

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Verdampfung von Werkstoffen beim Betrieb von Hochtemperatur- brennstoffzellen (SOFCs)

Michael Stanislawski

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band/Volume 54

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 2:
Werkstoffstruktur und -eigenschaften

Verdampfung von Werkstoffen beim Betrieb von Hochtemperatur- brennstoffzellen (SOFCs)

Michael Stanislawski

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band/Volume 54

ISSN 1433-5522

ISBN 3-89336-438-2

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet
über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2006

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 54

D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2006)

ISSN 1433-5522
ISBN 3-89336-438-2

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Verdampfung von Werkstoffen beim Betrieb von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)

Michael Stanislawski

Kurzzusammenfassung

Planare oxidkeramische Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFCs) bieten aufgrund ihrer hohen Wirkungsgrade und ihrer vielseitigen Verwendbarkeit eine Reihe von Vorteilen gegenüber herkömmlichen Wärmekraftmaschinen und anderen Brennstoffzellentypen.

Eines der Hauptprobleme bei der Entwicklung planarer SOFCs besteht in dem Auftreten von Alterungseffekten beim Langzeitbetrieb. Diese hängen u.a. mit der Freisetzung gasförmiger Cr-Spezies aus metallischen Interkonnektorwerkstoffen zusammen, die zu einer Hemmung der an der Kathode ablaufenden elektrochemischen Prozesse und einer raschen Degradation der Zelleistung führen.

Ein Ziel weiterer Entwicklungen besteht in der Absenkung der Betriebstemperaturen der planaren SOFCs von derzeit 800°C auf < 700°C. Zu diesem Zweck müssen alternative Elektrolytmaterialien mit höheren Sauerstoffionenleitfähigkeiten entwickelt werden. Dotierte Lanthangallate erweisen sich in dieser Hinsicht als vielversprechend. Bei diesen Materialien kann es auf der Anodenseite der Zelle zu einer Zersetzung infolge der Verdampfung flüchtiger Ga-Verbindungen kommen, wodurch ihre Verwendbarkeit in SOFCs in Frage gestellt ist.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der genannten Degradationserscheinungen zugrundeliegenden Verdampfungsreaktionen. Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsanlage nach dem Prinzip der Transpirationsmethode aufgebaut.

Zur Untersuchung der Chromverdampfung wurden die Cr-Verdampfungsraten der gängigen ferritischen Interkonnektorlegierungen wie Crofer 22 APU, ZMG 232, E-Brite, IT-10, IT-11, IT-14 und Ducrolloy sowie einer Reihe von kommerziellen Ni- und Co-Basis-Legierungen mit unterschiedlichen Gehalten an Al, Si, Ti, Mn, W, Ni und Co bei 800°C an Luft gemessen und verglichen. Es wurde festgestellt, dass die Legierungen, die auf der Chromoxidschicht eine äußere Cr-Mn-Spinell-Schicht bilden, eine um etwa 61-75 % reduzierte Cr-Freisetzung und die Legierungen mit einer äußeren Co₃O₄-Schicht eine um mehr als 90 % reduzierte Chromfreisetzung gegenüber reinen Chromoxidschichten aufweisen. Bei ersteren wurde unter anodischen Versuchsbedingungen eine deutliche Verdampfung von Mn festgestellt. Auf Grundlage empirischer Daten wurde abgeschätzt, dass zur Erreichung der geforderten Lebensdauern zusätzliche Cr-Rückhalteschichten für die Interkonnektoren erforderlich sind. Versuche mit aufgesputterten keramischen und metallischen Schichten ergaben um bis zu 3 Größenordnungen verminderte Cr-Freisetzungsraten für Schichten aus Co, Ni und Cu. Daneben wurden Untersuchungen an aluminiumoxidbildenden und alitierten Legierungen für den Einsatz in nichtstromführenden Komponenten durchgeführt. Gegenüber reinem Chromoxid wiesen diese etwa um 3 Größenordnungen niedrigere Chromfreisetzungsraten auf.

Bezüglich der Verdampfung von dotierten Lanthangallaten wurden die Verdampfungsraten der Elemente Ga, Mg, La und Sr in Ar/H₂ in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur, der Strömungsrate und der Stöchiometrie für Elektrolytwerkstoffe der Zusammensetzung La_(1-x)Sr_xMg_y(Fe_z)Ga_(1-y-z)O_{3-δ}(s) mit x=0,1-0,3, y=0,12-0,32 und z=0-0,08 bestimmt. Als Folge der Abreicherung von Ga durch Verdampfung wurde die Bildung der Phasen LaSrGaO₄(s) und LaSrGa₃O₇(s) beobachtet. Durch Anpassung der Ergebnisse an ein Verdampfungsmodell konnten kinetische Parameter bestimmt werden.

Zur Überprüfung der Güte von Modellrechnungen wurden ferner Gleichgewichtsmessungen an reinem Cr₂O₃(s) und Ga₂O₃(s) in Luft bzw. Ar/H₂ in Abhängigkeit von der Temperatur und Feuchte durchgeführt. Bei der Verdampfung von Ga₂O₃(s) konnte gezeigt werden, dass GaOH(g) die häufigste Ga-Spezies in der Gasphase ist. Die gemessenen Partialdampfdrücke für CrO₂(OH)₂(g) und CrO₃(g) bzw. GaOH(g) und die daraus bestimmten Reaktionsenthalpien und -entropien zeigten für CrO₂(OH)₂(g) und GaOH(g) deutliche Abweichungen von den in der Literatur angegebenen thermodynamischen Daten.

Abstract

Due to their high efficiencies and versatility planar solid oxide fuel cells (SOFCs) offer a lot of advantages compared to other fuel cell systems and combustion engines.

One of the main problems concerning the development of state of the art planar SOFCs are the occurrence of ageing effects in long term application. To a great deal these effects are caused by the release of volatile Cr-species from metallic interconnects which leads to an inhibition of the electrochemical processes at the cathode resulting in a rapid degradation of the cell performance.

A goal in further development of SOFC-systems is the reduction of the operation temperature of the cell from currently 800°C to 700°C and below. For this purpose alternative electrolyte materials with higher oxygen ion conductivities have to be developed. Doped lanthanum gallates have been identified as promising materials. However for these materials a depletion of Ga by vaporization has been observed under anodic conditions which may lead to a destruction of their electrolyte properties.

The aim of this work is the study of the vaporization processes leading to the mentioned degradation effects. For this purpose an experimental setup according to the transpiration method has been developed.

Concerning the vaporization of chromium the Cr release rates of the main ferritic interconnect alloys, namely Crofer 22 APU, ZMG 232, E-Brite, IT-10, IT-11, IT-14 and Ducrolloy as well as a variety of Ni- and Co-base superalloys and stainless steels with different contents of Al, Si, Ti, Mn, W, Ni and Co were measured at 800°C in air and compared to each other. The alloys that form an upper layer of Cr-Mn-spinel on top of the grown chromia scale showed a reduction of the Cr release by 61-75 % compared to pure chromia scales whereas alloys with an outer $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ scale had a by more than 90 % reduced Cr release. For the former alloys a significant vaporization of Mn under anodic conditions could be detected. On the base of empirical data it could be extrapolated that in order to achieve the long term requirements for SOFC-systems additional coatings are necessary. Tests with sputtered perovskite and metal coatings showed that the Cr release could be reduced by up to three orders of magnitude by coatings of Co, Ni or Cu.

Additionally the Cr vaporization rates of alumina forming and alitized alloys was investigated. Due to the high electrical resistance of alumina these materials are not suitable for interconnect but for other components like heat exchanges, pipes, pumps etc. After short oxidation times these materials showed Cr release rates that are by more than 3 orders of magnitude lower than those of chromia forming materials.

Concerning the vaporization of doped lanthanum gallates the vaporization rates of the elements Ga, Mg, Sr and La were measured as function time, temperature, gas flow rate and stoichiometry for compositions of the type $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Mg}_y(\text{Fe}_z)\text{Ga}_{(1-y-z)}\text{O}_{3-\delta}(\text{s})$ with $x=0,1-0,3$, $y=0,12-0,32$ and $z=0-0,08$. As a consequence of the depletion of Ga the formation of the impurity phases $\text{LaSrGaO}_4(\text{s})$ and $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7(\text{s})$ was observed. Kinetic parameters were obtained by fitting the results to a vaporization model with imposed solid state diffusion.

In order to elucidate the quality of thermodynamic calculations equilibrium measurements were performed with pure $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ and $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in air or Ar/H₂ respectively as function of temperature and humidity. For the vaporization of $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ it could be shown that $\text{GaOH}(\text{g})$ is the most abundant Ga species in the gas phase. The determined partial pressures for $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ and $\text{CrO}_3(\text{g})$ or $\text{GaOH}(\text{g})$ respectively and the derived enthalpies and entropies of reaction for $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ and $\text{GaOH}(\text{g})$ showed significant differences compared to the thermodynamical data in the literature.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
1. Einleitung	1
2. Brennstoffzellen	2
2.1. Entwicklung	2
2.2. Funktionsprinzip	2
2.3. Thermodynamik und Wirkungsgrad	3
2.4. Brennstoffzellentypen	4
2.5. Die Oxidkeramische Brennstoffzelle	5
2.5.1. Funktionsschema und Elektrodenprozesse	5
2.5.2. Designkonzepte	6
2.5.3. Komponenten und Materialien	7
3. Aufgabenstellung und Vorgehensweise	10
4. Theorie und Stand der Kenntnisse	11
4.1. Thermodynamik der Verdampfung	11
4.1.1. Partialdampfdruck	11
4.1.2. Verdampfungsenthalpien	12
4.2. Kinetik der Verdampfung unter strömungsfreien Bedingungen	13
4.2.1. Reaktionskontrollierte Verdampfung	13
4.2.2. Diffusionskontrollierte Verdampfung	14
4.3. Wachstum von Oxidschichten auf Metallen	15
4.4. Chromverdampfung	18
4.5. Zellegradation durch Chromfreisetzung	19
4.5.1. Kathodenvergiftung	19
4.5.2. Versprödung von Glaslotdichtungen	20
4.6. Maßnahmen zur Verminderung der Chromfreisetzung	20
4.7. Galliumverdampfung	21
5. Auswahl, Herstellung und Vorbereitung der Proben	23
5.1. Auswahl und Vorbereitung der Legierungsproben	23
5.1.1. Chrombasislegierungen und ferritische Chromoxidbildner	23
5.1.2. Austenitische Eisen-, Nickel- und Kobalt-Basislegierungen	24
5.1.3. Ferritische Aluminiumoxidbildner	25
5.1.4. Probenvorbereitung	26

5.2.	Beschichtungen und Oberflächenbehandlungen	26
5.2.1.	Sputterschichten	26
5.2.2.	Aliterschichten	29
5.3.	Herstellung der Gallatproben	29
5.3.1.	Herstellung der Gallatproben nach der Pechini-Methode	29
5.3.2.	Herstellung über die Oxidroute	31
5.3.3.	Probencharakterisierung	32
5.4.	Vorbereitung reiner Oxide zur Bestimmung von Partialdampfdrücken	32
6.	Untersuchungsmethoden	33
6.1.	Die Transpirationsmethode	33
6.1.1.	Theorie	33
6.1.2.	Versuchsaufbau und –durchführung	44
6.1.3.	Analyse	48
6.1.4.	Kontrollmessungen mit Silber	48
6.2.	Weitere Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden	49
6.2.1.	Chemische Analyse	49
6.2.2.	Röntgendiffraktometrie	49
6.2.3.	Rasterelektronenmikroskopie und Mikrosonde	49
6.2.4.	Transmissionselektronenmikroskopie	50
6.2.5.	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie	50
6.2.6.	Adsorptionsisotherme	51
7.	Chromverdampfung von Chromoxid und Chromoxidbildnern	52
7.1.	Gleichgewichtsverdampfung von reinem Chromoxid	52
7.2.	Chromoxidbildende Legierungen	54
7.2.1.	Flussratenabhängigkeit der Chromverdampfung	54
7.2.2.	Vergleich der Chromverdampfung ferritischer Stähle nach Voroxidation	56
7.2.3.	Vergleich der Chromverdampfung ferritischer Stähle ohne Voroxidation in Abhängigkeit von der Zeit	60
7.2.4.	Verdampfungsverhalten unter reduzierenden Bedingungen	63
7.2.5.	Vergleich der Chromverdampfung austenitischer Eisen-, Nickel- und Kobalt-Basislegierungen in Abhängigkeit von der Zeit	65
7.2.6.	Überblick über die Ergebnisse der Chromverdampfung von Legierungen mit unterschiedlichen äußeren Oxidschichten	69

8. Chromverdampfung von Aluminiumoxidbildnern	70
8.1. Chromverdampfungsraten von voroxidierten Aluminiumoxidbildnern	70
8.2. Chromverdampfungsraten von nicht-voroxidierten Aluminiumoxidbildnern	74
9. Chromrückhalteschichten	81
9.1. Aliterschichten	81
9.2. Sputterschichten	84
9.2.1. Perowskite	84
9.2.2. Metalle	86
10. Diskussion Chromverdampfung	91
10.1. Gleichgewichtsmessungen mit reinem Chromoxid	91
10.2. Chromverdampfung von chromoxidbildenden Legierungen	94
10.3. Chromverdampfung von aluminiumoxidbildenden Legierungen	101
10.4. Chromrückhalteschichten	107
11. Galliumverdampfung	112
11.1. Gleichgewichtsverdampfung von reinem Galliumoxid	112
11.2. Zeitabhängigkeit der Verdampfung von dotierten Lanthangallaten	115
11.3. Temperaturabhängigkeit der Verdampfung von dotierten Lanthangallaten	116
11.4. Einfluss der Flussrate auf die Verdampfung von dotierten Lanthangallaten	119
11.5. Einfluss der Dotierung auf die Verdampfung von dotierten Lanthangallaten	123
12. Diskussion der Galliumverdampfung	126
12.1. Die Gleichgewichtsverdampfung von Galliumoxid	126
12.2. Thermodynamik der Ga-Verdampfung von dotierten Lanthangallaten	130
12.3. Die Verdampfung von dotierten Lanthangallaten	131
13. Zusammenfassung	137
13.1. Chromverdampfung	137
13.2. Galliumverdampfung	138
Mathematischer Anhang	139
Literaturverzeichnis	145
Danksagung	154

Abkürzungsverzeichnis

AFC	Alkalische Brennstoffzelle
APU	<i>Auxiliary Power Unit</i> , zusätzliche Bordstromversorgungseinheit
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Adsorptionsisotherme
BSE	Rückstreuielektronen
CGO	Gadolinium-dotiertes Ceroxid
DC	Gleichstrom
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DMFC	Direkt-Methanol Brennstoffzelle
EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i> , Mikrosonde
FIB	<i>Focused Ion Beam</i> , Ionenstrahlmikroskopie
HDMS	Hochdruckmassenspektrometrie
HT-SOFC	Hochtemperatur-SOFC
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IT-SOFC	<i>Intermediate-Temperature SOFC</i> , Mitteltemperatur-SOFC
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> , XRD-Standardkartei
KEMS	Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie
KIER	Korea Institute for Energy Research in Daejeon, Südkorea
LMAC-DLR	$\text{La}_{0,99}(\text{Cr}_{0,77}\text{Mg}_{0,05}\text{Al}_{0,18})\text{O}_3$
LSC	dotierte Lanthanchromite
LSC-80	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$
LSCF	Strontium- und Kobalt-dotierte Lanthanferrite
LSGM	Strontium- und Magnesium-dotierte Lanthangallate
LSGM-1020	$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$
LSGM-2020	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$
LSGMC	Strontium-, Magnesium- und Kobalt-dotierte Lanthangallate
LSGMF	Strontium-, Magnesium- und Eisen-dotierte Lanthangallate
LSGMF-241604	$\text{La}_{0,76}\text{Sr}_{0,24}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,16}\text{Fe}_{0,04}\text{O}_{3-\delta}$
LSGMF-251208	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,12}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_{3-\delta}$
LSGMF-301208	$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,12}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_{3-\delta}$
LSGMF-303208	$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{Ga}_{0,60}\text{Mg}_{0,32}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_{3-\delta}$

LSGMN	Strontium-, Magnesium- und Nickel-dotierte Lanthangallate
LSM	Strontium-dotiertes Lanthanmanganat
LSM-65	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$
LSM-80	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$
LT-SOFC	<i>Low-Temperature SOFC</i> , Niedertemperatur-SOFC
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
MIEC	<i>Mixed Ion Electron Conductor</i> , gemischtleitende Elektrode
MS	Magnetron-Sputtern
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i> , amerik. Raumfahrtagentur
NTC-Leiter	<i>Negative Temperature Coefficient</i> , Heißleiter
ODS	<i>Oxide Dispersion Strengthened</i> , oxidpartikelverstärkte Legierungen
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle
PEMFC	Polymermembran-Brennstoffzellen
PEN	Einzelelement einer Brennstoffzelle
RE	reaktive Elemente
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Hochfrequenz-Wechselspannung
ScSZ	Scandium-dotiertes Zirkoniumoxid
SDC	Samarium-dotiertes Ceroxid
SE	Sekundärelektronen
SIMS	Sekundär-Ionenmassenspektrometrie
SNMS	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i> , Oxidkeramische Brennstoffzelle
TEC	<i>Thermal Expansion Coefficient</i> , Thermischer Ausdehnungskoeffizient
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TM	Transpirationsmethode
TPB	<i>Triple Phase Boundary</i> , Dreiphasengrenze
XRD	Röntgendiffraktometrie
YSZ	Yttrium-dotiertes Zirkoniumoxid

1. Einleitung

Angesichts der knapper werdenden Reserven an fossilen Energieträgern und dem Bestreben zur Reduzierung der weltweiten CO₂-Emissionen kommt der Entwicklung alternativer Verfahren zur Stromerzeugung eine wichtige Rolle zu.

Brennstoffzellen bieten die Möglichkeit, die bei chemischen Reaktionen freiwerdende Energie direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Damit sind sie vergleichbar mit Batterien. Im Gegensatz zu diesen werden sie nicht im Betrieb verbraucht, sondern können durch eine ständige Zufuhr der Reaktanden kontinuierlich betrieben werden. Als Reaktanden werden in den meisten Fällen Wasserstoff und Sauerstoff verwendet. Anstelle von Wasserstoff ist teilweise auch die Verbrennung von anderen Stoffen wie Methanol, Kohlenmonoxid, Erdgas oder anderen Kohlenwasserstoffen möglich.

Gegenüber Wärmekraftmaschinen wie Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen zeichnen sich Brennstoffzellen durch höhere Wirkungsgrade, einen niedrigeren Geräuschpegel, Vibrationsarmut, eine nahezu beliebige Dimensionierbarkeit und einen geringen Schadstoffausstoß, bei Verwendung von reinem Wasserstoff sogar völlige Schadstofffreiheit, aus. Die Kombination dieser Eigenschaften machen Brennstoffzellen zu einer wichtigen Alternative gegenüber herkömmlichen stromerzeugenden Systemen, vor allem im Bereich der portablen, mobilen und dezentralen Stromversorgung, aber auch im Kraftwerksbereich.

Die Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) stellt eine Hochtemperaturvariante der Brennstoffzellen dar, die einen besonders hohen Wirkungsgrad aufweist und neben Wasserstoff auch direkt mit einer Vielzahl anderer Brennstoffe wie beispielsweise Erdgas, Biogas, Kerosin oder Diesel ohne zusätzliche Reformierung betrieben werden kann.

Der Aufbau einer Brennstoffzelle besteht aus einer Kathode, einem Elektrolyten und einer Anode, die bei planaren Designs in Schichten angeordnet sind. Die einzelnen Zellen sind dabei über bipolaren Platten oder Interkonnektoren miteinander verbunden. Diese bestehen bei planaren SOFCs u.a. aus Kostengründen aus hitzebeständigen Legierungen, die Chrom enthalten.

Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen der SOFC zwischen 700°C und 1000°C treten bei längeren Laufzeiten Degradationseffekte auf, die die Lebensdauer der SOFC begrenzen. Diese Degradationseffekte hängen hauptsächlich mit unerwünschten Transportvorgängen in und zwischen den Werkstoffen der SOFC zusammen. Verdampfungsprozesse spielen dabei eine besonders wichtige Rolle. Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Verdampfung von Werkstoffen beim Betrieb der SOFC und die Entwicklung geeigneter Maßnahmen zur Vermeidung der damit verbundenen Degradationseffekte.

Im Speziellen befasst sich die Arbeit mit der Chromverdampfung von metallischen Interkonnektoren und anderen metallischen Komponenten unter den Betriebsbedingungen der SOFC auf der Kathodenseite. Der Erprobung geeigneter Rückhalteschichten kommt dabei eine besondere Rolle zu.

Daneben wird auf der Anodenseite die Verdampfung von Gallium aus Elektrolytmaterialien auf Basis von dotierten Lanthangallaten (LSGM) untersucht, die eine vielversprechende Alternative zu dem üblicherweise verwendeten Yttrium-dotierten Zirkoniumoxid (YSZ) darstellen.

2. Brennstoffzellen

2.1. Entwicklung

Die Ursprünge der Brennstoffzellen liegen weit zurück. 1838 gelang es dem britischen Richter und Wissenschaftler William R. Grove das bereits seit 1800 bekannte Elektrolyseverfahren, der Aufspaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff mit Hilfe von elektrischem Strom, umzukehren und die erste Brennstoffzelle zu bauen, die zunächst als „Gasbatterie“ bezeichnete wurde [1]. Der heute gebräuchliche Begriff „Brennstoffzelle“ (engl. „fuel cell“) wurde 1889 von den Chemikern Ludwig Mond und Charles Langer eingeführt [2]. Die theoretischen Grundlagen der Brennstoffzelle wurden 1893 durch die Arbeit von Friedrich W. Ostwald [3] geschaffen.

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Arten von Brennstoffzellen entwickelt. Die erste Hochtemperaturbrennstoffzelle mit Festelektrolyt wurde 1937 von Emil Baur und Hans Preis [4] vorgestellt. Technische Schwierigkeiten und hohe Kosten führten zur Einstellung des Projekts. Ein erneutes Aufgreifen und eine Weiterentwicklung des Konzepts durch Davtyan 1945 scheiterte aus den selben Gründen [5]. Die Entwicklung der Oxidkeramischen Brennstoffzelle oder SOFC („Solid Oxide Fuel Cell“) auf ihren heutigen Stand wurde maßgeblich durch die Arbeiten bei der Firma Westinghouse (USA), heute Siemens-Westinghouse, vorangetrieben, die sich seit den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts mit deren Entwicklung befasst [6].

2.2. Funktionsprinzip

Das Herzstück einer Brennstoffzelle bildet ein ionenleitender Elektrolyt, der die beiden miteinander reagierenden Stoffe voneinander trennt. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um Wasserstoff auf der einen Seite und Sauerstoff auf der anderen Seite. In einigen Brennstoffzellen können anstelle von Wasserstoff auch andere Brennstoffe wie beispielsweise CO, Methanol oder Hydrazin verwendet werden. Der Elektrolyt hat die Eigenschaft, dass er für die Ionensorte eines der Reaktanden durchlässig ist. Im Falle der SOFC handelt es sich dabei um O^{2-} -Ionen. Für Elektronen ist der Elektrolyt nichtleitend. Aufgrund des Konzentrationsgradienten auf beiden Seiten des Elektrolyten wandern die Ionen von der einen Seite zu der anderen. Dafür müssen die Atome oder Moleküle des einen Gases ionisiert werden, d.h. sie müssen Elektronen aufnehmen oder abgeben und werden dadurch selbst elektrisch geladen. Dieser Vorgang findet an einer Elektrode statt, die den Ionisierungsprozess katalytisch unterstützt und den Elektronenaustausch bewerkstelligt. Die Elektrode ist auf der anderen Seite des Elektrolyten über eine elektrische Leitung mit einer Gegenelektrode verbunden. An der Gegenelektrode werden die durch die Ionen transportierten Ladungen wieder ausgeglichen. Die von der einen auf die andere Seite gelangten Moleküle reagieren anschließend mit den Molekülen des anderen Reaktanden zu niedermolekularen Stoffen, wie im Falle von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. Das Prinzip der Brennstoffzelle beruht damit auf einer Ladungstrennung beim Durchtritt durch einen Elektrolyten. Die abgetrennten Elektronen fließen über die Verbindung zwischen den beiden Elektroden und können zur Verrichtung von Arbeit genutzt werden.

2.3. Thermodynamik und Wirkungsgrad

Die einzelnen Elektroden mit den ihnen umgebenden Reaktanden bezeichnet man allgemein als Halbzellen. Die Elektroden- oder Redoxpotentiale E der einzelnen Halbzellen lassen sich mit Hilfe der Nernstschen Gleichung berechnen. Diese hat die Form

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ox.})}{a(\text{Red.})}. \quad (2.1)$$

E^0 steht hierbei für das Normalpotential unter Standardbedingungen bei 25°C und 1 bar (101325 Pa), R für die allgemeine Gaskonstante, T für die absolute Temperatur [K], z für die Zahl der ausgetauschten Elektronen, F für die Faradaykonstante, $a(\text{Ox.})$ für die Aktivität der oxidierten Form und $a(\text{Red.})$ für die Aktivität der reduzierten Form der Stoffe der zugrundeliegenden Redoxteilreaktion.

Bei stromloser Verbindung zweier Halbzellen miteinander tritt eine Klemmspannung oder Elektromotorische Kraft ΔE auf, die sich berechnen lässt nach

$$\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} \quad (2.2)$$

Die Elektromotorische Kraft stellt die theoretische Zellspannung dar. Bei Stromfluss wird die Zellspannung aufgrund von Überspannungsverlusten verringert. Diese sind abhängig von der Stromdichte und werden hauptsächlich durch Polarisierungseffekte bei der Aktivierung der Elektrodenprozesse und durch den elektrischen Widerstand des Elektrolyten und der elektrischen Leitungen hervorgerufen.

Der ideale Wirkungsgrad η_{id} einer Brennstoffzelle wird durch das Verhältnis der freien Reaktionsenthalpie ΔG , als der maximal gewinnbaren Arbeit, und der Reaktionsenthalpie ΔH bestimmt [7]:

$$\eta_{id} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.3)$$

Durch Einsetzen der Gibbs-Helmholtz-Gleichung wird daraus

$$\eta_{id} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2.4)$$

Hierbei steht T für die absolute Temperatur und ΔS für die Reaktionsentropie.

Für die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser beträgt dieser Wirkungsgrad bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 1 bar 83 % [7]. Aus Gl. (2.4) wird ersichtlich, dass der ideale Wirkungsgrad von Brennstoffzellen mit zunehmender Temperatur abnimmt. Bei 800°C liegt der ideale Wirkungsgrad bei 66 % [8]. Durch Überspannungsverluste, Aufwendungen für Subsysteme sowie unvollständige Brenngasnutzung wird der Wirkungsgrad einer realen Brennstoffzelle verringert und liegt üblicherweise zwischen 40 und 60 %. Oxidkeramische Brennstoffzellen (SOFCs) erreichen in Kombination mit Dampfturbinen Wirkungsgrade bis zu 70 % [9].

