliegt. Nach einer Theorie könnte der Sauerstoff in amorphen Phasen gebunden sein, die aufgrund des schnellen Abkühlens bei plasmagespritzten Proben entstehen können [139–142]. Unterstützt wird diese Theorie durch eine EBSD-Phasenkarte des Querschiffes einer ionenpolierten, frisch gespritzten Schicht in Abbildung 5-19. 39,6 % der Messpunkte des Schichtinnern können aufgrund zu undeutlicher Messsignale keiner Phase zugeordnet werden und sind in der EBSD-Phasenkarte in Schwarz dargestellt. Dies trifft sowohl auf Poren, Risse und Korngrenzen als auch auf amorphe Phasen zu. Zwar sind die Signale der Spinellphase bei EBSD-Messungen recht schwach, sodass diese häufig ebenfalls keiner Phase zugeordnet werden können, allerdings schließt die XRD-Messung des frisch gespritzten Zustandes in Abbildung 5-14 die Existenz größerer Mengen an Spinellphase aus. Gegen die Theorie, dass der überstöchiometrische Sauerstoff in amorphen Phasen gebunden ist, spricht die homogene und feine Verteilung des Zweiphasensystems nach kurzer Auslagerung in Abbildung 5-17. Falls amorphe Anteile für die Ausbildung des Zweiphasensystems verantwortlich sein sollten, müssten in den kurz ausgelagerten Proben Bereiche vorhanden sein, die in einer reinen Steinsalzphase vorliegen. Das Volumen dieser Bereiche läge damit in der Größenordnung der Körner im frisch gespritzten Zustand. Dies ließ sich jedoch nicht beobachten.

Nach einer zweiten Theorie ist der überstöchiometrische Sauerstoff in die Kristallstruktur der Steinsalzphase eingebaut. Dies würde zu einer hohen Leerstellendichte auf den Kationengitterplätzen führen, sodass das δ in $(Mn,Co,Fe)_{1-\delta}O_1$ im frisch gespritzten Zustand hoch ist [88]. Leider können beide Theorien nur schwer bewiesen werden, spielen aber für die Entwicklung der Schicht nur eine untergeordnete Rolle.

Die feine Verteilung des Zweiphasensystems, die nach kurzer Auslagerungszeit beobachtet wurde, basiert auf der Umverteilung des im Material vorhandenen, überstöchiometrischen Sauerstoffs. Eine Wärmebehandlung beschleunigt Diffusionsprozesse, die in kleinen Bereichen das Sauerstoff- zu Metallionenverhältnis verändern, sodass sich Kristallite in einer Spinellphase

bilden können. Diese Kristallite dienen als Keim und wachsen mit zunehmender Auslagerungszeit. Die thermodynamischen Überlegungen des letzten Abschnitts zeigten, dass in einem gewissen Sauerstoffpartialdruckbereich ein Zweiphasensystem, welches aus kobaltreicher Steinsalzphase und mangan- und eisenreicher Spinellphase besteht, stabil ist.

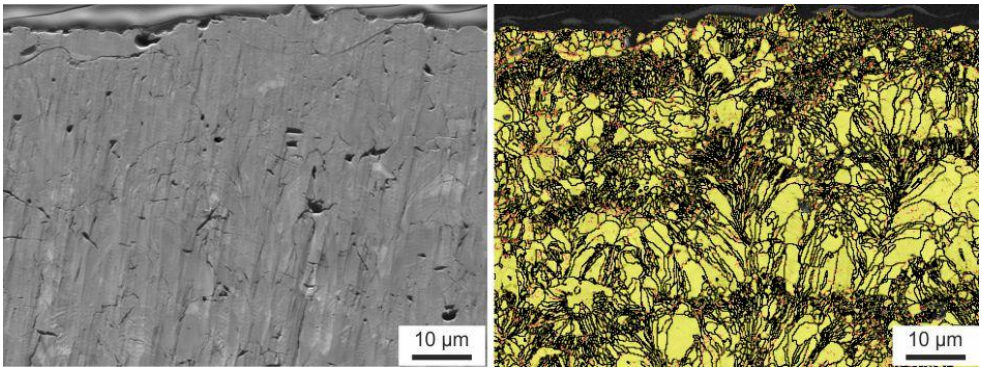


Abbildung 5-19: REM-Aufnahme (links) und EBSD-Phasenkarte (rechts) einer frisch gespritzten, freistehenden APS-MCF-Schicht. Die Steinsalzphase ist in Gelb und die Spinellphase in Rot dargestellt. Schwarze Bereiche konnten aufgrund zu schwacher Signale keiner Phase zugeordnet werden.

Entwicklung des Zweiphasensystems

Bei den REM-Aufnahmen in Abbildung 5-2, am Anfang des Kapitels, konnte während der Wärmebehandlungen eine Veränderung des Zweiphasensystems im Innern der APS-MCF-Schichten beobachtet werden. In Abbildung 5-20 sind weitere REM-Aufnahmen ausgelagerter Proben dargestellt, um diese Veränderungen genauer zu untersuchen. Das Bild einer 3 h bei 700 °C wärmebehandelten Probe in Abbildung 5-20 a) zeigt eine sehr feine (im Bereich einiger 100 nm), lamellar und kantig strukturierte Verteilung der hellen Phase, welche als kobaltreiche Steinsalzphase identifiziert werden konnte. Wird die Auslagerungszeit bei 700 °C von 3 h auf 10 h, 100 h oder 1000 h erhöht, so kann ein Rückgang der hellen und ein Zuwachs der dunklen Phase beobachtet werden (Abbildung 5-20 b), c) und d)). Zusätzlich ändert sich die Form der zwei Phasen zu größeren und runderen Strukturen. Diese Vergröberung der Mikrostruktur des Zweiphasensystems basiert auf Diffusionsprozessen, die durch die Verminderung der Phasengrenzflächen eine Minimierung der Grenzflächenenergie zur Folge hat. Durch eine Erhöhung der Temperatur scheinen die beschriebenen Effekte beschleunigt zu werden, wie der Vergleich der REM-Aufnahmen einer 1.000 h bei 700 °C und einer 100 h bei 800 °C ausgelagerten Probe in Abbildung 5-20 d) und e) zeigen. Diese sind einander sehr ähnlich. Nach einer 100 h Auslagerung bei 850 °C sind nur noch geringe Anteile der hellen Phase in der Probe vorhanden (Abbildung 5-20 f)).

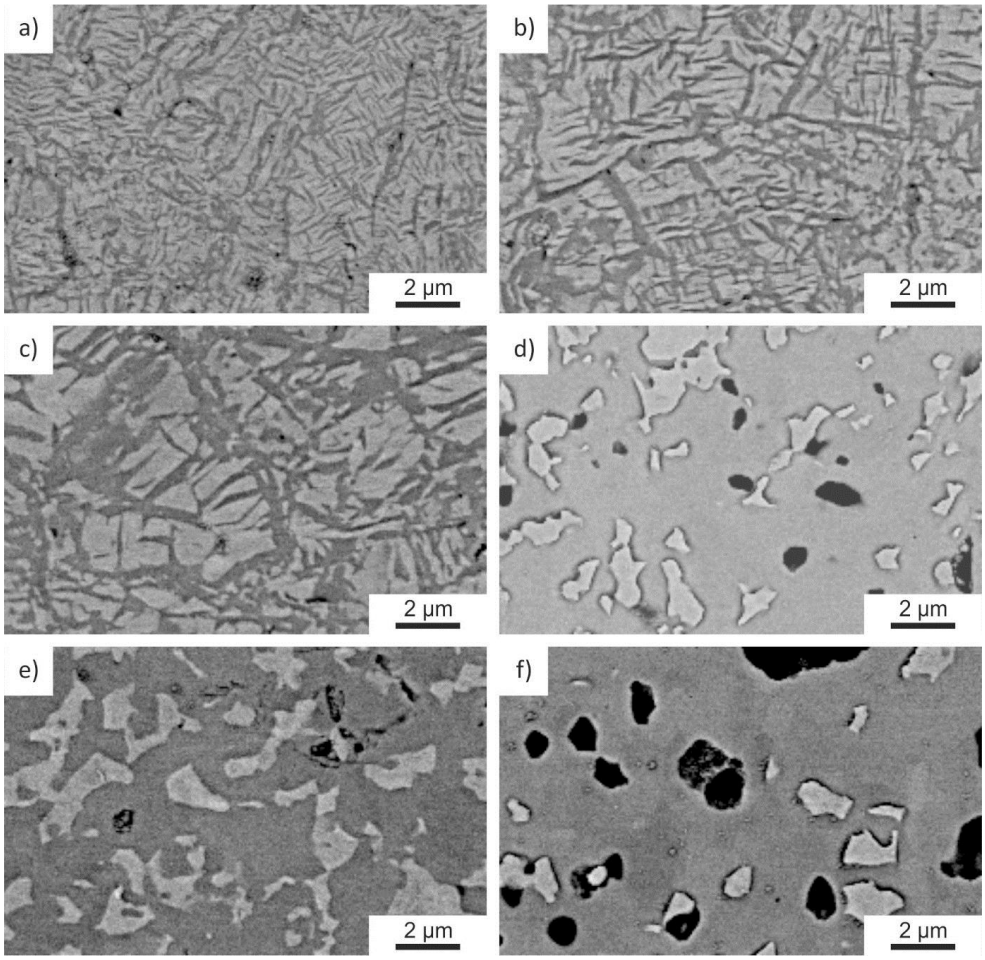


Abbildung 5-20: RE-REM-Aufnahmen von APS-MCF-Schichten nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen an Luft. Die Auslagerungsbedingungen sind: 3 h (a), 10 h (b), 100 h (c), 1000 h (d) bei 700 °C; 100 h bei 800°C (e); und 100 h bei 850°C (f).

Für eine quantitative Analyse der Porosität und der Phasenanteile wurden mehrere Proben mit unterschiedlichen Auslagerungszeiten und -temperaturen mittels REM untersucht. Je Probe wurden sieben Aufnahmen, der ca. 80 µm dicken APS-MCF-Schichten, die auf Crofer 22 APU gespritzt wurden, per Bildanalyse ausgewertet. Hierfür wurden die Helligkeitsgrenzwerte, für die Zuordnung der einzelnen Phasen, bei jeder Aufnahme neu eingestellt und die Bildanteile mit dem Programm AnalysisPro berechnet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst, wobei die arithmetischen Mittel und Standardabweichungen der sieben Messungen je Probe angegeben sind. Abbildung 5-21 gibt eine graphische Übersicht dieser Messergebnisse.

Tabelle 5-4: Bildanalytisch an REM-Aufnahmen bestimmte Porositäts- und Phasenanteile von frisch gespritzten und in Luft ausgelagerten APS-MCF-Schichten.

Temperatur [°C]	Zeit [h]	Porosität [%]	Helle Bereiche [%] Co-reiches Steinsalz	Dunkle Bereiche [%] Mn&Fe-reicher Spinell
Frisch gespritzt	-	12,4 ± 0,8	87,6 ± 0,8	-
500	3	2,4 ± 0,8	97,6 ± 0,8	-
700	3	2,5 ± 1,4	58,1 ± 5,2	39,4 ± 3,9
700	10	1,4 ± 1,0	51,9 ± 4,4	46,7 ± 4,1
700	100	1,2 ± 0,4	46,4 ± 4,5	52,4 ± 4,4
800	100	4,2 ± 0,7	19,0 ± 5,1	76,8 ± 5,0
700	1.000	4,6 ± 1,4	10,1 ± 6,0	85,3 ± 4,3
850	100	6,3 ± 0,6	3,8 ± 2,1	89,7 ± 2,8
700	10.000	8,4 ± 2,2	-	91,6 ± 2,2

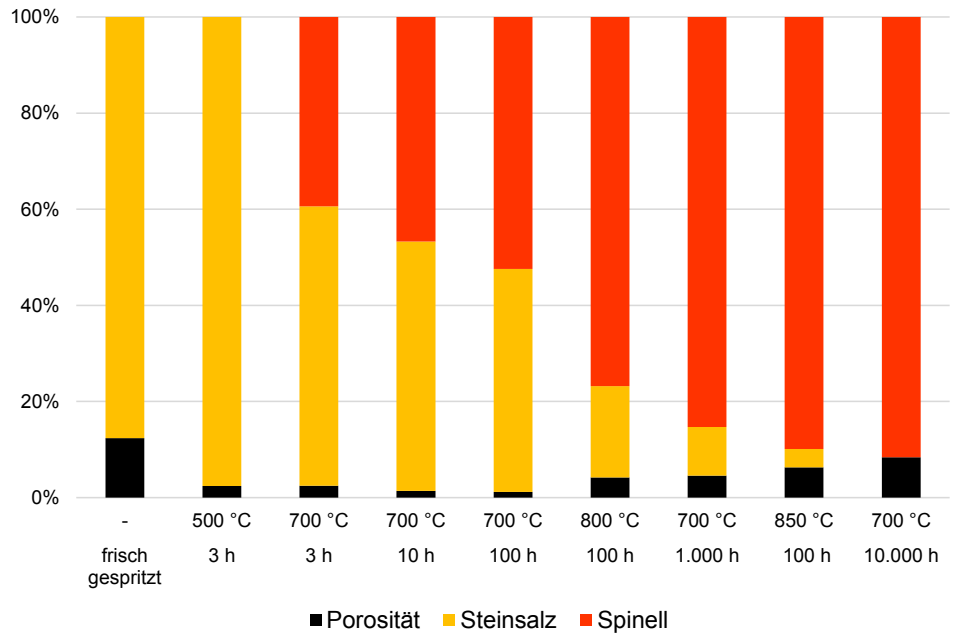


Abbildung 5-21: Graphische Darstellung der Poren- und Phasenentwicklung von APS-MCF-Schichten bei Wärmebehandlungen an Luft.

Mit zunehmender Auslagerungszeit ist ein Rückgang der hellen (kobaltreiche Steinsalzphase) und ein Zuwachs der dunklen Bereiche (mangan- und eisenreiche Spinellphase) zu beobachten. Die Messungen zeigen, dass die Porosität zunächst mit zunehmender Auslagerungszeit sinkt und nach einer 100 h Auslagerung bei 700 °C ein Minimum erreicht. Anschließend steigt sie mit zunehmender Auslagerungszeit und -temperatur auf bis zu 8,4 % im Fall einer 10.000 h bei 700 °C wärmebehandelten Probe. Auf die Entwicklung der Porosität wird im nächsten Unterkapitel 5.1.4 näher eingegangen.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Oxidation von APS-MCF zu untersuchen, wurden EBSD-Messungen an drei freistehenden APS-MCF-Schichten durchgeführt, die für 50 h bei 700 °C, 750 °C und 800 °C ausgelagert wurden. Die EBSD-Phasenkarten sind in Abbildung 5-22 dargestellt und zeigen, dass bei einer höheren Auslagerungstemperatur die Umwandlung des Materials von der Steinsalz- in die Spinellphase schneller verläuft. Für einen quantitativen Vergleich wurden die Phasenkarten per Bildanalyse ausgewertet. Im Fall der 700 °C ausgelagerten Probe konnten 33 % der Steinsalzphase und 43 % der Spinellphase zugeordnet werden. Nach einer Auslagerung bei 750 °C sind es 15 % Steinsalzphase und 61 % Spinellphase. Nach einer 50 h Auslagerung bei 800 °C wurden 5 % der Messpunkte der Steinsalzphase und 68 % der Spinellphase zugeordnet. Diese Messungen zeigen den starken Einfluss der Temperatur auf das Voranschreiten der Oxidation.

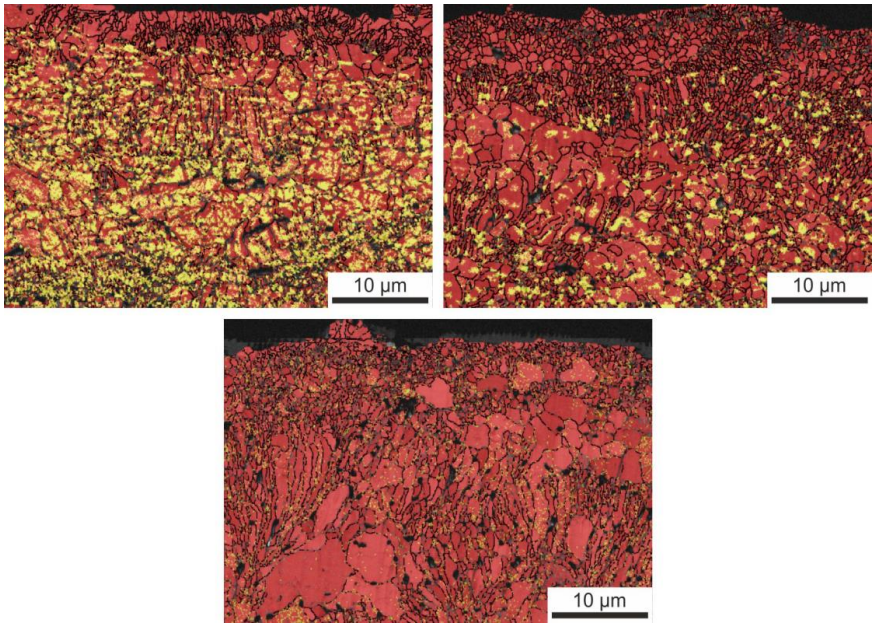


Abbildung 5-22: EBSD-Phasenkarten von 50 h bei 700 °C (oben links), 750 °C (oben rechts) und 800 °C (unten) an Luft ausgelagerten, 60 bis 70 µm dicken, freistehenden, ionenpolierten APS-MCF-Schichten. Die Steinsalzphase ist in Gelb und die Spinellphase in Rot dargestellt.

Bei den gemessenen Proben handelt es sich um 60 bis 70 µm dicke, freistehende APS-MCF-Schichten, weshalb die Messergebnisse nicht mit denen der vorangegangenen Messungen (Tabelle 5-4) verglichen werden können. In diesem Fall wurden die Messungen an 80 bis 90 µm dicken, auf Stahl gespritzten Schichten durchgeführt, sodass sie, im Gegensatz zu den freistehenden Schichten, nur von einer Seite oxidieren. Vergleicht man die Messungen an den unterschiedlichen Probentypen, so wird deutlich, dass die Oxidationsgeschwindigkeit stark von der Schichtdicke abhängt.

Zur Bestimmung der Gitterparameter der beiden Phasen wurden XRD-Analysen durchgeführt. Aufgrund der geringen Eindringtiefe, der bei dieser Methode verwendeten Röntgenstrahlen (siehe Absatz 3.3.2 unter Röntgendiffraktometrie auf Seite 53), müssen die Proben zunächst abgeschliffen und anschließend gemessen werden, um die Kristallstruktur des Probeninneren darzustellen. Abbildung 5-23 zeigt die Diffraktogramme einer frisch gespritzten und mehrerer an Luft ausgelagerter APS-MCF-Schichten, nachdem ca. 40 µm der Probenoberflächen abgeschliffen wurden. Zusätzlich ist das Diffraktogramm des zum Plasmaspritzen verwendeten Pulvers als Vergleich gegeben.