Im Gegensatz dazu unterliegen ideale Wärmekraftmaschinen dem Carnotschen Kreisprozess. Ihr Wirkungsgrad ist definiert als

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.5)$$

mit der unteren Temperatur T_2 und der oberen Temperatur T_1 des Systems. Ihr Wirkungsgrad hängt dadurch von der Temperaturdifferenz im System ab und nimmt mit zunehmenden Betriebstemperaturen zu. Die durch eine Wärmekraftmaschine gewonnene Arbeit muss über einen Generator in elektrischen Strom umgewandelt werden. Auf diesem Weg geht ein Teil der nutzbaren Energie verloren. Dieselgeneratoren erreichen heute einen Wirkungsgrad von 30-40 %, moderne Kohle-Kraftwerke etwa 38 % und Erdgas-Kraftwerke mit GuD-Technologie („Gas- und Dampf“) bis zu 52 % [10].

2.4. Brennstoffzellentypen

Die einzelnen Brennstoffzellentypen die es heute gibt, unterscheiden sich hauptsächlich in der Art ihres Elektrolyten. Dieser bestimmt auch die jeweilige Einsatztemperatur. Danach lassen sich die Brennstoffzellen grob in Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturzellen unterteilen. Als Niedertemperaturzellen werden die Alkalische Brennstoffzelle („Alcaline Fuel Cell“, AFC), die Polymermembran-Brennstoffzelle („Proton Exchange Membrane Fuel Cell“, PEMFC), oder manchmal auch „Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell“, PEMFC) und die Direktmethanol-Brennstoffzelle („Direct Methanol Fuel Cell“, DMFC) bezeichnet. Die phosphorsaure Brennstoffzelle („Phosphoric Acid Fuel Cell“, PAFC) stellt eine Mitteltemperaturzelle dar, während es sich bei der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle („Molten Carbonate Fuel Cell“, MCFC) und der Oxidkeramischen Brennstoffzelle („Solid Oxide Fuel Cells“, SOFCs) um Hochtemperaturzellen handelt. Letztere sind aufgrund ihrer hohen Betriebstemperaturen in der Lage, Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methan oder Diesel, durch eine sogenannte interne Reformierung in H_2 und CO_2 aufzuspalten, wodurch sie mit einer Vielzahl von Brennstoffen betrieben werden können. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die gebräuchlichen Brennstoffzellentypen und deren Einsatzgebiete.

Tabelle 2.1: Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen einschließlich Elektrolyten, Betriebstemperaturen T , Wirkungsgrade η , Brennstoffe und Anwendungen nach [7] und [11].

	Elektrolyt	T	η	Brennstoff	Anwendung
AFC	Kalilauge (30 % KOH)	80°C	60-70 %	H_2 (reinst) O_2 (reinst)	Raumfahrt (Apollo-Missionen, Space-Shuttles [12]), Militär
PEMFC	Protonenleitende Membran	60- 80°C	50-68 %	H_2 Luft, O_2	Fahrzeuge [13], Raumfahrt (Gemini-V-Mission [14]), Militär (U-Boote [15]), Kraftwerke, Batteriersatz [16]
DMFC	Protonenleitende Membran	80- 130°C	20-30 %	Methanol Luft, O_2	Fahrzeuge, Batteriersatz
PAFC	H_3PO_4 in porö- ser Matrix	200°C	55 %	H_2 Luft, O_2	Kraftwerke
MCFC	Li_2CO_3 , K_2CO_3 in einer Matrix	650°C	65 %	Erdgas, CO, Kohlegas, Biogas, H_2 O_2 , Luft + CO_2	Kraftwerke
SOFC	YSZ, LSGM oder CGO, SDC	700- 1000°C	60-65 %	Erdgas, CO, Kohlegas, Biogas, H_2 Luft, O_2	Kraftwerke, Haushalte [17], Bordstromversorgung, mobile Systeme

Die auf längere Sicht größten Potenziale werden der PEMFC und der SOFC zugeschrieben [18]. Die AFC spielt für kommerzielle Systeme praktisch keine Rolle.

2.5. Die Oxidkeramische Brennstoffzelle

2.5.1. Funktionsschema und Elektrodenprozesse

Bild 2.1 zeigt das Funktionsschema der SOFC.

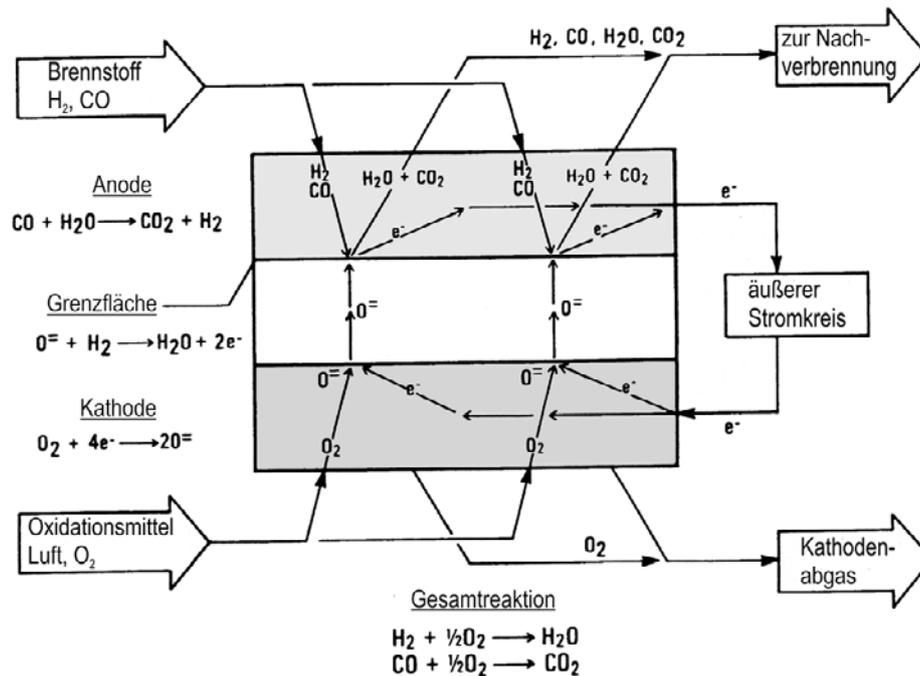
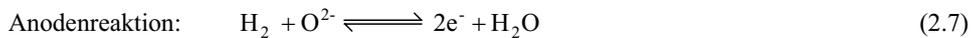
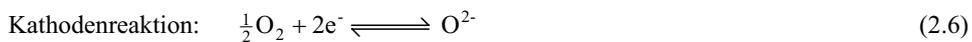


Bild 2.1: Funktionsschema der SOFC [19].

Die an den Elektroden der SOFC ablaufenden Teilreaktionen lassen sich beschreiben als



Bei 25°C und einem Druck von 1 bar beträgt die theoretische Zellspannung 1,23 V. Mit zunehmenden Temperaturen nimmt diese ab und beträgt bei 800°C 0,98 V [8].

Die meisten SOFCs werden bei Temperaturen zwischen 750°C und 1000°C und einem Druck von 1-3 bar betrieben. Aufgrund der Entstehung von Wasserdampf während des Be-

triebs variiert der Wasserdampfanteil auf der Anodenseite etwa zwischen 10 % auf der Einlassseite des Gases und 80 % auf der Auslassseite. Bei der Verwendung von Methan als Brenngas wird dem Anodengas für die interne Reformierung zusätzlich Wasserdampf zugeführt. Aufgrund des wechselnden Feuchteanteils variiert auch der Sauerstoffpartialdruck auf der Anodenseite. Auf der Kathodenseite wird üblicherweise Luft zugeführt. Der Feuchtegehalt der Luft beträgt durchschnittlich 1,90 %, entsprechend einer relativen Feuchte von 60 % bei 25 °C und 1 bar Standarddruck.

2.5.2. Designkonzepte

Eine einzelne Zelle, wie in Bild 2.1 dargestellt, wird aufgrund ihres Aufbaus auch als PEN (*Positive electrode / Electrolyte / Negative electrode*) bezeichnet. Zur Erzielung höherer Spannungen und Leistungsdichten werden mehrere Zellen oder PENs in Reihe geschaltet. Eine derartige Anordnung bezeichnet man als Zellenstapel oder „stack“. Zum Verbinden von mehreren Zellen miteinander werden Interkonnektoren verwendet.

Bezogen auf die Betriebstemperatur werden die Oxidkeramischen Brennstoffzellen (*Solid Oxide Fuel Cells*, SOFCs) häufig in Hochtemperatur- (*High-Temperature*, HT-SOFCs) (800-1000°C), Mitteltemperatur- (*Intermediate Temperature*, IT-SOFCs) (650-800°C) und Niedertemperatur-SOFCs (*Low-Temperature*, LT-SOFCs) (500-650°C) unterteilt [20].

Die wichtigsten Designkonzepte der SOFCs sind das planare, das tubulare und das monolithische [6]. Das tubulare Design wird hauptsächlich für HT-SOFCs im Kraftwerksbereich verwendet. Für IT- und LT-SOFCs werden planare Systeme entwickelt, die gegenüber tubularen Systemen eine höhere Leistungsdichte, eine kompaktere Bauweise und eine größere Vielseitigkeit aufweisen. Planare SOFC-Designs spielen aufgrunddessen eine besonders wichtige Rolle in der gegenwärtigen SOFC-Entwicklung. Das monolithische Design ist dagegen praktisch unbedeutend.

Beim planaren Design sind die Komponenten in Schichten angeordnet. Abhängig von der Art der tragenden Komponenten gibt es elektrolytgestützte, anodengestützte und substratgestützte Konzepte. Die einzelnen Zellen sind durch bipolare Platten oder Interkonnektoren miteinander verbunden, in die Kanäle für die Führung der Reaktionsgase eingearbeitet sind. Die Gasdichtigkeit des Systems wird durch Hochtemperaturdichtungen gewährleistet. Bild 2.2 zeigt ein Schema des planaren Designs.

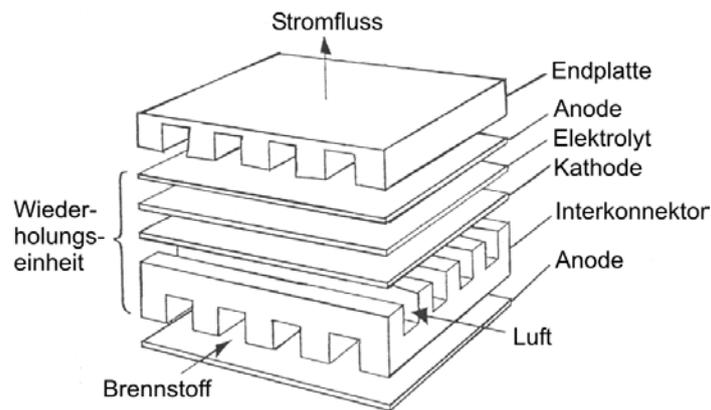


Bild 2.2: Schema des planaren SOFC-Designs, nach [21].

Entwicklungsziele für stationäre Anwendungen sind Lebensdauern von 40.000-200.000 h, bei einer Alterung <0,25 % pro 1000 h, und für mobile Anwendungen Lebensdauern von 5.000-10.000 h, bei einer Alterung <2 % pro 1000 h.

2.5.3. Komponenten und Materialien

2.5.3.1. Elektrolyt

Elektrolytmaterialien müssen neben einer hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit eine vernachlässigbar geringe elektronische Leitfähigkeit und eine hohe thermische und chemische Beständigkeit unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen aufweisen. Das am häufigsten verwendete Elektrolytmaterial ist dotiertes ZrO_2 . Die gute Sauerstoffionenleitfähigkeit von Yttrium-dotiertem Zirkoniumoxid wurde bereits 1899 von Nernst [22] entdeckt. Reines ZrO_2 hat eine Fluoritstruktur und weist abhängig von der Temperatur mehrere Phasenumwandlungen auf. Durch Dotieren mit Y_2O_3 kann die kubische Hochtemperaturphase bis auf Raumtemperatur stabilisiert werden. Man spricht von „*Yttria-Stabilized Zirconia*“ (YSZ). Üblicherweise werden Gehalte von 8-10 At.% Y_2O_3 verwendet. Durch das Ersetzen der tetravalenten Zirkoniumionen durch trivalente Yttriumionen entstehen Sauerstoffleerstellen in dem Kristallgitter. Diese Leerstellen sind als mobile Ladungsträger verantwortlich für die Sauerstoffionenleitfähigkeit des Materials. Bei 1000°C beträgt die Leitfähigkeit von YSZ etwa 0,1 S/cm [6]. Höhere Leitfähigkeiten können durch Dotieren mit Sc_2O_3 (ScSZ) erreicht werden. Die Kosten für Sc_2O_3 sind dabei wesentlich höher als für Y_2O_3 .

Dotiertes CeO_2 stellt eine Alternative zu YSZ für die Verwendung in LT-SOFCs dar [23]. Zum Dotieren werden hauptsächlich Gd_2O_3 (CGO) oder Sm_2O_3 (SDC) verwendet. Ähnlich wie YSZ besitzt dotiertes CeO_2 eine Fluoritstruktur. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und hohen Temperaturen wird dotiertes CeO_2 aufgrund der Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} elektronisch leitend [24], wodurch die Einsatztemperatur von dotiertem CeO_2 auf maximal 500°C begrenzt ist.

Um eine relativ neue Materialklasse handelt es sich bei dotiertem $LaGaO_3$. Sie wurde 1994 von Ishihara et al. [25] und unabhängig davon von Feng und Goodenough [26] entdeckt. Dotiertes $LaGaO_3$ hat die Stöchiometrie ABO_3 und weist eine Perowskitstruktur auf. Zum Dotieren werden auf der A-Seite hauptsächlich Sr^{2+} und auf der B-Seite Mg^{2+} (LSGM) verwendet. Die Dotierung der B-Seite wird manchmal durch Gehalte an Co^{2+} (LSGMC), Ni^{2+} (LSGMN) oder Fe^{3+} (LSGMF) ergänzt. [27, 28]. Die ionische Leitfähigkeit von LSGM bei 800°C ist vergleichbar mit der von YSZ bei 1000°C und ist unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Probleme in Bezug auf die Anwendung in SOFCs bereiten die Reaktionen mit Ni-haltigen Anoden [29], die Vermeidung von Nebenphasen bei der Herstellung [30], ungeklärte Fragen in Bezug auf die Langzeitstabilität bei 800°C [31] und v.a. die Verdampfung von Ga unter anodischen Bedingungen [32]. Mehrere Firmen beteiligen sich zur Zeit an der Entwicklung von IT-SOFC-Systemen mit LSGM-Elektrolyten [33-35].

2.5.3.2. Elektroden

Die Elektrodenmaterialien müssen eine gute elektronische Leitfähigkeit, eine hohe katalytische Wirkung, eine ausreichende thermische und chemische Beständigkeit sowie einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten („*Thermal Expansion Coefficient*“, TEC) wie das Elektrolytmaterial aufweisen. Für die Kathode werden zumeist poröse Schichten aus

Strontium-dotiertem LaMnO_3 (LSM) verwendet [6]. In letzter Zeit wird dieses Material zunehmend durch dotiertes LaFeO_3 und LaCoO_3 (LSCF) ersetzt [36]. Als Anodenmaterial wird in den meisten Fällen ein Nickelfalz verwendet, der in eine YSZ-Matrix eingebettet ist. Zur Verbesserung des Ablaufs der elektrochemischen Reaktionen und der Kontaktierung werden auf die Elektroden zusätzliche Funktions- und Kontaktschichten aufgebracht. Neuere Entwicklungen zielen auf die Entwicklung von gemischtleitenden Elektrodenmaterialien („*Mixed Ion Electron Conductors*“, MIECs) ab [37, 38]. Auf diese Weise kann die Elektrodenreaktion von den Dreiphasenpunkten zwischen Elektrolyt, Elektrode und Gasphase („*Triple Phase Boundary*“, TPB) auf die gesamte Elektrode/Elektrolyt-Kontaktfläche ausgeweitet werden.

2.5.3.3. Interkonnektor

Die Anforderungen an das Interkonnektormaterial sind die höchsten für alle Komponenten in der SOFC. Sie müssen eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine gute chemische Kompatibilität mit den Elektrodenmaterialien, eine hohe thermische Beständigkeit, eine gute Beständigkeit gegenüber oxidierenden und reduzierenden Gasen, eine hohe Gasdichtigkeit sowie eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweisen. Daneben müssen sie einen dem Elektrolyten und den Elektroden angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, leicht bearbeitbar und billig herzustellen sein [39].

Als Interkonnektorwerkstoffe kommen Keramiken und Metalle in Betracht. Keramische Interkonnektoren basieren auf Sr- oder Ca-dotiertem LaCrO_3 und werden überwiegend für HT-SOFCs verwendet. Metallische Interkonnektoren besitzen gegenüber Keramiken den Vorteil, dass sie leichter herzustellen und zu bearbeiten sind, eine wesentlich höhere elektrische und thermische Leitfähigkeit besitzen und außerdem deutlich billiger sind. Bei Betriebstemperaturen unterhalb von 950°C werden deshalb Metalle bevorzugt.

Die Korrosionsbeständigkeit von Hochtemperaturlegierungen beruht im Allgemeinen auf der Ausbildung einer schützenden äußeren Oxidschicht aus Cr_2O_3 oder Al_2O_3 . SiO_2 -Schichten sind im Prinzip ebenfalls geeignet, spielen praktisch aber kaum eine Rolle. Die elektrische Leitfähigkeit von Cr_2O_3 bei 800°C ist 5-6 Größenordnungen höher als die von Al_2O_3 [40] und 2-3 Größenordnungen höher als die von SiO_2 [41]. Aus diesem Grund scheiden aluminiumoxidbildende und siliziumoxidbildende Legierungen als Interkonnektorwerkstoffe aus.

Eine Vielzahl von Metallen und Legierungen wurden auf ihre Anwendbarkeit als Interkonnektormaterialien hin untersucht [40, 42-45]. Aufgrund der thermischen Ausdehnungskoeffizienten favorisiert man für elektrolytgestützte planare HT-SOFCs ODS („*Oxide Dispersion Strengthened*“)-Legierungen auf Chrombasis [46, 47] und für anodengestützte IT-SOFCs hitzebeständige ferritische Stähle [48]. Vereinzelt wurden auch Versuche mit Interkonnektoren aus Nickelbasislegierungen unternommen [49-51], diese spielen aber keine ernstzunehmende Rolle.

Probleme bei der Verwendung von metallischen Interkonnektoren treten im Zusammenhang mit der Langzeitoxidationsbeständigkeit der Legierungen, vor allem aber mit der Verdampfung von Cr-haltigen Spezies auf der Kathodenseite auf. Diese verursacht eine Hemmung der elektrochemischen Prozesse an der Kathode und trägt damit wesentlich zur Degradation der Zelle und zur Beeinträchtigung der Lebensdauer der SOFC bei [52].

2.5.3.4. Dichtungen

Als Dichtungsmaterialien werden überwiegend Glaslote verwendet, die bei höheren Temperaturen auskristallisieren. Probleme bereiten vor allem die Haftung und die Sprödigkeit der Glaskeramik, die die thermische Zyklierbarkeit der Zellen beeinträchtigen. Daneben kann es zu Korrosionserscheinungen aufgrund von Reaktionen mit anderen Komponenten kommen.

2.5.3.5. Peripheriesysteme

Zu einer funktionstüchtigen Brennstoffzelle gehören neben den eigentlichen Zellen auch eine Reihe von Subsystemen wie Pumpen, Kompressoren, Vorreformern, Wärmetauschern, Entschwefelungssystemen, Stromwandlern, elektronischen Steuerungskomponenten usw., die zusammengefasst als „*balance-of-plant*“ bezeichnet werden. Diese Subsysteme machen etwa die Hälfte des Volumens und der Kosten einer Brennstoffzelle aus.

3. Aufgabenstellung und Vorgehensweise

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Themenkomplexe. Der erste Themenkomplex umfasst die Untersuchung der Chromfreisetzung aus metallischen Komponenten der SOFC unter kathodischen Bedingungen.

Dafür soll zunächst die Gleichgewichtsverdampfung von $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ an Luft untersucht und mit vorhandenen Literaturdaten verglichen werden.

Die Chromverdampfungsraten einer Auswahl ferritischer Legierungen, die teilweise speziell für die Verwendung als Interkonnektormaterial entwickelt worden sind, sollen experimentell unter kathodischen Bedingungen bei 800°C bestimmt und miteinander verglichen werden.

Daneben sollen die Chromverdampfungsraten von verschiedenen chromoxidbildenden Legierungen auf Fe-, Ni- oder Co-Basis mit hohen Gehalten an einzelnen Legierungsbestandteilen wie Mn, Si, Al, Ti oder W unter kathodischen Bedingungen bei 800°C gemessen und mit den Ergebnissen für die ferritischen Legierungen verglichen werden.

Unabhängig davon soll die Chromfreisetzung aluminiumoxidbildender Legierungen an Luft bei Temperaturen zwischen 800°C und 1000°C untersucht werden.

Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse sollen geeignete Strategien zur Verringerung der Chromfreisetzung entwickelt und in Bezug auf ihr Chromrückhaltevermögen untersucht werden.

Die Ergebnisse sollen in Bezug auf ihre Auswirkungen für die SOFC diskutiert werden.

Der zweite Themenkomplex beinhaltet die Untersuchung der Verdampfung von Gallium aus Elektrolytmaterialien auf Basis dotierter Lanthangallate unter anodischen Bedingungen.

Anhand von Gleichgewichtsmessungen zur Bestimmung der Ga-Partialdampfdrücke über $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ soll das vorhandene thermodynamische Datenmaterial in Bezug auf die gebildete Ga-Spezies überprüft und ggf. ergänzt werden.

Das Verdampfungsverhalten von Ga aus dotierten Lanthangallaten bei simulierten anodischen SOFC-Bedingungen soll untersucht werden.

Auf Grundlage der Ergebnisse der Messungen soll ein Modell zur Verdampfung von Ga aus dotierten Lanthangallaten unter anodischen Bedingungen entwickelt werden.

Weiterhin sollen mögliche Einflussparameter und ihre Auswirkungen auf die Ga-Verdampfung identifiziert und überprüft werden.

Die sich aus den Untersuchungen ergebenden Konsequenzen für die Verwendung von dotierten Lanthangallaten als Elektrolytmaterialien sollen diskutiert werden.

Für die Verdampfungsuntersuchungen wird ein Versuchsaufbau nach der Transpirationmethode (TM), in Kombination mit plasmainduzierter Massenspektrometrie (ICP-MS) gewählt. Zur Charakterisierung der Proben vor und nach den Transpirationsexperimenten werden die Verfahren der chemischen Analyse (ICP-OES), der Röntgendiffraktometrie (XRD), der Mikrosonde (EDX), der Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS), der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) angewandt.

4. Theorie und Stand der Kenntnisse

4.1. Thermodynamik der Verdampfung

4.1.1. Partialdampfdruck

Für eine heterogene Reaktion der Form



kann unter Gleichgewichtsbedingungen das Massenwirkungsgesetz nach Guldberg und Waage formuliert werden mit

$$K = \frac{a(C)^c \cdot a(D)^d}{a(A)^a \cdot a(B)^b} \quad (4.2)$$

Darin stehen K für die Gleichgewichtskonstante [-] und a_i für die Aktivität der Substanz i [-].

Für reine feste und flüssige Reaktanden gilt die Aktivität $a=1$. Für gasförmige Reaktanden wird die Aktivität berechnet nach der Gleichung

$$a_i = \varphi_i \frac{p(i)}{p^0} \quad (4.3)$$

Hierbei steht φ_i für den Fugazitätskoeffizienten [-], p_i für den Partialdampfdruck der Substanz i [Pa] und p^0 für den Standarddruck von 101325 Pa. Bei idealen Gasen beträgt der Fugazitätskoeffizient $\varphi=1$.

Durch Einsetzen von Gl. (4.3) in Gl. (4.2) erhält man

$$K_p = \frac{p^c(C) \cdot p^d(D)}{p^a(A) \cdot p^b(B)} \quad (4.4)$$

K_p ist eine Gleichgewichtskonstante, die gewöhnlich im Zusammenhang mit Gasen verwendet wird. Für ideale Gase lässt sie sich in die dimensionslose Gleichgewichtskonstante K umrechnen, über die Beziehung

$$K = K_p \cdot (p^0)^{a+b-(c+d)} \quad (4.5)$$

Unter Gleichgewichtsbedingungen gilt die van't Hoffsche Reaktionsisotherme

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (4.6)$$

mit der allgemeinen Gaskonstanten $R=8,31441 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$, der absoluten Temperatur T [K] und der Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Letztere ist definiert als die Änderung der freien Enthalpie bei einer Reaktion unter Standardbedingungen.

Aus Gl. (4.4), (4.5) und (4.6) erhält man beispielsweise für den Partialdampfdruck der Komponente C, mit A als fester Komponente, die Beziehung

$$p(C) = \left[\frac{p^b(B)}{p^d(D)} \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \right]^{1/c} (p^0)^{(c+d-(a+b))}. \quad (4.7)$$

4.1.2. Verdampfungsenthalpien

a.) Bestimmung über die Methode nach dem Zweiten Hauptsatz (Second-Law Methode)

Es gilt die Gibbs-Helmholtz Gleichung mit

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \quad (4.8)$$

ΔH^0 steht für die Standardreaktionsenthalpie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] und ΔS^0 für die Standardreaktionsentropie [$\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$].

Aus Gl. (4.6) und (4.8) folgt

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (4.9)$$

Bei einer Auftragung von $\ln K$ gegen T^{-1} erhält man über eine Ausgleichsgerade für die gemessenen Werte für K bei verschiedenen Temperaturen die Größen ΔH^0 und ΔS^0 . Diese sind temperaturabhängig. Die erhaltenen Werte für ΔH^0 und ΔS^0 gelten für einen Mittelwert der Versuchstemperaturen [53]. Mit Hilfe des Satzes von Hess können die Werte für ΔH^0 und ΔS^0 bei der Standardtemperatur von 25°C berechnet werden. Für eine Gleichung der Form von Gl. (4.1) gilt dann

$$\Delta H^0_{298\text{K}} = \Delta H^0_T + a(H^0_T(A) - H^0_{298\text{K}}(A)) + b(H^0_T(B) - H^0_{298\text{K}}(B)) - (c(H^0_T(C) - H^0_{298\text{K}}(C)) + d(H^0_T(D) - H^0_{298\text{K}}(D))) \quad (4.10)$$

b.) Bestimmung über die Methode nach dem Dritten Hauptsatz (Third-Law Methode)

Die Gibbs'schen Freien Energiefunktionen f_{ef} bezeichnen die Ausdrücke

$$f_{ef_T} = \left(\frac{G_T^0 - H_{298\text{K}}^0}{T} \right) \quad (4.11)$$

Diese sind abhängig von der Temperatur. Für viele Substanzen sind in der Literatur Werte für die Gibbs'schen Freien Energiefunktionen angegeben. Mit diesen kann unter Anwendung der van't Hoff'schen Reaktionsisothermen (siehe Gl. (4.6)) eine Beziehung für die Standardreaktionsenthalpie $\Delta H^0_{298\text{K}}$ abgeleitet werden, in der Form

$$\Delta H^0_{298\text{K}} = -T(R \ln K + \Delta f_{ef_T}) \quad (4.12)$$

beziehungsweise

$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = -T \left[R \ln K + \Delta \left(\frac{G_{\text{T}}^0 - H_{298\text{K}}^0}{T} \right) \right]. \quad (4.13)$$

Über die Auswertung nach dem Dritten Hauptsatz erhält man somit für jede Messung bei einer Temperatur T einen Wert für $\Delta H_{298\text{K}}^0$. Aus diesem Grund wird diese Methode als genauer im Vergleich zu der Methode nach dem Zweiten Hauptsatz angesehen.

4.2. Kinetik der Verdampfung unter strömungsfreien Bedingungen

4.2.1. Reaktionskontrollierte Verdampfung

Bei einer Verdampfungsreaktion auf einer Oberfläche gilt für die Verdampfungsrate die Beziehung

$$\frac{d(\Delta m/A)}{dt} = k_e, \quad (4.14)$$

mit der Massenabnahme der Probe Δm [kg], der Probenoberfläche A [m²], der Zeit t [s] und der Verdampfungsrate k_e [kg·(m²·s)⁻¹].

Durch Integration von Gl. (4.14) erhält man

$$\frac{\Delta m}{A} = k_e t. \quad (4.15)$$

k_e hat die Dimension eines Massenstroms. Für den idealen Massenstrom j_{ideal} von einer Oberfläche ins Vakuum gilt die Hertz-Langmuir-Gleichung [54]

$$j_{\text{ideal}} = p_v \left(\frac{M_v}{2\pi R T} \right)^{1/2} \quad (4.16)$$

mit dem Partialdampfdruck p_v [Pa], der molaren Masse der verdampften Spezies M_v [kg·mol⁻¹], der Allgemeinen Gaskonstante R [J·(K·mol)⁻¹] und der absoluten Temperatur T [K].

Für reale Systeme ist der Massenstrom von der Oberfläche meistens geringer als bei idealen Systemen. Von Knudsen wurde deshalb ein dimensionsloser Verdampfungskoeffizient α_v eingeführt, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Aus Gl. (4.16) wird dadurch

$$j_{\text{real}} = \alpha_v p_v \left(\frac{M_v}{2\pi R T} \right)^{1/2}. \quad (4.17)$$

Der Verdampfungskoeffizient α_v wird interpretiert als der Anteil an Dampfmolekülen, der beim Auftreffen auf die Probenoberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht mit der kondensierten Phase steht [55]. Die Größe von α_v ist u.a. abhängig von der Aktivität der Reaktanden, dem Umgebungsdruck, der Rauigkeit und Porosität der Oberfläche, dem

Verschmutzungsgrad der Oberfläche und von adsorbierten Katalysatoren. Bei manchen Systemen auch von der Temperatur. Tabelle 4.1 enthält einige Literaturwerte für den Verdampfungskoeffizienten α_v für verschiedene Materialien und Materialklassen.

Tabelle 4.1: Werte für den dimensionslosen Verdampfungskoeffizienten α_v aus der Literatur.

	Metalle	Oxide	Ag	Ga ₂ O ₃
α_v	1...10 ⁻¹ [55]	0,5...10 ⁻³ [55]	1 [56]	0,32 ¹⁾ [57]

¹⁾ am Schmelzpunkt bei 2068 K.

Unter strömenden Bedingungen bildet sich über der Probenoberfläche eine stationäre Grenzschicht aus, die den Austausch an gasförmigen Komponenten beeinträchtigt. Der Massenstrom j_{real} wird dadurch verringert (siehe Abschnitt 6.1.1.).

4.2.2. Diffusionskontrollierte Verdampfung

Bei der Verdampfung einzelner Stoffe aus Verbindungen oder Legierungen wird die Verdampfungsrate von der Diffusion im Festkörper bestimmt.

Ein einfaches mathematisches Modell für die Verdampfung von einer Oberfläche in ein semi-unendliches Medium wurde von Crank [58] entwickelt. Es beruht auf der Annahme, dass die Rate des Massenaustausches sich direkt proportional zu der Differenz zwischen der Konzentration an der Oberfläche zu einer bestimmten Zeit C_s und der Konzentration in der Gasphase in unendlicher Entfernung zur Oberfläche C_v verhält. Für die Randbedingungen gilt

$$-D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \alpha (C_v - C_s) \quad \text{und} \quad x = 0 \quad (4.18)$$

Hierin stehen D für den Diffusionskoeffizienten [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], C für die Konzentration an der Stelle x und α für eine Proportionalitätskonstante [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$].

Aus Gl. (4.18) erhält man nach Umformung und Integration

$$\frac{m}{A} = (C_v - C_0) \left(\frac{D}{\alpha} \right) \left\{ \exp \left[\alpha^2 \left(\frac{t}{D} \right) \right] \operatorname{erfc} \left(\alpha \left(\frac{t}{D} \right)^{1/2} \right) - 1 + \frac{2}{\pi^{1/2}} \alpha \left(\frac{t}{D} \right)^{1/2} \right\} \quad (4.19)$$

Hierin steht C_0 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] für die Konzentration in der Probenoberfläche zu Beginn der Reaktion. Die Fehlerfunktion $\operatorname{erfc}(z)$ nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Bild 4.1 zeigt qualitativ den zeitlichen Massenverlust pro Fläche für eine reaktionskontrollierte und eine diffusionskontrollierte Verdampfung.

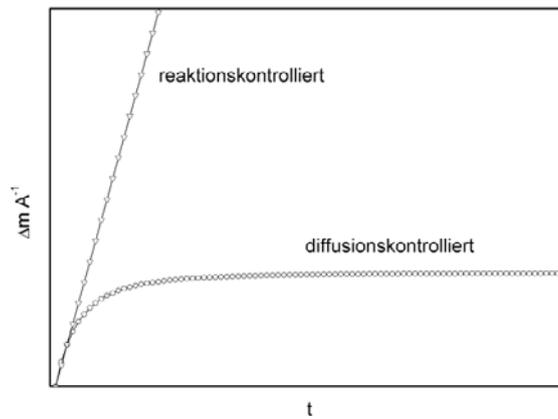


Bild 4.1: Schema des zeitlichen Massenverlusts pro Fläche bei einer reaktionskontrollierten und einer diffusionskontrollierten Verdampfung.

4.3. Wachstum von Oxidschichten auf Metallen

Für die Reaktion eines Metalls mit Sauerstoff kann allgemein die Reaktionsgleichung formuliert werden



Der kritische Sauerstoffpartialdampfdruck, oberhalb dessen das Oxid gebildet wird, kann über das Massenwirkungsgesetz berechnet werden. Mit Hilfe der van't Hoff'schen Reaktionsisothermen erhält man

$$p(\text{O}_2)^{y/2} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \cdot p^{0,y} \quad (4.21)$$

ΔG^0 steht für die freie Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion des Oxids. Unterhalb des kritischen Sauerstoffpartialdampfdrucks ist das Oxid thermodynamisch nicht stabil. Dieser Sauerstoffpartialdruck wird deshalb auch Zersetzungsdampfdruck genannt. Werte für ΔG^0 bei bestimmten Temperaturen sind in der Literatur in sogenannten Ellingham-Diagrammen wie in Bild 4.2 aufgetragen.

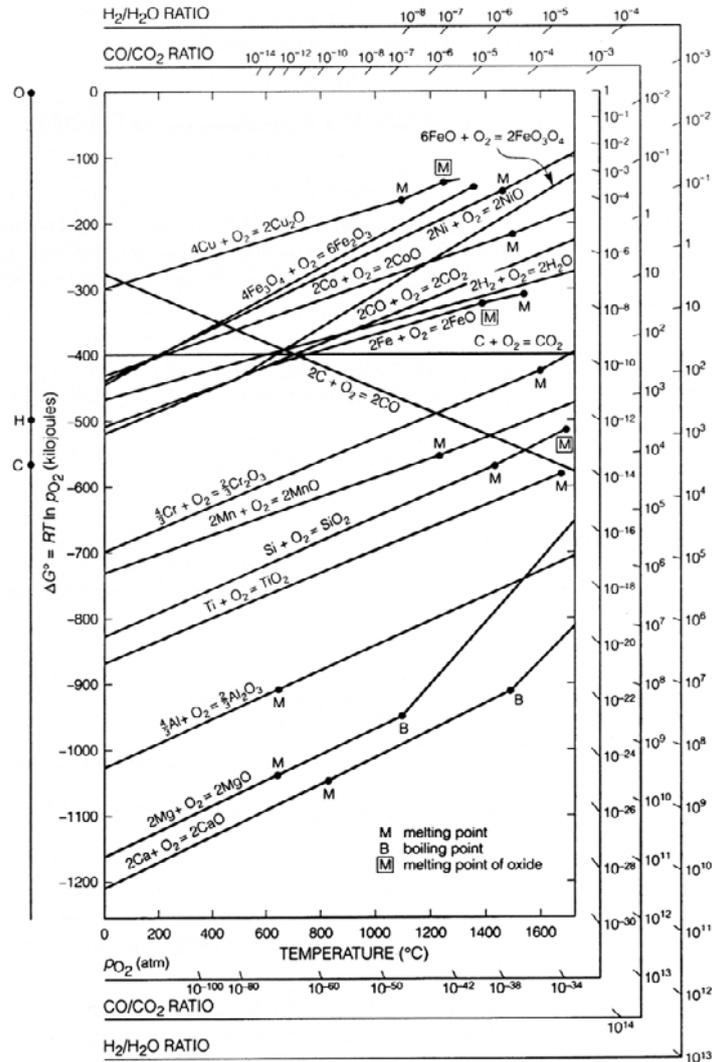


Bild 4.2: Ellingham-Diagramm für verschiedene Oxide [59].

Der Vorgang der Oxidation von Metallen an Luft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasen stellt eine Form von Korrosion dar, die man auch als Verzunderung bezeichnet. Das Oxid bildet auf der Oberfläche des Metalls eine Schicht. Die Oxidschicht wächst durch den Transport von Sauerstoffionen oder -molekülen an die Grenzfläche zwischen dem Oxid und dem Metall und/oder den Transport von Metallkationen durch die Oxidschicht an die Oxid/Gas-Grenzfläche. An der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Oxid entspricht die Sauerstoffaktivität dem Zersetzungsdampf nach Gl. (4.3) und Gl. (4.21).

In Bezug auf die Wachstumskinetik unterscheidet man zwischen porösen und dichten Oxidschichten. Poröse Schichten sind gasdurchlässig und bieten keinen Schutz vor dem Fortschreiten der Korrosion. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dieser Art der Oxidation ist der Adsorptionsprozess von Sauerstoff auf der Oberfläche oder die

Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidbildung [60]. Die Oxidschichtdicke x nimmt proportional mit der Zeit t , nach einem linearen Zeitgesetz der Form

$$x = k_l t \quad (4.22)$$

zu. k_l steht darin für eine lineare Wachstumskonstante [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$].

Dichte Oxidschichten schirmen das darunter liegende Metall vor dem direkten Kontakt mit Sauerstoff ab. Zum Aufrechterhalten der Oxidationsreaktion müssen die Reaktanden durch die wachsende Oxidschicht hindurchdiffundieren. In diesem Fall stellt die Diffusion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Diese kann in Form von Volumen- oder Korngrenzendiffusion stattfinden.

Eine Theorie, basierend auf dem Massentransport durch eine dichte Oxidschicht über Volumendiffusion, wurde von Wagner [61] aufgestellt. Diese berücksichtigt einen gleichzeitigen Transport der Ionen und der Elektronen, die bei der Ionisierung freigeworden sind, durch die Oxidschicht. Aufgrund der unterschiedlichen Mobilität der Ladungsträger kommt es dabei zu einer Trennung der Ladungen und damit zur Ausbildung eines stationären elektrischen Feldes. Die Diffusion wird auf diese Weise von dem chemischen und einem elektrischen Potential bestimmt.

Für das Wachstum der Oxidschicht leitete Wagner ein parabolisches Zeitgesetz her in der Form

$$x = k_p t^{1/2}, \quad (4.23)$$

mit einer parabolischen Wachstumskonstanten k_p [$\text{m}\cdot\text{s}^{-0,5}$].

In realen Systemen verhält sich das Schichtwachstum häufig anders. Quadackers [62] formulierte allgemein die Beziehung

$$x = k_c t^n \quad (4.24)$$

Bei einem Massentransport über Korngrenzendiffusion fand er einen subparabolischen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Oxidationszeit mit $n=0,3\dots0,4$ [62, 63]. Durch ein gleichzeitiges Kornwachstum der Oxidschicht wird die subparabolische Wachstumskonstante k_c zeitabhängig.

Bei manchen Oxidationen, v.a. bei niedrigen Temperaturen ($<300\text{-}400^\circ\text{C}$), wird häufig ein logarithmisches Wachstumsverhalten gefunden, z.B. in der Form

$$x = k_{\log} \log t + A \quad (4.25)$$

mit einer logarithmischen Wachstumskonstanten k_{\log} und einer Konstanten A .

Der zugrundeliegende Mechanismus derartiger Wachstumsbeziehungen ist nicht vollständig aufgeklärt. In Theorien wird dabei u.a. der Transport von Elektronen und Ionen aufgrund von elektrischen Feldern in der Oxidschicht, die Chemisorption oder die Bildung von Poren in der Oxidschicht als entscheidender Faktor angesehen. Ein Überblick über verschiedene Theorien ist in Ref. [60] gegeben.

Bei einer Überlagerung von Oxidwachstum und Verdampfung der Oxidschicht wie im Falle von $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ stellt sich ab einer gewissen Dicke der Oxidschicht ein quasi-stationärer Zustand ein, bei dem ein weiterer Dickenzuwachs von der Verdampfung kompensiert wird [64]. Die Dicke der Oxidschicht bleibt dadurch praktisch konstant.

4.4. Chromverdampfung

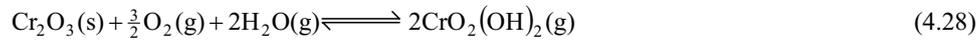
Auf Chrombasislegierungen oder Stählen mit einem Cr-Gehalt von über 18 % [65] bildet sich bei höheren Temperaturen an Luft auf der Oberfläche eine Schicht aus $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ gemäß der Reaktionsgleichung



die das Metall vor weiterer Korrosion schützt. Es ist bekannt, dass $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ bei höheren Temperaturen an Luft verdampft [66]. Dies ist der Grund dafür, dass chromoxidbildende Legierungen in der Technik nicht oberhalb von 1000°C eingesetzt werden. In der Literatur finden sich eine Reihe von Veröffentlichungen zur Chromverdampfung auf Basis von Untersuchungen mittels Thermogravimetrie (TG) [67-69], Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie (KEMS) [70], Hochdruckmassenspektrometrie (HDMS) [71] und der Transpirationmethode (TM) [72-76]. Das in der Literatur verfügbare thermodynamische Datenmaterial wurde von Ebbinghaus [77] zusammengefasst und ausgewertet. Demnach kommt es an trockener Luft vorwiegend zur Bildung von flüchtigem $\text{CrO}_3(\text{g})$, gemäß der Reaktionsgleichung



An feuchter Luft bilden sich überwiegend Oxyhydroxide nach den Reaktionsgleichungen



und



Von Hilpert et al. [78] wurden mit Hilfe thermodynamischer Modellrechnungen auf Basis der Datenbank von Ebbinghaus [77] die Partialdampfdrücke über $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck und dem Wasserdampfpartialdruck berechnet. Diese Berechnungen erlauben eine Abschätzung der Gleichgewichtsverdampfung von Chrom über reinem $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ unter Bedingungen, wie sie auf der Kathodenseite der SOFC vorkommen. Die berechneten Partialdampfdrücke der häufigsten Chromspezies über $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ an feuchter Luft in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wasserdampfpartialdruck nach Hilpert et al. [78] sind in den Bildern 4.3 a) und b) aufgetragen.

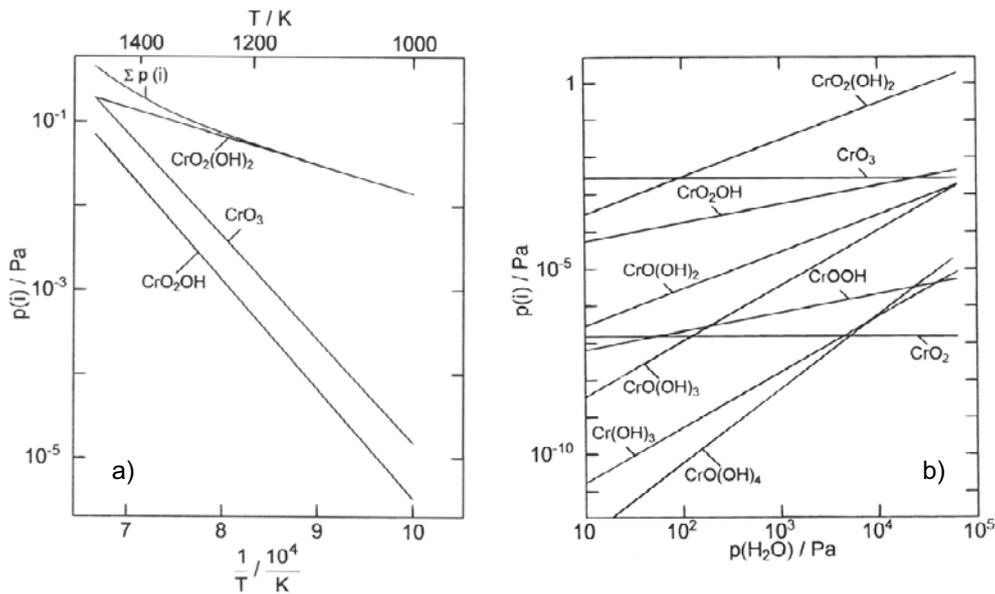


Bild 4.3: Berechnete Partialdampfdrücke der häufigsten Chromspezies über $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ in feuchter Luft mit $p(\text{O}_2)=2,13 \cdot 10^4$ Pa in Abhängigkeit von der Temperatur mit $p(\text{H}_2\text{O})=2,00 \cdot 10^3$ Pa, a), und dem Wasserdampfpartialdruck bei 1223 K, b), nach [78].

Es hat sich gezeigt, dass die verfügbaren thermodynamischen Daten aus den verschiedenen Datenbanken große Abweichungen voneinander aufweisen, die in Bezug auf die Partialdampfdrücke bis zu 2 Größenordnungen umfassen können [79, 80].

In realen Systemen hängt die Chromverdampfung außerdem von einer Reihe von Faktoren, wie der Art und dem Aufbau der äußeren Oxidschicht, dem Wachstum der Oxidschicht und deren Haftung auf dem Metall sowie der Strömungsrate der Luft ab. Von Gindorf et al. [81, 82] wurden Verdampfungsuntersuchungen an chromhaltigen Stählen mit Hilfe der Transpirationmethode unter kathodischen SOFC-Bedingungen bei 850°C und 950°C durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Chromverdampfungsraten für reale Legierungen um mehrere Größenordnungen von den berechneten Raten für $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ abweichen können. Für zuverlässige Aussagen in Bezug auf die Chromfreisetzung von Legierungen unter bestimmten Bedingungen sind deshalb direkte Messungen notwendig.

4.5. Zelldegradation durch Chromfreisetzung

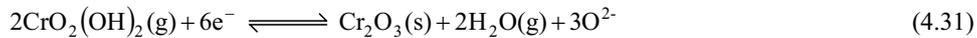
4.5.1. Kathodenvergiftung

Bei der Verwendung von chromhaltigen Stählen als Interkonnektormaterial wurde eine rasche Degradation der Zelleistung aufgrund der Freisetzung von gasförmigen Chromspezies in Kombination mit Kathoden aus LSM und LSCF festgestellt [83-86]. Am Übergang zwischen Kathode und Elektrolyt kommt es dabei zur Bildung von festem $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ und anderen Cr-reichen Phasen [87, 88].

Von Hilpert et al. [52, 78] wurde dafür ein Degradationsmechanismus vorgeschlagen, der die bei der Reaktion stattfindende Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) in Konkurrenz zur Reduktion von Sauerstoff an der Kathode setzt. Diese findet entsprechend den Reaktionsgleichungen



und



statt. Das abgeschiedene $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ führt zu einer Behinderung der elektrochemischen Prozesse an der Kathoden-Elektrolyt Grenzfläche. Man spricht von einer „Vergiftung“ der Kathode durch gasförmige Chromspezies.

Ein abgewandelter Mechanismus wurde von Jiang [89, 90] vorgeschlagen. Demnach finde die Abscheidung von Cr nicht direkt in Konkurrenz zur Reduktion von Sauerstoff, sondern über eine vorausgehende Reduktion des Mangans aus dem (La,Sr) MnO_3 -Kathodenmaterial von Mn(III) zu Mn(II) statt. Die Mn(II)-Ionen reduzierten ihrerseits wieder die gasförmigen Cr(VI)-Spezies zu Cr(III) unter Bildung von $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ und (Cr,Mn) $_3\text{O}_4(\text{s})$ -Spinell.

4.5.2. Versprödung von Glaslotdichtungen

Es wurde festgestellt, dass $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ und Cr-haltige gasförmige Spezies mit Ba-haltigen Glaslotmaterialien reagieren, wobei sich $\text{BaCrO}_4(\text{s})$ bildet [91]. Dies führt zu einer Versprödung des Dichtungsmaterials und damit zu einer Beeinträchtigung der Gasdichtigkeit der SOFC auf längere Sicht.

4.6. Maßnahmen zur Verminderung der Chromfreisetzung

Zur Beseitigung des Problems der Chromfreisetzung aus Interkonnektormaterialien oder anderen Komponenten der SOFC werden mehrere Strategien verfolgt. Diese umfassen eine Absenkung der Betriebstemperatur, die Verwendung von weniger chromempfindlichen Kathodenmaterialien [92], alternative Mehrschichtinterkonnektordesigns [40, 93], die Entwicklung von Interkonnektorlegierungen mit einer geringeren Chromfreisetzung und das Aufbringen von Chromrückhalteschichten.

Davon kommt den letzten beiden Punkten die größte Bedeutung zu. Es wurde erkannt, dass durch die Bildung von äußeren Spinell-Schichten auf der Chromoxidschicht die Chromverdampfung reduziert werden kann [94, 47, 81]. Spinelle weisen im Allgemeinen eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf und werden u.a. in der Elektrotechnik als Materialien für Heißleiter bzw. NTC-Leiter („*Negative Temperature Coefficient*“) verwendet [95]. In den letzten Jahren wurden deshalb spezielle ferritische Interkonnektorlegierungen mit definierten Gehalten an Mn, Ti und reaktiven Elementen (RE) wie Y, Ce, Zr oder La entwickelt, die eine gut haftende äußere (Cr,Mn)-Spinellschicht bilden. Die bekanntesten davon sind Crofer 22 APU von ThyssenKrupp VDM [96], ZMG 232 von Hitachi Metals (Japan) [97] und die halbkommerziellen ODS-Legierungen IT-10, IT-11 and IT-14 von Plansee (Österreich) [98, 99]. Die erzielbare Reduktion der Chromverdampfung durch Legierungsmaßnahmen ist bisher wenig untersucht worden und stellt ein Ziel dieser Arbeit dar.

Daneben werden Beschichtungsverfahren als Schutzmaßnahme gegen die Chromverdampfung entwickelt [81, 100-103]. Diese beruhen zumeist auf inerten Perowskit-Schichten auf Basis von (La,Sr) MnO_3 [101, 102, 104, 105], (La,Sr) CoO_3 [101, 102, 104-107] und (La,Sr) CrO_3 [81, 108-111] oder Kombinationen aus diesen [111]. Daneben wurden Versuche zur Aufbringung von (Co,Mn)-Spinell-Schichten [112, 113], reaktiven Schichten in

Form von La_2O_3 [110] und komplexen Mehrschichtsystemen [114] durchgeführt. Als Beschichtungsverfahren wurden hauptsächlich Vakuum-Plasmaspritzen (VPS) [81, 101, 115], Nasspulverspritzen [110], Schlickertauchbeschichten [116], Magnetron-Sputtern (MS) [106, 108, 109, 111] und Lichtbogenabscheidung [114] angewandt. Verdampfungsversuche von Gindorf et al. [81] mit VPS-Schichten aus $(\text{La},\text{Sr})\text{CrO}_3$ haben ergeben, dass die Chromrückhaltung zu Beginn der Auslagerung geringer ist als erwartet. Das Beispiel zeigt, dass in Bezug auf geeignete Chromrückhaltungsschichten ein erhöhter Entwicklungsbedarf besteht.

Für elektrisch nicht leitende Komponenten werden auch aluminiumoxidbildende Legierungen in Betracht gezogen. Diese bilden an der Oberfläche eine langsam wachsende, dünne Aluminiumoxidschicht mit einer deutlich höheren Korrosionsbeständigkeit als Chromoxid [47]. Geeignete Vertreter dieser Materialklasse für SOFC-Anwendungen sind ferritische Legierungen vom sogenannten Fecralloy-Typ mit 15-23 % Cr, 4,0-5,5 % Al und 0,05-0,5 % Y oder anderen reaktiven Elementen [42]. Der Chromanteil in der Legierung fördert die Ausbildung der äußeren $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht [117], während die reaktiven Elemente Y, La, Zr, Ce oder Hf die selektive Oxidation und die Haftung der Oxidschicht verbessern und eine Verlangsamung der Wachstumsrate durch Änderung des Wachstumsmechanismus bewirken [62, 118]. Eine Verdampfung von $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ an feuchter Luft findet im Gegensatz zu $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ praktisch nicht statt [80]. Die Chromfreisetzung von aluminiumoxidbildenden Legierungen ist bisher nicht untersucht worden und ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

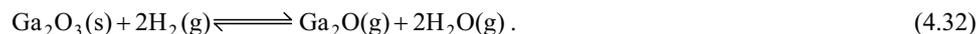
4.7. Galliumverdampfung

Bezüglich der Bildung von flüchtigen Ga-Spezies bei der Verdampfung von Ga(s) und $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ existieren in der Literatur eine Reihe von Untersuchungen. Brukl und Ortner [119] berichteten als erste über die Entstehung von flüchtigem $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ bei der Reaktion von $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ mit Ga(s). Frosch und Thurmond [120] bestimmten die Partialdampfdrücke von $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ über einer Mischung aus Ga(s) und $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ mit Hilfe der Transpirationmethode zwischen Temperaturen von 800°C bis 1000°C und berechneten daraus die Bildungsenthalpie von $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$. Diese wurde von Cochran und Foster [121] sowie von Shchukarev et al. [122] mit Hilfe von effusionsmassenspektrometrischen Messungen bestätigt. Burns [57] bestimmte die Partialdampfdrücke und die Verdampfungskoeffizienten von Ga(g), GaO(g) und $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ über $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ an dessen Schmelzpunkt bei 1795°C. Die thermodynamischen Daten des Systems Ga-O wurden von Zinkevich und Aldinger zusammengefasst und ausgewertet [123]. Bei den Lanthangallaten bestimmten Kunczewicz-Kupczyk et al. mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) die Partialdampfdrücke von Ga(g), GaO(g) und $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ im Zweiphasengebiet des Systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [124] sowie für Sr- und Mg-dotierte Lanthangallate [125].