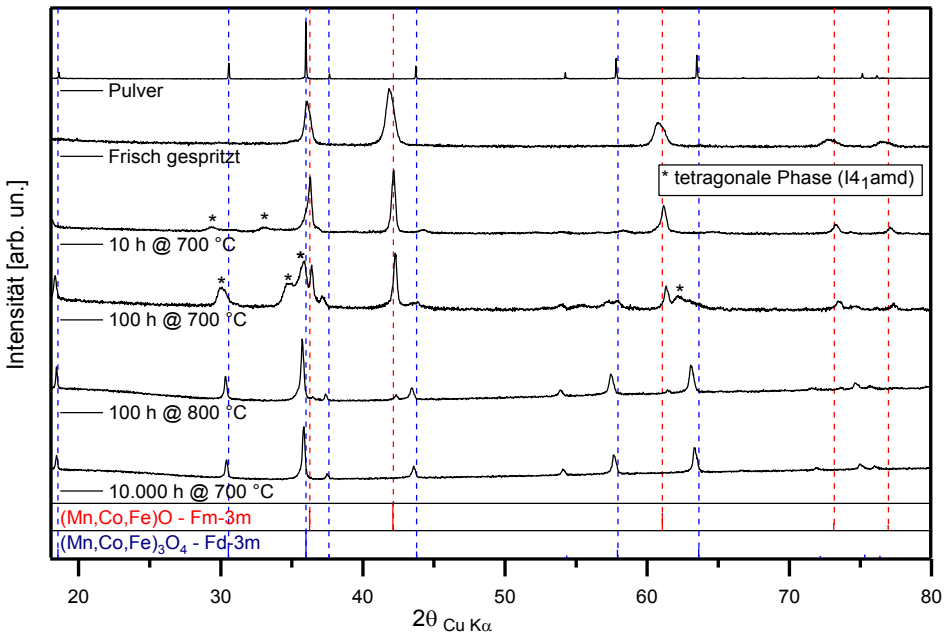


Abbildung 5-23: Röntgendiffraktogramme von MCF-Pulver und von APS-MCF-Schichten nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten. Vor den Messungen der Schichten wurden 40 ± 5 µm durch Schleifen abgetragen. Für jedes, der im unteren Rand des Diagrammes gezeigten, Referenzmuster sind die vier stärksten Reflexe durch farbige, gestrichelte Linien dargestellt. Reflexe, die mit einem Stern markiert sind, können einer tetragonalen Phasen ($I4_1amd$) zugeordnet werden.

Bei der frisch gespritzten APS-MCF-Schicht passen die Reflexe des Schichtinnern zu denen der Schichtoberfläche, die in Abbildung 5-8 dargestellt sind. Diese können einer Steinsalzphase zugeordnet werden.

Nach einer 10 h Wärmebehandlung bei 700 °C sind im Diffraktogramm des Probeninnern neben der Steinsalzphase zusätzlich Reflexe einer weiteren Phase zu beobachten. Es handelt sich hierbei um eine tetragonale Spinellphase ($I4_1amd$ nach der Herrmann-Mauguin-Symbolik), deren Gitterparameter mithilfe einer Pawley-Verfeinerung zu $a = 0{,}579 \pm 0{,}001$ und $c = 0{,}907 \pm 0{,}001$ nm berechnet werden können (siehe Abschnitt 2.3.2). Die Reflexe der Steinsalzphase zeigen, verglichen mit denen der frisch gespritzten Probe, eine Verschiebung zu größeren Winkeln 2Θ.

Wird die Auslagerungszeit bei 700 °C von 10 h auf 100 h verlängert, so können neben der kubischen Steinsalz- und der tetragonalen Spinellphase zusätzlich Reflexe eines kubischen Spinells beobachtet werden. Die Reflexe der tetragonalen Spinellphase zeigen eine deutlich höhere Intensität als bei der 10 h bei 700 °C ausgelagerten Probe und sind deutlich zu anderen Winkeln verschoben. Über eine Pawley-Verfeinerung können die Gitterparameter zu $a = 0{,}584 \pm 0{,}001$ nm und $c = 0{,}868 \pm 0{,}001$ nm bestimmt werden. Die Reflexe der Steinsalzphase sind gegenüber denen der 10 h ausgelagerten Schicht leicht zu höheren Winkeln verschoben. Ein Vergleich der Reflexe der kubischen Spinellphase mit denen des Pulverdiffraktogramms zeigt eine deutliche Verschiebung zu kleineren Winkeln.

Wird die Auslagerungstemperatur auf 800 °C erhöht, so dominieren die Reflexe der kubischen Spinellphase das Diffraktogramm, wobei diese auch zu kleineren Winkeln verschoben sind, als die des Pulverdiffraktogramms.

Die XRD-Messung des Schichtinnern der 10.000 h bei 700 °C ausgelagerten Probe zeigt, wie auch das Diffraktogramm der Schichtoberfläche in Abbildung 5-8, ausschließlich Reflexe der kubischen Spinellphase. Diese sind kaum zu denen des Pulverdiffraktogramms verschoben.

Die beobachtete Verschiebung der Reflexpositionen liefert Hinweise auf eine Änderung der Gitterparameter der Kristallstrukturen, wie der Bragg-Gleichung in (3-1) entnommen werden kann. Die Steinsalzphase zeigte in den Diffraktogrammen des Innern der Proben mit zunehmender Auslagerung eine Verschiebung zu größeren Winkeln, was auf eine Verkleinerung des Gitterparameters schließen lässt. Dies kann durch die Kobaltanreicherung in der Steinsalzphase erklärt werden, da der Gitterparameter von CoO kleiner ist, als der von (Co,Mn,Fe)O [133]. Die Entmischung erklärt auch die Verschiebung der Reflexe der kubischen Spinellphase zu kleineren Winkeln, da eine Erhöhung der Mangankonzentration in dieser Phase mit einer Vergrößerung des Gitterparameters einhergeht [77]. Auch die Existenz einer tetragonalen Spinellphase im Schichtinnern lässt auf eine sehr starke Entmischung des Materials schließen, da eine tetragonale Verzerrung des Spinellgitters in $Co_{3-x}Mn_xO_4$ erst ab einem Mangangehalt von $x \geq 1{,}3$ beobachtet werden kann [77,143]. Dies wird auch durch das Phasendiagramm in Abbildung 2-9 veranschaulicht. Erst nach der Vermischung der Elemente, die in der 10.000 h bei

700 °C ausgelagerten Probe beobachtet werden konnte, zeigen die Reflexe eine Übereinstimmung mit denen des MCF-Pulvers.

In einem REM ist die laterale Auflösung von EDX-Analysen aufgrund der hohen Elektronenstreuung gering, sodass quantitative Analysen nur an ausreichend groben Mikrostrukturen möglich sind (Kapitel 3.3.3) [130]. Deshalb wurde eine Rastertransmissionselektronenmikroskopische -EDX-Untersuchung mit hoher Ortsauflösung durchgeführt, um die Elemente innerhalb des fein verteilten Zweiphasensystems nach einer Auslagerung von 10 h bei 700 °C quantitativ zu bestimmen. Abbildung 5-24 zeigt die HAADF-STEM-Aufnahme einer 70 bis 90 µm dünnen TEM-Lamelle, welche mittels FIB aus einer Querschliffprobe herausgeschnitten wurde.

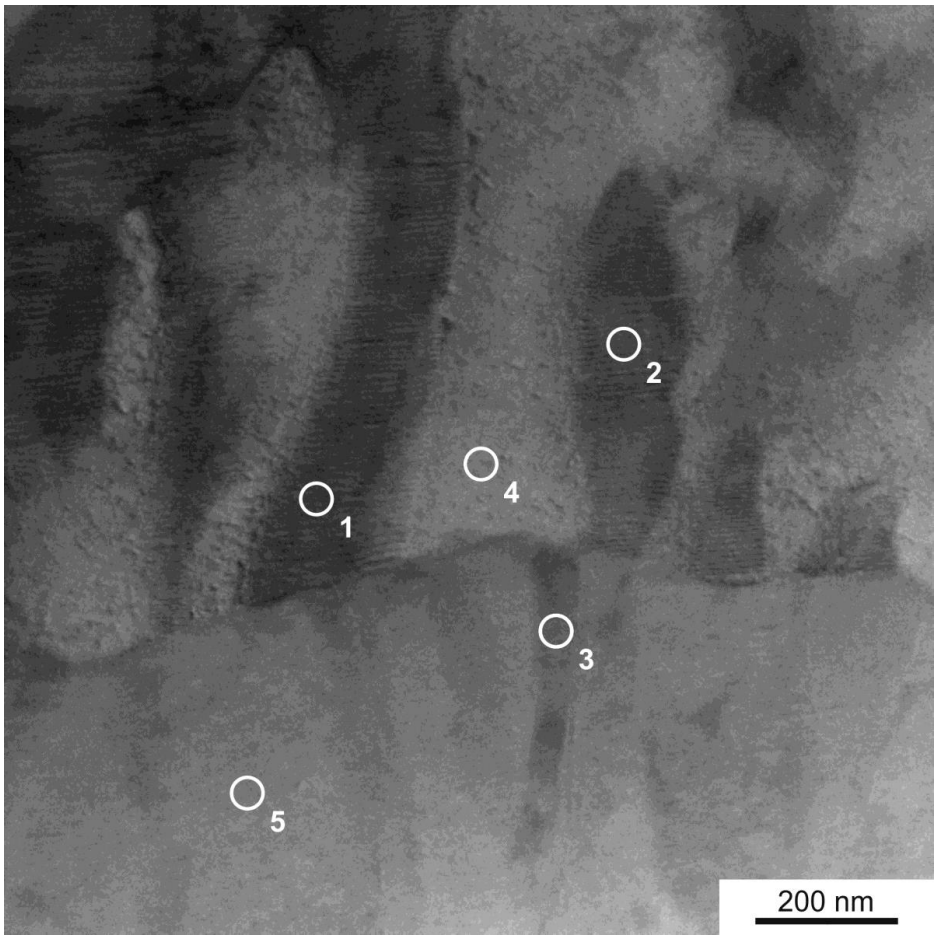


Abbildung 5-24: HAADF-STEM-Aufnahme einer 10 h bei 700 °C an Luft ausgelagerter Probe. Bereiche, an denen EDX-Messungen durchgeführt wurden, sind mit weißen Kreisen gekennzeichnet. (Das Bild wurden von Atef Zekri (Carl von Ossietzky Universität Oldenburg) aufgenommen und im Rahmen des Verbundprojektes SOFC-Degradation zur Verfügung gestellt.)

Das untere Drittel der Aufnahme erscheint aufgrund von Höhenunterschieden der Probe leicht unscharf. Wahrscheinlich sind hier Teile der Probe herausgebrochen. Die horizontalen Streifen, die vor allem in dunkel erscheinenden Bereichen der Aufnahme ausgemacht werden können, sind durch die FIB-Präparation verursachte Riefen [144]. Bei Aufnahmen mit einem HAADF-Detektor werden die gestreuten Elektronen zur Bilderzeugung genutzt. Somit können, wie bei den vorher gezeigten RE-REM-Aufnahmen, die hell erscheinenden Bereiche einer hohen, und die dunkel erscheinenden Bereiche einer niedrigen Kernladungsdichte zugeordnet werden. Die weißen Kreise in Abbildung 5-24 kennzeichnen die Positionen, an denen EDX-Punktanalysen durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser quantitativen Messung sind in Tabelle 5-5 zusammengefasst. Hell erscheinende Bereiche weisen eine sehr hohe Kobaltkonzentration auf, wohingegen in den dunklen Bereichen die Mangan- und Eisenkonzentration hoch ist. Der mittlere Sauerstoffanteil der dunklen Bereiche an den Messpunkten 1 und 2 ist mit 57,94 Atom% in guter Übereinstimmung mit dem der Spinellphase $(Mn,Co,Fe)_3O_4$. Demgegenüber passen die kobaltreichen Bereiche in den Messpunkten 3, 4 und 5 mit einer mittleren Sauerstoffkonzentration von 50,57 Atom% gut zu einer Steinsalzphase $(Mn,Co,Fe)_1O_1$. Der gemessene Chromanteil liegt in allen Messpunkten unterhalb des Detektionslimits.

Tabelle 5-5: Quantitative STEM-EDX Elementanalyse an den Positionen, die in Abbildung 5-24 gekennzeichnet sind. Das Flächenspektrum umfasst die gesamte Fläche der STEM-Aufnahme. (Die Messdaten wurden von Atef Zekri (Carl von Ossietzky Universität Oldenburg) aufgenommen und im Rahmen des Verbundprojektes SOFC-Degradation zur Verfügung gestellt.)

Messpunkt	Mn [Atom%]	Fe [Atom%]	Co [Atom%]	O [Atom%]
1	29,24	2,47	10,39	57,74
2	26,20	3,91	11,56	58,20
3	5,64	0,10	43,35	50,75
4	6,12	0,08	43,54	50,08
5	5,76	0,06	43,14	50,87
Flächenspektrum	14,42	1,50	30,25	53,68
MCF-Referenz	14,29	1,429	27,14	57,14

Die STEM-EDX-Analysen untermauern die bisherigen Untersuchungen der REM-EDX- und XRD-Messungen und zeigen ebenfalls eine starke Entmischung innerhalb des Zweiphasensystems der APS-MCF-Schicht. Bereiche, die in der HAADF-Aufnahme dunkel erscheinen, können anhand der Sauerstoffkonzentration als Spinellphase identifiziert werden und weisen eine sehr hohe Mangankonzentration auf. Diese liegt in einem Bereich, in dem die tetragonale

Spinellphase stabil ist [77]. Die Gitterparameter der tetragonalen Spinellphase hängen ebenso von der Stöchiometrie des Materials ab, wie auch die der kubischen Spinell- und der kubischen Steinsalzphase. Mit zunehmender Auslagerungszeit wird somit eine kontinuierliche Veränderung der Gitterparameter erwartet, bis eine homogene Konzentration der Elemente erreicht ist.

5.1.4 Porenentwicklung

In den REM-Aufnahmen von APS-MCF-Schichten in Abbildung 5-2 (Kapitel 5.1) kann eine Veränderung der Schichtporosität mit einer Auslagerung unter Luftatmosphäre beobachtet werden. In Tabelle 5-4 sind bildanalytisch aus REM-Aufnahmen bestimmte Porositätswerte von einer frisch gespritzten und mehreren an Luft ausgelagerten Proben gegeben. Die Tabelle zeigt, dass die Porosität durch eine Wärmebehandlung zunächst von 12,4 % im frisch gespritzten Zustand, auf 1,2 % im Fall einer 100 h bei 700 °C ausgelagerten Probe sinkt. Werden die APS-MCF-Schichten länger oder bei höheren Temperaturen wärmebehandelt, so kann eine Zunahme der Porosität auf bis zu 8,4 % bei einer 10.000 h bei 700 °C ausgelagerten Probe beobachtet werden.

Für bildanalytische Porositätsmessungen mittels REM müssen Querschliffe der Proben präpariert werden, sodass eine Entwicklung der Porosität nicht an derselben, sondern nur an ähnlichen Proben untersucht werden kann. Hierdurch können Fehler entstehen, da es bei der Herstellung über APS zu Schwankungen der Schichtdicke und -porosität kommen kann, die sich nicht vermeiden lassen. Die Synchrotron-Röntgen-Nano-Tomographie (SRNT) ermöglicht es, die Porosität innerhalb einer Probe während einer Wärmebehandlung in situ zu bestimmen. Ein weiterer Vorteil dieser Messmethode ist die dreidimensionale Darstellung, wodurch zusätzlich Informationen über Porengröße und -geometrie gewonnen werden können. Über bildanalytische Methoden wird aus den Schnittbildern die Porosität bestimmt, welche in Abbildung 5-25 graphisch dargestellt ist. Es kann ein Rückgang der Porosität von 8,7 % im frisch gespritzten Zustand auf 3,4 % bei 850 °C nach 8 h und 26 min beobachtet werden. Wie den vergrößerten Aufnahmen in Abbildung 5-7 entnommen werden kann, ist der Bildkontrast in den Schnittbildern gering. Hierdurch ist eine Anpassung des Schwellwertes schwierig, was bei den Messungen zu hohen Fehlern führt. Aufgrund der geringen maximalen Messzeit von etwa elf Stunden ist die Darstellung von Mittel- und Langzeitauslagerungexperimenten nicht möglich.

Das Sinken der Porosität bei kurzer Auslagerungszeit kann über die Volumenexpansion erklärt werden, die mit der Aufnahme von Sauerstoff bei der Phasentransformation von der Steinsalz- zur Spinellphase einhergeht. In Kapitel 5.1.1 wurde auf dieses Phänomen bereits zur Beschreibung der Rissheilung eingegangen, und es konnte eine Volumenexpansion von $\Delta V/V = 21{,}1$ % berechnet werden. Dieser Wert basiert allerdings auf der Umwandlung einer Steinsalzphase mit der Stöchiometrie von $(Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1})_1O_1$ zu einer Spinellphase mit der Stöchiometrie von $(Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1})_3O_4$. In Kapitel 5.1.2 wurde jedoch gezeigt, dass aufgrund der höheren Diffusionsgeschwindigkeit von Kobalt an der Luft-MCF-Grenzfläche zunächst ein

kobaltreicher Spinell entsteht. Durch den Ausbau des nach außen diffundierenden Kobalts entsteht im Probeninnern ein kobaltarmer Spinell. Die mit dieser Phasenumwandlung verbundene Volumenexpansion hängt von den Gitterparametern der Ausgangs- und Zielphasen ab und somit auch von der Stöchiometrie der einzelnen Phasen, die sich während einer Wärmebehandlung stetig verändern. Dies zeigt, dass die Umwandlung des Materials sehr komplex ist und eine exakte Berechnung der Volumenänderung extrem kompliziert wäre.

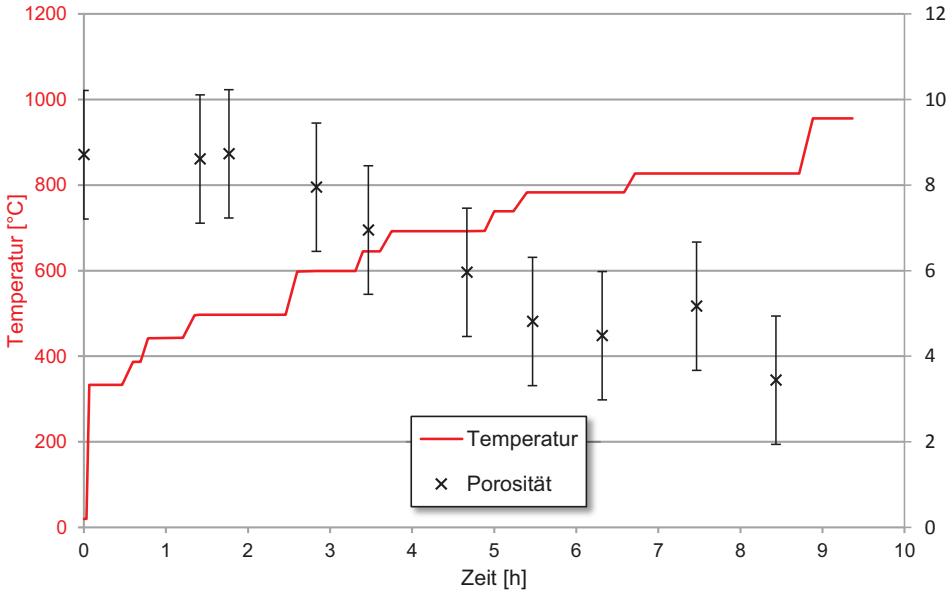


Abbildung 5-25: Aus Tomogrammen, via Bildanalyse, bestimmte Porosität der APS-MCF-Probe während der Wärmebehandlung bei der SRNT-Messung.

Sobald alle Risse geschlossen sind, dominiert die Auswärtsdiffusion von Metallionen die weitere Oxidation. Dabei transformiert das Material im Probeninnern über den Ausbau von Kationen von der Steinsalz- in die Spinellphase, wie in Gleichung (5-2) beschrieben. Die Ionen diffundieren über Leerstellendiffusion zur Oberfläche der Schicht, wo sie nach Gleichung (5-3) mit dem Luftsauerstoff reagieren [90]. Bei diesem Prozess findet ein Platzwechsel von Leerstelle und diffundierendem Ion statt, sodass ein Leerstellendiffusionsstrom entsteht, der dem der Kationen entgegengerichtet ist [84,145]. Durch die Agglomeration von Leerstellen im Probeninnern entstehen Poren [91,92,146,147], die mit zunehmender Oxidation des Materials wachsen, bis die Schicht vollständig in die Spinellphase transformiert ist. Mit dem Ausbau von Kationen im Probeninnern findet, umgekehrt wie bei der Beschreibung der Volumenexpansion in Kapitel 5.1.1, eine Volumenschrumpfung statt. Mit den gemessenen Gitterparametern der

Steinsalzphase im frisch gespritzten Zustand und der Spinellphase nach einer Langzeitauslagerung (10.000 h bei 700 °C) kann die Volumenschrumpfung nach Tabelle 5-6 zu $\Delta V/V$ = -9,18 % berechnet werden. Dieser Wert passt sehr gut zu dem in Tabelle 5-4 gemessenen Porositätszuwachs. Allerdings muss auch hier erwähnt werden, dass die Oxidation der Schicht ein hochkomplexes dynamisches System darstellt, sodass die einfachen Berechnungen nur grobe Näherungen sind.