Die Entstehung von GaOH(g) bei der Reaktion von $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ mit $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ wurde von Bulewicz und Sugden [126] auf Grundlage von flammenphotometrischen Messungen nachgewiesen. Yamada [127] beobachtete die Bildung von GaOH(g) bei der Reaktion von Galliumoxiden mit $\text{H}_2(\text{g})$.

Die Verdampfung von $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ bei der Reaktion mit $\text{H}_2(\text{g})$ wird in der Halbleiterindustrie zum Entfernen von Oxidschichten auf GaAs-Oberflächen [128] und in der Kerntechnik zum Reinigen von PuO_2 und UO_2 von Ga_2O_3 -Bestandteilen [129, 130] ausgenutzt.

Butt et al. [129] führten Berechnungen zur Verdampfung von $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ bei der Reaktion von $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ mit Wasserstoff durch, gemäß der Gleichung



Unter anodischen SOFC-Bedingungen wurde von Yamaji et al. [32, 131, 132] festgestellt, dass Ga aus Elektrolytmaterialien auf Basis von dotierten Lanthangallaten Ga verdampft. In weitergehenden Untersuchungen wurde von Yamaji et al. [133] mit Hilfe von Sekundär-Ionenmassenspektrometrie (SIMS) eine Ga-Verdampfungsrate für das Material $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ (LSGM-1020) bestimmt. Kuncewicz-Kupczyk et al. [125] berechneten auf Grundlage der gemessenen Aktivitäten für $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{MgO}(\text{s})$ und $\text{SrO}(\text{s})$ in LSGM-1020(s) die Partialdampfdrücke verschiedener gasförmiger Ga-Spezies über LSGM-1020(s) unter anodischen SOFC-Bedingungen mit Hilfe des Thermodynamikprogramms Fact 2.2. Die Ergebnisse für $\text{Ga}(\text{g})$, $\text{GaH}(\text{g})$, $\text{GaOH}(\text{g})$ und $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ bei 800°C in einer $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ Atmosphäre mit verschiedenen $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnissen nach Kuncewicz-Kupczyk et al. [125] sind in Bild 4.4 abgebildet.

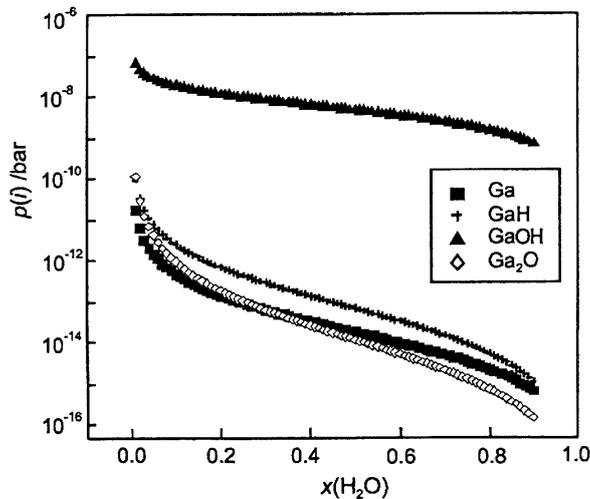


Bild 4.4: Berechnete Partialdampfdrücke für $\text{Ga}(\text{g})$, $\text{GaH}(\text{g})$, $\text{GaOH}(\text{g})$ und $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ über LSGM-1020(s) bei 800°C in einer $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ Atmosphäre mit verschiedenen $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnissen nach Kuncewicz-Kupczyk et al. [125].

Die Berechnungen von Kuncewicz-Kupczyk et al. [125] postulieren das Auftreten von $\text{GaOH}(\text{g})$ als häufigste gasförmige Ga-Spezies in einer $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ Atmosphäre. Damit stehen sie in direktem Gegensatz zu den allgemeinen Annahmen und den Berechnungen von Butt et al. [129], die von $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ als wichtigste gasförmige Ga-Spezies ausgehen.

Eine Überprüfung der Partialdampfdrücke der vorherrschenden Ga-Spezies über $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in $\text{H}_2(\text{g})$ sowie die direkte Messung der Ga-Verdampfung aus dotierten Lanthangallaten in Langzeitversuchen sind Ziele der vorliegenden Arbeit.

5. Auswahl, Herstellung und Vorbereitung der Proben

5.1. Auswahl und Vorbereitung der Legierungsproben

5.1.1. Chrombasislegierungen und ferritische Chromoxidbildner

Für die Untersuchungen wurden verschiedene ferritische Stähle verwendet, die seit längerem auf dem Markt sind, wie E-Brite, Uginox 441 F 17 TNb und Uginox 444 F 18 MT und Stähle, die speziell für die SOFC entwickelt worden sind, wie Crofer 22 APU, ZMG 232, JS-3, IT-10, IT-11 und IT-14. Der Stahl JS-3 wurde am Forschungszentrum Jülich entwickelt und ist die Vorlage für den im kommerziellen Stahl Crofer 22 APU von ThyssenKrupp VDM. Die ODS-Legierungen IT-10, IT-11 und IT-14 von Plansee stellen die neuesten Entwicklungen auf diesem Gebiet dar. Als Referenz wurde die ODS-Chrombasislegierung Ducrolloy (Cr5Fe1Y₂O₃) verwendet. Dabei handelt es sich um die erste Legierung, die speziell für den Einsatz in SOFCs bei Betriebstemperaturen von 950-1000°C entwickelt worden ist. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen ferritischen chromoxidbildenden Legierungen, die für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet worden sind. Die chemischen Zusammensetzungen laut ICP-OES-Analysen sind in Tabelle 5.2 angegeben.

Tabelle 5.1: Name, Werkstoffnummer, Chargenbezeichnung und Hersteller der untersuchten ferritischen chromoxidbildenden Legierungen.

Handelsname	W.-Nr.	Typ	Charge	Hersteller
Ducrolloy	-	ODS ¹⁾	-	Plansee AG, Reutte (Österreich)
JS-3	-	SM ²⁾	(KDB) ³⁾	Mannesmann (MFI), Duisburg
Crofer 22 APU	1.4760	SM	(KMT)	ThyssenKrupp VDM, Werdohl
ZMG 232	-	SM	(HXT)	Hitachi Metals Ltd., Tokyo (Japan)
E-Brite	-	SM	061850-01 ⁴⁾	Allegheny Ludlum, Pittsburgh (USA)
Uginox 441 F 17 TNb	1.4509	SM	(KDW)	Ugine & Alz, Paris (Frankreich)
Uginox 444 F 18 MT	1.4521	SM	(KDX)	Ugine & Alz, Paris (Frankreich)
IT-10	-	ODS	(KEX)	Plansee AG, Reutte (Österreich)
IT-11	-	ODS	(KEZ)	Plansee AG, Reutte (Österreich)
IT-14	-	ODS	(KGA)	Plansee AG, Reutte (Österreich)

¹⁾ ODS: "Oxide-dispersion-strengthened", pulvermetallurgisch hergestellt; ²⁾ SM: schmelzmetallurgisch hergestellt; ³⁾ FZJ-interne Chargenbezeichnung; ⁴⁾ Herstellerchargenbezeichnung

Tabelle 5.2: Chemische Zusammensetzungen der untersuchten ferritischen chromoxidbildenden Legierungen in Gew.-%, laut ICP-OES-Analyse.

Name	Fe	Cr	Al	Si	Mn	Ti	Y	C	N	sonstige
Ducrolloy	5,5	92,9	-	-	-	-	0,48	0,010	0,014	-
Crofer 22 APU	76,5	22,7	0,02	0,02	0,38	0,07	-	0,002	0,004	La 0,06
JS-3	76,1	22,7	0,02	-	0,40	0,05	-	0,016	-	La 0,09
ZMG 232	76,9	22,0	0,18	0,40	0,45	-	-	0,024	0,005	Zr 0,13
E-Brite	73,2	24,1	0,02	0,19	0,04	0,01	-	0,010	0,004	Mo 0,96
F 17 TNb	77,8	19,9	-	0,60	0,22	0,12	-	0,009	0,015	Nb 0,53
F 18 MT	78,0	19,4	0,02	0,46	0,12	0,12	-	0,011	0,009	Mo 1,7 Nb 0,17
IT-10	73,4	25,5	0,01	0,02	0,34	0,28	0,07	0,008	0,031	Mo <0,01
IT-11	71,8	26,4	0,02	0,01	0,34	0,28	0,08	0,009	0,020	Mo <0,01
IT-14	70,4	26,3	0,02	0,02	0,33	0,28	0,06	0,005	0,019	Mo 2,0

5.1.2. Austenitische Eisen-, Nickel- und Kobalt-Basislegierungen

Zum Vergleich wurde eine Reihe von kommerziellen hitzebeständigen Stählen und Superlegierungen mit unterschiedlichen Gehalten an Ni, Fe, Co, Mn, Ti, Al, Si und W ausgewählt und untersucht. Bei den Proben handelt es sich um austenitische Legierungen auf Ni-, Co- und Fe-Basis. Tabelle 5.3 gibt einen Überblick über die Legierungen, die für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet worden sind. Die chemischen Zusammensetzungen laut ICP-OES-Analysen sind in Tabelle 5.4 angegeben.

Tabelle 5.3: Name, Werkstoffnummer, Chargenbezeichnung und Hersteller der untersuchten austenitischen Eisen-, Nickel- und Kobalt-Basislegierungen.

Handelsname	W.-Nr.	Typ	Charge	Hersteller
Ferrotherm 4828	1.4828	SM	689530	Thyssen Schulte GmbH, Dortmund
Nicrofer 45 TM	2.4889	SM	131477	ThyssenKrupp VDM, Werdohl
Nicrofer 6025 HT	2.4633	SM	155202	ThyssenKrupp VDM, Werdohl
Nicrofer 7520	2.4951	SM	33346	ThyssenKrupp VDM, Werdohl
Conicro 5010 W	2.4964	SM	82489	ThyssenKrupp VDM, Werdohl

Tabelle 5.4: Chemische Zusammensetzungen der untersuchten austenitischen Eisen-, Nickel- und Kobalt-Basislegierungen in Gew.-%, laut ICP-OES-Analyse.

Name	Fe	Cr	Ni	Co	Al	Si	Mn	Ti	C	N	sonstige
Ferrotherm 4828	65,8	19,2	11,3	-	-	1,7	1,3	0,05	0,05	0,046	Mo 0,96
Nicrofer 7520	4,00	19,3	75,4	-	0,1	0,5	0,40	0,40	0,09	0,005	-
Nicrofer 45 M	23,9	27,3	45,9	-	0,1	2,7	0,14	0,06	0,05	0,104	Y 0,08 Ce 0,05
Nicrofer 6025 HT	9,3	25,0	62,6	-	2,3	0,1	0,08	0,20	0,17	-	Y 0,08 La 0,09
Conicro 5010 W	2,3	19,4	10,4	48,9	0,1	-	1,5	-	0,07	0,019	W 15,7 Y 0,02

5.1.3. Ferritische Aluminiumoxidbildner

Neben Chromoxidbildnern wurden auch Aluminiumoxidbildner untersucht. Ausgewählt wurden kommerzielle ferritische Legierungen vom Fecralloy-Typ mit der allgemeinen Zusammensetzung Fe₂₀Cr₅Al. Tabelle 5.5 gibt einen Überblick über die verschiedenen ferritischen Aluminiumoxidbildner, die für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet worden sind. Die chemischen Zusammensetzungen laut ICP-OES-Analysen sind in Tabelle 5.6 angegeben.

Tabelle 5.5: Name, Werkstoffnummer, Chargenbezeichnung und Hersteller der untersuchten ferritischen Aluminiumoxidbildner.

Handelsname	W.-Nr.	Typ	Charge	Hersteller
Aluchrom YB	1.4767	SM	270198	ThyssenKrupp VDM, Werdohl
Aluchrom YHf	1.4767	SM	110297	ThyssenKrupp VDM, Werdohl
Kanthal AF	1.4767	SM	112988-6.2	Kanthal AB, Hallstahammar (Schweden)
PM 2000	1.4768	ODS	HBS902	Plansee AG, Reutte (Österreich)

Tabelle 5.6: Chemische Zusammensetzungen der untersuchten ferritischen Aluminiumoxidbildner in Gew.-%, laut ICP-OES-Analyse.

Name	Fe	Cr	Al	Si	Mn	Ti	Mg	Y	Zr	C	N
Aluchrom YHf	74,7	20,2	5,7	0,3	0,2	-	0,011	0,04	Zr 0,05 Hf 0,04	0,024	0,005
Aluchrom YB	74,2	20,5	5,2	0,1	0,2	0,05	0,009	0,03	0,04	0,022	0,005
Kanthal AF	74,5	21,2	5,5	0,3	0,2	0,09	0,008	0,03	0,06	0,017	0,014
PM 2000	76,5	18,6	5,7	-	0,1	0,45	0,005	0,33	0,01	0,014	0,006

5.1.4. Probenvorbereitung

Für die Transpirationsexperimente wurden spezielle abgerundete Proben mit den Abmessungen 80x20x(1,5-4,0) mm wie in Bild 5.1. hergestellt. Der Grund für die gewählte Probenform ist die Vermeidung von scharfen Kanten, die ein Aufreißen oder Abplatzen der gebildeten Oxidschicht erleichtern könnten. Bei den Sputterversuchen wurden aufgrund der begrenzten Abmessungen des Substrathalters Proben mit einer Gesamtlänge von 50 mm anstelle von 80 mm verwendet.

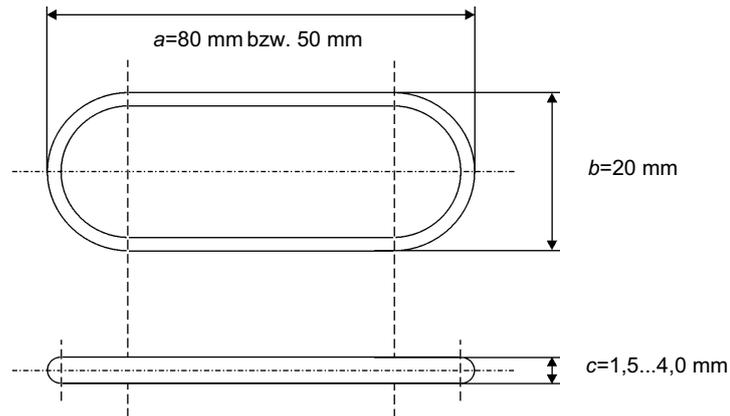


Bild 5.1: Geometrie und Abmessungen der verwendeten Verdampfungsproben.

Die Proben wurden aus Blechen durch Wasserstrahlschneiden ausgeschnitten. Die Kanten wurden durch Funkenerosion abgerundet. Vor den Versuchen wurden die Oberflächen der Proben mit SiC-Schleifpapier in der Reihenfolge der Körnungen 80, 120, 240, 340, 400, 800 und 1200 abgeschliffen und anschließend in einem Ultraschallbad mit Ethanol und Aceton gereinigt.

Die Probenoberfläche wurde auf Grundlage einfacher geometrischer Überlegungen berechnet nach der Formel

$$A_p = 2(a-b)\left(b - \frac{c}{2}\right) + 2\pi\left[\frac{(b-c/2)}{2}\right]^2 + 2\pi^2 \frac{(b-c/2)}{2} \frac{c}{2} + c\pi(a-b). \quad (5.1)$$

Zum Einstellen einer schützenden Oxidschicht wurde ein Teil der Proben vor den Verdampfungsexperimenten in einem Kammerofen an Luft ausgelagert.

5.2. Beschichtungen und Oberflächenbehandlungen

5.2.1. Sputterschichten

Zur Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Proben wurden Versuche mit Rückhalteschichten durchgeführt, die durch ein Sputterverfahren aufgebracht worden sind. Als Beschichtungsmaterialien wurden Perowskite und eine Reihe von Übergangsmetallen ausgewählt. Als Substratlegierungen wurden Crofer 22 APU (KMT) und E-Brite verwendet, deren Oberflächen mit SiC-Papier bis zu einer Körnung von 1200 abgeschliffen worden waren.

5.2.1.1. Keramische Sputterschichten

Die keramischen Sputtermaterialien bestanden aus Perowskiten auf Basis von dotierten Lanthanchromiten (LSC) und dotierten Lanthanmanganaten (LSM), die üblicherweise als Interkonnektormaterialien bzw. als Kathodenmaterial verwendet werden. Die Zusammensetzungen der Sputtermaterialien und die in der Literatur angegebenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und elektrischen Leitfähigkeiten σ sind in Tabelle 5.7 aufgeführt. Zum Vergleich sind in Tabelle 5.8 Literaturwerte für eine Auswahl an SOFC-Materialien angegeben.

Tabelle 5.7: Zusammensetzung, thermischer Ausdehnungskoeffizient und elektrische Leitfähigkeit der verwendeten Perowskitschichten.

Zusammensetzung und Bezeichnung	$\alpha / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\Delta T / ^\circ\text{C}$)	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$ ($T / ^\circ\text{C}$)	Hersteller und Charge
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$ (LSC-80)	9,8-11,2 (20-1000) [134]	10-40 (1000) [134]	H.C. Starck GmbH, Goslar, 04/37-10.2.1
$\text{La}_{0,99}(\text{Cr}_{0,77}\text{Mg}_{0,05}\text{Al}_{0,18})\text{O}_3$ (LMAC-DLR)	-	-	DLR/Siemens, Stuttgart, D97-04-16
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (LSM-80)	11,4 (50-1000) [135]	175 (1000) [137]	EMPA, Dübendorf (Schweiz), S49-3
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ (LSM-65)	12,3 (25-800) [136]	3,39 (800) [138]	FZJ, IWV-1, Jülich

Tabelle 5.8: Übersicht über die thermische Ausdehnungskoeffizienten, α , und elektrischen Leitfähigkeiten, σ , einiger SOFC-relevanten Materialien sowie deren Verwendung.

Material	$\alpha / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\Delta T / ^\circ\text{C}$)	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$ ($T / ^\circ\text{C}$)	Verwendung
8YSZ	10,8 (20-800) [136]	$(5,3-4,5) \cdot 10^{-2}$ (800) [139]	Elektrolyt
LSGM-2020	12,4 (25-1200) [141]	0,14-0,17 (800) [140], [141]	Elektrolyt
Cr_2O_3	9,6 (20-1400) [142]	1,28 (750) [142] 2,50 (1000) [142]	Oxidschicht
FeCr_2O_4	-	10^{-2} (800) [143]	Oxidschicht
Crofer 22 APU	12,0 (20-800) [144]	$8,70 \cdot 10^3$ (800) [144]	Interkonnectorlegierung
Ducrolloy	7,5 (20-800) [145]	-	Interkonnectorlegierung

Für die Sputtertargets wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Dicke von 3-6 mm hergestellt. Die fertigen kalzinierten Perowskitpulver wurden dazu zusammen mit etwas Glycerin mit Hilfe einer Handpresse uniaxial, mit einem Druck von 5-7 kN zu Scheiben mit einem Durchmesser von 55 mm und einer Dicke von 3-6 mm gepresst. Die Presslinge wurden auf einer Zirkoniumoxid-Unterlage bei 1400°C über 5h an Luft gesintert. Die Aufheizraten betragen 3 K/min und die Abkühlraten 5 K/min.

5.2.1.2. Metallische Sputterschichten

Für die Metallschichten wurden Übergangselemente der 4. Periode ausgewählt. Die verwendeten Metalle sind in Tabelle 5.9 aufgelistet. Daneben befinden sich Literaturangaben bezüglich ihrer thermischen Ausdehnungskoeffizienten, ihrer elektrischen Leitfähigkeiten und die Eigenschaften ihrer Oxide.

Die Sputtertargets aus Co (99,95 %), Ni (99,99 %) und Cu (99,99 %) wurden von der Firma MaTeck GmbH aus Jülich bezogen.

Tabelle 5.9: Verwendete Übergangmetalle und deren Oxide mit den zugehörigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten aus der Literatur.

Metalle	$\alpha / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\Delta T / ^\circ\text{C}$)	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$ ($T / ^\circ\text{C}$)	Oxide	$\alpha / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\Delta T / ^\circ\text{C}$)	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$ ($T / ^\circ\text{C}$)
Co	14,0 (20-400) [146]	$1,71 \cdot 10^4$ (800) [146]	CoO	14,0 (0-400) [142]	10^2 (300) [142] 10^5 (1000) [142]
			Co ₃ O ₄	-	35,5 (800) [147]
Ni	16,3 (20-900) [146]	$2,20 \cdot 10^4$ (900) [146]	NiO	12,6 (100-800) [142]	14,9 (590) [142] 71,4 (1000) [142]
Cu	20,3 (20-1000) [146]	$1,23 \cdot 10^5$ (977) [146]	CuO	-	$2 \cdot 10^3$ (700) [142] 10^5 (1000) [142]
			Cu ₂ O	-	1,43 (127) [142]

5.2.1.3. Sputtervorgang

Die Sputterschichten wurden mit Hilfe einer Magnetron-Sputteranlage vom Typ Vacuum Classic 500 SP der Firma Pfeiffer, Asslar aufgebracht. Vor dem eigentlichen Sputtervorgang wurde die Probenoberfläche durch ein sogenanntes Presputtern mit einer Leistung von 250 W und einer anliegenden Hochfrequenzspannung (RF) über 15 min bei einem Ar-Druck von 10^{-6} bar gereinigt und aufgeraut. Die Parameter für die darauffolgenden Beschichtungsdurchgänge sind in Tabelle 5.10 aufgeführt.

Tabelle 5.10: Sputterparameter für die einzelnen Beschichtungsdurchgänge.

Targetmaterial	Substratmaterial	Leistung /W	Spannung	Dauer /min	Gas	Schichtdicke / μm
LSC-80	Crofer 22 APU (KMT)	100	RF	999	Ar	41
LMAC-DLR	Crofer 22 APU (KMT)	100	RF	999	Ar	45
LSM-80	Crofer 22 APU (KMT)	100	RF	999	Ar	36
LSM-65	Crofer 22 APU (KMT)	100	RF	999	Ar	32
Co	Crofer 22 APU (KMT)	200	DC	45	Ar	4,8-9,5
Co	E-Brite	200	DC	45	Ar	9,5
Ni	Crofer 22 APU (KMT)	100	DC	160	Ar	8,9
Cu	Crofer 22 APU (KMT)	200	DC	60	Ar	10,2

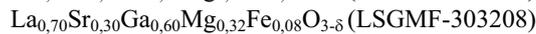
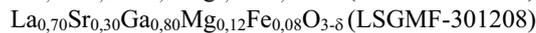
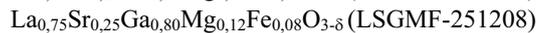
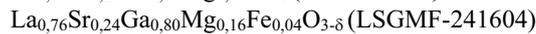
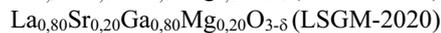
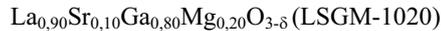
Daneben wurde versucht, Mn auf die Oberfläche von Crofer 22 APU aufzusputtern. Bei diesen Schichten konnte keine ausreichende Haftung erzielt werden. Der Grund dafür liegt vermutlich an dem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizient von Mn, der in der Literatur mit $23,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, im Bereich zwischen 20°C und 100°C angegeben ist [146].

5.2.2. Aliterschichten

Auf geschliffene und gereinigte Proben der Legierungen Ferrotherm 4828 und Nicrofer 45 TM wurden Aliterschichten über ein Gasphasenabscheidungsverfahren aufgebracht. Die Alitierungen wurden bei MTU Aero Engines GmbH & Co KG in München bei 1080°C , unter Anwendung eines speziellen Gasphasenaliterprozesses [148], durchgeführt. Eine allgemeine Beschreibung des Alitierverfahrens ist beispielsweise in [149] oder [150] gegeben.

5.3. Herstellung der Gallatproben

Für die Transpirationsversuche wurden dotierte Lanthangallate verwendet mit den Zusammensetzungen:



Die ersten beiden Materialien wurden mit Hilfe der Pechini-Methode hergestellt. Die restlichen Materialien wurden vom Korea Institute for Energy Research (KIER) in Daejeon, Südkorea zur Verfügung gestellt.

5.3.1. Herstellung der Gallatproben nach der Pechini-Methode

Die Proben wurden über eine Precursor-Route präpariert, die als Pechini-Methode bekannt ist [151]. Die Vorteile dieser Methode gegenüber der „klassischen“ Oxidroute bestehen darin, dass die erhaltenen Pulver sehr fein und homogen sind und keine Verunreinigungen durch Mahlprozesse enthalten. In der vorliegenden Arbeit wurde eine modifizierte Variante der Pechini-Methode angewendet [152]. Die verwendeten Ausgangskemikalien sind in Tabelle 5.11 aufgelistet.

Tabelle 5.11: Verwendete Ausgangschemikalien für die Herstellung der Gallate nach der Pechini-Methode.

Name	chem. Formel	Reinheit /%	Hersteller
Zitronensäure Monohydrat	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5	Merck KgaA, Darmstadt
Ethylenglykol	$C_2H_6O_2$	99,5	Merck KgaA, Darmstadt
Galliumnitrat	$Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	99,9	Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim
Magnesiumnitrat hexahydrat	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99,995	Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim
Lanthannitrat hexahydrat	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99	Merck KgaA, Darmstadt
Strontiumnitrat	$Sr(NO_3)_2$	99	Riedel de Haën AG, Seelze
Salpetersäure	HNO_3	Suprapur	Merck KgaA, Darmstadt

Das Galliumnitrat wurde in destilliertem Wasser gelöst und die Ga-Konzentration der Lösung anschließend mittels ICP-OES bestimmt. Auf diese Weise konnte die Anzahl der Ga-Kationen in der Lösung berechnet werden. Darauf abgestimmte Mengen der Nitratsalze von Lanthan, Magnesium und Strontium wurden eingewogen und in der Lösung aufgelöst. Zitronensäure und Ethylenglykol wurden im äquimolaren Verhältnis zu den Kationen dazugegeben. Die so erhaltene Lösung wurde anschließend langsam, unter intensivem Rühren erwärmt. Zur Beschleunigung der Reaktion wurden ein paar Tropfen Salpetersäure als Katalysator dazugegeben. Bei etwa 80-110°C bildeten sich Metall-Citrat-Komplexe, die aufgrund ihres Aufbaus als Chelate bezeichnet werden [153]. Nach weiterem Erwärmen auf 150-250°C kam es zu einer Kondensationsreaktion zwischen den Chelaten und dem Ethylenglykol unter Abspaltung von Wasser. Dies war erkennbar an dem Ausfällen einer weißlichen Masse. Es entstand ein Polyester-Gel, in dem die Kationen, die in den Chelatkomplexen gebunden sind, statistisch verteilt vorliegen. Ein Schema die ablaufenden chemischen Reaktionen ist in Bild 5.2 dargestellt.