Tabelle 5-6: Berechnung des Zellvolumens pro Anion für MCF in der Steinsalz- und Spinellphase, zur Bestimmung der Volumenänderung bei einer Phasentransformation durch den Ausbau von Kationen.

	Fm-3m $(Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1})_1O_1$	Fd-3m $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$
Gemessener Gitterparameter (XRD) [nm]	0,428	0,829
→ Volumen der Einheitszelle [10^{-3} nm^3]	78,40	569,72
Anionen pro Einheitszelle	4	32
Berechnetes Vol. pro Anion [10^{-3} nm^3]	19.60	17,80

Die transformationsbedingten Volumenveränderungen erzeugen außerdem mechanische Spannungen, die die thermodynamische Stabilität der Phasen und damit die Entmischung beeinflussen. Bei zyklischen Wärmebehandlungen muss des Weiteren der unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizient der entstehenden Phasen berücksichtigt werden [148].

Die während einer Wärmebehandlung im Probeninnern entstehenden Poren können durch in situ Aufnahmen mithilfe der SRNT dargestellt werden. Ein Vergleich der vergrößerten Tomogrammschnittbilder in Abbildung 5-7 a) und d) zeigt, dass bei 850 °C nach 8 h und 26 min kleine Poren, mit einem Durchmesser im Bereich von wenigen hundert Nanometern, entstanden sind.

5.1.5 Wechselwirkung mit angrenzenden Funktionsschichten

Bei der Auswahl der Materialien für SOFC-Komponenten muss die Wechselwirkung mit den umgebenden Funktionsschichten berücksichtigt werden. Im Fall der Schutzschichten handelt es sich dabei sowohl um den Interkonnektor und seine native Oxidschicht als auch um die Kathodenkontaktschicht. Die chemische Zusammensetzung von MCF wurde in der Dissertation von Thomas Kiefer [13] so ausgewählt, dass sie einen guten Kompromiss aus akzeptabler elektrischer Leitfähigkeit und einem an die umliegenden Schichten angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) darstellt. Für seine Experimente verwendete er unter ande-

rem Crofer 22 APU, welches auch heute noch als Standardinterkonnektormaterial in Jülich verwendet wird. Als Kontaktschichtmaterial untersuchte er die in Jülich heute nicht mehr so häufig verwendete Verbindung $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,5}Co_{0,5}O_3$.

In der vorliegenden Dissertation wurden die APS-MCF-Schichten in Verbindung mit aktuell in Stacks verwendeten Funktionsschichtmaterialien untersucht. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit der Wechselwirkung zwischen diesen Schichten. Als Interkonnektormaterialien dienen hierfür Crofer 22 APU, Crofer 22 H und CFY (siehe Kapitel 3.2.1). Die untersuchten Kontaktschichtmaterialien LCC10 ($LaMn_{0,45}Co_{0,35}Cu_{0,2}O_3$) und LSCF ($La_{0,58}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$), sind in Kapitel 3.2.2 genauer beschrieben. Eine Übersicht der TAKs von MCF und den Interkonnektor- und Kontaktschichtmaterialien bei 700 °C ist in Tabelle 5-7 gegeben.

Tabelle 5-7: Thermische Ausdehnungskoeffizienten von MCF und den untersuchten Interkonnektor- und Kathodenkontaktschichtmaterialien bei 700 °C [41,42,149,150].

Material	MCF	Crofer22APU	Crofer22H	CFY	LCC10	LSCF
TAK [10^{-6} * 1/K]	12,5	11,64	11,4	10,6	12,0	14,75

Interkonnektorstähle

Chromhaltige Stähle werden unter anderem wegen des relativ niedrigen elektrischen Widerstandes der sich bildenden Oxidschicht als Interkonnektormaterial gewählt, wie genauer in Kapitel 2.1.2 beschrieben wurde. Dennoch ist der Widerstand dieser Schicht im Vergleich zu den übrigen Stack-Komponenten recht hoch. Aus diesem Grund ist eine geringe Wachstumsrate wünschenswert [29,40], welche maßgeblich von der Zusammensetzung des Stahls abhängt und zusätzlich durch den Einsatz von Chromverdampfungsschutzschichten beeinflusst werden kann. Um die Oxidation der drei mit APS-MCF-Beschichtungen versehenen Stähle Crofer 22 APU, Crofer 22 H und CFY zu vergleichen, wurde die Dicke der Oxidschicht nach einer 10.000 h Wärmebehandlung bei 700 °C, mittels Bildanalyse an REM-Aufnahmen, gemessen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Tabelle 5-8 dargestellt.

Tabelle 5-8: Mittlere, bildanalytisch bestimmte Dicke der Chromoxidschicht verschiedener mit APS-MCF beschichteter Interkonnektorstähle nach einer 10.000 h Auslagerung bei 700 °C. Die Standardabweichungen der Messungen sind als Fehlerwerte angegeben.

Stahlsubstrat	Crofer 22 APU	Crofer 22 H	CFY
Oxidschichtdicke [µm]	0,99 ± 0,36	1,16 ± 0,40	2,81 ± 0,87

Ein Vergleich der Messergebnisse zeigt, dass die zwischen MCF und CFY gebildete Oxidschicht wesentlich dicker ist als im Fall der beiden Crofer-Stähle. Dies kann durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der gebildeten Schicht erklärt werden. Bei den beiden Crofer-Stählen kommt es oberhalb der Cr_2O_3-Schicht zur Ausbildung einer Cr-Mn-Spinellschicht, die eine weitere Oxidation des Stahls hemmt und gleichzeitig die Abdampfrate von Chromoxiden reduziert. Da CFY diese schützende Cr-Mn-Spinellschicht nicht ausbildet, ist die Oxidation dieses Materials wesentlich stärker ausgeprägt. Die Oxidschicht, welche sich auf Crofer 22 H-Proben bildet, ist nur geringfügig dicker als die der untersuchten Crofer 22 APU-Proben.

Innerhalb von APS-MCF-Schichten, die auf CFY gespritzt wurden, können einige vertikal zur Probenoberfläche ausgerichtete Risse ausgemacht werden, die eine negative Auswirkung auf die Chromrückhaltung der Schicht haben können. Einige Beispielbilder der Schichten auf den unterschiedlichen Substraten sind in Abbildung 5-26 gegeben.

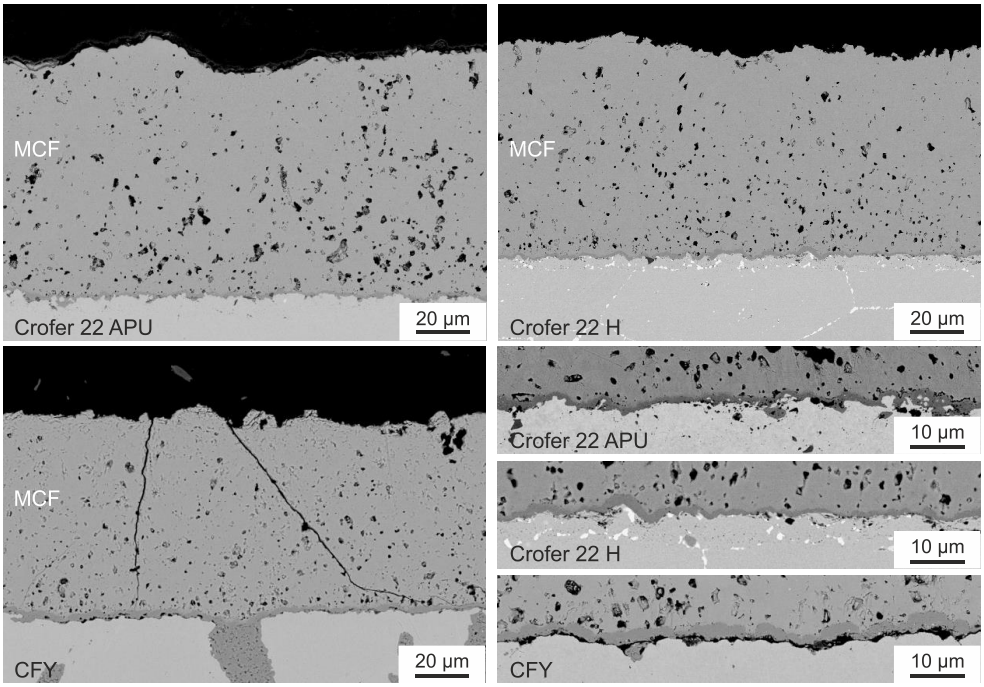


Abbildung 5-26: REM-Aufnahmen von APS-MCF-Schichten auf Crofer 22 APU (oben links), Crofer 22 H (oben rechts) und CFY (unten links) nach einer 10.000 h Auslagerung bei 700 °C an Luft. Unten rechts sind die MCF-Stahl-Übergange der drei Proben vergrößert dargestellt.

Werden Crofer 22 APU oder Crofer 22 H als Substrat verwendet, entstehen bei der Auslagerung nur vereinzelt Risse. Die vergrößerten REM-Aufnahmen in Abbildung 5-26 unten

rechts zeigen die Grenzfläche zwischen MCF und den unterschiedlichen Interkonnektoren nach der 10.000 h Auslagerung bei 700 °C. Bei den beiden Crofer-Proben kann eine gute Anhaftung der MCF-Schicht am jeweiligen Substrat und nur kleine Poren innerhalb des MCF-Stahl-Übergangs beobachtet werden. Demgegenüber weist die REM-Aufnahme der CFY-Probe einige Hohlräume zwischen APS-MCF-Schicht und Stahl auf. Diese vermindern die elektrische Leitfähigkeit und können bei längerem Betrieb, insbesondere bei Thermozyklierung, zur Delamination der Schicht und damit zu einer starken Degradation führen. Die unterschiedlichen TAKs von MCF und CFY, die in Tabelle 5-7 gegeben sind, werden als Ursache für die Risse und Hohlräume zwischen Interkonnektor und MCF-Schicht vermutet. Beim Abkühlen zieht sich die MCF-Schicht stärker zusammen als das CFY-Substrat, wodurch Zugspannungen entstehen, die sich durch die Ausbildung von Rissen relaxieren.

EDX-Analysen der MCF-Schichten und der Interkonnektoren, die hier nicht dargestellt sind, verdeutlichen unabhängig vom verwendeten Substratmaterial, dass keine Interdiffusion der Elemente nachgewiesen werden kann. Der Kobaltanteil im Interkonnektorstahl liegt ebenso unter der Nachweisgrenze, wie der Chromanteil innerhalb der APS-MCF-Schicht. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die Festkörperdiffusion von Chrom durch MCF bei 700 °C sehr langsam verläuft, sodass eine geringe Chromabdampfrate von APS-MCF beschichteten Interkonnektoren erwartet wird.

Kathodenkontaktschichten

Die Kathodenkontaktschichten werden in Stacks zum Toleranzausgleich, zur Verbesserung des elektrischen Kontakts und zur Optimierung der Luftverteilung verwendet, wie genauer in Kapitel 2.1.2 beschrieben wurde. Daher sollten sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die Porosität dieser Schichten hoch sein. Für eine ausreichende elektrische Übergangsleitfähigkeit zur Chromverdampfungsschutzschicht ist eine gute Haftung an dieser nötig. Abbildung 5-27 zeigt einen Vergleich der Mikrostrukturaufnahmen von LCC10- und LSCF-Kathodenkontaktschichten, die mittels WPS auf APS-MCF-Schichten appliziert und anschließend 10.000 h bei 700 °C an Luft ausgelagert wurden. Die Präparation dieser Querschliffe stellte sich als schwierig heraus, da der Schichtverbund aus weichem Stahl und spröden Keramiken häufig zu Ausbrüchen führte, wie in Kapitel 3.2.3 näher beschrieben wurde. Dies ließ sich bei einigen Proben auch nach mehrfacher und schonender Präparation nicht vermeiden. Diese Präparationsartefakte führten zu der stark porös erscheinenden Mikrostruktur der LCC10 beschichteten APS-MCF-Schicht auf der linken Seite von Abbildung 5-27.

Sowohl die LCC10- als auch die LSCF-Kontaktschichten weisen eine gute Anhaftung an die APS-MCF-Schichten auf. Bei der LSCF-Schicht können einige Risse beobachtet werden, die parallel zur Schichtnormalen ausgerichtet sind. Diese Risse beeinträchtigen die Funktionsweise der Schicht kaum, da sie nur einen geringen Einfluss auf die Verteilung der Luft und die elektrische Übergangsleitfähigkeit innerhalb eines Stacks haben. In beiden Kontaktschichten lassen

sich nur sehr wenige und kurze, in Richtung der Schichtoberfläche ausgerichtete, Risse beobachten, sodass eine gute elektrische Leitfähigkeit auch nach dieser langen Wärmebehandlung gewährleistet ist. Die REM-Aufnahme der LCC10-Schicht zeigt einen hell erscheinenden Saum an der Grenze zwischen Kontaktschicht und MCF, der im Fall der LSCF-Schicht wesentlich weniger stark ausgeprägt ist. EDX-Analysen dieser Bereiche ergeben, dass es sich dabei um eine Lanthananreicherung handelt, welches von der Kontaktschicht in die Oberfläche der MCF-Schicht diffundiert. Zur genauen Untersuchung der Diffusion von Elementen der Kontaktschicht in die MCF-Schicht wurden EDX-Punktanalysen durchgeführt. Um die Fehler der quantitativen Elementanalyse so gering wie möglich zu halten, wurden die Messpunkte so ausgewählt, dass das Anregungsvolumen des Elektronenstrahls nicht den Übergangsbereich zwischen MCF-Schicht und Interkonnektor bzw. Kathodenkontaktschicht erfasst. Auch Poren können die Messungen beeinflussen, weshalb an möglichst dicht erscheinenden Bereichen gemessen wurde. Die REM-Aufnahmen, Messpunkte und -werte sind in Abbildung 5-28 dargestellt. Auch in dieser Abbildung ist die hohe Porosität der mit LCC10 beschichteten APS-MCF-Schicht durch Ausbrüche bedingt.

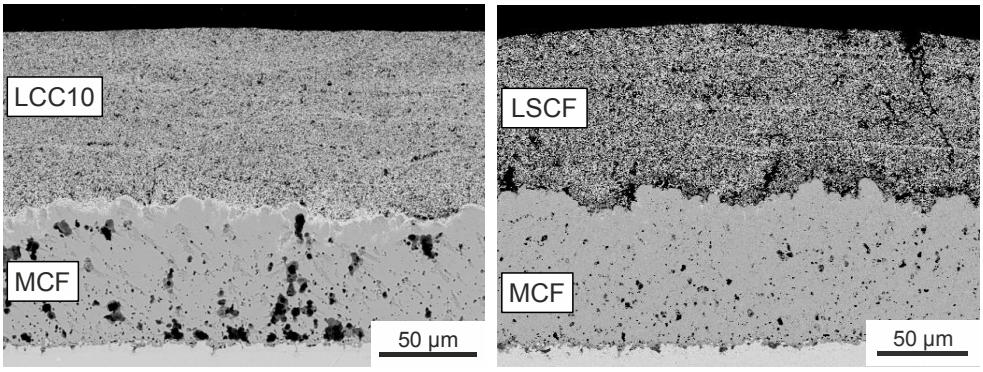


Abbildung 5-27: REM-Aufnahmen der Querschliffe von 10.000 h bei 700 °C ausgelagerten Proben, die aus einem Crofer 22 APU-Substrat, einer APS-MCF-Schutzschicht und einer LCC10- (links) oder einer LSCF-Kontaktschicht (rechts) bestehen.

Die Elementanalysen zeigen, dass Kupfer aus der LCC10-Schicht ($LaMn_{0,45}Co_{0,35}Cu_{0,2}O_3$) in die MCF-Schicht diffundiert und nach der 10.000 h Auslagerung in allen Messpunkten eine Kupferkonzentration von 0,6 Atom% nachgewiesen werden kann. In beiden Messungen wird innerhalb der MCF-Schicht eine Abnahme der Kobaltkonzentration, bzw. eine Zunahme der Mangan- und Eisenkonzentration, von der Kathodenkontaktschicht zum Interkonnektor hin nachgewiesen (siehe Abbildung 5-28). Diese Konzentrationsgradienten von Mangan, Kobalt und Eisen treten auch bei MCF-Proben ohne Kathodenkontaktschichten auf. Sie entstehen

durch die Ausbildung und den anschließenden langsamen Abbau der kobaltreichen Deckschicht.

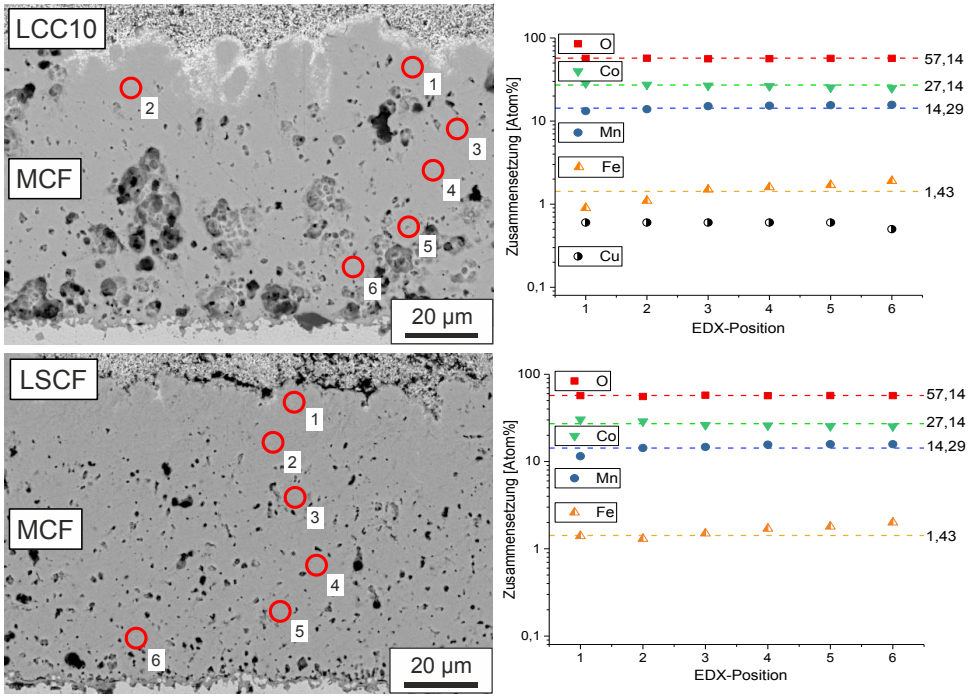


Abbildung 5-28: REM-Aufnahmen (links) von APS-MCF-Schichten mit LCC10- (oben) und LSCF- (unten) Kathodenkontaktschichten nach einer 10.000 h Auslagerung bei 700 °C an Luft. Rechts sind die Messwerte einer quantitativen Elementanalyse, der im linken Bild markierten Messpunkte, in Atom% aufgetragen. Die Zahlen am rechten Rand der Diagramme sind die Elementanteile von $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ in Atom% als Referenz.

Weitere EDX-Punktanalysen einer LCC10 beschichteten APS-MCF-Probe, die zunächst 100 h bei 850 °C und anschließend 1.000 h bei 700 °C wärmebehandelt wurde, sind in Abbildung 5-29 gegeben. Die Messwerte der Kupferkonzentration in Tabelle 5-9 zeigen, dass Kupfer von der Kontaktschicht in die MCF-Schicht diffundiert und ab einer gewissen Entfernung von der Kontaktschicht nicht mehr nachweisbar ist.