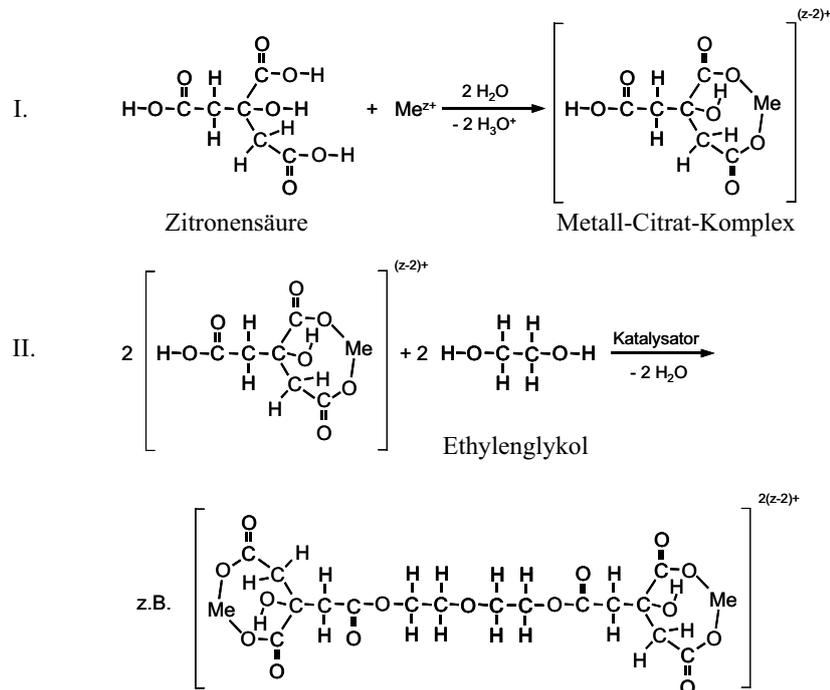


Bild 5.2: Schema der bei dem Pechini-Prozess ablaufenden chemischen Reaktionen mit Chelatbildung (I) und (Poly)-Kondensationsreaktion (II).

Die Eigenschaften des Gels hängen von den molaren Verhältnissen zwischen Zitronensäure, Kationen und Ethylenglykol ab. Bei Temperaturen von etwa 400°C zersetzte sich das Gel. Zurück blieb ein trockener, brauner Schaum. Dieser wurde in einem Achatmörser zerkleinert. Das erhaltene Pulver wurde in einem Tiegel aus Aluminiumoxid bei 1000°C mit einer Aufheizrate von 1 K/min über 6 h an Luft kalziniert. Dabei wurden die restlichen organischen Bestandteile ausgebrannt und es blieb ein weißes Pulver zurück.

Das kalzinierte Pulver wurde in Silikonzylinder mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Länge von 20-30 mm gefüllt und bei einem Druck von 400 MPa mit einer Isostat-Presse der Firma Dieffenbacher GmbH & Co, Eppingen kaltisostatisch gepresst. Die Pulverpresslinge wurden in einem Aluminiumoxidtiegel bei 1400°C über 120 h an Luft mit einer Aufheizrate von 5 K/min gesintert. Zur Vermeidung von Phasenumwandlungen während der Abkühlung wurden die Proben nach dem Sintern an Luft abgeschreckt.

Für die Transpirationsexperimente wurden die karamellfarbenen LSGM-Zylinder mit Hilfe eines Achatmörser zerkleinert. Für SNMS-Proben wurden die Zylinder in Scheiben zersägt, die geschliffen und mit Diamantpaste bis zu einer Partikelgröße von 0,25 µm poliert wurden.

5.3.2. Herstellung über die Oxidroute

Die Gallatproben von KIER wurden über die Oxidroute hergestellt. Verwendet wurden dazu die Ausgangsmaterialien La_2O_3 (99,99 %), $SrCO_3$ (99,9 %), Ga_2O_3 (99,99 %), MgO (99,9 %), and Fe_2O_3 (99 %). Die berechneten Pulvermengen wurden mit Isopropylalkohol in einer Kugelmühle gemischt und gemahlen. Das erhaltene Pulver wurde getrocknet und bei 1250°C für

2 h an Luft kalziniert. Das kalzinierte Pulver wurde uniaxial in Plättchenform gepresst und anschließend kaltisostatisch mit 140 MPa nachverdichtet. Die gepressten Platten wurden bei 1500°C für 5 h an Luft gesintert. Auf diese Weise wurden hochdichte plattenförmige Proben mit Abmessungen von etwa 22x22x3 mm erhalten.

5.3.3. Probencharakterisierung

5.3.3.1. Chemische Zusammensetzung

Die chemischen Zusammensetzungen der hergestellten Gallatproben wurden mittels ICP-OES analysiert. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 5.11 angegeben.

Tabelle 5.11: Chemische Zusammensetzungen der verwendeten Gallatprobenmaterialien nach ICP-OES-Analyse. Der Anhang (P) steht für die Herstellung mit der Pechini-Methode.

Zusammensetzung	A-Plätze		B-Plätze			A:B Verhältnis
	La	Sr	Ga	Mg	Fe	
LSGM-1020 (P)	0,90	0,10	0,79	0,21	-	0,97±0,07
LSGM-2020 (P)	0,80	0,20	0,80	0,20	-	0,96±0,07
LSGM-2020	0,80	0,20	0,79	0,21	-	1,02±0,07
LSGMF-251406	0,75	0,25	0,78	0,15	0,07	1,00±0,07
LSGMF-251208	0,75	0,25	0,78	0,14	0,08	0,98±0,07
LSGMF-301208	0,71	0,29	0,77	0,14	0,08	0,97±0,07
LSGMF-303208	0,70	0,30	0,57	0,35	0,08	0,97±0,06

5.3.3.2. Phasencharakterisierung

Die Phasenzusammensetzung der hergestellten Gallatproben wurde mit Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Die über der Pechini-Methode hergestellten Materialien LSGM-1020 und LSGM-2020 bestanden demnach aus einer monoklinen bzw. einer tetragonalen Perowskitphasen und waren frei von Nebenphasen. Die Probe LSGMF-301208 enthielt die Nebenphasen $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ und LaSrGaO_4 und die Probe LSGMF-303208 die Nebenphasen LaSrGaO_4 und MgGa_2O_4 . Die anderen Proben von KIER waren einphasig.

5.4. Vorbereitung reiner Oxide zur Bestimmung von Partialdampfdrücken

Zur Vermeidung fehlerhafter Ergebnisse bei den Transpirationsexperimenten mit Cr_2O_3 - und Ga_2O_3 -Pulvern durch den Transport feiner Pulverpartikel im Gasstrom wurden reines Cr_2O_3 -Pulver (Selectipur[®], Merck KgaA, Darmstadt) und reines Ga_2O_3 (99,99 %, ChemPur Feinchemikalien und Laborbedarf GmbH, Karlsruhe) mit einem Druck von 400 MPa kaltisostatisch gepresst und anschließend in Aluminiumoxidiegeln gesintert. Cr_2O_3 wurde bei 900°C für 6 h in einer Ar-Atmosphäre und Ga_2O_3 bei 1600°C für 20 h an Luft gesintert. Die Sinterkörper wurden anschließend in einem Achatmörser zu einem groben Pulver zerkleinert.

6. Untersuchungsmethoden

6.1. Die Transpirationsmethode

6.1.1. Theorie

Die Transpirationsmethode bietet verschiedene Möglichkeiten für die Untersuchung des Verdampfungsverhaltens von Materialien. Neben der Bestimmung von Partialdampfdrücken über kondensierten Phasen können auch Gleichgewichtsdampfdrücke heterogener Reaktionen gemessen werden. Im Gegensatz zu anderen Methoden zur Bestimmung von Partialdampfdrücken, wie die Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) oder die Isopiestiche Dampfdruckmessmethode, kann die Transpirationsmethode über weite Temperatur- und Druckbereiche und bei unterschiedlichen Atmosphären verwendet werden. Die Bestimmung von Verdampfungsraten unter strömenden Bedingungen ist ebenfalls möglich. Eine Identifikation und Trennung der gasförmigen Spezies kann mit der herkömmlichen Transpirationsmethode nicht durchgeführt werden. Dies bedeutet, dass mit dem Verfahren stets die Summe der Partialdampfdrücke der unter Umständen verschiedenen gasförmigen Spezies eines Elements gemessen wird. Aufgründessen ist die Anwendbarkeit auf Systeme beschränkt, bei denen die Dampfspezies bekannt sind und bei denen ein hinreichend großer Unterschied zwischen den Partialdampfdrücken der häufigsten Gasspezies und der anderen Gasspezies vorliegt.

Erstmals angewandt wurde die Transpirationsmethode vermutlich von Regnault [154], bekannt wurde sie vor allem durch die Arbeiten von von Wartenberg [155]. Neben der Bezeichnung Transpirationsmethode sind auch die Bezeichnungen (Dampf)-Transportmethode oder Mitführmethode gebräuchlich.

Das Prinzip der Transpirationsmethode ist in Bild 6.1 wiedergegeben. Über eine Probe mit einer bestimmten Temperatur T_2 strömt ein Trägergas mit einer konstanten Strömungsrates \dot{v} . Von der Probenoberfläche abdampfende Gasmoleküle werden von dem Trägergas mitgeführt und kondensieren an einer kühleren Stelle bei einer Temperatur $T_1 < T_2$ wieder aus. Barrieren in Form einer Fritte und einer Kapillare, vor und hinter der Probe, verhindern einen Gastransport durch Diffusion und gewährleisten auf diese Weise einen quantitativen Dampftransport durch die Trägergasströmung.

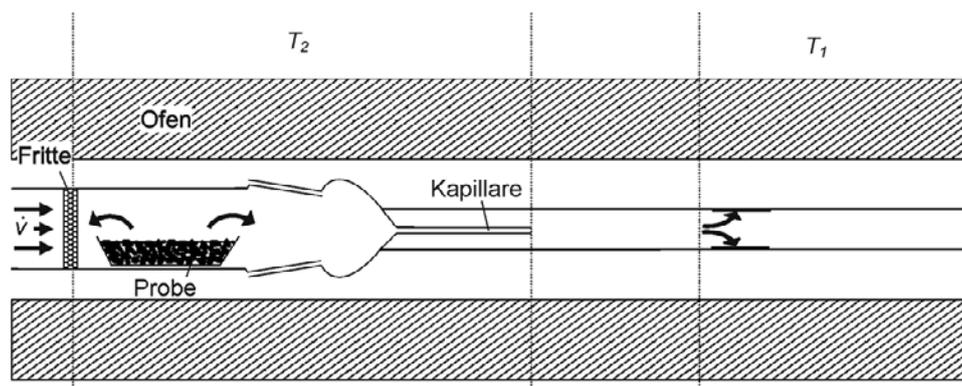


Bild 6.1: Schema des Transpirationsprinzips.

Die im Kondensationsrohr hinter der Kapillare abgeschiedene Menge an mitgeführten Stoffen wird quantitativ analysiert. Aus den erhaltenen Massen m_v und der Versuchszeit t kann die Transportrate k_v berechnet werden nach

$$k_v = \frac{m_v}{t} \quad (6.1)$$

Die transportierte Dampfmenge ist abhängig von der Strömungsrate des Trägergases. Bild 6.2 zeigt eine schematische Auftragung der Transportrate gegen die lineare Strömungsrate des Trägergases.

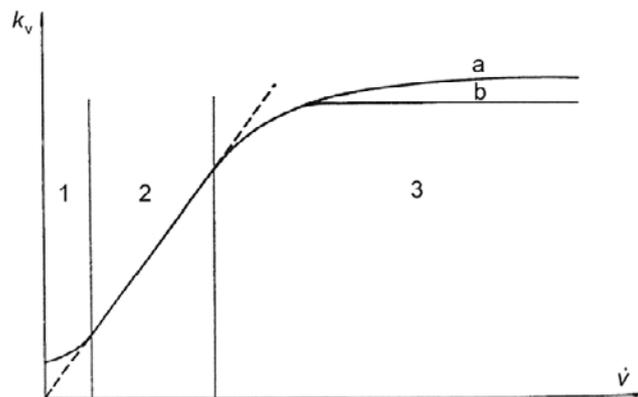


Bild 6.2: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Transportrate k_v von der Strömungsrate \dot{v} mit Diffusionsbereich (1), Gleichgewichtsbereich (2) und Nichtgleichgewichtsbereich (3). Der Nichtgleichgewichtsbereich wird bestimmt durch diffusionskontrollierten (a) und oberflächenkontrollierten Transport (b). Nach [156].

Bei kleinen Strömungsraten (Bereich 1) kommt es zu einer scheinbaren Übersättigung des Trägergases infolge von Diffusionseffekten. Bei höheren Strömungsraten beobachtet man einen proportionalen Zusammenhang zwischen der Strömungsrate und der mitgeführten Substanz, den sogenannten Sättigungsbereich (Bereich 2). Die Probe befindet sich unter diesen Bedingungen im thermodynamische Gleichgewicht mit ihrer Umgebung. Der Partialdampfdruck der Probe kann aus dem Verhältnis der Transportrate zur Strömungsrate berechnet werden. Bei höheren Strömungsraten ist keine Sättigung des Trägergasstromes mit Dampfmolekülen der Probe mehr gegeben (Bereich 3). Die Probe befindet sich im Nichtgleichgewicht mit ihrer Umgebung. Die Transportrate hängt in diesem Bereich von der Diffusion der von der Probenoberfläche abgedampften Gasmolekülen in den Gasraum ab (Bereich 3a). Bei noch höheren Strömungsraten wird die Transportrate unabhängig von der Strömungsrate (Bereich 3b). Die Menge der mitgeführten Dampfmoleküle wird von der Verdampfungskinetik an der Probenoberfläche bestimmt.

Die Theorie der Transpirationmethode ist in der Literatur nur lückenhaft beschrieben. Im Folgenden wird deshalb eine Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen der Transpirationmethode gegeben.

6.1.1.1. Gleichgewichtsverdampfung mit Diffusionsüberlagerung

Für Gleichgewichtsdampfreaktionen über festen Phasen der Form



kann die Masse an Dampf, die pro Zeit von der Probe wegtransportiert wird, durch die Summe eines Flussterms und eines Diffusionsterms beschrieben werden [157, 161]

$$k_v = \dot{v}\rho - D\pi r_k^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right), \quad (6.3)$$

mit der Transportrate k_v [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$], der linearen Strömungsrate \dot{v} [$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$], dem Radius des Verdampfungsrohrs r_k [m], dem Interdiffusionskoeffizienten der verdampften Spezies in das Trägergas D [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$], der Dampfdichte ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] und der Wegstrecke x [m]. Der Index v steht jeweils für die verdampfte Spezies.

Aus dem idealen Gasgesetz folgt mit Gl (6.1)

$$k_v = \frac{p_v \dot{v} M_v}{RT} \quad (6.4)$$

mit der Molmasse der verdampften Spezies M_v [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$], der Allgemeinen Gaskonstante R [$\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$], der Absoluttemperatur der Probe T [K] und dem Partialdampfdruck p_v [Pa].

Durch Einsetzen von Gl. (6.4) in Gl. (6.3) und Integration über die Strecke λ , zwischen der Probenposition und der Kondensationsstelle, erhält man nach Umformung für den Partialdampfdruck

$$p_v = \frac{k_v}{\dot{v}} \frac{RT}{M_v} \left[1 - \exp\left(-\frac{\dot{v}\lambda}{D\pi r_k^2} \right) \right]. \quad (6.5)$$

Dieser ist größer als der Partialdampfdruck im Gleichgewicht. Zur Unterbindung von Diffusionseffekten wird das Gas nach dem Überströmen der Probe durch eine dünne Kapillare geleitet. λ entspricht dann der Kapillarlänge und r_k dem Kapillarradius.

Neben der Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten, der sogenannten Fick'schen Diffusion, tritt auch Diffusion aufgrund von Temperaturgradienten auf. In den meisten Fällen diffundieren dabei schwerere Gasmoleküle zu kühleren Bereichen und leichtere Gasmoleküle zu heißeren. Dabei kommt es zu einer Entmischung der Gaskomponenten. Dieser Effekt wird als Thermoeffusion oder, nach seinen Entdeckern, als Ludwig-Soret-Effekt bezeichnet.

Für die Transportrate durch Thermoeffusion bei binären Gasgemischen gilt [158]

$$k_s = -k_T \pi r_k^2 \frac{\rho \rho_c}{\rho_t} \frac{D}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (6.6)$$

mit der Thermodiffusionszahl k_T [-], der Gesamtgasdichte ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], der Gasdichte der verdampften Spezies ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] und der Dichte des Trägergases ρ_c [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]. k_T ist eine komplexe Funktion der intermolekularen Wechselwirkungen, der Temperatur, den Konzentrationen und den Differenzen der Molmassen der Gasmoleküle. Bei Werten von $k_T > 0$ diffundieren die Gasmoleküle der Probe zu kühleren Bereichen, bei $k_T < 0$ zu heißeren. Typische Werte für k_T liegen in der Größenordnung von 10^{-10}^2 [159].

Durch Addition von Gl. (6.6) und Gl. (6.3) und Einsetzen in Gl. (6.4) erhält man nach Integration über die Kapillarlänge λ und den Annahmen $\rho_c \gg \rho$ und $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) = g$

$$p_v = \frac{k_v}{\dot{v}} \frac{RT}{M_v} \left(1 - \exp \left[\left(\frac{k_T g}{T} - \frac{\dot{v}}{D \pi r_k^2} \right) \lambda \right] \right) \quad (6.7)$$

Nach der kinetischen Gastheorie gilt (siehe Mathematischer Anhang)

$$D(T) = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (6.8)$$

Ein typischer Wert für D_0 bei 273 K und 1,013 bar beträgt $0,5 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [160]. Bei 1073 K beträgt D nach Gl. (6.8) $3,89 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Die Länge der Kapillare λ in den Versuchen beträgt 50 mm und ihr Radius r_k 0,75 mm. Bei einer Strömungsrate von $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ nimmt der Exponentialterm aus Gl. (6.5) unter diesen Bedingungen einen Wert von 10^{-53} an. Zur Berücksichtigung des Einflusses der Thermodiffusion nach Gl. (6.7) wird im Bereich der Kapillare ein Temperaturgradient g von $2 \text{ K}\cdot\text{cm}^{-1}$ angenommen. Der Wert des Exponentialterms verändert sich dadurch so gut wie nicht.

6.1.1.2. Gleichgewichtsverdampfung

a) *Verdampfungsreaktion mit einer Gasspezies, die nur ein Atom des Elements pro Molekül enthält (siehe Gl. (6.2))*

Im Gleichgewicht reduziert sich Gl. (6.5) bzw. (6.7) durch den Wegfall des Diffusionsanteils zu [vgl. 161]

$$p_v = \frac{k_v}{\dot{v}} \frac{RT}{M_v} \quad (6.9)$$

Hierbei steht \dot{v} für die Strömungsrate im Ofen. Sie ist höher als die Strömungsrate \dot{v}_0 , die durch den Massendurchflussregler bei Raumtemperatur bzw. bei dessen Kalibriertemperatur vorgegeben wird. Für die Umrechnung nach dem idealen Gasgesetz gilt

$$\dot{v} = \left(\frac{RT_f}{p_f} \right) \left(\frac{k_v}{M_v} + \frac{p_0 \dot{v}_0}{RT_0} \right), \quad (6.10)$$

mit dem Druck über der Probe im Ofen p_f [Pa], dem Druck des Trägergases bei Raumtemperatur p_0 [Pa], der Gastemperatur im Ofen T_f [K], der Strömungsrate bei Raumtemperatur bzw. der Kalibriertemperatur des Massendurchflussreglers \dot{v}_0 [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] und der Raumtemperatur bzw. der Kalibriertemperatur des Massendurchflussreglers T_0 [K]. Der Index f steht für die Bedingungen im Ofen, der Index 0 für das Trägergas bei Raumtemperatur bzw. der Kalibriertemperatur des Massendurchflussreglers.

Vernachlässigt man die Änderung der Strömungsrate durch die hinzukommende Stoffmenge an verdampfter Probensubstanz aufgrund von $\dot{n}_0 \gg \dot{n}_v$, vereinfacht sich Gl. (6.10) zu

$$\dot{v} = \dot{v}_0 \left(\frac{p_0}{p_f} \right) \left(\frac{T_f}{T_0} \right). \quad (6.11)$$

Unter isobaren Bedingungen und der Voraussetzung, dass die Temperatur des Trägergases über der Probe gleich der Temperatur der Probe ist, gilt $p_f = p_0$ und $T_f = T$. Durch Einsetzen von Gl. (6.11) in Gl. (6.9) folgt

$$p_v = \frac{k_v R T_0}{\dot{v}_0 M_v}. \quad (6.12)$$

Alternativ lässt sich Gl. (6.11) über den Molenbruch herleiten. Für den Partialdampfdruck p_v gilt dann [162]

$$p_v = \frac{n_v}{n_v + n_c} P \quad (6.13)$$

Hierin sind n_v die Stoffmenge der verdampften Spezies [mol], n_c die Stoffmenge des Trägergases [mol] und der Gesamtdruck P [Pa].

Die Stoffmenge des Trägergases n_c wird über den Massendurchflussregler eingestellt. Es gilt

$$n_v = \frac{m_v}{M_v} \quad (6.14)$$

und

$$n_c = \frac{p_0 \dot{v}_0 t}{R T_0}. \quad (6.15)$$

Hierin steht t für die Versuchsdauer. Unter isobaren Bedingungen gilt $p_0 = P$. Unter Verwendung der Messgrößen k_v und \dot{v}_0 und der Annahme, dass das Trägergas sich ideal verhält, folgt daraus

$$p_v = \frac{k_v}{M_v} \frac{P}{\left(\frac{k_v}{M_v} + \frac{P \dot{v}_0}{R T_0} \right)} \quad (6.16)$$

Unter Berücksichtigung von $n_v \ll n_c$ im Nenner erhält man wieder Gl. (6.12).

b) *Verdampfungsreaktion mit einer Gasspezies, die mehrere Atome des Elements pro Molekül enthält*

Die Gleichung (6.12) gilt für Verdampfungsreaktionen entsprechend Gl. (6.2). Für Reaktionen mit mehratomigen gasförmigen Molekülen der Form



muss Gl. (6.12) modifiziert werden. Für die Stoffmenge der transportierten Gasmoleküle n_v gilt dann

$$n_v = \left(\frac{1}{y} \right) \frac{m_v}{M_v}. \quad (6.18)$$

Eingesetzt in Gl. (6.13) erhält man

$$p_v = \left(\frac{1}{y} \right) \frac{k_v R T_0}{\dot{v}_0 M_v}. \quad (6.19)$$

p_v steht für die Summe der Partialdampfdrücke der gasförmigen Spezies eines bestimmten Elements. y gibt die Anzahl der Atome des bestimmten Elements pro transportiertem Gasmolekül an.

Gleichung (6.19) kann auch über die Betrachtung heterogener Verdampfungsreaktionen der Form



nach Schäfer [160] hergeleitet werden. A steht dabei für ein Element als Reinsubstanz oder in einer Verbindung und B für das Trägergas beziehungsweise das reaktive Gas. V bezeichnet eine gasförmige Spezies von A und B . Für die transportierte Stoffmenge von A bei konstanter Strömung gilt nach Schäfer [160], mit $p_0 \gg p_v$,

$$n_A = \left(\frac{a}{c} \right) \left(\frac{\Delta p_v}{p_0} \right) n_{B,0}. \quad (6.21)$$

$n_{B,0}$ steht darin für die Stoffmenge des Trägergases vor der Reaktion [mol]. Für Δp_v gilt $\Delta p_v = (p_v(T_2) - p_v(T_1))$, worin T_2 die Ofentemperatur an der Position der Probe und T_1 die Kondensationstemperatur bezeichnen (siehe Bild 6.1).

Für die transportierte Stoffmenge des Bodenkörpers n_A gilt mit Gl. (6.17)

$$n_A = \frac{y}{x} n_v. \quad (6.22)$$

n_v entspricht n_c in Gl. (6.15). Unter Berücksichtigung der Beziehung
 $ax = cy$ (6.23)

erhält man durch Einsetzen von Gl. (6.22) und (6.15) in (6.21) wieder Gl. (6.19).

c) Gleichgewichtsverdampfung mit befeuchteten Gasen

Bei Experimenten mit befeuchteten Gasen müssen Gl. (6.12) und (6.19) aufgrund der sich verändernden Stoffmengen des Trägergases weiter modifiziert werden.

Die transportierte Stoffmenge des Trägergases k_0 unmittelbar hinter dem Massendurchflussregler beträgt nach Gl. (6.4)

$$\frac{k_0}{M_c} = \frac{p_0 \dot{v}_0}{RT_0}. \quad (6.24)$$

Hierin stehen M_c für die molare Masse des Trägergases [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$], \dot{v}_0 für die Strömungsrate des Trägergases [$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$], T_0 für die Kalibriertemperatur des Massendurchflussreglers [K] und p_0 für den Kalibrierdruck [Pa].

Die Feuchte wird über einen Befeuchter mit angeschlossenem Kondensator eingestellt. Die transportierte Stoffmenge des Wasserdampfes k_w am Ausgang des Kondensators beträgt entsprechend Gl. (6.24)

$$\frac{k_w}{M_w} = \frac{p_w \dot{v}_k}{RT_k}. \quad (6.25)$$

M_w steht für die molare Masse des Wassers [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$], \dot{v}_k für die Strömungsrate des Gases hinter dem Kondensator [$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$] und p_w für den Sättigungsdampfdruck des Wassers [Pa] bei der Kondensatortemperatur T_k [K]. Für die Summe aus Trägergas und Wasserdampf ergibt sich

$$\frac{k_0}{M_c} + \frac{k_w}{M_w} = \frac{p_k \dot{v}_k}{RT_k} \quad (6.26)$$

mit dem Gesamtdruck p_k [Pa] hinter dem Kondensator.

Im Ofen gilt unter Vernachlässigung des Dampfanteils der Probe

$$\frac{k_0}{M_c} + \frac{k_w}{M_w} = \frac{p_f \dot{v}}{RT}. \quad (6.27)$$

Hierin bezeichnet p_f den Gesamtdruck im Ofen [Pa], T die Ofentemperatur [K] und \dot{v} die Strömungsrate des Gases im Ofen [$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$].

Setzt man Gl. (6.24) und Gl. (6.25) in Gl. (6.26) ein, erhält man

$$\frac{p_0 \dot{v}_0}{RT_0} + \frac{p_w \dot{v}_k}{RT_k} = \frac{p_k \dot{v}_k}{RT_k}. \quad (6.28)$$

Durch Gleichsetzen von Gl. (6.26) und Gl. (6.27) folgt

$$\frac{p_k \dot{v}_k}{RT_k} = \frac{p_f \dot{v}}{RT}. \quad (6.29)$$

Aufgelöst nach T_k wird daraus

$$T_k = \frac{p_k \dot{v}_k T}{p_f \dot{v}}. \quad (6.30)$$

Durch Substitution von Gl. (6.30) in Gl. (6.28) und Umformung erhält man

$$\dot{v} = \dot{v}_0 \frac{T}{T_0} \frac{p_0 p_k}{p_f (p_k - p_w)}. \quad (6.31)$$

Unter isobaren Bedingungen gilt $P = p_0 = p_k = p_f$, mit dem Standarddruck P . Dadurch vereinfacht sich Gl. (6.31) zu

$$\dot{v} = \dot{v}_0 \frac{T}{T_0} \frac{1}{\left(1 - \frac{p_w}{P}\right)}. \quad (6.32)$$

Durch Einsetzen von Gl. (6.32) in Gl. (6.9) erhält man (vgl. [163])

$$p_v = \frac{k_v}{\dot{v}_0} \frac{RT_0}{M_v} \left(1 - \frac{p_w}{P}\right). \quad (6.33)$$

Bei Reaktionen mit mehratomigen Gasspezies muss Gl. (6.33) mit dem Faktor $\left(\frac{1}{y}\right)$ multipliziert werden.