Tabelle 5-9: Cu-Konzentration einer LCC10 beschichteten APS-MCF-Probe, die 100 h bei 850 °C und anschließend 1.000 h bei 700 °C wärmebehandelt wurde. (Messpunkte nach Abbildung 5-29)

Messpunkt	1	2	3	4	5	6
Cu-Konzentration [Atom%]	0,7	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0

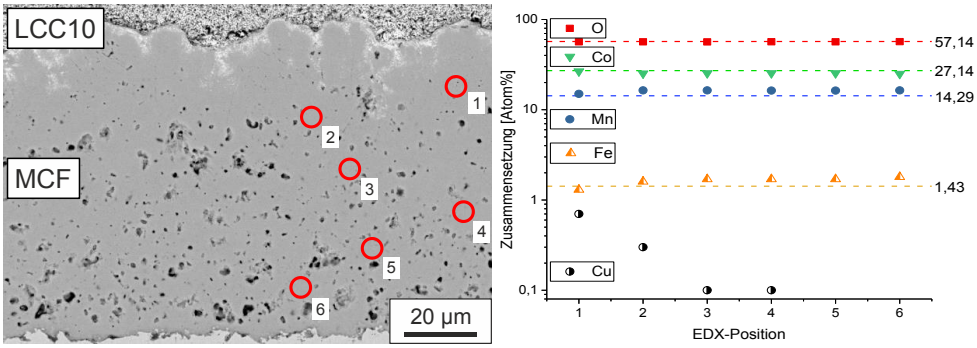


Abbildung 5-29: REM-Aufnahme (links) einer APS-MCF-Schicht mit LCC10-Kathodenkontaktschicht, die 100 h bei 850 °C und anschließend 1.000 h bei 700 °C ausgelagert wurde. Rechts sind die Messwerte einer quantitativen Elementanalyse, der im linken Bild markierten Messpunkte, in Atom% aufgetragen. Die Zahlen am rechten Rand der Diagramme sind die Elementanteile von $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ in Atom% als Referenz.

Bei den Punktmessungen der gezeigten EDX-Analysen, die weiter als 10 µm vom Interkonnektor entfernt gewählt wurden, lag das gemessene Chromsignal unterhalb der Nachweisgrenze der Methode. Dies lässt auf eine geringe Chromdiffusion innerhalb von MCF schließen, sodass die Chromvergiftung über Festkörperdiffusion bei APS-MCF-Schichten als vernachlässigbar angenommen werden kann.

5.2 Realsysteme

Zur Überprüfung, ob sich die Untersuchungsergebnisse der Modellproben auf die Alterung realer Stack-Komponenten übertragen lassen, wurden APS-MCF-Schichten betriebener SOFC-Stacks nachuntersucht. Hierfür wurden drei in Jülich gefertigte und betriebene Stacks ausgewählt, die sich in Ihrer Bauweise leicht unterscheiden. Aufgrund der geringen Alterung dieser mit APS-MCF-Schichten betriebenen Stacks bestand beim Projektpartner HEXIS Interesse, einen Stack im eigenen Design mit diesen Schichten zu testen. Die Ergebnisse und Nachuntersuchungen dieses Stacks werden im zweiten Unterkapitel vorgestellt.

5.2.1 Jülicher Stacks

Bei den drei ausgewählten Stacks handelt es sich um Stacks anodengestützter Bauweise mit APS-MCF-Chromverdampfungsschutzschichten. Obwohl das Design der Stacks recht ähnlich ist, unterscheiden sie sich leicht in Baugröße, Funktionsschichtmaterialien, Betriebsbedingungen, wie z. B. Temperatur oder verwendetem Brenngas, sowie in der Dicke der APS-MCF-Schicht. In einem Fügeprozess, der direkt vor dem Betrieb des Stacks durchgeführt wird, werden die Brenngas- und Luftseiten der Zellen mithilfe eines Glaslotes voneinander abgedichtet.

Die für diesen Prozess gewählte Wärmebehandlung unterscheidet sich zwischen den Modellproben und den untersuchten Stacks, da sie sich nach dem verwendeten Glaslot richtet. Diese Wärmebehandlung muss, aufgrund der erhöhten Temperatur von 850 °C, bei der Analyse der APS-MCF-Schicht berücksichtigt werden. Der Aufbau der Stacks ist in Abbildung 5-30 beispielhaft anhand des Querschliffes einer Wiederholeinheit (Stack-Nummer F1004-08) dargestellt. Die Unterschiede der drei untersuchten Stacks sind in Tabelle 5-10 zusammengefasst.

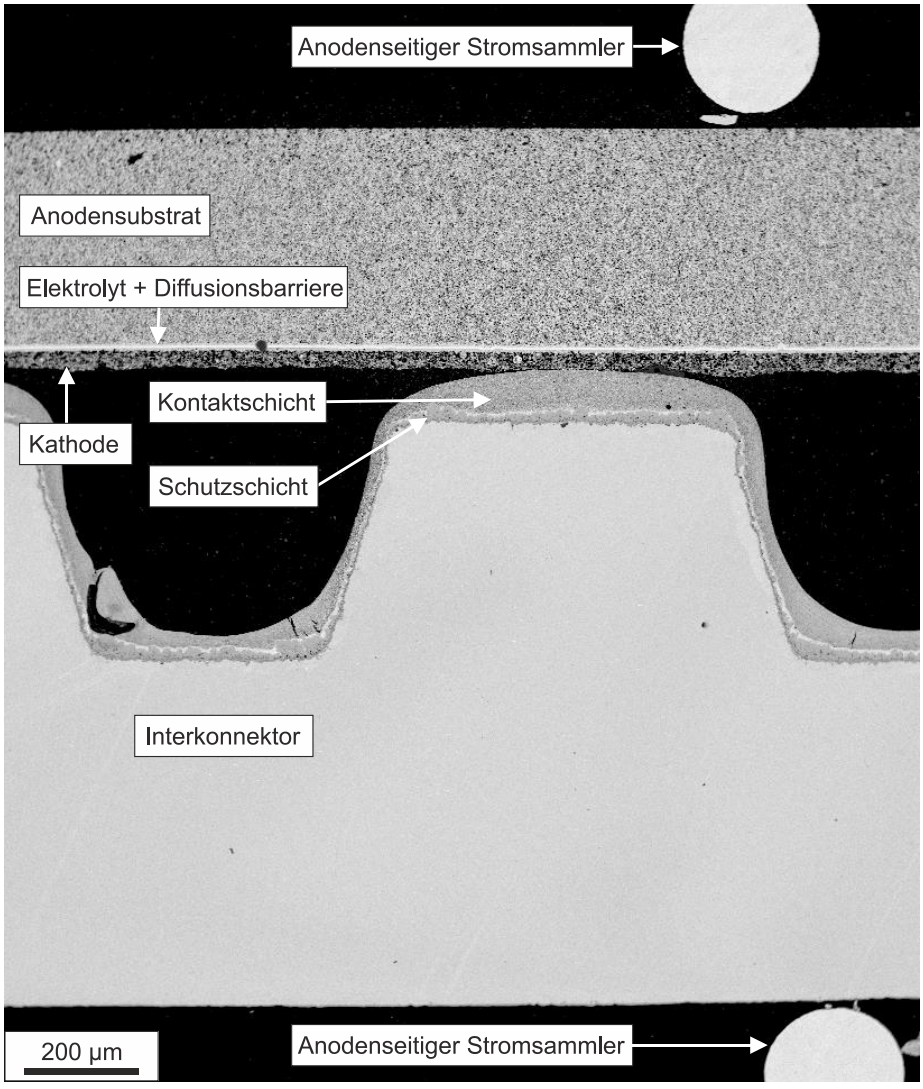


Abbildung 5-30: REM-Aufnahme des Querschliffs einer Wiederholeinheit des Jülicher Stacks F1004-08 mit APS-MCF-Schutzschicht als Beispiel des Stack-Aufbaus.

Tabelle 5-10: Zusammenfassung des Aufbaus und der Betriebsbedingungen der nachuntersuchten Jülicher SOFC-Stacks. Die mittleren Degradationsraten wurden anhand von Zellen bestimmt, die nicht progressiv gealtert sind.

	F‘‘‘2018-07	F1004-08	F1004-21
Interkonnektormaterial	Crofer 22 APU	Crofer 22 APU	Crofer 22 APU
Mittlere Dicke der APS-MCF-Schicht (auf Stegen)	75 µm	30 µm	35 µm
Kathodenkontaktschicht	LCC10	LCC10	LCC12
Kathode	LSCF	LSM	LSCF
Diffusionsbarriere	CGO	-	CGO
Brenngas	H_2 (600 h) und CH_4/H_2(4500 h)	H_2	H_2
Zellfläche / Ebene	360 cm^2	80 cm^2	80 cm^2
Anzahl der Ebenen	18	4	4
Testbeginn	08.11.2011	02.07.2008	17.12.2010
Fügeprozess	10 h bei 850 °C	10 h bei 850 °C	10 h bei 850 °C
Betriebstemperatur (Ofen)	~ 750 °C (exakte Messung in Interkonnektorebene, siehe Abbildung 5-31)	800 °C	700 °C
Betriebszeit	5.100 h	19.000 h	34.500 h
Degradationsrate	0,17 %/1000 h	0,35 %/1000 h	0,20 %/1000 h

Stack F‘‘‘2018-07

Dieser 18-Ebenen Stack hat eine Zellfläche, die mit 360 cm^2 pro Ebene vierfach so groß ist wie die der anderen beiden und wurde 4500 h mit CH_4 und 600 h mit H_2 betrieben. Bei Verwendung von CH_4 kühlt das Brenngas, aufgrund der zur Reformierung benötigten Energie, zunächst ab, sodass die Temperatur des Stacks am Brenngas-Eingang, bzw. Luft-Ausgang wesentlich niedriger ist, als innerhalb der aktiven Zellfläche [8,151,152]. Die Wärmeentwicklung während des Betriebs führt somit zu stärkeren Temperaturunterschieden innerhalb der Stack-Ebenen. Die Temperatur wurde im Innern einer Interkonnektorebene an verschiedenen Positionen, welche in der Mitte der linken Seite von Abbildung 5-31 mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet sind, gemessen. Das Diagramm im unteren linken Bildbereich zeigt, dass die Temperatur in der Mitte der Zellebene mit ca. 780 °C im Betrieb mit CH_4 deutlich höher ist als am

Luft-Ausgang bzw. Brenngas-Eingang. Dort liegt die Temperatur in etwa zwischen 680 °C und 690 °C. Diese Temperaturunterschiede wirken sich auf die Oxidation der APS-MCF-Chromverdampfungsschutzschichten aus. Auf der rechten Seite von Abbildung 5-31 sind REM-Aufnahmen der APS-MCF-Schicht im Bereich des Luft-Ausgangs (mit 1 gekennzeichnet) und in der Mitte der Zellfläche (mit 2 gekennzeichnet) abgebildet. Im Bereich des Luft-Ausgangs ist auch nach dem 5.100 h Betrieb noch ein Zweiphasensystem zu erkennen, welches im Bereich der Zelle nicht mehr vorhanden ist. Dies zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit der Oxidation der APS-MCF-Schicht, die sich auch im Fall der Modellproben beobachten ließ. EDX-Messungen, die hier nicht gezeigt sind, bestätigen diese Beobachtung und können zusätzlich eine kobaltreiche Deckschicht an der Luft- bzw. LCC10-Grenzfläche beider Proben nachweisen. An allen Messpunkten innerhalb der MCF-Schicht lag das Chromsignal unterhalb der Nachweisgrenze des Detektors. Mit LCC10 beschichtete Bereiche zeigen eine Interdiffusion von Lanthan, die in RE-REM-Aufnahmen (Abbildung 5-31 unten rechts) als helle Bereiche sichtbar sind.

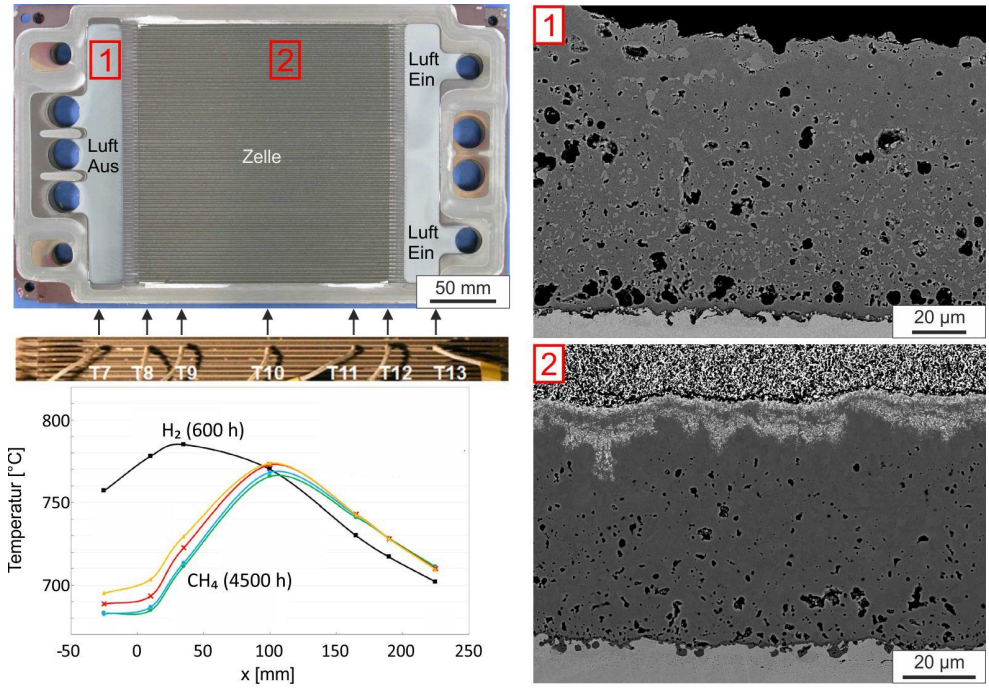


Abbildung 5-31: Foto eines Interkonnektors des Jülicher Stacks F‘‘‘2018-07 mit 360 cm^2 Zellfläche (oben links), der 5.100 h bei 750 °C (Ofentemperatur) betrieben wurde. An den roten Markierungen wurden Proben für REM-Untersuchungen entnommen, die auf der rechten Seite dargestellt sind. Die an den mit schwarzen Pfeilen gekennzeichneten Positionen gemessene Temperatur ist unten links dargestellt [153].

Stack F1004-08

Dieser Vier-Ebenen-Stack wurde für 19.000 h bei 800 °C mit einer LSM-Kathode und einer LCC10-Kathodenkontaktschicht betrieben und aufgrund der progressiven Alterung einer einzelnen Zellebene abgeschaltet. Die Temperaturunterschiede innerhalb eines Stacks mit einer Zellfläche von nur 80 cm^2 betragen weniger als 10 °C, sodass der Einfluss der Temperatur bei der Bewertung von Proben dieser Stacks unabhängig von der Position ist, an der diese entnommen wird. REM-Aufnahmen des eingegossenen Stacks sind in Abbildung 5-32 im Querschliff dargestellt. Es kann eine hervorragende Anhaftung aller Funktionsschichten an die jeweils angrenzenden Schichten beobachtet werden. Sowohl in der APS-MCF- als auch in der LCC10-Schicht sind kaum Risse vorzufinden. Vergrößerte Aufnahmen der APS-MCF-Schicht im unteren linken Bild zeigen, dass diese auf den Stegen mit ca. 30 µm recht dünn ist und kein Zweiphasensystem mehr vorhanden ist. Diese Befunde passen zu den Ergebnissen der Modellversuche, bei denen schon nach einer 10.000 h Wärmebehandlung bei 700 °C das MCF vollständig in die Spinellphase transformiert war.

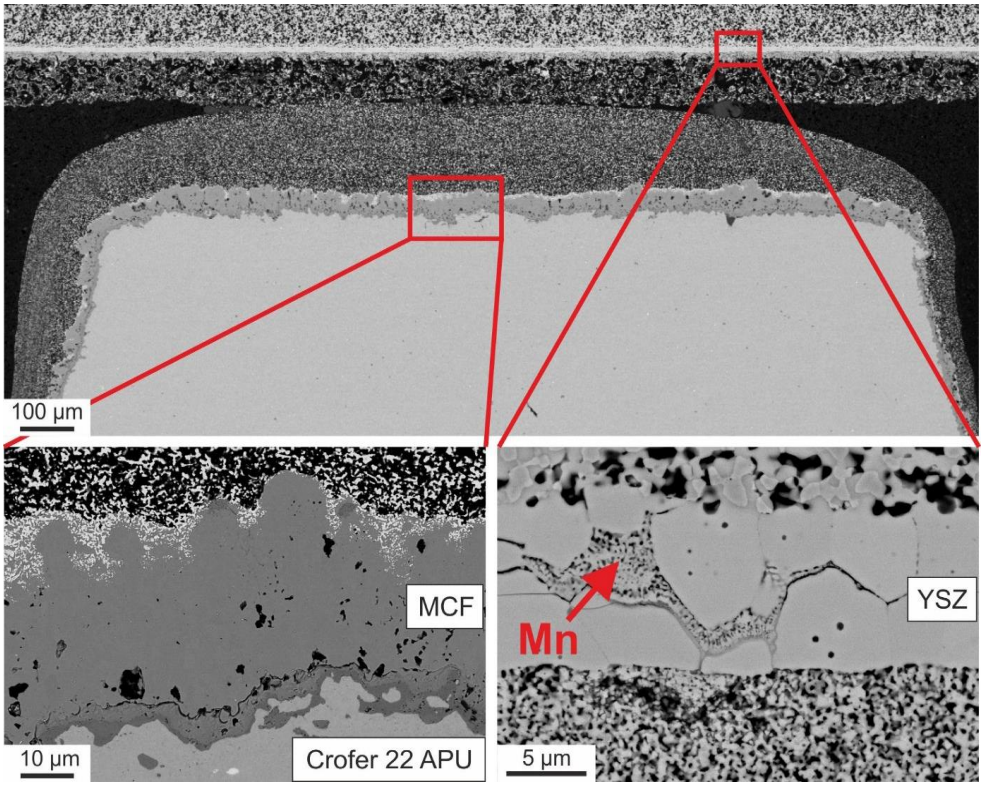


Abbildung 5-32: REM-Aufnahmen des Stacks F1004-08, der 19.000 h bei 800 °C betrieben wurde.

EDX-Messungen bestätigen eine relativ homogene Elementverteilung von Kobalt, Mangan, Eisen und Sauerstoff sowohl innerhalb der MCF-Schicht als auch an der Schichtoberfläche. In Bereichen, die mit LCC10 in Kontakt standen kann, ähnlich wie bei Stack F‘‘‘2018-07, eine Lanthaninterdiffusion nachgewiesen werden. Quantitative Elementanalysen mittels EDX können kein Chrom detektieren und zeigen zusätzlich eine homogene Kupferkonzentration von 2,6 ± 0,1 Atom% innerhalb des MCF. Als einzige Kupferquelle kommt in diesem Stack, ähnlich wie bei den Modellproben, nur die LCC10-Kontaktschicht in Frage. Bei Untersuchungen der Kathode kann auch bei diesem Stack mit der höheren Betriebstemperatur von 800 °C und der langen Laufzeit von 19.000 h keine Chromvergiftung festgestellt werden.

In der vergrößerten REM-Aufnahme in Abbildung 5-32 unten rechts sind poröse Einlagerungen zwischen den Korngrenzen des YSZ-Elektrolyten zu erkennen. EDX-Messungen zeigen, dass es sich hierbei um Manganoxid handelt, welches aus der Kathode, der Kontaktschicht oder der Chromverdampfungsschutzschicht stammen muss, da sie die einzigen manganhaltigen Funktionsschichten sind [154]. Diese Manganvergiftung wird auch als Versagensursache von Stack F1004-21 gesehen, dessen Nachuntersuchungen im nächsten Abschnitt genauer behandelt werden.

Stack F1004-21

Dieser Vier-Ebenen-Stack wurde mit einer LCC12-Kathodenkontaktschicht, einer LSCF-Kathode und einer $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ (CGO)-Diffusionsbarriere bei 700 °C betrieben. Nach 34.500 h wurde der Versuch aufgrund des starken Spannungsabfalls von Zellebene 2 beendet. REM-Aufnahmen eines ionenpolierten Querschliffs der nach dem Abschalten noch intakten Zellebene 3 sind in Abbildung 5-33 gegeben.

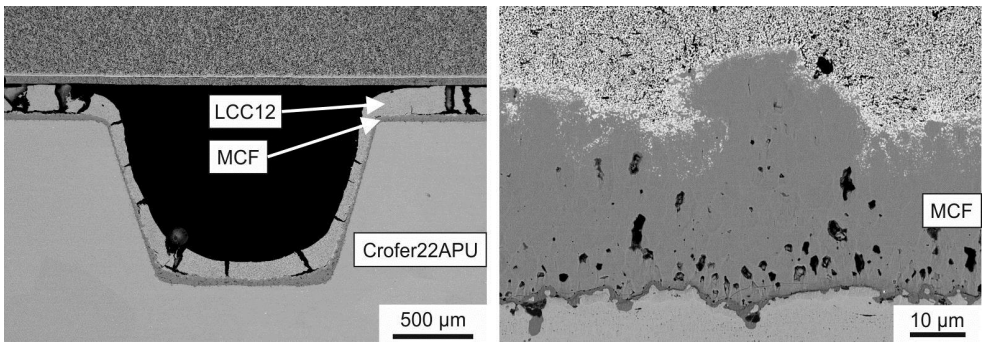


Abbildung 5-33: REM-Aufnahme eines ionenpolierten Querschliffs eines 34.500 h bei 700 °C betriebenen Jülicher Stacks. Die abgebildete Zellebene 3 zeigte während des Betriebs eine geringe Alterung.

Die linke Aufnahme zeigt, dass die APS-MCF-Schicht sowohl an den Stegen als auch an den Flanken eine ausreichende Dicke aufweist. Die LCC12-Kathodenkontaktschicht wird von

einigen sehr breiten Segmentierungsrissen durchzogen, die während der Trocknungsphase direkt nach dem Auftragen dieser Schicht mittels WPS entstanden sind. In der rechten Aufnahme von Abbildung 5-33 kann eine geringe Porosität der APS-MCF-Schicht und deren gute Haftung am Interkonnektor, sowie ein ausreichender Kontakt zwischen LCC12 und MCF beobachtet werden. Bei den hellen Bereichen nahe des Übergangs zur Kontaktschicht handelt es sich um Lanthan, das von der Kontakt- in die Schutzschicht diffundiert, wie es auch bei Stacks mit LCC10-Beschichtungen der Fall war (F‘‘‘2018-07 und F1004-08). EDX-Elementkarten zeigen, dass nach dem 34.500 h Betrieb bei 700 °C weder ein Zweiphasensystem noch eine kobaltreiche Deckschicht vorhanden ist. Diese Beobachtungen stimmen mit den Analysen der Modellproben überein, deren Beschichtungen, mit durchschnittlich 80 µm auf den Stegen, deutlich dicker sind als diejenigen auf den Interkonnektorbauteilen des Stacks F1004-21. Bei den Modellproben konnte in dünneren Bereichen der MCF-Schicht schon nach 10.000 h bei 700 °C keine starke Kobaltanreicherung mehr an der Schichtoberfläche festgestellt werden. Bei quantitativen EDX-Punktanalysen war das Chromsignal auch in diesem Stack unterhalb der Nachweisgrenze des Detektors, sodass eine signifikante Festkörperdiffusion von Chrom durch MCF bei 700 °C ausgeschlossen werden kann. Obwohl sich der Kupferanteil der LCC10- und LCC12-Kontaktschichten und auch die Auslagerungszeiten bei 700 °C stark voneinander unterscheiden, kann sowohl in der Modell- als auch in der Stack-Probe eine Kupferkonzentration von 0,6 Atom% gemessen werden. Der bei 800 °C betriebene Stack F1004-08 zeigt im Vergleich dazu eine Kupferkonzentration von 2,6 Atom%. Da allerdings keine aufwendigen Analysen durchgeführt wurden, ist nicht bekannt, in welcher Form das Kupfer in der MCF Schicht vorliegt, ob es z. B. an den Korngrenzen angereichert oder in die Spinellstruktur eingebaut wird.

In nebenstehender Abbildung 5-34 ist eine REM-Aufnahme der Zellebene 2 dargestellt, die gegen Ende des Stack-Versuches eine hohe Spannungsdegradation zeigte. Es können ein großflächiger Kontaktverlust zwischen YSZ-Elektrolyt und Anode, sowie Risse im Elektrolyten beobachtet werden. Weitere Nachuntersuchungen dieser Stack-Ebene konnten etliche Manganeinschlüsse im Elektrolyten, ähnlich wie in Abbildung 5-32 bei Stack F1004-08, nachweisen. Die Mangandiffusion wird als Ursache für die Rissbildung im Elektrolyten angenommen, die zum Versagen des Stacks führten [28]. Da sowohl die Funktionsschichten auf der Anodenseite als auch die LSCF-Kathode kein Mangan enthalten, muss

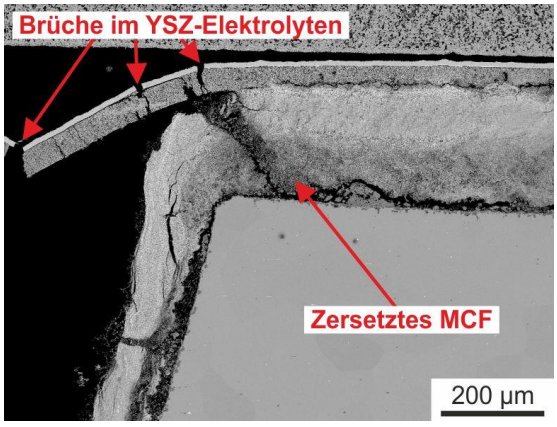


Abbildung 5-34: REM-Aufnahme eines Querschliffs der Zellebene 2 von Stack F1004-21, die eine starke Spannungsdegradation aufwies.

es aus der LCC12-Kathodenkontaktschicht oder der APS-MCF-Schutzschicht stammen. Daraus lässt sich schließen, dass es durch die Kathode und die gasdichte CGO-Barriereschicht hindurch in den Elektrolyten diffundiert sein muss. Genauere Untersuchungen hierzu sind in [28] zu finden. An den Bereichen, an denen der Elektrolyt gebrochen ist, weist die APS-MCF-Schicht eine stark poröse Struktur und große Risse auf (Abbildung 5-34). Hereinströmendes Brenngas führt zur Reduktion des MCF und somit zur Zersetzung der Schicht. Die Funktionalität der Chromverdampfungsschutzschicht ist dadurch stark beeinträchtigt, was allerdings gegenüber der Elektrolytschädigung ein vernachlässigbares Problem darstellt.

Abbildung 5-35 zeigt die Spannungs-Zeit-Messungen von Stack F1004-21 (blau) und des Jülicher Weltrekord-Stacks im Langzeitbetrieb (rot) im Vergleich. Im Gegensatz zu Stack F1004-21 wurde der Weltrekord-Stack nicht mit einer gasdichten APS-MCF-Chromverdampfungsschutzschicht, sondern einer porösen MnO_x-Schicht ausgestattet. Die Messungen verdeutlichen, wie stark die Degradationsrate durch den Einsatz von APS-MCF-Schichten verringert werden kann. Allerdings muss die beobachtete manganbedingte Degradation verhindert werden, um eine Langzeitstabilität der Stacks zu gewährleisten. Dieser Schädigungsmechanismus kann in Stacks mit unzureichender Chromverdampfungsschutzschicht nicht beobachtet werden. Es wird vermutet, dass abdampfende Chromoxide mit den diffundierenden Manganverbindungen zu einem Cr-Mn-Spinell reagieren, wodurch die Schädigung des Elektrolyten ausbleibt [28]. Die gute Chromrückhalteeigenschaft der APS-MCF-Schichten verhindert demnach zwar die Chromvergiftung, begünstigt auf der anderen Seite allerdings die Manganvergiftung. Um eine hohe Langzeitstabilität von Stacks zu gewährleisten, müssen beide Vergiftungsmechanismen vermindert werden. Eine Möglichkeit die Manganvergiftung zu verhindern besteht darin die Manganquelle zu vermeiden. Der Aufbau des 34.500 h betriebenen Stacks F1004-21 begrenzt diese Quelle bereits auf die LCC12-Kontaktschicht oder die APS-MCF-Schutzschicht, da die beiden die einzigen manganhaltigen Funktionsschichten sind. Aufgrund der höheren Schichtdicke, der porösen Struktur und der geringeren chemischen Stabilität des LCC12-Perowskiten gegenüber des MCF-Spinells wird angenommen, dass die Manganionen aus der Kathodenkontaktschicht stammen. Aktuell laufende Test-Stacks mit APS-MCF-Schichten und

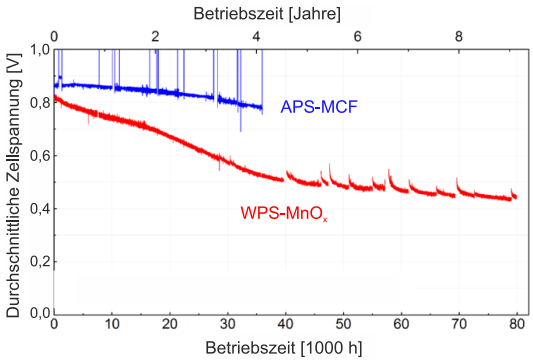


Abbildung 5-35: Spannungs-Zeit-Messungen von Stack F1004-21 mit gasdichter APS-MCF-Schutzschicht in Blau und eines Stacks mit poröser WPS-MnO_x–Schutzschicht in Rot. Letzterer hält mit fast zehn Jahren Betriebszeit den Weltrekord im Dauerbetrieb. Geändert nach [155].

manganfreien LSCF-Kathoden sowie LSCF-Kathodenkontaktschichten werden in Zukunft dabei helfen, diese Hypothese zu überprüfen.

Fazit

Die Untersuchungen der Stack-Proben stimmen mit den Analysen der Modellproben überein und können die Schlussfolgerungen zusätzlich ergänzen. Die während des Stack-Betriebs wärmebehandelten APS-MCF-Schichten zeigten in allen untersuchten Proben eine geringe Porosität, eine gute Haftung, keine Delamination und nur vereinzelte Segmentierungsrisse. Stack F‘‘‘2018-07 konnte die Temperaturabhängigkeit der Phasentransformation im Innern der APS-MCF-Schicht bestätigen, die in Kapitel 5.1.3 aus den Untersuchungen der Modelproben geschlossen wurde. Die Entwicklung der Kobaltanreicherung an der luft-, bzw. kontaktschichtzugewandten Seite der APS-MCF-Schicht konnte nur im Fall des 5.100 h bei 700 °C betriebenen Stacks F‘‘‘2018-07 beobachtet werden. Durch die langen Laufzeiten der anderen beiden Stacks, verteilten sich Mangan, Kobalt, Eisen und Sauerstoff relativ gleichmäßig in der Schicht, wie es auch bei den 10.000 h bei 700 °C ausgelagerten Modellproben der Fall war. EDX-Messungen konnten sowohl in Stack- als auch Modellproben bei der Verwendung der kupferhaltigen LCC10- und LCC12-Kontaktschichten eine Kupferinterdiffusion nachweisen. Der Vergleich der Messwerte nach einer Wärmebehandlung bei 700 °C (Modellproben und Stack F1004-21) und bei 800 °C (Stack F1004-08) ließ vermuten, dass die maximale Kupferkonzentration in MCF temperaturabhängig ist. Das Chromsignal lag bei allen Proben unterhalb der Nachweisgrenze des EDX-Detektors, wodurch auf eine geringe Festkörperdiffusion von Chrom geschlossen werden kann. Unter Berücksichtigung der gasdichten Struktur der APS-MCF-Schichten wird eine geringe chrombedingte Degradation von Stacks, die mit diesen Schutzschichten ausgestattet sind, erwartet. Dies konnte durch die Nachuntersuchungen des 34.500 h betriebenen Stacks F1004-21 bestätigt werden. Allerdings führte eine starke Manganvergiftung des Elektrolyten zum Versagen einer Zellebene, weshalb der Stack abgeschaltet werden musste. Diesen Schädigungsmechanismus genauer zu untersuchen stellt sich allerdings als recht schwierig heraus, da die Manganvergiftung erst nach extrem langen Versuchszeiten beobachtet werden konnte, obwohl diese durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur von 700 °C auf 800 °C bereits stark verkürzt wurden (Stack F1004-21 und F1004-08).

5.2.2 HEXIS-Stacks

Aufgrund der guten Ergebnisse der Jülicher Stacks mit APS-MCF-Chromverdampfungsschutzschichten, wurde in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner HEXIS ein Test-Stack mit diesen Schutzschichten versehen. Der Aufbau der Stacks nach HEXIS-Design unterschiedet sich von den Jülicher Stacks in der Bauweise, den verwendeten Materialien und den Betriebs-

temperaturen, die in diesem Fall 850 °C betragen. Die Interkonnektoren sind kreisförmig, werden aus CFY gefertigt und trennen Brenn- und Luftgasraum nicht vollständig voneinander ab, wodurch nicht umgewandeltes Brenngas und Luft an den Außenkanten des Stacks zusammentreffen und verbrennen. Dieser Bereich wird Nachverbrennungszone genannt.

Vor der Beschichtung der Bauteile mussten die APS-Parameter angepasst werden, um einerseits eine flächendeckende Beschichtung zu gewährleisten und andererseits eine, vom Projektpartner HEXIS angegebene, maximale Schichtdicke von 70 µm nicht zu überschreiten. Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurden die in Tabelle 4-4 zusammengefassten Parameter wie folgt verändert:

- Aufgrund der asymmetrischen Geometrie der Gaskanalstrukturen der CFY-Interkonnektoren wurde die Beschichtung ausschließlich frontal mit einem Beschichtungswinkel von +9,5° durchgeführt.
- Die Beschichtung erfolgte innerhalb eines Zyklus.
- Die Tellerdrehzahl wurde auf 18 %, bzw. die Pulverförderrate auf 0,13 g/s verringert.

Die in Abbildung 5-36 dargestellten Schliffbilder von CFY-Interkonnektoren direkt nach der Beschichtung mit APS-MCF zeigen, dass die mittlere Schichtdicke sowohl auf den Stegen als auch an den Flanken ausreichend ist und in den Kanalböden unterhalb von 70 µm liegt. Beim APS kann es vorkommen, dass nicht vollständig aufgeschmolzene Pulverteilchen in die Beschichtung eingebaut werden, wodurch die geforderte maximale Schichtdicke in diesen Bereichen überschritten werden kann. Diese Unregelmäßigkeiten liegen nach Absprache mit HEXIS allerdings im Toleranzbereich.

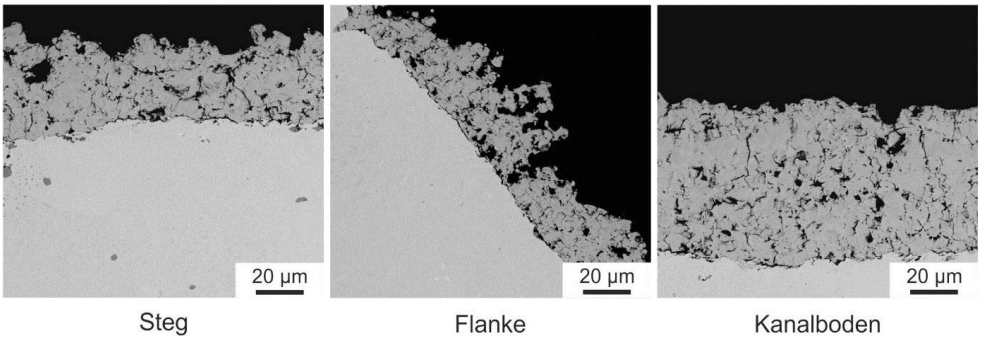


Abbildung 5-36: REM-Aufnahme eines Querschliffes einer frisch gespritzten APS-MCF-Schicht auf einem CFY-Interkonnektor der Firma HEXIS.

Aus 34 beschichteten Bauteilen wurden die fünf geeignetsten von HEXIS für einen Test-Stack ausgewählt und dieser 5.000 h bei 850 °C betrieben. Der Verlauf des gemessenen flä-

chenspezifischen Widerstands der fünf Zellebenen ist in Abbildung 5-37 dargestellt. Nach Aussage von HEXIS stellen diese Ergebnisse keine Veränderung gegenüber ihren Standard-Stacks mit APS-LSM-Schutzschichten dar [131].

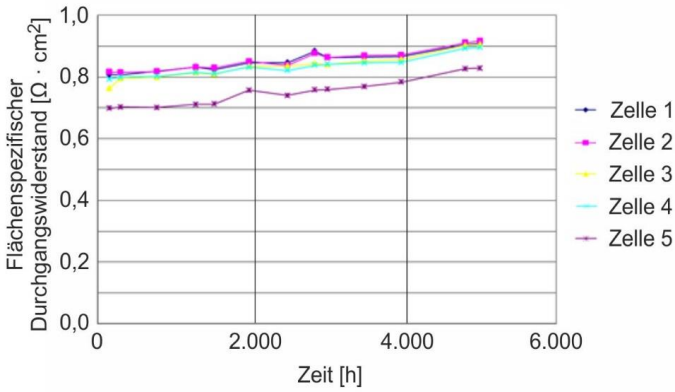


Abbildung 5-37: Messung des flächenspezifischen Widerstandes der fünf Ebenen eines mit APS-MCF-Schutzschichten versehenen HEXIS-Stacks.

Nach dem Abschalten des Stacks wurden die Interkonnektorbauteile in Epoxidharz eingegossen und Querschliffe präpariert. REM-Aufnahmen der APS-MCF-Schicht nahe des Lufteingangs sind in Abbildung 5-38 dargestellt. Das linke Bild zeigt einen der Übergänge zwischen Flanken und Kanalböden, an denen die Schicht am dicksten ist. In diesen Bereichen weist die MCF-Schicht eine für die Verwendung als Chromverdampfungsschutzschicht ausreichend geringe Porosität auf. Allerdings sind auch Risse entstanden, die sich negativ auf den Chromrückhalt der Schicht auswirken können. Auf den Steg-Strukturen der Interkonnektoren ist eine geringe, aber ausreichende Dicke der MCF-Schicht vorhanden, wie das mittlere Bild in Abbildung 5-38 exemplarisch darstellt. Auch an diesen Stellen sind einige Segmentierungsrisse vorzufinden. In Bereichen, an denen zwei Flanken zusammentreffen, die auch als Grate bezeichnet werden, ist eine unzureichende Schichtdicke sowie eine stark poröse Mikrostruktur zu erkennen (rechtes Bild in Abbildung 5-38). Dort ist sowohl der Chromrückhalt als auch der elektrische Kontakt unzureichend. Als Ursache für die Risse wird der große Unterschied der TAKs von CFY und MCF angenommen, wie in Abschnitt 5.1.5 näher diskutiert wurde.

Abbildung 5-39 zeigt REM-Aufnahmen von APS-MCF-Schichten nahe der Nachverbrennungszone des Stacks. Es kann eine Zersetzung des Schichtmaterials beobachtet werden, die durch das Eindringen von Brenngas in die Randbereiche der Interkonnektoren auf der Kathodenseite verursacht wird. Dies wird wahrscheinlich durch die gewählten Abmessungen von Zellen und Interkonnektoren verursacht: Die Zellen sind etwas kleiner als die Interkonnektoren, sodass es in den Randbereichen zur Durchmischung von Luft und Brenngas kommen kann.