Die Universalgleichung für die Bestimmung der Partialdampfdrücke mit Hilfe der Transpirationmethode lautet dann

$$\boxed{p_v = \left(\frac{1}{y}\right) \frac{k_v}{\dot{v}_0} \frac{RT_0}{M_v} \left(1 - \frac{p_w}{P}\right)} \quad (6.34)$$

Die Gleichungen (6.12), (6.19), (6.33) und (6.34) gelten unter isobaren Bedingungen. Eine Betrachtung der Druckverhältnisse innerhalb der Transpirationsapparatur ist im Mathematischen Anhang gegeben. Eine Ableitung für nichtisobare Bedingungen findet man in Ref. [164].

6.1.1.3. Nichtgleichgewichtsverdampfung

Unter Nichtgleichgewichtsbedingungen wird die Transportrate von dem Massenstrom von der Probenoberfläche in den Gasraum bestimmt. Zwischen dem mittleren Massenstrom \bar{j}_v und der Transportrate k_v gilt der Zusammenhang

$$\bar{j}_v = \frac{k_v}{A_p} \cdot \quad (6.35)$$

A_p bezeichnet darin die Oberfläche der Probe.

a) Diffusionskontrollierter Massentransport bei laminarer Strömung

Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten reicht die Diffusionsgeschwindigkeit der abgedampften Spezies in das Trägergas nicht mehr aus, um einen vollständigen Konzentrationsausgleich der Gasphase im Reaktionsraum herbeizuführen. Über der Probe bildet sich eine stationäre Grenzschicht mit einer Dicke δ_c aus, innerhalb der ein Konzentrationsgradient der verdampften Spezies vorliegt. Die Dicke der Grenzschicht ist bei einer plattenförmigen Probe abhängig von dem Abstand zur Anströmkante und der Gasgeschwindigkeit. Bild 6.3 zeigt den schematischen Verlauf der Grenzschicht über einer plattenförmigen Probe bei laminarer Gasströmung.

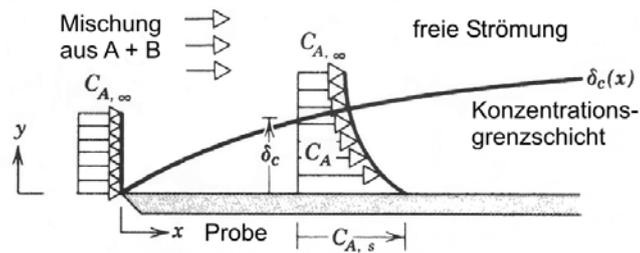


Bild 6.3: Schematische Darstellung der Konzentrationsgrenzschicht δ_c und des Konzentrationsprofils von C_A über einer flachen Probe mit der Oberflächenkonzentration $C_{A,s}$ [165].

Die Dicke $\delta_c(x)$ der gasförmigen Grenzschicht an einem bestimmten Abstand x zur Anströmkante ist definiert als der Abstand y zur Oberfläche, an dem gilt

$$\frac{p_{v,0} - p_{v,y}}{p_{v,0} - p_{v,\infty}} = 0,99 \quad (6.36)$$

Für den Massenfluss durch die Grenzschicht im Abstand x von der Anströmkante der Probe gilt nach dem idealen Gasgesetz [158]

$$j_v(x) = \frac{h_x M_v}{RT} (p_{v,0} - p_{v,\infty}) \quad (6.37)$$

Hierin steht $j_v(x)$ für den lokalen Massenfluss [$\text{kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$], h_x für den lokalen Massentübertragungskoeffizienten [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$], $p_{v,0}$ für den Partialdampfdruck der verdampfenden Spezies an der

Probenoberfläche [Pa] und $p_{v,\infty}$ für den Partialdampfdruck der verdampfenden Spezies jenseits der Grenzschicht [Pa]. Die Temperatur und der Partialdruck werden über die gesamte Probenlänge als konstant angenommen.

Strömungen werden allgemein durch dimensionslose Kenngrößen charakterisiert. Für Stoffübertragungen bei laminaren Grenzschichtströmungen wird die lokale Sherwood-Zahl definiert als

$$\text{Sh}_{x,\text{lam}} \equiv \frac{h_x x}{D}, \quad (6.38)$$

mit der lokalen Sherwood-Zahl $\text{Sh}_{x,\text{lam}}$ [-], dem Interdiffusionskoeffizienten D [cm^2/s] und dem Abstand von der Anströmkannte x [cm].

Die lokale Sherwood-Zahl hängt von der lokalen Reynolds-Zahl Re_x und der Schmidt-Zahl Sc ab. Für ebene Platten gilt nach Eckert und Drake, bei $0,6 < \text{Sc} < 50$ [166]

$$\text{Sh}_{x,\text{lam}} = 0,332 \text{Re}_x^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (6.39)$$

Die lokale Reynolds-Zahl und die Schmidt-Zahl sind definiert als

$$\text{Re}_x \equiv \frac{\bar{v}x}{\nu} \quad (6.40)$$

und

$$\text{Sc} \equiv \frac{\nu}{D}. \quad (6.41)$$

ν steht darin für die kinematische Zähigkeit [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$], \bar{v} für die mittlere Strömungsgeschwindigkeit [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] und D für den Interdiffusionskoeffizienten [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]. Bei Gasen gilt $\text{Sc} < 1$ [167].

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} wird berechnet nach

$$\bar{v} = \frac{\dot{v}}{\pi r_R^2}, \quad (6.42)$$

mit dem Rohrradius r_R und der Strömungsrate \dot{v} .

Die kinematische Viskosität ν kann bei einer gegebenen Temperatur und einer gegebenen Zusammensetzung mit Hilfe der Dichte ρ in die gebräuchlichere dynamische Viskosität η umgerechnet werden durch

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}. \quad (6.43)$$

Formeln zur Berechnung von ρ und η für Gase sind im Mathematischen Anhang gegeben.

Zur Berechnung des gesamten Massenflusses wird der mittlere Massenübertragungskoeffizient \bar{h} verwendet. Nach dem Schwerpunktsatz lässt sich \bar{h} berechnen als

$$\bar{h} = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} h_x dx. \quad (6.44)$$

Unter der Voraussetzung, dass über die gesamte Probenlänge L eine laminare Strömung anliegt, ergibt sich aus Gl. (6.40) nach Integration

$$\bar{h} = 2h_L. \quad (6.45)$$

h_L bezeichnet den lokalen Massenübertragungskoeffizienten am Probenende.

Aus Gl. (6.39) und Gl. (6.45) folgt

$$\bar{\text{Sh}} = 0,664 \text{Re}_L^{1/2} \text{Sc}^{1/3}. \quad (6.46)$$

Aus Gl. (6.39), (6.45) und (6.46) erhält man für den mittleren Massenübertragungskoeffizienten

$$\bar{h} = 0,664 \left(\frac{D^4}{\nu} \right)^{1/6} \left(\frac{\bar{v}}{L} \right)^{1/2}. \quad (6.47)$$

Eingesetzt in Gl. (6.37) und unter Berücksichtigung von Gl. (6.42) und (6.43) folgt für den mittleren Massenfluss bei $p_{v,\infty} = 0$ und $p_{v,0} = p_v$ (vgl. [156, 168, 169])

$$\bar{j}_v = 0,664 \frac{M_v p_v}{r_R RT} \left(\frac{\rho D^4}{\eta} \right)^{1/6} \left(\frac{\dot{v}}{\pi L} \right)^{1/2}. \quad (6.48)$$

Grundlage für die Gültigkeit von Gl. (6.48) sind Proben in Form dünner ebener Platten und das Anliegen einer laminaren Strömung.

Aus Gl. (6.35) und (6.48) folgt, dass im Nichtgleichgewichtsfall der Zusammenhang besteht $k_v \sim A_p r_R^{-1} L^{-1/2}$. Der Übergang vom Gleichgewichtszustand in den Nichtgleichgewichtszustand ist damit abhängig von der Probengröße und dem Rohrdurchmesser. Dieser Zusammenhang wurde bei der Transpirationsmethode experimentell von Alcock und Hooper [170] gezeigt.

b) Diffusionskontrollierter Massentransport bei turbulenter Strömung

Die laminare Strömung geht bei hohen Strömungsraten in eine turbulente Strömung über. Über der Probe bildet sich eine turbulente Grenzschicht mit einer dünnen laminaren Unterschicht unmittelbar an der Probenoberfläche aus. Bild 6.4 zeigt schematisch den Verlauf der Grenzschichten und der Konzentrationsprofile beim Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung.

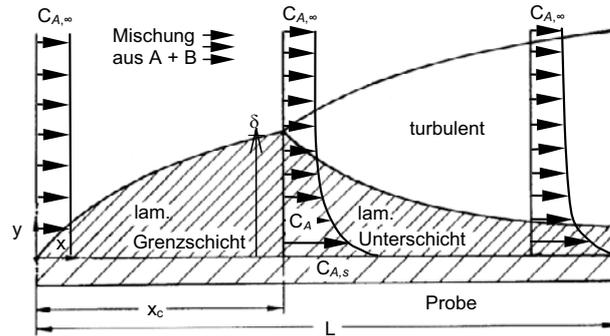


Bild: 6.4: Schematischer Verlauf der Grenzschichten und der Konzentrationsprofile beim Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung nach [167].

Der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung hängt von der kritischen Reynolds-Zahl Re_c ab, die üblicherweise zwischen $5 \cdot 10^5$ und 10^6 liegt. Der genaue Wert hängt vom Turbulenzgrad der laminaren Strömung und der Oberflächenbeschaffenheit der Probe ab. Daneben können Turbulenzen auch durch Einbauten oder Schüttungen verursacht werden, an denen es zu einer Ablösung der laminaren Strömung kommen kann.

Nach Gl. (6.40) ist die Reynolds-Zahl abhängig von der Gasgeschwindigkeit. Im Inneren des Transpirationsrohres bildet sich aufgrund von Reibung an den Rohrwänden bei laminarer Strömung ein Strömungsgeschwindigkeitsprofil in Form eines Rotationsparaboloids aus. Für die maximal auftretende Strömungsgeschwindigkeit gilt dabei abgeleitet vom Gesetz von Hagen-Poiseuille [171]

$$v_{\max} = 2\bar{v}. \quad (6.49)$$

Die maximal auftretende Strömungsgeschwindigkeit über der Probenoberfläche ist damit doppelt so groß wie die mittlere Strömungsgeschwindigkeit. Dies bedeutet, dass bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten bereits lokal turbulente Strömung auftreten kann, während über der restlichen Probe noch eine laminare Strömung anliegt.

c) Oberflächenkontrollierte Transportrate

Bei großen Strömungsgeschwindigkeiten stellt die Verdampfung von der Probenoberfläche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar (siehe Bereich 3b, Bild 6.2). Der mittlere Massenstrom \bar{j}_v ist dann unabhängig von der Strömungsrate. Bei einer reaktionskontrollierten Verdampfung kann der Massenstrom von der Oberfläche mit dem realen Massenstrom bei strömungsfreier Verdampfung nach der Knudsen-Hertz-Langmuir-Gleichung (siehe Gl. 4.17 Abschnitt 4.2) gleichgesetzt werden [162].

6.1.2. Versuchsaufbau und -durchführung

Für die Untersuchungen wurde eine Anlage zur Durchführung von Transpirationsexperimenten aufgebaut. Bild 6.5 zeigt das Schema der Messapparatur. Die Anlage bestand aus vier parallelen Apparaturen. Als Trägergase wurden Argon (Reinheit 99,998 %), Argon (Reinheit 99,998 %) + 4 % Wasserstoff (Reinheit 99,9 %) und gefilterte Druckluft verwendet.

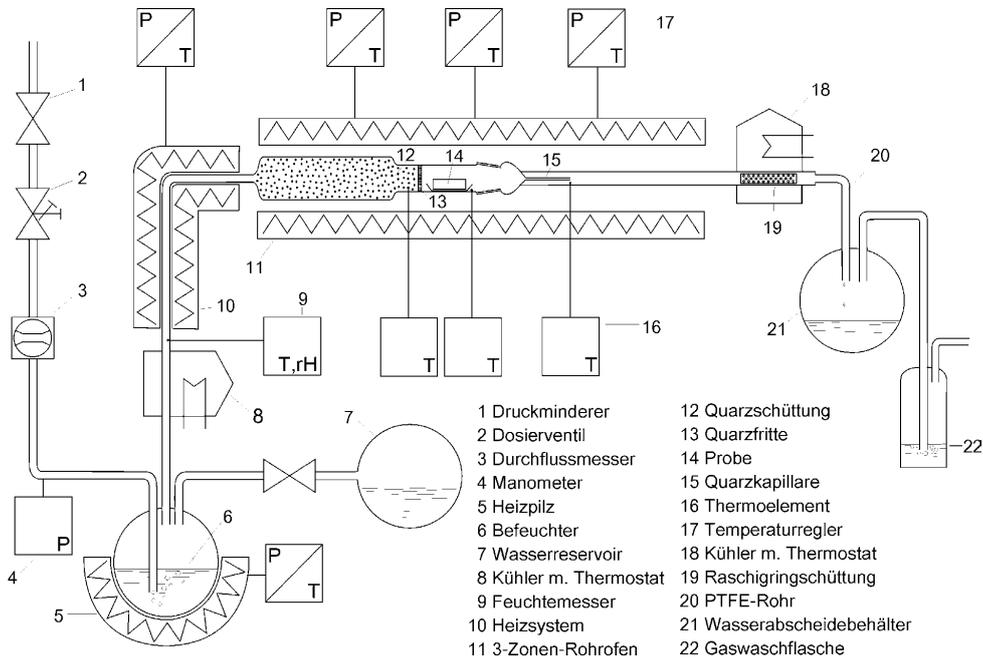


Bild 6.5: Schematischer Aufbau der Transpirationsapparatur.

Die Strömungsraten der Trägergase \dot{v}_0 wurden über Massendurchflussregler (3) (Typ 5850TR, Brooks Instrument B.V., Veenendaal, Niederlande), in Verbindung mit einem 4-Kanal Flowcomputer (Typ WMR 4000, Westphal Mess- und Regeltechnik GmbH, Otto-brunn) vorgegeben. Der Eingangsdruck der Massendurchflussregler wurde über ein Dosierventil (2) eingestellt. Der Ausgangsdruck betrug 1 bar. Die Kalibrierungen der Massendurchflussregler für die verwendeten Gase wurden mit Hilfe eines Kalibriergeräts des Typs DryCal DC-2 (Bios International, Butler, USA) durchgeführt und in regelmäßigen Abständen überprüft. Als Standardbedingungen für die Kalibrierungen wurden 0°C und 101325 Pa festgelegt. Über ein Manometer (4) konnte der Druck in der Apparatur kontrolliert werden. Bei Experimenten mit feuchten Gasen wurde das Trägergas durch einen Befeuchter geleitet. Dieser bestand aus einem Glaskolben (6), in dem destilliertes Wasser mit Hilfe einer Heizhaube (5) (Serie HR, Horst GmbH, Lorsch) erhitzt wurde. Dahinter befand sich ein Gegenstromkühler (8), der den erzeugten Wasserdampf bei einer über einen Thermostaten (Typ C10/K15, ThermoHaake, Karlsruhe) vorgegebenen Temperatur kondensieren ließ, und auf diese Weise einen gewünschten Sättigungsdampfdruck einstellte. Die Werte für die Sättigungsdampfdrücke von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur wurden Tabellenwerken entnommen [172]. Zur Überprüfung des eingestellten Wasserdampfpartialdrucks hinter dem Kühler wurde ein Feuchtemesssensor (9) (Typ Hygroclip SC05, Rotronic AG, Basserdorf, Schweiz) verwendet.

Die Rohrleitungen waren aus Edelstahl gefertigt. Zur Vermeidung einer Kondensation des Wasserdampfs wurde die Rohrleitung zum Ofen durch Heizbänder (Typ HBS, Horst GmbH, Lorsch) beheizt (10). Diese wurden über einen Regelkreis aus Thermoelementen (NiCr-Ni, Rössel Messtechnik GmbH, Werne) und Temperaturreglern (Eurotherm Limited, Worthing, Großbritannien) bei einer konstanten Temperatur zwischen 80°C und 130°C gehalten.

Der Ofen (11) (Thermo-STAR, Aachen) bestand aus 4 separaten Rohröfen mit je drei unabhängig voneinander einstellbaren Heizzonen (17). Auf diese Weise konnten gleichzeitig 4 verschiedene Messungen durchgeführt werden. Für die Messungen wurde eine Aufheizrate des Ofens von 20 K/min eingestellt.

Das eigentliche Reaktionsrohr wurde aus Quarz gefertigt und bestand aus zwei Teilen. Bild 6.6 zeigt ein Übersichtsbild mit dem Mittelteil des Reaktionsrohr, einer plattenförmigen Probe samt Halter und einer Raschigringschüttung.

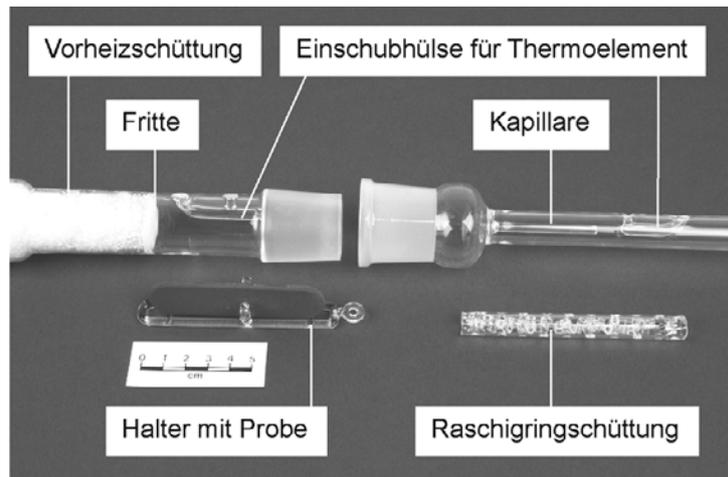


Bild 6.6: Übersichtsbild mit dem Reaktionsrohr aus Quarz, der Raschigringschüttung und einer plattenförmigen Probe mit Halter.

Der vordere Teil des Reaktionsrohres enthielt eine Quarzglasschüttung (12), eine Quarzfritte (13) und die Probenkammer (14) (siehe Bild 6.6). Die Schüttung diente zur Gewährleistung einer vollständigen Aufheizung des Trägergases auf die Probentemperatur. Zur Erhöhung der Verweildauer des Gases wurde das Rohr in diesem Bereich mit einem größeren Durchmesser als im übrigen Teil versehen. Die Fritte diente zur Verhinderung eines Diffusionstransports der Dampfphase entgegen der Strömungsrichtung. Im Anschluss an die Fritte befand sich der Probenraum mit einem Innendurchmesser von 26 mm und einer Länge von 160 mm. Für Gleichgewichtsexperimente wurden Pulverproben verwendet, aufgrund deren großen Oberflächen die Einstellung einer Sättigung des Gasraums über der Probe erleichtert werden sollte. Die Pulverproben wurden in einem Schiffchen aus Quarz in der Mitte des Probenraums platziert. Nichtgleichgewichtsexperimente wurden mit plattenförmigen Proben mit bekannter Oberfläche (siehe Bild 5.1) durchgeführt. Für diese wurden Halter aus Quarzglas verwendet (siehe Bild 6.6). Hinsichtlich des Strömungsprofils im Rohr befanden sich die Proben im Bereich der maximalen Strömungsgeschwindigkeit. Der hintere Teil des Reaktionsrohres bestand aus einer Quarzkapillare (15) und einem Kondensationsbereich. Die Kapillare hatte einen Innendurchmesser von 1,5 mm und eine Länge von 50 mm. Sie diente ähnlich wie die Fritte zur Vermeidung einer Rückdiffusion des Gases. Der Kondensationsbereich hatte einen Innendurchmesser von 12 mm und eine Länge von 580 mm. Die beiden Teile des Reaktionsrohres wurden über eine Schlifffverbindung miteinander verbunden. Zur Verbesserung der quantitativen Abscheidung der mitgeführten Gasmoleküle wurde eine Raschigringschüttung aus Quarz ((19) und Bild 6.6) in den hinteren Teil des Kondensationsrohres eingeführt. Zusätzlich wurde der Kondensationsbereich außerhalb des Ofens über eine Wasserkühlung (18), die mit einem Thermostaten (Typ C10/K15, Firma ThermoHaake, Karlsruhe) verbunden war,

auf etwa 5°C abgekühlt. Das dabei kondensierte Wasser wurde über einen Teflonschlauch (20) in einem Glaskolben (21) gesammelt und im Anschluss an das Experiment ebenfalls analysiert.

Die Temperatur im Reaktionsrohr während des Experiments wurde durch Thermoelemente (16) (NiCr-Ni mit Inconelmantel, Rössel Messtechnik GmbH, Werne), die sich in Einschubhülsen vor der Fritte, über der Probe und hinter der Kapillare befanden (siehe Bild 6.6), kontrolliert und über eine Datalogger (Typ Datalog 32, HWH-Messtechnik, Jülich) aufgezeichnet. Die genaue Temperatur an der Stelle der Probe wurde über den Schmelzpunkt von Silber bestimmt.

Der Auslass der Apparatur wurde mit einer Waschflasche (22) verbunden. Diese war mit Silikonöl (Wacker-Chemie GmbH, München) gefüllt und diente als Diffusionssperre für Sauerstoff bei Experimenten unter anodischen Bedingungen.

Zur Erhöhung der Gasdichtigkeit wurden alle Verbindungsbereiche der Apparatur, die keinen hohen Temperaturen ausgesetzt waren, mit einer Dichtungsfolie (Parafilm „M“, Pechiney Plastic Packaging, Chicago, USA) abgedichtet. Die Dichtigkeit der Apparatur wurde im kalten Zustand durch Vergleich der gemessenen Strömungsraten hinter den Massendurchflussreglern (3) und hinter der Waschflasche (22) überprüft. Die ermittelten Leckraten waren bei den verwendeten Strömungsraten kleiner als 1 % und nahmen mit zunehmender Strömungsrate zu.

Die Bilder 6.7 a) und b) zeigen Aufnahmen der am Forschungszentrum Jülich aufgebauten Transpirationsanlage.

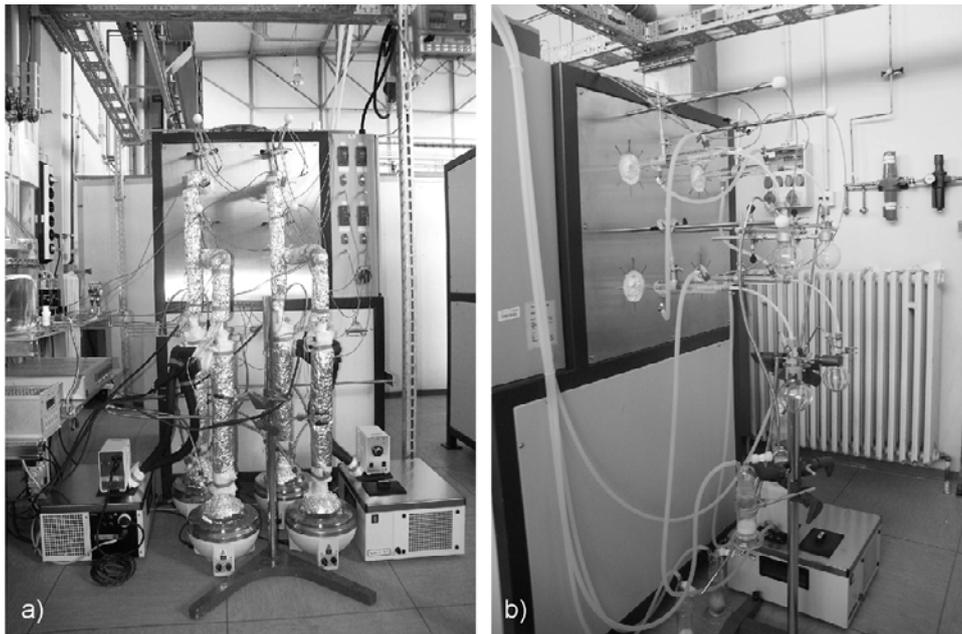


Bild 6.7: Vorderansicht, a), und Rückansicht, b), der am Forschungszentrum Jülich aufgebauten Transpirationsanlage mit den 4 Versuchsaufbauten und dem 4-Rohr-Ofen.

6.1.3. Analyse

6.1.3.1. Lösen des Kondensats

Das im Kondensationsbereich des Reaktionsrohres und an der Raschigringschüttung abgetrennte Kondensat wurde mit Säuren, unter vorsichtiger Erwärmung, aufgelöst. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Säuren und die Reihenfolge der Lösungsgänge.

Tabelle 6.1: Verwendete Säuren und Reihenfolge ihrer Anwendung für die Lösung verschiedener Kondensate.

Element	Kondensat	Mögliche Nebenelemente	1. Lösungsgang	2. Lösungsgang
Ag	Ag(s)	-	65 %-ige HNO ₃	-
Ga	Ga ₂ O ₃ (s)	Mg, Sr, La	30 %-ige HCl	„Königswasser“ (3 HCl + HNO ₃)
Cr	wäss. Cr(VI)-Lsg., CrO ₂ (s), Cr ₂ O ₃ (s)	Mn, Co, Cu, Ni	30 %-ige HCl	„Königswasser“ (3 HCl + HNO ₃)

Die Rohre wurden mit destilliertem Wasser nachgespült. Die erhaltenen Lösungen wurden zusammen mit dem aufgefangenen Kondenswasser (siehe Bild 6.5 (21)) in Messkolben gesammelt. Diese wurden mit Reinstwasser (18,2 MΩcm Restleitfähigkeit, Gerät Milli-Q Plus, Millipore Corp., Billerica, USA) auf Volumina von 25, 50 oder 100 ml aufgefüllt. Zur Reinigung der Quarzrohre wurde Flusssäure (48 %-ig, „pro analysi“ Merck, Darmstadt) verwendet.

6.1.3.2. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation (ICP-MS)

Die aus den Transpirationsexperimenten erhaltenen Lösungen wurden mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation (ICP-MS) analysiert. Diese Methode ermöglicht eine Multielement-Konzentrationsbestimmung im Spuren- und Ultraspurenbereich.