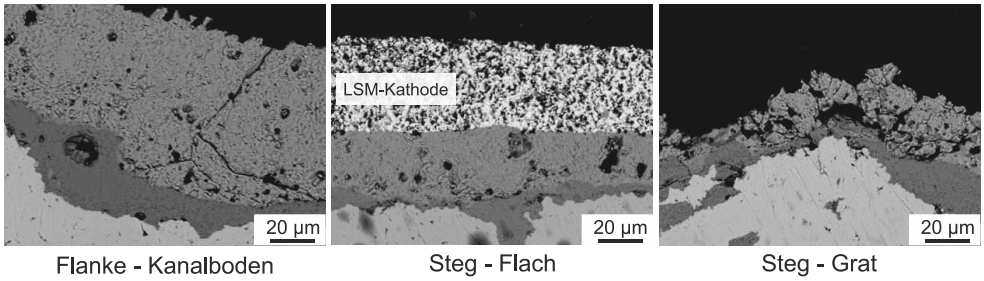


Abbildung 5-38: REM-Aufnahmen von APS-MCF-Schichten auf CFY-Interkonnektoren nach einem Betrieb von 5.000 h bei 850 °C. Die Bilder wurden an verschiedenen Stellen einer Interkonnektorebene nahe des Luft-Einlasses aufgenommen.

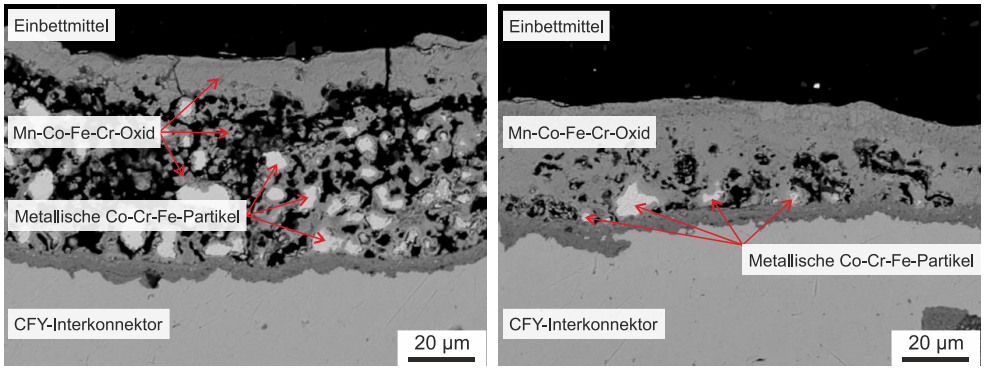


Abbildung 5-39: REM-Aufnahmen der APS-MCF-Schicht auf einem CFY-Interkonnektor nach einem Betrieb von 5.000 h bei 850 °C nahe der Nachverbrennungszone.

Die Ergebnisse der Stack-Versuche zeigen, dass durch eine APS-MCF-Beschichtung der CFY-Interkonnektoren im HEXIS-Design keine signifikante Abnahme der Degradationsrate erreicht werden kann. Aufgrund der geforderten maximalen Schichtdicke von 70 µm werden Teile der Interkonnektoren nur ungenügend beschichtet, wodurch kein ausreichender Chromrückhalt gegeben ist. MCF mit der Stöchiometrie $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ ist für die Anwendung als Schutzschicht auf CFY-Interkonnektoren nicht optimal und derzeit nicht besser als die von HEXIS verwendeten Chromverdampfungsschutzschichten, da sich die TAKs zu stark voneinander unterscheiden und somit während des Betriebs Risse in der MCF-Schicht entstehen. Durch eine gezielte Veränderung der Stöchiometrie könnte eine Mn-Co-Fe-O-Verbindung synthetisiert werden, deren TAK näher an dem des CFY liegt [13]. Die Zersetzung der Schutzschicht nahe der Nachverbrennungszone wird sich wahrscheinlich auch durch eine Anpassung der Stöchiometrie von MCF nicht verhindern lassen. Diese Zersetzung wird von HEXIS aber auch nicht als Problem gesehen, da sie nur einen kleinen, elektrochemisch nicht relevanten Bereich des Stacks betrifft.

5.3 Alternative Methode zur MCF-Beschichtung

Die Untersuchungen der Modellproben und Stacks zeigten, dass APS-MCF-Schichten sehr gut als Chromverdampfungsschutzschichten eingesetzt werden können. Obwohl das APS ein relativ kostengünstiges Verfahren darstellt, sind die Beschichtungen für eine mögliche Markteinführung dennoch zu teuer. Zusätzlich führt die hohe thermische Belastung beim APS zu Verkrümmungen der Bauteile, sodass der Zusammenbau der Stacks erschwert wird. Im Fall von Zellkonzepten mit sehr dünnen Interkonnektoren, wie beispielsweise das Jülicher Kassetten-Design [156], sind diese Verformungen so stark, dass auch mit zusätzlichen Bügelprozessen kein Stack-Aufbau möglich ist. Das Nasspulverspritzen (WPS) ist ein einfaches und kostengünstiges Beschichtungsverfahren, das bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann und sich auf eine große Bauteilanzahl skalieren lässt, jedoch ausschließlich poröse MCF-Grünschichten liefert. Bisher waren Versuche gasdichte Schichten mit diesem Verfahren zu applizieren erfolglos. Eine geringe Gaspermeabilität ist für Chromverdampfungsschutzschichten allerdings essentiell. Zwar konnte bei Experimenten durch reaktives Sintern eine nachträgliche Verdichtung poröser WPS-Schichten erreicht werden [62,113], allerdings steigern die zusätzlich nötigen Wärmebehandlungen die Gesamtkosten dieser Schutzschichten.

In dieser Arbeit wurde versucht, eine Verdichtung der WPS-MCF-Schichten ohne separate Sinterprozesse zu erreichen. Hierfür sollte die in Kap. 5.1.1 beobachtete Volumenexpansion von MCF während der Phasentransformation von der Steinsalz- zur Spinellphase ausgenutzt werden. Durch das Aufbringen von MCF in einer bei Raumtemperatur metastabilen Steinsalzphase führen die oxidierenden Bedingungen während des Brennstoffzellenbetriebs zu einer Transformation in die Spinellphase. Die Sauerstoffaufnahme bewirkt eine Volumenexpansion des Materials und zieht dadurch eine Verdichtung nach sich. In diesem Fall würde sich die Schicht während des Betriebs einer SOFC von selbst abdichten. Die Herstellung des reaktiven Pulvers wurde durch eine 1 h Wärmebehandlung bei 1450 °C unter Argonatmosphäre realisiert, wie in Kapitel 3.2.2 näher erläutert wurde. XRD-Messungen des Ausgangspulvers in der Spinellphase und nach erfolgter Reduktion sind in Abbildung 5-40 gegeben. Das reaktive MCF-Pulver zeigt, wie gewünscht, ausschließlich Reflexe der metastabilen Steinsalzphase. Für die Herstellung der WPS-Suspension wurde die in Tabelle 3-4 zusammengefasste Rezeptur verwendet und diese mit den in Tabelle 3-2 gegeben Beschichtungsparametern auf Crofer 22 APU-Substrate aufgetragen.

Für eine ausreichende Schichtdicke, die auch bei einem Langzeitbetrieb in SOFCs Schutz vor diffundierendem Chrom bietet, wurden vier Lagen gespritzt. Zwischen jeder Lage wurde gewartet, bis die vorangegangene getrocknet war. Nach der erfolgten Beschichtung wurden die Proben für eine Woche in einem Trockenschrank gelagert. Während des Trocknens konnte weder ein Abplatzen der Schicht, noch Trocknungsrisse beobachtet werden. Schliffbilder einer

solchen reaktiven WPS-MCF-Schicht direkt nach dem Beschichtungsvorgang sind in Abbildung 5-41 dargestellt. Es sind eine fein verteilte Porosität und eine gute Anhaftung an das Crofer 22 APU-Substrat zu beobachten. Die Diffraktogramme dieser Schichten zeigen, ebenso wie das Pulverdiffraktogramm des reaktiven MCF, ausschließlich Reflexe einer bei Raumtemperatur metastabilen Steinsalzphase (Abbildung 5-40).

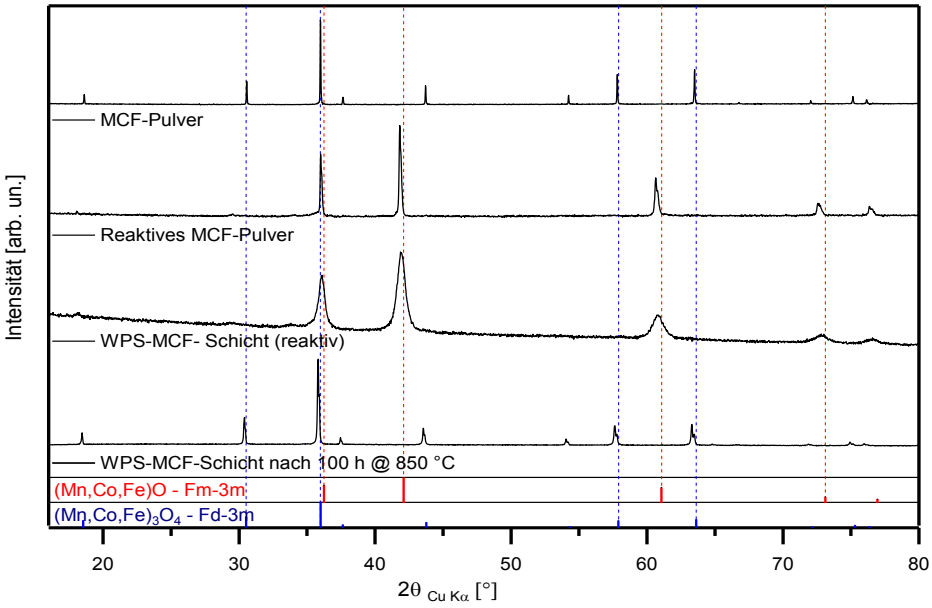


Abbildung 5-40: Diffraktogramme des MCF-Pulvers vor und nach der Reduktion, und der beschichteten Crofer 22 APU-Proben vor und nach einer 100 h Wärmebehandlung bei 850 °C an Luft.

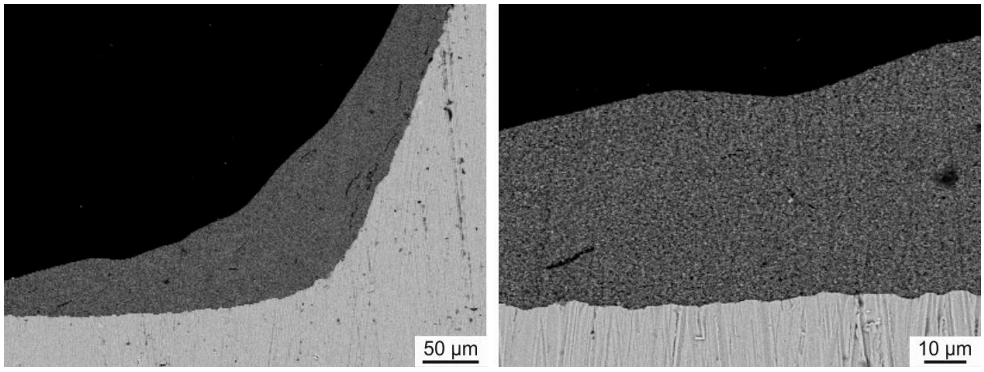


Abbildung 5-41: REM-Aufnahme einer reaktiven WPS-MCF-Schicht auf Crofer 22 APU direkt nach dem Beschichtungsprozess.

Die Schichten wurden für 100 h bei 850 °C unter Luft wärmebehandelt, um den Fügeprozess eines SOFC-Stacks zu simulieren. Abbildung 5-42 zeigt ein Foto der Probenoberfläche und drei REM-Aufnahmen eines Querschliffs dieser Probe nach der Wärmebehandlung. Die Schicht ist an nahezu allen Stellen der Probe abgeplatzt. Anhand der Schliffbilder wird deutlich, dass sie an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat versagt hat und die einzelnen Schichtstücke nur noch an sehr kleinen Bereichen am Stahl haften.

In einer genaueren Untersuchung der Bruchstücke in Abbildung 5-43 kann eine geringe, aber sehr fein verteilte Porosität des MCF beobachtet werden. Es wird angenommen, dass die Schichtbruchstücke eine hohe Gaspermeabilität besitzen. XRD-Messungen der Bruchstücke in Abbildung 5-40 bestätigen, dass die Schicht wie erwartet vollständig in die, bei Raumtemperatur stabile, Spinellphase transformiert ist. Allerdings führte die gewünschte Volumenexpansion des Materials nicht zur geplanten Verdichtung der Schutzschicht, sondern zu starken Spannungen, denen der Schichtverbund nicht standhalten konnte. Eine Verminderung der Schichtdicke, eine langsamere Heizrate und eine Erhöhung sowie eine Verringerung der Rauheit des Substrates konnten das Abplatzen der Schicht nicht verhindern.

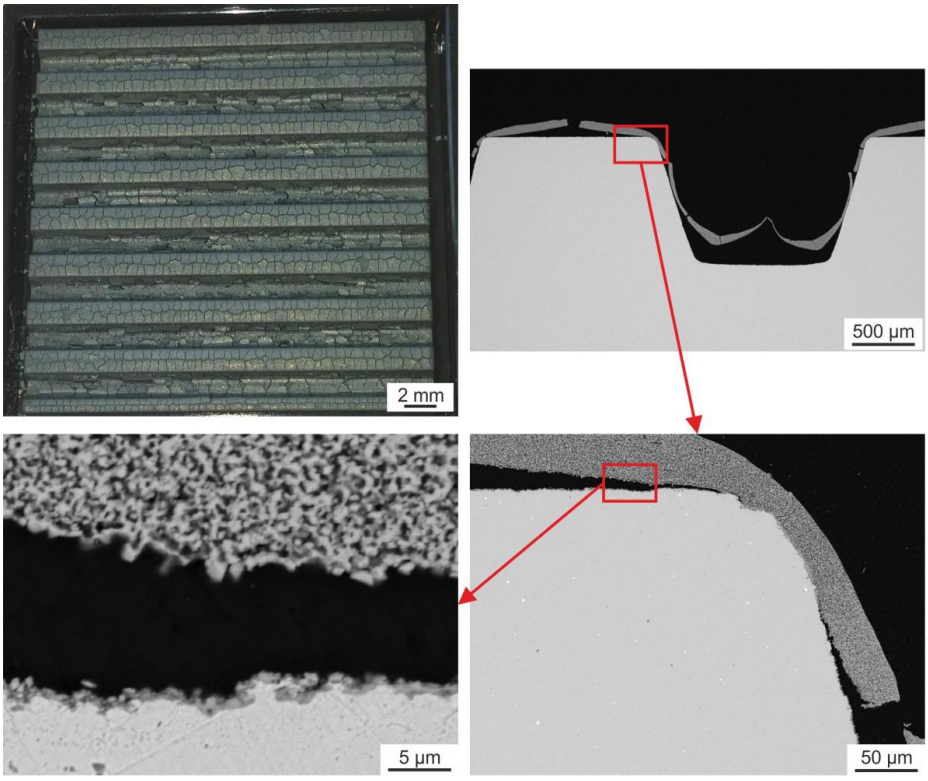


Abbildung 5-42: Foto der Oberfläche und REM-Aufnahmen des Schliffes einer 100 h bei 850 °C an Luft wärmebehandelten, reaktiven WPS-MCF-Schicht auf einem Crofer 22 APU-Substrat.

Es stellt sich die Frage, weshalb bei den Redox-Sinterungen von WPS-MCF-Schichten, die in der Spinellphase aufgebracht wurden [62], kein Abplatzen der Schicht beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung könnte die Cr-Co-Reaktionsschicht liefern, die sich während des Reduktionsprozesses bildet [113]. Eventuell stabilisiert diese Schicht den Schichtverbund bei der anschließenden Oxidation. In diesem Fall wäre eine separate Wärmebehandlung zur Verdichtung der WPS-MCF-Schichten unumgänglich. Allerdings besteht ein weiterer Unterschied zwischen dem reaktiven WPS-MCF-Pulver und den Redox-gesinterten WPS-Schichten. Letztere werden in einer stark reduzierenden Atmosphäre wärmebehandelt, die zu einer Entmischung des Materials führt. Mangan und Eisen werden in eine Steinsalzphase und Kobalt in eine metallische, hexagonale Phase reduziert. Diese starke Reduktion wurde bei der Herstellung des reaktiven Pulvers, aufgrund der Gefahr einer möglichen Selbstentzündung während des WPS, vermieden. Es sind weitere Untersuchungen einer möglichen Applikation reaktiver MCF-Schichten via WPS am IEK-1 geplant. Neben der erwähnten Reduktion des Pulvers zu metallischen Phasen, soll auch die Auswirkung einer Voroxidation der Interkonnektorstähle auf die Schichthaftung untersucht werden. Durch eine Beimischung von Kupfer könnte eventuell eine Verminderung der Sintertemperatur von Co-Mn-Verbindungen erzielt werden, wie sie in Experimenten von Masi et al beobachtet wurde [69].

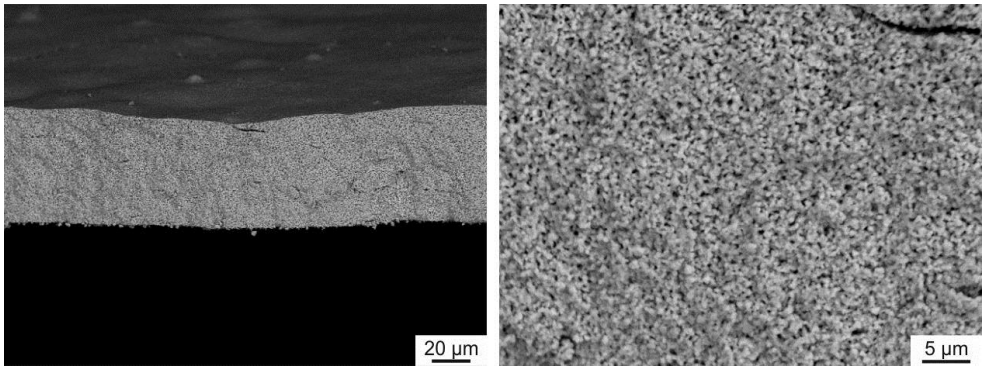


Abbildung 5-43: REM-Aufnahmen des Bruchs eines abgeplatzten Stücks der WPS-MCF-Schicht nach einer 100 h Oxidation bei 850 °C.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) ist ein elektrochemischer Energiewandler, der sowohl Wasserstoff als auch kohlenstoffhaltige Brenngase wie z. B. Erd- und Biogas mit einer hohen Effizienz direkt in elektrische Energie umwandeln kann. Für eine kommerzielle Nutzung müssen die Herstellungskosten gesenkt und die Degradation der Zellen verringert werden. Der Chromvergiftung, einem der wichtigsten Degradationsmechanismen, kann durch den Einsatz von Chromverdampfungsschutzschichten entgegengewirkt werden. Atmosphärisch plasmagespritzte (APS) $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ (MCF) Schichten haben sich für diesen Zweck in Labor- und Stack-Tests als äußerst wirksam erwiesen. Sie zeigten aber während des Betriebs einer SOFC starke Mikrostruktur- und Phasenveränderungen, die in der Literatur nur unzureichend behandelt wurden.

Ziel dieser Arbeit war es, diese Veränderungen zu analysieren, um die zugrundeliegenden Mechanismen zu verstehen. Hierdurch sollten zum einen Langzeitprognosen ermöglicht und zum anderen ein Weg gefunden werden, die Alterung der Schicht zu beschleunigen, um Testzeiten zu verkürzen. Für eine kommerzielle Nutzung in SOFCs sind die Kosten von APS-MCF-Chromverdampfungsschutzschichten zu hoch. Aus diesem Grund wurde das Nasspulverspritzen (WPS) als kostengünstigere Alternative untersucht.

Bei einigen APS-Beschichtungsprozessen mit MCF konnten große Unterschiede der Schichtdicke innerhalb einer Probencharge beobachtet werden. Um die Reproduzierbarkeit der Beschichtungen für die Experimente zu erhöhen, mussten zunächst die Beschichtungsparameter für APS-MCF angepasst werden. Zur Untersuchung der Mikrostruktur- und Phasenveränderung wurden Modellproben mit diesen optimierten Parametern beschichtet und unter Luftatmosphäre wärmebehandelt. Zur Untersuchung des Einflusses der Substrate, kamen die Interkonnektormaterialien Crofer 22 APU, Crofer 22 H und CFY zum Einsatz. Ein Teil der Proben wurde nach der APS-MCF-Beschichtung mittels WPS mit LCC10- oder LSCF-Kathodenkontaktschichten versehen, um die Interdiffusion mit APS-MCF zu analysieren.

Das MCF-Pulver wird während der Beschichtung mittels APS vom geschmolzenen Zustand auf unter 350 °C abgeschreckt. Hierdurch kommt es sowohl zu einer Abscheidung in einer bei niedrigen Temperaturen metastabilen Steinsalzphase als auch zur Ausbildung eines Netzwerks aus Mikrorissen. Die Struktur dieses Netzwerks führt zu einer offenen Porosität, durch die vom Interkonnektor abdampfende Chromoxide über die Gasphase zur Kathode gelangen können und

diese Schichten als Chromverdampfungsschutzschichten somit zunächst unwirksam erscheinen. Durch eine Wärmebehandlungen an Luft werden kinetische Prozesse beschleunigt, die zu einer Phasentransformation des Schichtmaterials von der metastabilen Steinsalzphase (Mn,Co,Fe)O in eine bei unter 1100 °C stabile Spinellphase $(Mn,Co,Fe)_3O_4$ führen. Auf dieser Phasentransformation basieren Mikrostruktur- und Phasenveränderungen von APS-MCF-Schichten, die im Folgenden näher beschrieben werden:

1. Heilung der Mikrorisse
2. Kobaltanreicherung an der Schichtoberfläche
3. Phasenentwicklung und Entmischung des Schichtinnern
4. Entwicklung der Schichtporosität

Die Phasentransformation von der Steinsalz- in die Spinellphase ist mit einer Aufnahme von Sauerstoff verbunden, wodurch es zu einer Volumenexpansion des Materials kommt. Dies geschieht zunächst an solchen Bereichen der APS-MCF-Schichten, an die Luftsauerstoff aus der Ofenatmosphäre gelangt, wie z. B. die Schichtoberfläche, Poren und Risse. Die Volumenexpansion führt zu einem allmählichen Schließen der Risse, wodurch sich die Schicht während der Wärmebehandlung von selbst abdichtet. Es wird eine niedrige Gaspermeabilität der Schicht erreicht, die mittels Luft-Dichtheitsprüfung experimentell nachgewiesen wurde und den Einsatz als Chromverdampfungsschutzschicht ermöglicht.

Durch das Heilen der Mikrorisse vermindert sich die aktive Oberfläche, an der die Phasentransformation stattfindet, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit stark abnimmt. Zur Evaluierung der weiteren Transformation des Materials, welche auch als Oxidation bezeichnet werden kann, muss der Mechanismus berücksichtigt werden, unter dem MCF mit Sauerstoff reagiert. Nach der Literatur ist die Leerstellenkonzentration in $(Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1})_{x-\delta}O_y$, sowohl in der Steinsalzphase ($x = y = 1$) als auch in der Spinellphase ($x = 3$, $y = 4$) unter Luftatmosphäre, auf Kationengitterplätzen höher als auf Anionengitterplätzen ($\delta > 0$). Hierdurch dominiert die Auswärtsdiffusion von Kationen die Oxidation der Schicht. Da der Diffusionskoeffizient von Kobalt in MCF höher ist als der von Mangan und Eisen, reichert sich Kobalt an der Schichtoberfläche an. Die Dicke dieser kobaltreichen Deckschicht wächst mit dem Fortschreiten der Oxidation. Ist die Schicht vollständig in die Spinellphase transformiert, verschwindet die Triebkraft, welche die Entmischung des Materials verursacht hat, sodass konzentrationsbedingte Diffusionsprozesse dominieren. Diese führen bei langen Wärmebehandlungen zu einer Homogenisierung der Elementkonzentrationen, wie eine 10.000 h bei 700 °C ausgelagerte Probe zeigte.

Im Innern der APS-MCF-Schichten konnte nach einer kurzen Auslagerung von 3 h bei 700 °C ein Zweiphasensystem beobachtet werden. Mithilfe von EDX-, XRD- und EBSD-Analysen konnte es einer kobaltreichen Steinsalzphase und einer mangan- und eisenreichen Spinellphase zugeordnet werden. Die extrem feine Verteilung der zwei Phasen in dieser Probe und

einer weiteren unter Vakuum ausgelagerten Probe, lassen vermuten, dass diese anfängliche Phasentransformation des Materials ohne extern zugeführten Sauerstoff eintrat. Somit müsste der für die Transformation nötige Sauerstoff in diesem Fall bereits im frisch gespritzten Zustand der Schicht vorhanden sein. Nach einer Theorie liegt der Sauerstoffanteil der Steinsalzphase $(Mn,Co,Fe)_{1-\delta}O_1$ im frisch gespritzten Zustand höher, als es im Gleichgewichtszustand der Fall wäre. Während der Auslagerung bei hohen Temperaturen führen Diffusionsprozesse zu einer Umverteilung der Elemente, wodurch sich in Teilen der Schicht eine Spinellphase bilden kann. Bei der Ausbildung des Zweiphasensystems findet zusätzlich eine Entmischung des Schichtmaterials statt, sodass sich Kobalt in der Steinsalzphase und sowohl Mangan als auch Eisen in der Spinellphase anreichern. Zwar sind die thermodynamischen Daten für die untersuchte Verbindung unzureichend, allerdings passen die Daten der Einzelkomponenten zu der beobachteten Entmischung. Mit zunehmender Auslagerungszeit unter Luftatmosphäre transformiert das MCF vollständig von der Steinsalz- in die Spinellphase. Die Form der zwei Phasen verändert sich während der Wärmebehandlung von einer fein verteilten, fingerförmigen zu einer globularen Struktur. Diese Entwicklung lässt sich durch die Abnahme der Oberflächenenergie erklären, die mit dieser Umformung verbunden ist. Die Formänderung der Phasen ließ sich, wie auch die Transformation des Materials, durch eine Erhöhung der Temperatur beschleunigen.

Auch der Anteil und die Geometrie der Poren innerhalb der APS-MCF-Schichten werden von der Phasentransformation beeinflusst. Bei kurzen Auslagerungen ruft die Volumenexpansion in den Rissen frisch gespritzter Schichten eine Abnahme der Porosität hervor. Sobald die Risse geschlossen sind, wird die Oxidation der Schicht von der Kationendiffusion zur Schichtoberfläche dominiert, die mit einer Leerstellendiffusion von der Schichtoberfläche in das Schichtinnere einhergeht. Die Leerstellen agglomerieren zu kleinen Poren, deren Entstehung in situ bei Tomographiemessungen am Synchrotron des ESRF beobachtet wurde. Über Oberflächendiffusion der Atome an den Porenrändern bewegen sich diese kleinen Poren innerhalb der Schicht. Treffen die Ränder zweier Poren zusammen, so agglomerieren diese zu einer größeren. Hierbei sinkt die Oberflächenenergie, wie bei der zuvor erwähnten Formänderung der Phasen. Berechnungen der Volumenschrumpfung des Materials, die mit der Auswärtsdiffusion von Kationen einhergeht, stimmen mit dem gemessenen Porositätszuwachs vollständig oxidierter Proben überein. Der begrenzte Zuwachs der Porosität hat bei ausreichender Schichtdicke allerdings keinen negativen Einfluss auf die Gasdichtheit der Schicht und beeinträchtigt damit nicht die Funktion als Chromverdampfungsschutzschicht.

Werden APS-MCF-Schichten in Verbindung mit Kathodenkontaktschichten wärmebehandelt, ist die Interdiffusion je nach verwendetem Material unterschiedlich stark ausgeprägt. Im Fall von zurzeit in Jülicher-Stacks als Standard verwendetem nasspulvergespritztem (WPS) LCC10 kam es zu einer Diffusion von Lanthan in einen kontaktschichtnahen Bereich der MCF-Schichten sowie zu einer Interdiffusion von Kupfer. Nach einer ausreichend langen Wärmebehandlung stellte sich in der gesamten MCF-Schicht eine homogene Kupferkonzentration ein,

die von der gewählten Auslagerungstemperatur abhängt. Bei Verwendung des Kathodenmaterial LSCF als Kontaktschicht kam es ebenfalls zu einer Diffusion von Lanthan, die allerdings wesentlich weniger stark ausgeprägt war als bei LCC10.

Nachuntersuchungen betriebener Stack-Komponenten konnten die beschriebenen Beobachtungen bestätigen und zeigten, dass der Einsatz von APS-MCF-Chromverdampfungsschutzschichten eine chrombedingte Degradation effizient unterbinden kann. Allerdings kam es bei den Stacks nach Versuchszeiten von über 20.000 h zu einem manganbedingten Versagen der Zellen. Die Quelle dieser Manganvergiftung konnte anhand von Stack F1004-21 auf eine manganhaltige Kontaktschicht oder die manganhaltige APS-MCF-Chromverdampfungsschutzschicht eingeschränkt werden. Weitere Stack-Tests werden zeigen, ob sich die Manganvergiftung durch die Verwendung manganfreier Kathodenkontaktschichten (wie z. B. LSCF) trotz Verwendung von APS-MCF-Schutzschichten vermeiden lässt.

Wurden die Substratmaterialien für die APS-MCF-Schichten variiert, konnten im Fall von CFY-Interkonnektoren Schädigungen wie Kontaktverlust und Segmentierungsrisse in der Schicht beobachtet werden. Diese wurden wahrscheinlich durch den zu großen Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von CFY und MCF verursacht. Eine Übertragung des Schutzschichtsystems auf alternative Interkonnektormaterialien ist somit nicht ohne weitere Anpassungen der Pulverstöchiometrie von MCF oder der APS-Beschichtungsparameter möglich.

Es wurde versucht die Verdichtung von MCF, während einer Phasentransformation von der Steinsalz- in die Spinellphase, für die Herstellung gasdichter WPS-MCF-Schichten zu verwenden. Hierfür wurde das Pulver zunächst in eine metastabile Steinsalzphase reduziert, als poröse Schicht appliziert und anschließend unter Luft wärmebehandelt. Die erwünschte Volumenexpansion des Materials während dieser Wärmebehandlung führte allerdings zu hohen thermischen Spannungen, wodurch es zum Abplatzen der Schicht kam. Es sind weitere Experimente reaktiver WPS-MCF-Schutzschichten geplant. Zum einen sollen die Auswirkungen einer Voroxidation der Substrate auf die Schichthaftung analysiert und zum anderen der Reduktionsprozess des Pulvers variiert werden.

Die beobachtete Verdichtung von APS-MCF-Schichten könnte auch für andere Anwendungsfelder interessant sein, wobei sich das Konzept der Selbstheilung auch auf weitere metastabil applizierte APS-Schichten übertragen lässt. Durch eine Verringerung der Temperatur werden die Oxidationsprozesse verlangsamt, sodass die selbstheilenden Eigenschaften der Schichten über einen längeren Zeitraum erhalten bleiben.

Literaturverzeichnis

[1] T.F. Stocker, Climate change 2013: The physical science basis ; Working Group I contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, 2014.

[2] S. Rahmstorf, H.J. Schellnhuber, Der Klimawandel: Diagnose, Prognose, Therapie, CH Beck, 2012.

[3] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), Aktionsprogramm Klimaschutz 2020: BMUB, 2014.

[4] A. Stambouli, E. Traversa, Renewable and Sustainable Energy Reviews 6 (2002) 433–455.

[5] Fuel Cells Bulletin 2016 (2016) 3–4.

[6] Enhanced Online News, KYOCERA Develops Industry's First 3-Kilowatt Solid-Oxide Fuel Cell for Institutional Cogeneration: Most efficient SOFC on the market using proprietary ceramic technology, 2017, http://www.enhancedonline-news.com/news/eon/20170706005442/en, accessed 15 September 2017.

[7] Daten des SOFC-Systems "Galileo" von HEXIS, http://www.hexis.com/de/systemdaten.

[8] L. Blum, L.G. de Haart, J. Malzbender, N.H. Menzler, J. Remmel, R. Steinberger-Wilckens, Journal of Power Sources 241 (2013) 477–485.

[9] E. Konysheva, H. Penkalla, E. Wessel, J. Mertens, U. Seeling, L. Singheiser, K. Hilpert, Journal of the Electrochemical Society 153 (2006) A765.

[10] S.P. Jiang, X. Chen, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 505–531.

[11] A. Neumann, Chrom-bezogene Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen. Dissertation / PhD ThesisBook, 2010.

[12] X. Montero, F. Tietz, D. Sebold, H.P. Buchkremer, A. Ringuede, M. Cassir, A. Laresgoiti, I. Villarreal, Journal of Power Sources 184 (2008) 172–179.

[13] T. Kiefer, Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen, Forschungszentrum Jülich, 2007.

[14] D.R. Udomsilp, Charakterisierung des Kontaktwiderstands der kathodenseitigen SOFC Kontaktierung. Masterarbeit, Aachen, 2014.

[15] D. Udomsilp, D. Roehrens, N.H. Menzler, R. Conradt, O. Guillon, ECS Transactions 68 (2015) 751–756.

[16] E. Saoutieff, G. Bertrand, M. Zahid, L. Gautier, in: 216th ECS Meeting, October 4 - October 9, 2009, pp. 1397–1402.

[17] J. Puranen, M. Pihlatie, J. Lagerbom, G. Bolelli, J. Laakso, L. Hyvärinen, M. Kylmälahti, O. Himanen, J. Kiviaho, L. Lusvarghi, P. Vuoristo, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 17284–17294.

[18] R. Vaßen, N. Grünwald, D. Marcano, N.H. Menzler, R. Mücke, D. Sebold, Y.J. Sohn, O. Guillon, Surface and Coatings Technology 291 (2016) 115–122.

[19] S.J. Han, Z. Pala, S. Sampath, Journal of Power Sources 304 (2016) 234–243.

[20] Uni Stuttgart, Die Brennstoffzelle im Laborversuch, http://www.ipc.uni-stuttgart.de/demokurs/Brennstoffzelle.pdf.

[21] G.P. Merker, Verbrennungsmotoren - Merker - Buch // Verbrennungsmotoren: Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung, 3., überarbeitete und aktualisierte Aufl., B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage, Wiesbaden, Wiesbaden, 2006.

[22] U.S. Department of Energy (DoE), Hydrogen Fuel Cells, www.hydrogen.energy.gov.

[23] S.E. Veyo, S.D. Vora, K.P. Litzinger, W.L. Lundberg 823–829.

[24] M. Ettler, Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen, Forschungszentrum Jülich, 2009.

[25] T. Yoshida, K. Kojima, Interface magazine 24 (2015) 45–49.

[26] M. Winter, R.J. Brodd, Chem. Rev. 104 (2004) 4245–4270.

[27] N.H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H.P. Buchkremer, D. Sto¨ver, Journal of Materials Science 45 (2010) 3109–3135.

[28] N.H. Menzler, A. Beez, N. Grünwald, D. Sebold, Q. Fang, R. Vaßen, Meeting Abstracts MA2017-03 (2017) 339.

[29] S.C. Singhal, High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications, Elsevier, Oxford, 2003.

[30] M.C. Tucker, Journal of Power Sources 195 (2010) 4570–4582.

[31] K. Tomida, T. Kabata, N. Hisatome, A. Yamashita, H. Tsukuda, S. Ohkuma, T. Kiyabu, ECS Transactions 7 (2007) 173–180.

[32] F.J. Gardner, M.J. Day, N.P. Brandon, M.N. Pashley, M. Cassidy, Journal of Power Sources 86 (2000) 122–129.

[33] M. Cassidy, S. Boulfrad, J. Irvine, C. Chung, M. Jorger, C. Munnings, S. Pyke, Fuel Cells 9 (2009) 891–898.

[34] H. Zhu, R.J. Kee, ECS Transactions 35 (2011) 895–902.

[35] A. Haeffelin, J.-C. Njodzefon, E. Matte, P. Lupetin, Meeting Abstracts MA2017-03 (2017) 154.

[36] C.M. Berger, Sauerstoffspeicher für die oxidkeramische Batterie: Herstellung, Charakterisierung und Betriebsverhalten. Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, Jülich, 2016.

[37] D.-I.K. Stehlík, Zur Degradation oxidkeramischer Brennstoffzellen. Dissertation, München, 2009.

[38] D. Stolten, B. Emonts, Fuel cell science and engineering: Materials, processes, systems and technology, John Wiley & Sons, 2012.

[39] C. Sun, R. Hui, J. Roller, J Solid State Electrochem 14 (2010) 1125–1144.

[40] W.J. Quadakkers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser, Mat. at High Temp. 20 (2003) 115–127.

[41] Crofer 22 APU Werkstoffdatenblatt Nr. 4146, ThyssenKrupp VDM, 2010, http://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Crofer_22_APU.pdf.

[42] ThyssenKrupp VDM GmbH, Plettenberger Str. 2, D-58791 Werdohl.

[43] Plansee, https://www.plansee.com/de/werkstoffe/chrom.html.

[44] L. Blum, S.M. Groß, J. Malzbender, U. Pabst, M. Peksen, R. Peters, I.C. Vinke, Journal of Power Sources 196 (2011) 7175–7181.

[45] M. Bram, S. Reckers, P. Drinovac, J. Mönch, R.W. Steinbrech, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Journal of Power Sources 138 (2004) 111–119.

[46] J. Duquette, A. Petric, Journal of Power Sources 137 (2004) 71–75.

[47] S.P. Simner, J.W. Stevenson, Journal of Power Sources 102 (2001) 310–316.

[48] N.H. Menzler, F. Tietz, M. Bram, I.C. Vinke, L.B. de Haart, Advances in Solid Oxide Fuel Cells IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 29, Issue 5 (2009) 93–104.

[49] Abbildung freundlicherweise von Frau Ute de Haart zur Verfügung gestellt. (persönliche Mitteilung am 23.08.2017).

[50] N.H. Menzler, A. Mai, D. Stöver, Handbook of Fuel Cells (2009).

[51] A. Mai, V.A.C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stöver, Proceedings of the 12th International Conference on Solid State Ionics 176 (2005) 1341–1350.

[52] E. Konysheva, U. Seeling, A. Besmehn, L. Singheiser, K. Hilpert, Journal of Materials Science 42 (2007) 5778–5784.

[53] S. Badwal, R. Deller, K. Foger, Y. Ramprakash, J. Zhang, Solid State Ionics 99 (1997) 297–310.

[54] A. Beez, X. Yin, N.H. Menzler, R. Spatschek, M. Bram, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) F3028-F3034.

[55] Y.D. Zhen, A. Tok, S.P. Jiang, F. Boey, Journal of Power Sources 170 (2007) 61–66.

[56] R. Trebbels, Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme. Dissertation, Aachen, 2009.

[57] M. Stanislowski, J. Froitzheim, L. Niewolak, W.J. Quadakkers, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser, Journal of Power Sources 164 (2007) 578–589.

[58] K. Hilpert, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 3642.

[59] N. Shaigan, W. Qu, D.G. Ivey, W. Chen, Journal of Power Sources 195 (2010) 1529–1542.

[60] Q. Fu, F. Tietz, D. Sebold, E. Wessel, H.-P. Buchkremer, Corrosion Science 54 (2012) 68–76.

[61] J. Puranen, J. Laakso, M. Honkanen, S. Heinonen, M. Kylmälahti, S. Lugowski, T.W. Coyle, O. Kesler, P. Vuoristo, International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 6216–6227.

[62] J.-E. Hong, M. Bianco, J. van herle, R. Steinberger-Wilckens, ECS Transactions 68 (2015) 1581–1587.

[63] J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, D.-S. Park, J Mater Sci 44 (2009) 843–848.

[64] S. Molin, P. Jasinski, L. Mikkelsen, W. Zhang, M. Chen, P.V. Hendriksen, Journal of Power Sources 336 (2016) 408–418.