Für die Analyse wurde ein Gerät vom Typ Elan 6000, Perkin-Elmer, Sciex Corp., Norwalk (USA) mit einer Massenauflösung $m/\Delta m$ von 250-300 verwendet. Die Lösungen wurden jeweils in zwei verschiedenen Verdünnungen analysiert. Als interner Analysestandard wurde ¹⁰³Rh verwendet. Die vorbereiteten Analyselösungen wurden mit destillierter Salpetersäure (HNO₃, subboiled) stabilisiert. Bei der Bestimmung der Elementkonzentrationen wurden nach Möglichkeit zwei Isotope berücksichtigt. Diese waren ⁵⁰Cr, ⁵⁹Co, ⁵⁵Mn, ⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ⁵⁸Ni, ⁶⁰Ni, ⁶⁹Ga, ⁷¹Ga, ²⁴Mg, ²⁶Mg, ⁸⁶Sr, ⁸⁸Sr, ¹³⁹La, ¹⁰⁷Ag und ¹⁰⁹Ag. Die häufiger vorkommenden Cr-Isotope ⁵²Cr und ⁵³Cr konnten aufgrund starker Interferenzen mit ⁵¹ClO- und ⁵²HClO-Molekülen aus den HCl-haltigen Lösungen nicht berücksichtigt werden. Die Nachweisgrenze von ⁵⁰Cr für das Gerät wurde mit 0,58 ng·ml⁻¹ bestimmt.

6.1.4. Kontrollmessungen mit Silber

Für die Kontrollmessungen wurden Silbergranalien (+60 mesh, 99,99 %, Sigma-Aldrich Inc., St. Louis, USA) verwendet. Die Versuche wurden bei 800°C und 900°C in Ar + 4% H₂ durchgeführt. Durch die reduzierenden Bedingungen sollte eine Oxidation des Silbers vermieden werden. Die erhaltenen Partialdampfdrücke sind in Tabelle 6.2 zusammen mit Vergleichswerten aus der Literatur [173] angegeben.

Tabelle 6.2: Ergebnisse und Versuchsparameter der Transpirationmessungen mit Silber bei 800°C und 900°C in Ar/H₂. Angegeben sind der Volumenstrom \dot{v}_0 , die Versuchsdauer t , die Lösungskonzentration c , das Lösungsvolumen V , die berechneten Partialdampfdrücke p_{Ag} , die Literaturpartialdampfdrücke $p_{Ag,Lit.}$ und die Übereinstimmung der Messergebnisse mit den Literaturwerten in Prozent.

T K	\dot{v}_0 ml·min ⁻¹	t min	c µg·ml ⁻¹	V ml	p_{Ag} Pa	$p_{Ag, Lit.}$ Pa	Genauigkeit %
1073	80	1800	0,85±0,02	50	$6,23 \cdot 10^{-3} \pm 1,55 \cdot 10^{-4}$	$6,28 \cdot 10^{-3}$	99,3±2,5
1173	76	5594	35,40±1,00	50	$8,76 \cdot 10^{-2} \pm 2,47 \cdot 10^{-3}$	$8,96 \cdot 10^{-2}$	97,8±2,8
1173	80	1282	8,82±0,14	50	$9,05 \cdot 10^{-2} \pm 1,41 \cdot 10^{-3}$	$8,96 \cdot 10^{-2}$	101,1±1,6

6.2. Weitere Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden

6.2.1. Chemische Analyse

Die chemischen Zusammensetzungen der Proben wurde durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma („*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*“, ICP-OES) bestimmt. Die Proben wurden zuvor in Säuren gelöst. Für die Konzentrationsbestimmungen wurde ein Gerät vom Typ IRIS-advantage der Firma Thermo Jarrell Ash, Franklin, USA, verwendet.

6.2.2. Röntgendiffraktometrie

Die Untersuchung der Phasenzusammensetzungen der Proben wurde mit Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt. Das Verfahren ermöglicht die Identifizierung kristalliner Phasen und die Aufklärung deren Struktur. Die Mengenverhältnisse mehrerer Phasen können relativ zueinander bestimmt werden. Daneben liefert das Verfahren auch Informationen über Kristallitgrößen und Spannungen in der Probe.

Die XRD-Messungen wurden an polykristallinen Proben in Form von Pulvern und Vollmaterial durchgeführt. Als Messanlage diente ein Gerät vom Typ X'Pert MRD von der Firma Philips, Niederlande. Als Strahlung wurde Cu-K_α (Wellenlänge $\lambda=1,540560 \text{ \AA}$) verwendet. Für die Messungen wurde ein Winkelbereich 2θ von 20° bis 70° abgefahren. Die in den Röntgendiagrammen erkennbaren Phasen wurden durch Vergleich mit standardisierten Streumustern der JCPDS („*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*“-)Datenbank identifiziert.

6.2.3. Rasterelektronenmikroskopie und Mikrosonde

6.2.3.1. Rasterelektronenmikroskopie

Die Oberflächen und Querschliffe der Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM bzw. engl. „*Scanning Electron Microscopy*“, SEM) und Mikrosonde (MS engl. „*Energy Dispersive X-Ray Analysis*“, EDX) untersucht.

Das Verfahren beruht auf dem Abrastern der Probenoberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Durch Detektion der Rückstreuelektronen (engl. „*Back Scatter Electrons*“, BSE) werden Bildinformationen über die Verteilung von chemischen Elementen mit unterschiedlichen Ordnungszahlen auf der Oberfläche der Probe erhalten. Elemente mit hoher Atommasse

erscheinen dabei hell und Elemente mit niedriger Atommasse dunkel. Plastisch wirkende Aufnahmen der Oberflächenmorphologie werden durch die Detektion sogenannter Sekundärelektronen (SE) erreicht.

Bei dem Mikrosonde-Verfahren wird ein Elektronenstrahl auf eine bestimmte Stelle auf der Probenoberfläche fokussiert. Die auftreffenden Elektronen regen die Atome der Oberfläche zur Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung an, die detektiert und bestimmten Elementen zugeordnet wird. Auf diese Weise kann die chemische Zusammensetzung einer bestimmten Probenstelle analysiert werden.

Für die REM-Untersuchungen wurden Elektronenmikroskope vom Typ LEO 440 und LEO 1530 Gemini von der Firma Zeiss, Oberkochen mit EDX-Detektoren vom Typ ISIS 300, Eynsham, Großbritannien verwendet. Die Beschleunigungsspannungen lagen bei 3-15 kV.

6.2.3.2. Probenvorbereitung

Die Proben wurden mit Hilfe einer Trockensäge getrennt und in einer warmaushärtenden Einbettmasse fixiert. Die Probenquerschnitte wurden mit SiC-Schleifpapier in der Reihenfolge der Körnungen 80, 120, 240, 340, 400, 800, 1200 geschliffen. Die Schliffflächen wurden anschließend mit Diamant-Paste in den absteigenden Partikelgrößen 6 μm , 3 μm und 1 μm poliert. Die Endpolitur wurde mit einer SiO_2 Dispersion durchgeführt.

Metallische Schliffproben wurden vor der Einbettung mit Gold besputtert und anschließend mit Ni galvanisiert. Auf diese Weise sollte bei der Untersuchung von äußeren Oxidschichten mit dem REM der Randkontrast gegenüber der Einbettmasse erhöht werden. Gleichzeitig sollte die Qualität der anschließenden Präparation im Randbereich der Probe durch Vermeidung von Abrundeffekten oder starken Kratzern verbessert werden.

Die REM-Proben wurden zur Vermeidung von elektrischen Aufladeeffekten der Oberfläche mit dünnen Schichten aus Pt oder Graphit besputtert.

6.2.4. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde zur Vergrößerung von Probenausschnitten über das Auflösungsvermögen des REM hinaus verwendet. Als Gerät wurde ein Philips CM200 mit LaB_6 -Kathode und Twin Linse, 200 kV Beschleunigungsspannung und 0,23 nm Punktauflösung verwendet. Die durchstrahlbare TEM-Probe wurde mit einer Ionenstrahlmikroskopieanlage („*Focused Ion Beam*“, (FIB)) ausgeschnitten und vorbereitet. Dafür wurde eine LEO 1540XB cross beam Zweistrahlanlage mit einer Gemini VP Elektronensäule mit eingebautem Schottky Feldemitter und einer Orsay Physics Canion 31 MPlus Ionensäule mit einer 30 kV Ga-Quelle verwendet.

6.2.5. Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie

Die Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) wurden zur Untersuchung der Konzentrationsverteilungen einzelner Elemente im Randbereich der Probe bis zu einer Tiefe von 3-5 μm eingesetzt.

Die SNMS-Analysen wurden an einem Gerät vom Typ Simslab 410a der Firma Fisons, East Grinstead, UK, durchgeführt. Für den Primärionenstrahl wurden O_2^+ -Ionen mit einer Energie von 10 keV, bei einem Strom von 250 nA verwendet. Die beim Beschuss der Probenoberfläche mit einem energiereichen Primärionenstrahl emittierten neutralen Atome und Moleküle wurden durch Elektronenstoß nachionisiert. Zum Sputtern der Oberfläche wurde ein Raster von 420x420 μm^2 und eine Öffnung von 170x170 μm^2 eingestellt. Bei den durchgeführten

Analysen wurden die Intensitäten der Ionen $^{27}\text{Al}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$ und $^{52}\text{Cr}^+$, bzw. $^{69}\text{Ga}^+$, $^{24}\text{Mg}^+$, $^{88}\text{Sr}^+$ and $^{139}\text{La}^+$ als Funktion der Zeit gemessen. Die Daten für die einzelnen Isotope wurden unter Berücksichtigung deren natürlichen Häufigkeit auf die Gesamtmenge der jeweiligen Elemente umgerechnet. Zur Korrelation der Elementintensitäten mit der Sputtertiefen wurden die Sputterkrater mit Hilfe eines Oberflächenprofilometers vom Typ Dektak IIA der Firma Sloan, Santa Barbara, USA ausgemessen. Die Tiefe der Krater wurde durch die Gesamtsputterzeit geteilt und mit den einzelnen Sputterzeiten multipliziert. Auf diese Weise wurden unter Annahme homogener Abtragebedingungen der Probe durch Sputtern die zeitabhängigen SNMS-Profile in tiefenabhängige SNMS-Profile umgerechnet.

6.2.6. Adsorptionsisotherme

Die Oberfläche der hergestellten Gallatpulver wurde mit Hilfe eines Adsorptionsverfahrens auf Grundlage eines Berechnungsverfahren nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) bestimmt. Als Gerät wurde ein Adsorptionsmessgerät vom Typ Sorptomatic 1990 der Firma Porotec, Hofheim, verwendet. Als Adsorbat diente Kr.

7. Chromverdampfung von Chromoxid und Chromoxidbildnern

7.1. Gleichgewichtsverdampfung von reinem Chromoxid

Zur Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen wurden vorab Messungen mit verschiedenen Flussraten durchgeführt. Bild 7.1 zeigt eine Auftragung des ermittelten Quotienten der Transportrate und der Strömungsrate gegen die Strömungsrate für $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ bei 800°C an Luft mit definierter Feuchte. Aus dieser Darstellung kann der Gleichgewichtsbereich aufgrund der Proportionalität zwischen dem aufgetragenen Quotienten und dem Partialdampfdruck (siehe Gl. (6.12)) in Form einer zur Strömungsrate parallelen Strecke abgelesen werden.

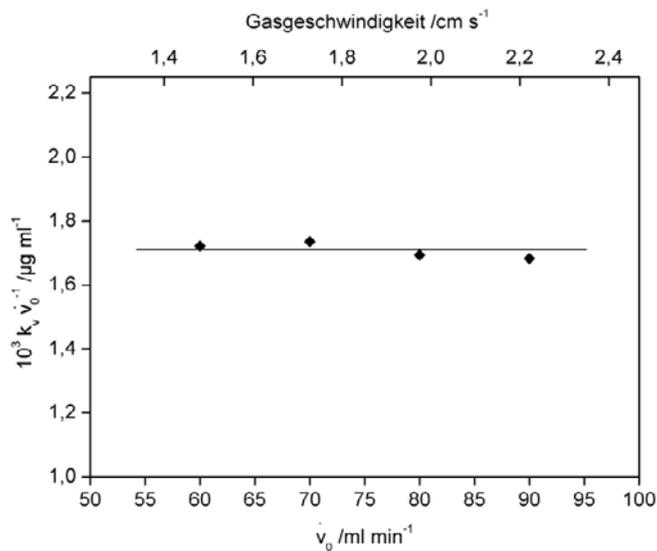


Bild 7.1: Auftragung des Quotienten der Transportrate und der Strömungsrate gegen die Strömungsrate für reines Chromoxid bei 1073 K an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=8,92 \cdot 10^3\text{ Pa}$ (8,81 % absolute Feuchte).

Die Gleichgewichtsbedingungen liegen nach Bild 7.1 in dem Strömungsbereich zwischen 60 und $90\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ vor. Für die nachfolgenden Gleichgewichtsuntersuchungen wurden Strömungsraten von $80\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, bezogen auf die Standardbedingungen von 273 K und 1 bar , eingestellt.

Die Gleichgewichtsmessungen wurden mit reinem Chromoxid bei Temperaturen zwischen 500°C und 1100°C bei einer konstanten Feuchte von $p(\text{H}_2\text{O})=4,98 \cdot 10^3\text{ Pa}$, entsprechend $4,92\%$ absoluter Feuchte, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 angegeben. Daneben wurden Gleichgewichtsmessungen bei einer konstanten Temperatur von 850°C mit variierenden Feuchten zwischen $0,12\%$ und $8,81\%$, bezogen auf den Gesamtdruck, durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 7.2 angegeben.

Tabelle 7.1: Daten zu Gleichgewichtsmessungen mit reinem Chromoxid in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer konstanten Feuchte von $p(\text{H}_2\text{O})=4,98 \cdot 10^3$ Pa. Angegeben sind die Temperatur T , der Wasserdampfpartialdruck $p(\text{H}_2\text{O})$, der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$, die Versuchsdauer t , die analysierte Masse an Cr, $m(\text{Cr})$, und die nach Gl. (6.34) berechneten Partialdampfdrücke $p(\text{Cr})$ für $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ oder $\text{CrO}_3(\text{g})$ als häufigste chromhaltige Gasspezies.

T K	$p(\text{H}_2\text{O})$ Pa	$p(\text{O}_2)$ Pa	t min	$m(\text{Cr})$ μg	$p(\text{Cr})$ Pa	$\Delta p(\text{Cr})$ Pa
773	$4,98 \cdot 10^3$	$2,03 \cdot 10^4$	9600	$44,25 \pm 2,32$	$2,39 \cdot 10^{-3}$	$4,54 \cdot 10^{-4}$
873	$4,98 \cdot 10^3$	$2,03 \cdot 10^4$	9600	$96,85 \pm 2,85$	$5,23 \cdot 10^{-3}$	$8,68 \cdot 10^{-4}$
973	$4,98 \cdot 10^3$	$2,03 \cdot 10^4$	2880	$90,40 \pm 2,59$	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$2,81 \cdot 10^{-3}$
1073	$4,98 \cdot 10^3$	$2,03 \cdot 10^4$	2280	$133,00 \pm 3,23$	$3,03 \cdot 10^{-2}$	$5,17 \cdot 10^{-3}$
1173	$4,98 \cdot 10^3$	$2,03 \cdot 10^4$	2280	$180,60 \pm 3,69$	$4,11 \cdot 10^{-2}$	$6,86 \cdot 10^{-3}$
1273	$4,98 \cdot 10^3$	$2,03 \cdot 10^4$	720	$100,68 \pm 2,94$	$7,26 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$
1373	$4,98 \cdot 10^3$	$2,03 \cdot 10^4$	720	$159,75 \pm 3,27$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	$2,27 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 7.2: Daten zu Gleichgewichtsmessungen mit reinem Chromoxid in Abhängigkeit von der Feuchte bei konstanter Temperatur von 1123 K. Angegeben sind die absolute Feuchte, die Temperatur T , der Wasserdampfpartialdruck $p(\text{H}_2\text{O})$, der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$, die Versuchsdauer, t , die analysierte Masse an Cr, $m(\text{Cr})$, und die berechneten Partialdampfdrücke der Summe der chromhaltigen Gasspezies $p(\text{Cr})$ nach Gl. (6.34).

abs. Feuchte %	T K	$p(\text{H}_2\text{O})$ Pa	$p(\text{O}_2)$ Pa	t min	$m(\text{Cr})$ μg	$p(\text{Cr})$ Pa	$\Delta p(\text{Cr})$ Pa
0,12	1123	$1,19 \cdot 10^2$	$2,13 \cdot 10^4$	6000	$13,10 \pm 9,00$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$9,74 \cdot 10^{-4}$
0,96	1123	$9,69 \cdot 10^2$	$2,11 \cdot 10^4$	3900	$40,75 \pm 6,60$	$5,56 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$
0,96	1123	$9,69 \cdot 10^2$	$2,11 \cdot 10^4$	3900	$39,60 \pm 8,70$	$5,49 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$
1,61	1123	$1,63 \cdot 10^3$	$2,09 \cdot 10^4$	4800	$85,10 \pm 12,45$	$9,52 \cdot 10^{-3}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$
1,61	1123	$1,63 \cdot 10^3$	$2,09 \cdot 10^4$	4800	$84,10 \pm 11,30$	$9,41 \cdot 10^{-3}$	$2,54 \cdot 10^{-3}$
2,81	1123	$2,84 \cdot 10^3$	$2,07 \cdot 10^4$	2400	$94,50 \pm 9,67$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$5,16 \cdot 10^{-3}$
2,81	1123	$2,84 \cdot 10^3$	$2,07 \cdot 10^4$	2400	$87,50 \pm 10,07$	$1,93 \cdot 10^{-2}$	$5,03 \cdot 10^{-3}$
4,92	1123	$4,98 \cdot 10^3$	$2,03 \cdot 10^4$	1980	$97,60 \pm 12,40$	$2,56 \cdot 10^{-2}$	$7,19 \cdot 10^{-3}$
4,92	1123	$4,98 \cdot 10^3$	$2,03 \cdot 10^4$	1980	$92,50 \pm 9,80$	$2,42 \cdot 10^{-2}$	$6,28 \cdot 10^{-3}$
7,17	1123	$7,27 \cdot 10^3$	$1,99 \cdot 10^4$	1980	$135,00 \pm 10,35$	$3,45 \cdot 10^{-2}$	$8,07 \cdot 10^{-3}$
7,17	1123	$7,27 \cdot 10^3$	$1,99 \cdot 10^4$	1980	$127,00 \pm 11,20$	$3,25 \cdot 10^{-2}$	$8,00 \cdot 10^{-3}$
8,81	1123	$8,92 \cdot 10^3$	$1,96 \cdot 10^4$	2400	$254,10 \pm 13,50$	$5,27 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$

7.2. Chromoxidbildende Legierungen

7.2.1. Flussratenabhängigkeit der Chromverdampfung

Neben Gleichgewichtsmessungen mit reinem $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ wurden Nicht-Gleichgewichtsverdampfungsmessungen mit chromhaltigen Legierungen durchgeführt. Zur Einstellung geeigneter Strömungsraten wurde vorab der Verlauf der Cr-Freisetzung einer voroxidierten chromhaltigen Legierung in Abhängigkeit von der Strömungsrate bestimmt. Als Probenmaterial wurde die ODS-Chrombasislegierung Ducrolloy ausgewählt, die bei Oxidation eine reine, gut haftende Chromoxidschicht ausbildet. Zur Einstellung einer dicken Oxidschicht wurde die Probe bei 800°C über 500 h an Luft voroxidiert. Bild 7.2 zeigt die Cr-Verdampfungsrate in Abhängigkeit von der Strömungsrate für die voroxidierte Legierung Ducrolloy bei 800°C an Luft mit einer Standardfeuchte $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa, entsprechend einer relativen Luftfeuchte von 60 % bei 25°C .

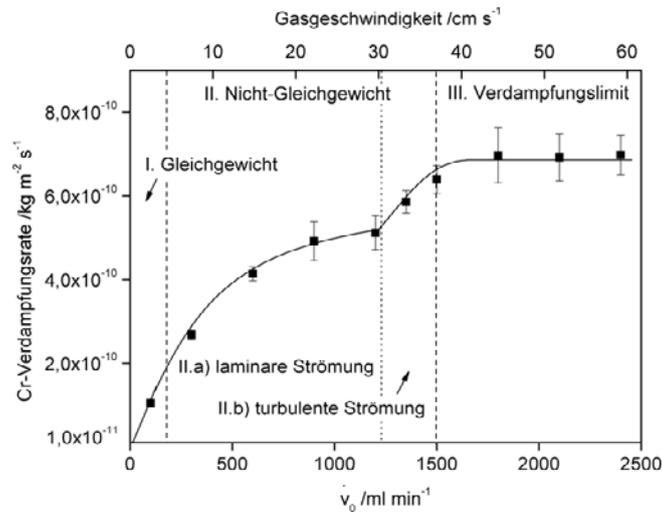


Bild 7.2: Cr-Verdampfungsrates in Abhängigkeit von der Standardströmungsrates, bezogen auf 0°C und 1 bar, für eine voroxidierte Probe der Legierung Ducrolloy bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa.

Das Cr-Verdampfungsprofil in Bild 7.2 weist verschiedene Bereiche in Abhängigkeit der Strömungsrates auf. Bei niedrigen Strömungsrates (Bereich I) nimmt die Cr-Verdampfungsrates proportional zu der Strömungsrates zu. In diesem Bereich tritt eine Sättigung des Trägergases mit den verdampften Gasspezies entsprechend der Gleichgewichtsbedingungen auf. Bei höheren Strömungsrates ab etwa 150 ml·min⁻¹ wird diese Sättigung nicht mehr erreicht, und der Gleichgewichtsbereich geht in den Nichtgleichgewichtsbereich (Bereich II) über. Die Cr-Verdampfung wird dabei von der Diffusion der verdampften Gasspezies von der Probenoberfläche durch eine stationäre Grenzschicht, die sich bei laminarer Strömung einstellt, bestimmt (Bereich II.a); siehe Bild 6.3). Die Dicke der Grenzschicht nimmt mit steigender Strömungsrates ab, wodurch die Diffusionsstrecke der Gasmoleküle verringert wird und die Verdampfungsrates zunimmt. Bei höheren Strömungsrates ab etwa 1250 ml·min⁻¹ wird die laminare Strömung von einer turbulenten Strömung überdeckt (Bereich II.b)). Das Auftreten dieses Effekts wird durch den hohen Turbulenzgrad der laminaren Strömung aufgrund der eingebauten Strömungshindernisse wie der Quarzglasschüttung, der Fritte und den Einschubhülsen für Thermoelemente in das Versuchsrohr beschleunigt. Die turbulente Strömung verwirbelt die laminare Grenzschicht bis auf eine dünne laminare Oberflächenschicht über der Probe (siehe Bild 6.4). Dies erklärt den raschen Anstieg der Cr-Verdampfungsrates in diesem Bereich. Bei Strömungsrates von etwa 1500 ml·min⁻¹ ist die maximale Cr-Verdampfungsrates erreicht (Bereich III). Die Cr-Verdampfungsrates wird von der Kinetik der Verdampfungsreaktion bestimmt und ist dadurch unabhängig von der Strömungsrates. Für die Nicht-Gleichgewichtsversuche wurden Strömungsrates von 1500 ml·min⁻¹ eingestellt, um zu gewährleisten, dass die Cr-Verdampfung unabhängig von der Strömungsrates ist. Gleichzeitig stellen die gemessenen Cr-Verdampfungsrates Maximalwerte dar („worst case“).

Die Verdampfungsversuche mit aufgewachsenen Oxidschichten auf Legierungen werden von einer Reihe von Faktoren beeinflusst. Bild 7.3 zeigt REM-Aufnahmen von der Oberfläche der Probenlegierung Ducrolloy nach einer Oxidation bei 800°C für 100 h an Luft. Diese Aufnahmen geben einen Eindruck von einer aufgewachsenen Oxidschicht auf einer glatt geschliffenen Oberfläche.

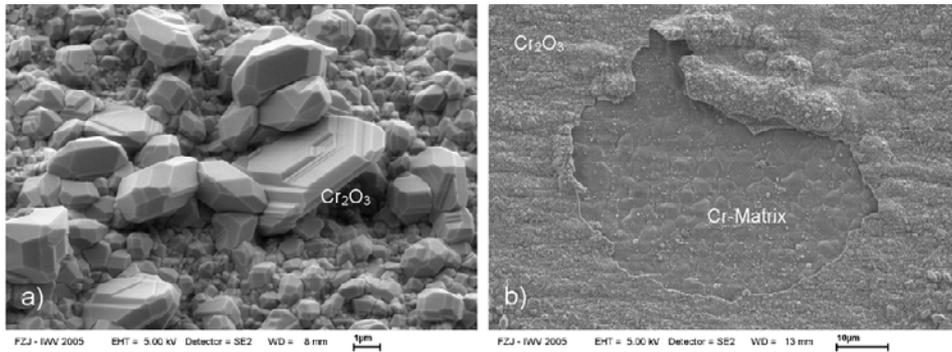


Bild 7.3: REM-Aufnahmen der Oberfläche von Ducrolloy nach einer Auslagerung bei 800°C über 100 h an Luft. Bild a) zeigt aufgewachsene Cr₂O₃-Kristallite, Bild b) zeigt eine Stelle an der die Oxidschicht abgeplatzt ist.

7.2.2. Vergleich der Chromverdampfung ferritischer Stähle nach Voroxidation

7.2.2.1. Transpirationsversuche

Im Rahmen der Untersuchung von Interkonnektorlegierungen für planare IT-SOFCs wurden die Chromverdampfungsraten verschiedener ferritischer Legierungen bestimmt. Für die Versuche wurden Legierungen mit einem Chromgehalt von mindestens 19 Gew.% ausgewählt, die als aussichtsreichste Kandidatwerkstoffe für metallische Interkonnectoren diskutiert werden. Dabei handelt es sich um Uginox F17 TNb, Uginox F18 MT, E-Brite, JS-3, Crofer 22 APU, ZMG 232, IT-10, IT-11 und IT-14, sowie die Cr-Basislegierung Ducrolloy. Die Verdampfungsexperimente wurden bei 800°C an Luft mit einer Standardluftfeuchte von $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa durchgeführt. Zur Einstellung einer ausreichend dicken Oxidschicht wurden die Proben bei 800°C über 100h an Luft voroxidiert. Die Cr-Verdampfungsrate wurde für jede Probe zweimal über eine Dauer von jeweils 100 h gemessen. Bild 7.4 zeigt die Mittelwerte der beiden Einzelmessungen. Die Verdampfung der anderen Legierungselemente Fe, Mn, Ti oder Al war in den Versuchen unterhalb der Nachweisgrenze.

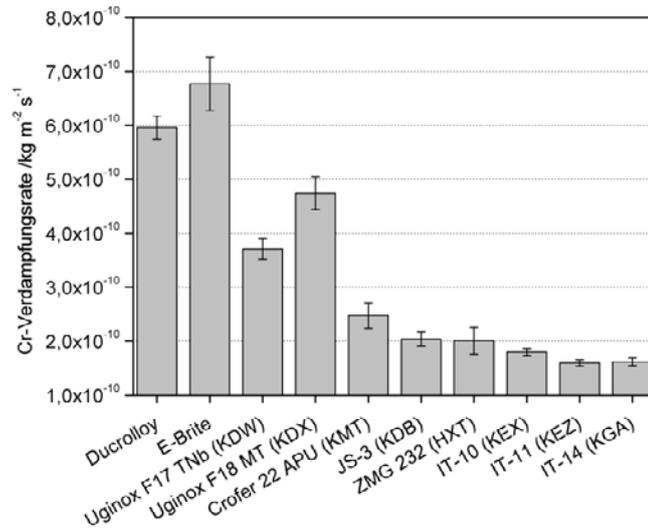


Bild 7.4: Cr-Verdampfungsraten für Ducrolloy, Uginox F17 TNb, Uginox F18 MT, E-Brite, JS-3, Crofer 22 APU, ZMG 232, IT-10, IT-11 und IT-14 bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa, nach einer Voroxidation bei 800°C über 100h an Luft.