[65] A. Das Sharma, J. Mukhopadhyay, R.N. Basu, in: ECS Transactions (2011), pp. 2509–2517.

[66] W. Huang, S. Gopalan, U.B. Pal, S. Basu, in: ECS Transactions, ECS, 2008, pp. 405–411.

[67] J. Puranen, J. Laakso, M. Kylmälahti, P. Vuoristo, J Therm Spray Tech 22 (2013) 622–630.

[68] L. Blum, P. Batfalsky, Q. Fang, L.G.J. de Haart, J. Malzbender, N. Margaritis, N.H. Menzler, R. Peters, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) F1199-F1205.

[69] A. Masi, M. Bellusci, S.J. McPhail, F. Padella, P. Reale, J.-E. Hong, R. Steinberger-Wilckens, M. Carlini, Journal of the European Ceramic Society 37 (2017) 661–669.

[70] R. Gross, A. Marx, Festkörperphysik, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2014.

[71] A. Schoenflies, Krystallsysteme und Krystallstructur, Druck und Verlag von BG Teubner, 1891.

[72] International tables for crystallography, Reidel [u.a.], Dordrecht u.a., 2006.

[73] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, J American Ceramic Society 82 (1999) 3279–3292.

[74] Phase Equilibria Diagrams Online Database (NIST Standard Reference Database 31), The American Ceramic Society and the National Institute of Standards and Technology, 2018. Figure Numbers 2-7, 2-8, 2-9, 2-10, www.nist.gov/srd/nist31.cfm.

[75] E.V. Pashkova, E.B. Novosadvoa, V.P. Chalyi, A.N. Antishko, Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal 53 (1987) 26–29.

[76] E. Aukrust, A. Muan, J American Ceramic Society 46 (1963) 511.

[77] I. Aoki, Journal of the Physical Society of Japan 17 (1962) 53–61.

[78] D.G. Wickham, W.J. Croft, Journal of Physics and Chemistry of Solids 7 (1958) 351–360.

[79] Y.V. Golikov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater 24 (1988) 1145–1149.

[80] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, M.-A. van Ende, Calphad 54 (2016) 35–53.

[81] H. Mehrer, Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Springer Berlin Heidelberg, 2007.

[82] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier, London, 1988.

[83] A. Fick, Annalen der Physik 170 (1855) 59–86.

[84] M. Martin, The Journal of Chemical Thermodynamics 35 (2003) 1291–1308.

[85] H. Schmalzried, W. Laqua, Oxidation of Metals 15 (1981) 339–353.

[86] H. Schmalzried, Chemical kinetics of solids, John Wiley & Sons, 2008.

[87] P. Haasen, Physikalische Metallkunde, 3., neubearb. u. erw. Aufl., Springer, Berlin, 1994.

[88] R. Dieckmann, Proceedings of the 12th International Conference on Solid State Ionics 12 (1984) 1–22.

[89] A. Kaczmarska, Z. Grzesik, S. Mrowec, High Temperature Materials and Processes 31 (2012).

[90] F. Lu, R. Dieckmann, Solid State Ionics 59 (1993) 71–82.

[91] Y. Yin, R.M. Rioux, C.K. Erdonmez, S. Hughes, G.A. Somorjai, A.P. Alivisatos, Science 304 (2004) 711–714.

[92] C.J. Weststrate, M.M. Hauman, D.J. Moodley, A.M. Saib, E. van Steen, J.W. Niemantsverdriet, Top Catal 54 (2011) 811–816.

[93] P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs, J Therm Spray Tech 10 (2001) 44–66.

[94] R. Vassen, H. Kassner, A. Stuke, F. Hauler, D. Hathiramani, D. Stover, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 4432–4437.

[95] P. Fauchais, J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) R86-R108.

[96] F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz, Moderne Beschichtungsverfahren, John Wiley & Sons, 2006.

[97] Plasma spray process: Advanced Coatings, http://www.advanced-coating.com/english/spraying-plasma.htm.

[98] J. Zierhut, Entwicklung von Diagnostikverfahren zur Optimierung von Plasmaspritzsystemen, 2000.

[99] N. Schlegel, Untersuchungen zu suspensionsplasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen, 2016.

[100] F. Paschen, Ann. Phys. 273 (1889) 69–96.

[101] M.E. Lieberman, A.J. Lichtenberg, Principles of plasma discharges and materials processing, 2nd ed., Wiley Interscience, New-York, NY, 2005.

[102] A.B. Murphy, C.J. Arundelli, Plasma Chem Plasma Process 14 (1994) 451–490.

[103] A.B. Murphy, Plasma Chem Plasma Process 20 (2000) 279–297.

[104] M.G. Mutter, Herstellung thermisch gespritzter Schichten mit optimierten Spannungseigenschaften, Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Verlag, Jülich, 2016.

[105] R. Vaßen, F. Traeger, D. Stöver, Journal of Thermal Spray Technology 13 (2004) 396–404.

[106] R. Vaßen, D. Hathiramani, J. Mertens, V. Haanappel, I.C. Vinke, Surface and Coatings Technology 202 (2007) 499–508.

[107] M. Moss, D.L. Smith, R.A. Lefever, Appl. Phys. Lett. 5 (1964) 120–121.

[108] O. Thomann, M. Pihlatie, M. Rautanen, O. Himanen, J. Lagerbom, M. Mäkinen, T. Varis, T. Suhonen, J. Kiviaho, J Therm Spray Tech 22 (2013) 631–639.

[109] J. Bergholz, Herstellung und Charakterisierung oxiddispersionsverstärkter Haftvermittlerschichten, Forschungszentrum, Zentralbibliothek, Jülich, 2017.

[110] F. Hauler, Plasmagespritzte Schutzschichten zur Verhinderung der Chromabdampfung bei metallischen Interkonnektoren der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC). Diplomarbeit, Karlsruhe, Jülich, 2007.

[111] A. Ruder, H.P. Buchkremer, H. Jansen, W. Malléner, D. Stöver, Surface and Coatings Technology 53 (1992) 71–74.

[112] Z. Yang, G. Xia, S.P. Simner, J.W. Stevenson, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1896.

[113] N.J. Magdefrau, L. Chen, E.Y. Sun, J. Yamanis, M. Aindow, Journal of Power Sources 227 (2013) 318–326.

[114] H. Hattendorf, L. Niewolak, W.J. Quadakkers, Jahresmagazin Ingenierwissenschaften—Im Fokus: Werkstofftechnologien, ISSN 1618–8357.

[115] R. Hojda, W. Heimann, W.J. Quadakkers, Techforum / Thyssen-Krupp (2003) 20–23.

[116] Olaf Medenbach, http://homepage.rub.de/olaf.medenbach/index.html.

[117] L. Reimer, Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis, IOP Publishing, 2000.

[118] H. Sawada, N. Shimura, F. Hosokawa, N. Shibata, Y. Ikuhara, Microscopy 64 (2015) 213–217.

[119] D.B. Williams, C.B. Carter, P. Veyssiere, Transmission electron microscopy: A textbook for materials science, 2nd ed., Springer, New York, London, 1998 // 2009.

[120] L. de Broglie, Recherches sur la théorie des quanta, 1924.

[121] E. Abbe, Journal of Microscopy 1 (1881) 388–423.

[122] Z. Yan, O. Guillon, C.L. Martin, S. Wang, C.-S. Lee, D. Bouvard, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 223107.

[123] Z. Yan, O. Guillon, S. Wang, C.L. Martin, C.-S. Lee, D. Bouvard, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 263107.

[124] B.E. Warren, X-ray Diffraction, Courier Corporation, 1969.

[125] W.H. Bragg, W.L. Bragg, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 88 (1913) 428–438.

[126] G.S. Pawley, Journal of applied crystallography 14 (1981) 357–361.

[127] H.M. Rietveld, Acta Crystallographica 22 (1967) 151–152.

[128] J.H. Hubbell, S.M. Seltzer, Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements Z= 1 to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest, 1995.

[129] A.X. Bruker, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, Karlsruhe, Germany (2008).

[130] G.E. Lloyd, Mineralogical Magazine 51 (1987) 3–19.

[131] A. Mai, F. Fleischhauer, R. Denzler, A. Schuler, ECS Transactions 78 (2017) 97–106.

[132] J.L. Gautier, S. Barbato, J. Brenet, Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie II 294 (1982) 427–430.

[133] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takéuchi, Proceedings of the Japan Academy, Series B 55 (1979) 43–48.

[134] N. Grünwald, D. Sebold, Y.J. Sohn, N.H. Menzler, R. Vaßen, Journal of Power Sources 363 (2017) 185–192.

[135] P. Ried, C. Lorenz, A. Brönstrup, T. Graule, N.H. Menzler, W. Sitte, P. Holtappels, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 1801–1808.

[136] K. Przybylski, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 897.

[137] E.A. Gulbransen, Annals of the New York Academy of Sciences 58 (1954) 830–842.

[138] NETZSCH Gerätebau GmbH, Handbuch Netzsch, TMA 402 F1 Hyperion, 2012.

[139] N. Claussen, G. Lindemann, G. Petzow, Ceramics International 9 (1983) 83–86.

[140] K.A. Gross, C.C. Berndt, H. Herman, Journal of Biomedical Materials Research Part A 39 (1998) 407–414.

[141] J. Nerz, B. Kushner, A. Rotolico, J Therm Spray Tech 1 (1992) 147–152.

[142] T.P. Shmyreva, L.V. Mukhina, in: 1994 Thermal spray industrial applications: Proceedings, 1994.

[143] S. Naka, M. Inagaki, T. Tanaka, J Mater Sci 7 (1972) 441–444.

[144] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie (Eds.), Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice, Springer US, Boston, MA, 2005.

[145] E.O. Kirkendall, A.D. Smigelskas, AIME TRANS 171 (1947) 130–142.

[146] M. Bobeth, M. Gutkin, W. Pompe, A.E. Romanov, phys. stat. sol. (a) 165 (1998) 165–184.

[147] F. Seitz, Acta Metallurgica 1 (1953) 355–369.

[148] A. Petric, H. Ling, J American Ceramic Society 90 (2007) 1515–1520.

[149] T. Kiefer, M. Zahid, F. Tietz, D. Stöver, H.-R. Zerfass (Eds.), Electrical conductivity and thermal expansion coefficientes of spinels in the series MnCo2-xFexO4 for application as a protective layer in SOFC, 2005.

[150] L. Blum, Electrochimica Acta 223 (2017) 100–108.

[151] R. Peters, R. Dahl, U. Klüttgen, C. Palm, D. Stolten, Journal of Power Sources 106 (2002) 238–244.

[152] J. Meusinger, E. Riensche, U. Stimming, Journal of Power Sources 71 (1998) 315–320.

[153] Reprinted from International Journal of Hydrogen Energy, Vol 38/ Issue 36, Q. Fang, L. Blum, P. Batfalsky, N. H. Menzler, U. Packbier, D. Stolten, "Durability test and degradation behavior of a 2.5 kW SOFC stack with internal reforming of LNG", Pages No. 16346 & 16348, Copyright (2013), with permission from Elsevier.

[154] J. Malzbender, P. Batfalsky, R. Vaßen, V. Shemet, F. Tietz, Journal of Power Sources 201 (2012) 196–203.

[155] Republished with permission of J. Electrochem. Soc., from "SOFC Stack and System Development at Forschungszentrum Jülich",L. Blum, P. Batfalsky, Q. Fang, L.G.J. de Haart, J. Malzbender, N. Margaritis, N.H. Menzler, R. Peters, 2. vol. 162 (10), permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

[156] L. Blum, H.-P. Buchkremer, S. Gross, A. Gubner, L.G.J. de Haart, H. Nabielek, W.J. Quadakkers, U. Reisgen, M.J. Smith, R. Steinberger-Wilckens, R.W. Steinbrech, F. Tietz, I.C. Vinke, Fuel Cells 7 (2007) 204–210.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen Personen bedanken, die mich während meiner Doktorandenzeit unterstützt haben. Die letzten drei Jahre, in denen ich mich im Institut für Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) am Forschungszentrum Jülich mit meiner Promotion beschäftigt hatte, waren eine harte, aber auch interessante und lehrreiche Zeit.

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Vaßen für die hervorragende Betreuung, die motivierenden Gespräche und die konstruktiven Diskussionen bedanken. Durch eine ungezwungene Arbeitsatmosphäre konnte ich auch eigene Ideen einbringen.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Norbert H. Menzler, der mir in allen Fragen mit seiner Erfahrung und Fachkenntnis geduldig zur Seite stand und mir ebenfalls die Möglichkeit gab, meine eigenen Ideen zu entfalten.

Für die Übernahme des Zweitreferats möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Alexander Hartmaier und für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission bei Prof. Dr. Romuald Skoda bedanken. Prof. Dr. Olivier Guillon danke ich für das Mitwirken bei meiner Arbeit als Institutsleiter.

Ich empfand die Arbeitsatmosphäre am IEK-1 stets als angenehm, freundlich und konstruktiv, wofür ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen bedanken möchte. Bei Frank Kurze, Karl-Heinz Rauwald, Ralf Laufs, Volker Bader, Dr. Yoo Jung Sohn, Dr. Doris Sebold, Marie-Theres Gerhards, Werner Herzhof, Markus Brauner, Tobias Offermanns und Erhan Sucuoglu möchte ich mich im Besonderen für die technische Unterstützung und ihre Expertise bedanken, ohne die meine Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Auch die herzliche, witzige und einzigartige Arbeitsatmosphäre in der Materialografie – wesentlich geprägt durch Mark Kappertz – will ich hier erwähnen.

Bei Dr. Georg Mauer und PD Dr. Martin Bram bedanke ich mich für die ausführliche Beantwortung meiner Fragen rund um das Thema thermisches Beschichten und die lehrreichen Gespräche über Elektrochemie. Dr. Robert Mücke danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung von so mancher Messung.

Ich möchte mich herzlich bei meinen derzeitigen und ehemaligen Bürokollegen Dr. Denise Koch, Anna Windmüller, Prof. Dr. Jesus Gonzales und Dr. Wenting He für eine unterhaltsame Arbeitsatmosphäre und die Duldung meines botanischen Gartens auf meinem Schreibtisch bedanken.

Bei Vicky Tirtey, Stefan Weitz, Hiltrud Moitroux, Marianne Meyer, Iris Schönneis-Vogel, Sandra Schädel, Ivonne Lichtenfeld und Marlene Pionke möchte ich mich für die vielfältige administrative Hilfe bedanken.

Ein weiteres Dankeschön richtet sich an meine Kollegen und Kolleginnen Fabian Grimm, Tobias Kalfhaus, Christoph Vorkötter, Markus Mutter, Jan Bergholz, Kevin Schiemann, Alexander Beez, David Udomsilp, Florian Thaler, Joao Gustavo Peraira da Silva, Dr. Carolin Frey und Kai Wilkner.

Ich habe mich über die exzellente Zusammenarbeit mit allen benachbarten Instituten gefreut, da ich hierdurch die Stärke des Forschungszentrums – die Expertise diverser Fachbereiche auf einem Campus zu vereinen – optimal nutzen konnte. Diese Zusammenarbeit hängt natürlich im Besonderen von der Hilfsbereitschaft der Kollegen ab. Für die wissenschaftliche Unterstützung bedanke ich mich bei Prof. Dr. Willem J. Quadakkers und Prof. Dr. Robert Spatschek, für die Durchführung zahlreicher Messungen bei Dr. Egbert Wessel und für die Herstellung einer aufwändigen Mikroprobe bei Maximilian Kruth.

Ich danke Dr. Olaf Medenbach (Unternehmen Medenbach, Bochum) für seine konstruktiven Ratschläge und den unbürokratischen Support bei der Probenherstellung. Bei den Kollegen vom ESRF in Grenoble bedanke ich mich für ihre Gastfreundschaft und ihre Geduld bei den Tomografiemessungen.

Ich möchte dem Bundesministerium für Bildung und Forschung und den Projektpartnern Hexis und Plansee für die Finanzierung des Verbundprojektes „SOFC-Degradation“ (Fördernummer: 03SF0494A) danken, wodurch diese Arbeit erst ermöglicht wurde. In Zuge dessen möchte ich mich auch für die gute Zusammenarbeit mit Xiaoyan Yin (Forschungszentrum Jülich, IEK-2) und Atef Zekri (Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Institut für Physik) bedanken.

Im Besonderen möchte ich mich bei meinen Eltern Frank und Bärbel, meiner Großmutter Frauke, meinem Onkel Robin sowie meinen Geschwistern Mirko, Lukas, Antonia und Ingela für ihre Unterstützung bedanken. Danke, dass ihr immer an mich geglaubt habt und mir den Mut gegeben habt, diese Arbeit zu beginnen.

Mein größter Dank gilt meiner Freundin Ann-Sophie, die mich während der Promotionszeit unentwegt unterstützt und das Manuskript mehrfach kritisch durchgesehen hat. Vielen Dank für deinen Rückhalt, deine uneingeschränkte Zuversicht und deine Liebe.

Band / Volume 409
Reactions between nitrite and soil organic matter and their role in nitrogen trace gas emissions and nitrogen retention in soil
J. Wei (2018), XXII, 160 pp
ISBN: 978-3-95806-299-3

Band / Volume 410
The impact of soil water distribution on root development and root water uptake of winter wheat
G. Cai (2018), xviii, 143 pp
ISBN: 978-3-95806-303-7

Band / Volume 411
Charakterisierung und Optimierung der Grenzfläche Elektrolyt/Kathode in metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen
D. Udomsilp (2018), XI, 176 pp
ISBN: 978-3-95806-304-4

Band / Volume 412
Formation of Secondary Organic Aerosol from Photo-Oxidation of Benzene: a Chamber Study
S. H. Schmitt (2018), III, 250 pp
ISBN: 978-3-95806-305-1

Band / Volume 413
Mechanismen der chrombasierten Degradation von metallgestützten Festoxid-Brennstoffzellen
A. Beez (2018), VIII, 144 pp
ISBN: 978-3-95806-306-8

Band / Volume 414
Entwicklung eines Werkzeugs zur Modellierung der Nettoerosion im Hauptraum der Brennkammer eines Tokamaks und Studium der Plasma-Wand-Wechselwirkung an DEMO1
M. Beckers (2018), XIX, 150 pp
ISBN: 978-3-95806-307-5

Band / Volume 415
Fehlstellendotierung von Eisenoxid- und Bismutsulfid-Nanopartikeln
J. P. Mock (2018), v, 187 pp
ISBN: 978-3-95806-309-9

Band / Volume 416
Nanocrystalline Silicon Oxide in Silicon Heterojunction Solar Cells
A. Richter (2018), 166 pp
ISBN: 978-3-95806-310-5

Band / Volume 417
Gas-to-Particle Partitioning of Major Oxidation Products from Monoterpenes and Real Plant Emissions
G. Gkatzelis (2018), xii, 128 pp
ISBN: 978-3-95806-314-3

Band / Volume 418
The Dynamics of Electrons in Linear Plasma Devices and its Impact on Plasma Surface Interaction
M. Hubeny (2018), 141 pp
ISBN: 978-3-95806-316-7

Band / Volume 419
Tomographic reconstruction of gravity wave parameters from satellite-borne airglow observations
R. Song (2018), 136 pp
ISBN: 978-3-95806-317-4

Band / Volume 420
Reduktion von Edelmetallen in der Wasserstoffelektrode bei der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse
P. Paciok (2018), VII, 187 pp
ISBN: 978-3-95806-320-4

Band / Volume 421
Mechanismen des Hochtemperaturrisswachstums in einem ferritischen Stahl an Luft und in Wasserdampf
T. Fischer (2018), VIII, 216 pp
ISBN: 978-3-95806-326-6

Band / Volume 422
Selbstheilende plasmagespritzte $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$-Schutzschichten in Festoxidbrennstoffzellen
N. Grünwald (2018), x, 140 pp
ISBN: 978-3-95806-327-3

Weitere ***Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich*** unter
http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 422
ISBN 978-3-95806-327-3

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

JÜLICH
Forschungszentrum