7.2.2.2. XRD

Die XRD-Diagramme in den Bildern 7.5 und 7.6 zeigen die im Oberflächenbereich vorliegenden Phasen für die Legierungen Ducrolloy, Uginox F17 TNb, Uginox F18 MT, E-Brite, JS-3, ZMG 232, IT-10, IT-11 und IT-14, nach einer Oxidation bei 800°C über 100 h an Luft.

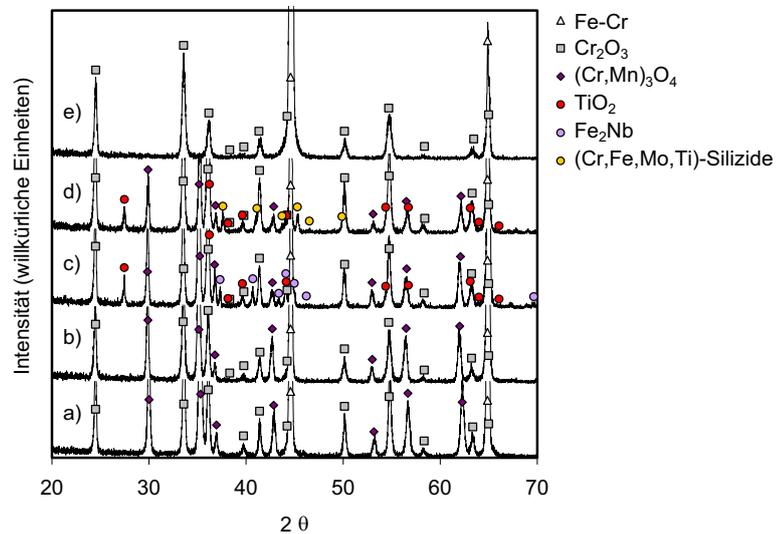


Bild 7.5: XRD-Diagramme für die schmelzmetallurgisch hergestellten ferritischen Legierungen JS-3, a), ZMG 232, b), Uginox F17 TNb, c), Uginox F18 MT, d), und E-Brite, e), nach einer Oxidation bei 800°C über 100 h an Luft.

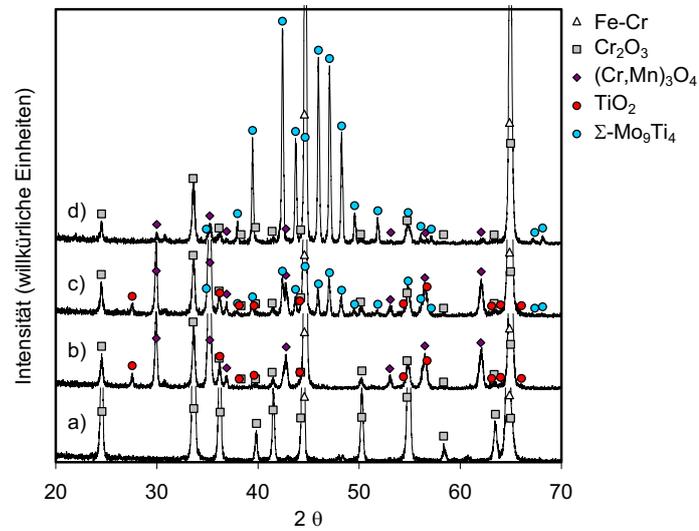


Bild 7.6: XRD-Diagramme für die pulvermetallurgisch hergestellten ferritischen ODS-Legierungen Ducrolloy, a), IT-10, b), IT-14, c), und IT-11, d), nach einer Oxidation bei 800°C über 100 h an Luft.

7.2.2.3. REM/EDX

Die Bilder 7.7 und 7.8 zeigen REM-Aufnahmen der Oxidschichten der Legierungen Ducrolloy, Uginox F17 TNb, Uginox F18 MT, E-Brite, JS-3, ZMG 232, IT-10, IT-11 und IT-14 nach einer Oxidation bei 800°C über 100 h bzw. 300 h an Luft. Die erkennbaren Phasen wurden mit EDX analysiert.

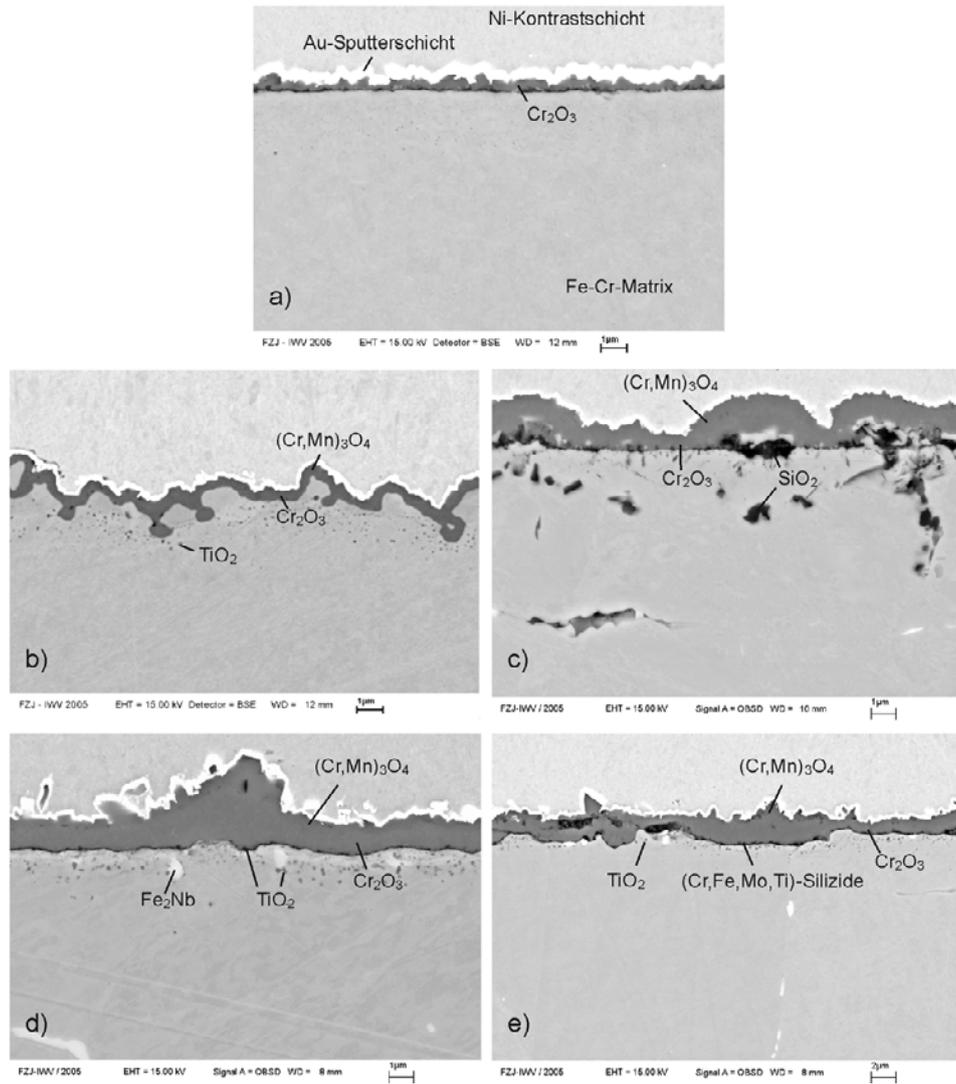


Bild 7.7: REM-Aufnahmen von Querschliffen der schmelzmetallurgisch hergestellten ferritischen Legierungen E-Brite, a), JS-3, b), ZMG 232, c), nach Oxidation bei 800°C über 100 h an Luft. Die Bilder d) und e) zeigen die Legierungen Uginox F17 TNb, d), und Uginox F18 MT, e) nach den Transpirationsversuchen bei 800°C über 300 h an Luft mit 3 thermischen Zyklen.

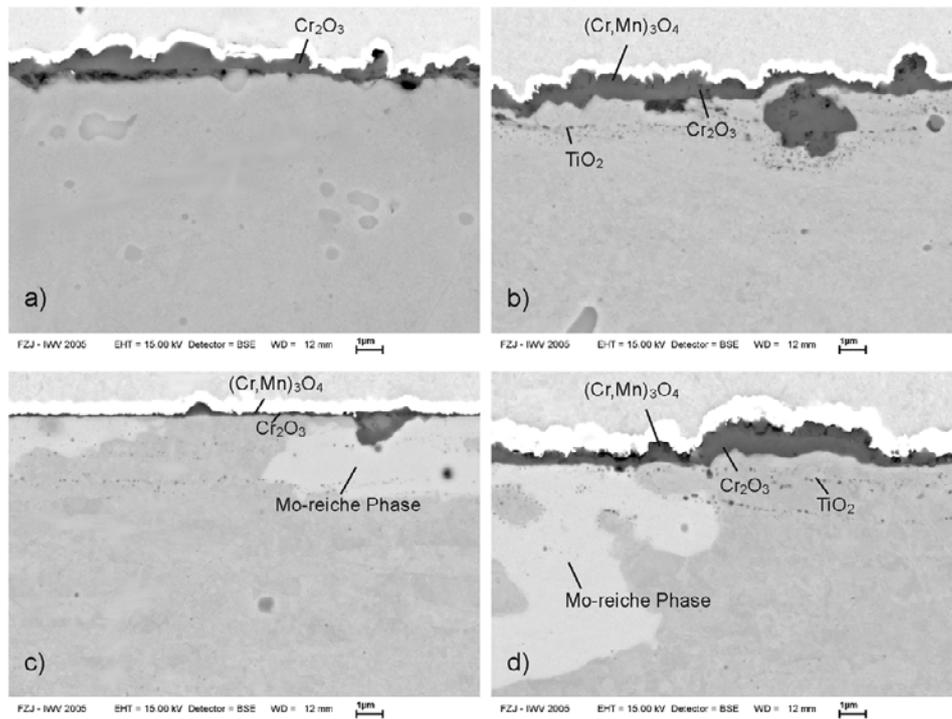


Bild 7.8: REM-Aufnahmen von Querschliffen der pulvermetallurgisch hergestellten ferritischen ODS-Legierungen Ducrolloy, a), IT-10, b), IT-11, c), und IT-14, d), nach einer Oxidation bei 800°C über 100 h an Luft.

7.2.3. Vergleich der Chromverdampfung ferritischer Stähle ohne Voroxidation in Abhängigkeit von der Zeit

7.2.3.1. Transpirationsversuche

Zur Untersuchung der Cr-Freisetzung in Abhängigkeit von der Entwicklung und dem Wachstum der Oxidschicht wurden Verdampfungsmessungen an nicht-voroxidierten Proben durchgeführt. Bild 7.9 zeigt die Ergebnisse der Transpirationsmessungen für die Legierungen Ducrolloy, JS-3, Crofer 22 APU, ZMG 232, IT-10, IT-11 und IT-14 bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ über eine Dauer von 500 h. Die gemessenen Cr-Verdampfungsraten sind für die gemittelten Versuchsdauern in Abhängigkeit von der Zeit eingezeichnet.

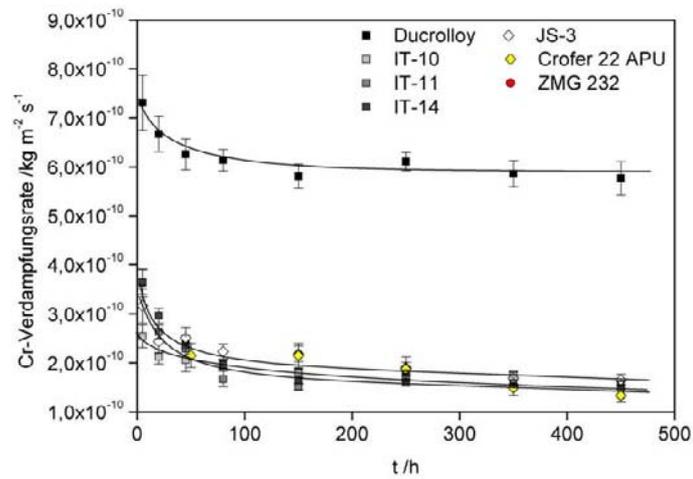


Bild 7.9: Cr-Verdampfungsraten in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit für die Legierungen Ducrolloy, JS-3, Crofer 22 APU, ZMG 232, IT-10, IT-11 und IT-14 bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa, ohne Voroxidation.

7.2.3.2. REM/EDX

Die Legierungen JS-3, Crofer 22 APU, ZMG 232, IT-10, IT-11 und IT-14 bilden allesamt äußere $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ -Schichten aus, die nach Bild 7.9 ähnliche Chromverdampfungsraten aufweisen. Die Zusammensetzung einer Cr-Mn-Spinell-Schicht ist in Bild 7.10 exemplarisch für die Legierung Crofer 22 APU gezeigt. Das Bild zeigt die Verteilung der Elemente O, Fe, Cr, Mn, Ti, Si und Al nach den Transpirationsversuchen bei 800°C über 500 h an Luft. Die Proben wurden bei den Transpirationsversuchen 8 thermischen Zyklen ausgesetzt, bestehend aus einer Aufheizphase von Raumtemperatur auf 800°C mit einer Aufheizrate von 20 K/min, einer Haltephase über 10 h bis 100 h bei 800°C und einer unregelmäßigen Abkühlung im Ofen von 800°C auf Raumtemperatur.

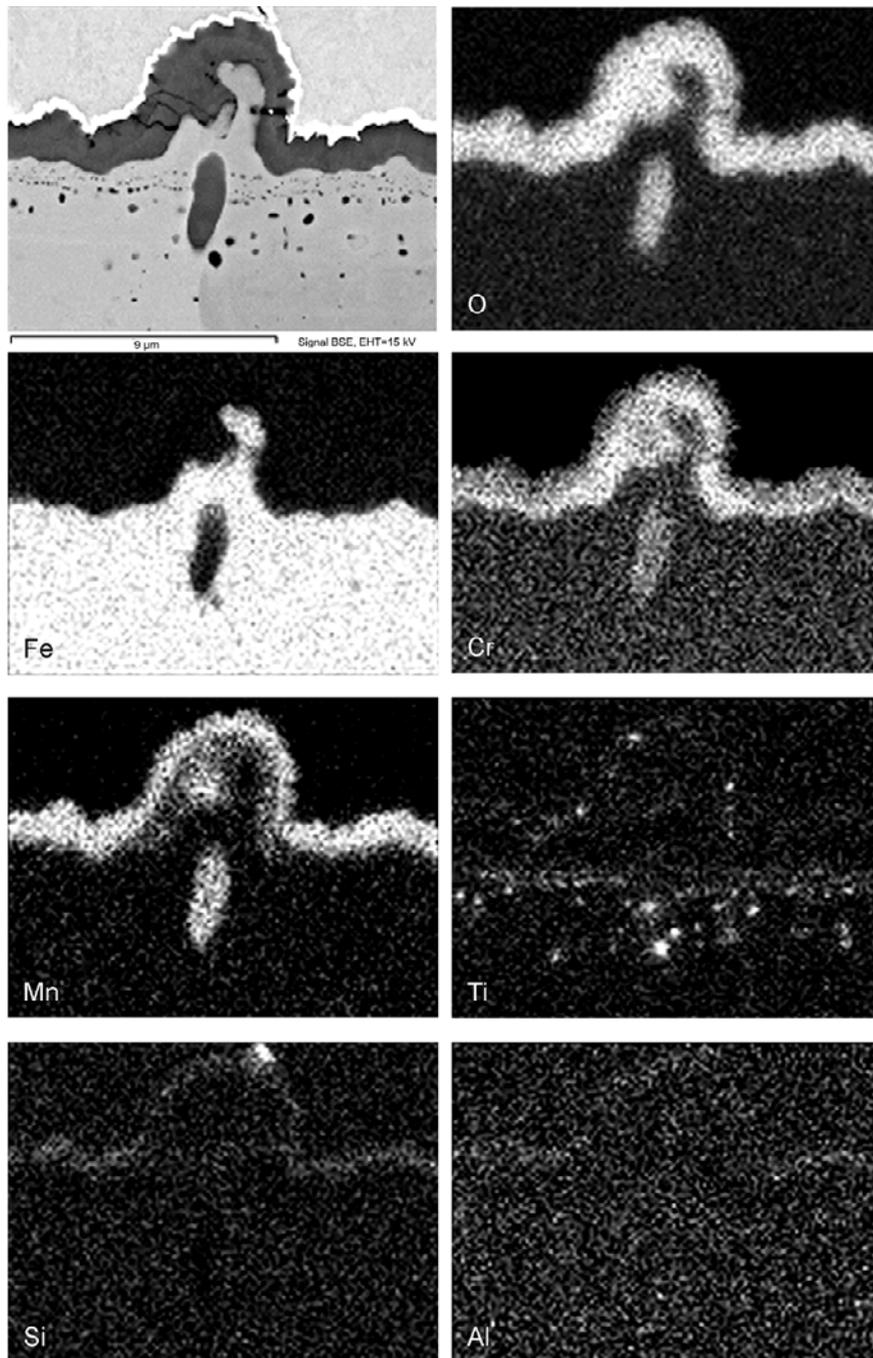


Bild 7.10: REM-Aufnahme eines Querschliffs der Oxidschicht der Legierung Crofer 22 APU nach den Transpirationsversuchen bei 800°C über 500 h an Luft mit $(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa und 8 thermischen Zyklen sowie die Verteilungskarten für die Elemente O, Fe, Cr, Mn, Ti, Si und Al.

7.2.4. Verdampfungsverhalten unter reduzierenden Bedingungen

7.2.4.1. Transpirationsversuche

Neben der Cr-Verdampfung unter oxidierenden Bedingungen an Luft wurden auch Experimente unter reduzierenden Bedingungen in Ar/H₂/H₂O durchgeführt. Dabei sollte das Abdampfverhalten unter simulierten Anodenbedingungen untersucht werden. Als Probe wurde die Legierung JS-3 ausgewählt, deren Oxidationsverhalten typisch ist für eine ferritische Cr-Mn-Spinell-bildende Legierung. Die Versuche wurden mit nicht-voroxidierten Proben bei 800°C und 900°C in einem Gemisch aus Ar + 4 Vol.% H₂ und einem H₂O-Anteil von 20 Vol.% bezogen auf H₂ (95,05 Vol.% Ar, 3,96 Vol.% H₂, 0,99 Vol.% H₂O) durchgeführt. Die gemessenen Verdampfungsraten der Elemente Cr und Mn sind in Bild 7.11 aufgetragen.

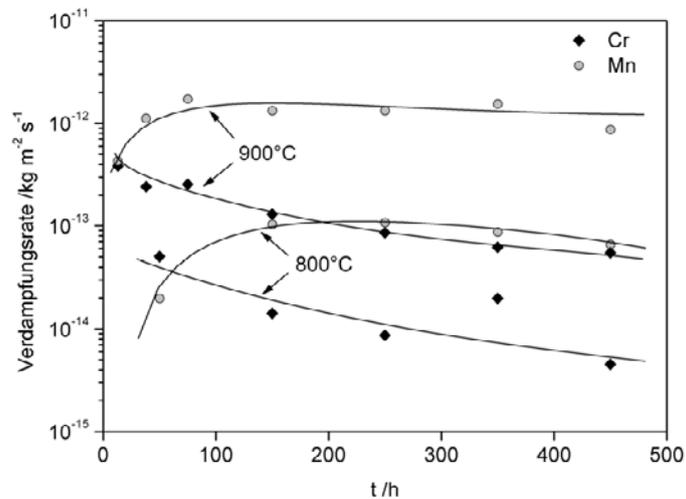


Bild 7.11: Verdampfungsraten von Cr und Mn in Abhängigkeit von der Zeit für die Legierung JS-3 bei 800°C und 900°C in 95,05 Vol.% Ar + 3,96 Vol.% H₂ + 0,99 Vol.% H₂O, ohne Voroxidation.

7.2.4.2. XRD

Bild 7.12 zeigt ein XRD-Diagramm für JS-3 nach den Transpirationsversuchen bei 800°C über 500 h in 95,05 Vol.% Ar + 3,96 Vol.% H₂ + 0,99 Vol.% H₂O.

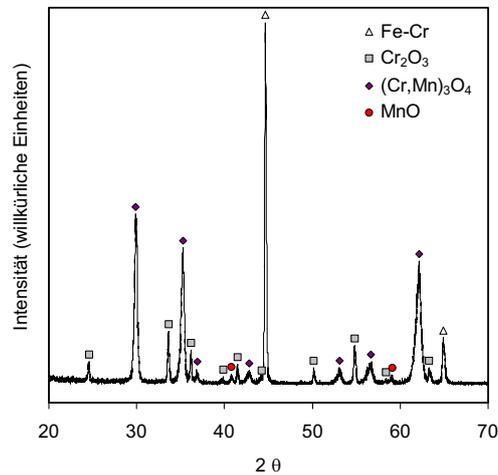


Bild 7.12: XRD-Diagramm für JS-3 nach den Transpirationsversuchen bei 800°C über 500 h in 95,05 Vol.% Ar + 3,96 Vol.% H₂ + 0,99 Vol.% H₂O.

7.2.4.3. REM/EDX

Bild 7.13 zeigt REM-Aufnahmen von einem Querschliff und der Oberfläche der Legierung JS-3 nach einer Oxidation bei 800°C über 500 h in 95,05 Vol.% Ar + 3,96 Vol.% H₂ + 0,99 Vol.% H₂O.

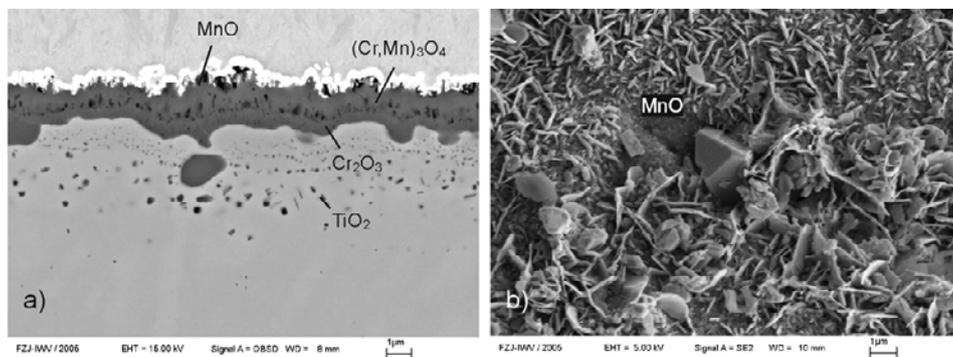


Bild 7.13: REM-Aufnahmen eines Querschliffs, a), und der Oberfläche, b), der Legierung JS-3 nach den Transpirationsversuchen bei 800°C über 500 h in 95,05 Vol.% Ar + 3,96 Vol.% H₂ + 0,99 Vol.% H₂O mit 8 thermischen Zyklen.

7.2.5. Vergleich der Chromverdampfung austenitischer Eisen-, Nickel- und Kobalt-Basislegierungen in Abhängigkeit von der Zeit

7.2.5.1. Transpirationsversuche

Zum Vergleich der Chromverdampfung verschiedener Oxidschichten auf hitzebeständigen Legierungen wurden Transpirationsversuche mit austenitischen Eisen-, Nickel- und Kobalt-Basislegierungen durchgeführt. Die Versuche wurden an nicht-voroxidierten Proben der Legierungen Nicrofer 7520, Nicrofer 45 TM, Nicrofer 6025 HT, Conicro 5010 W und Ferrotherm 4828 bei 800°C an Luft, mit einer Standardfeuchte von $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, durchgeführt. Bild 7.14 zeigt die Ergebnisse der Transpirationsmessungen.

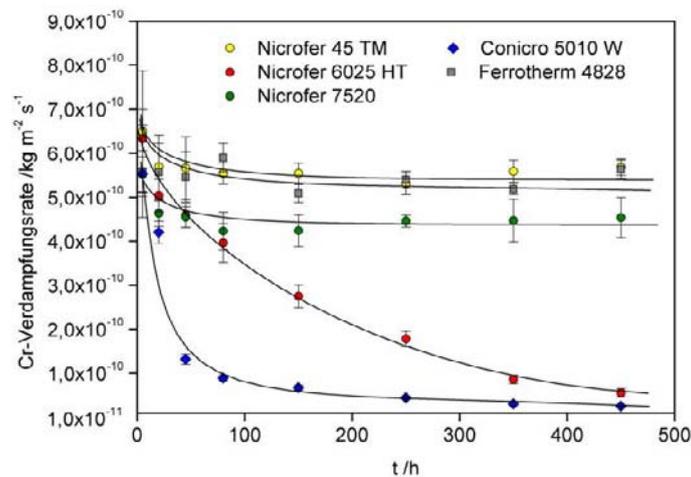


Bild 7.14: Cr-Verdampfungsraten für die Legierungen Nicrofer 7520, Nicrofer 45 TM, Nicrofer 6025 HT, Conicro 5010 W und Ferrotherm 4828 bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

Neben der Verdampfung von Cr konnte unter den Versuchsbedingungen auch die Verdampfung von Co mit Hilfe der Transpirationsmethode bestimmt werden. Bild 7.15 zeigt die Verdampfungsraten von Cr und Co für die Legierung Conicro 5010 W bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3 \text{ Pa}$. Die Verdampfung der Elemente Ni, Fe, Mn, Al, Ti, Si und W konnte nicht nachgewiesen werden.

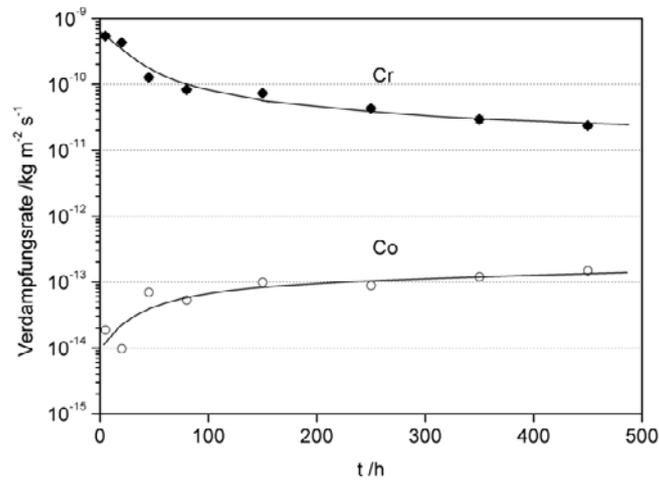


Bild 7.15: Verdampfungsrates von Cr und Co für die Legierung Conicro 5010 W bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

7.2.5.2. XRD

Bild 7.16 zeigt XRD-Diagramme für die Legierungen Nicrofer 7520, Nicrofer 45 TM, Nicrofer 6025 HT, Conicro 5010 W und Ferrotherm 4828 nach den Transpirationsversuchen bei 800°C über 500 h an Luft.

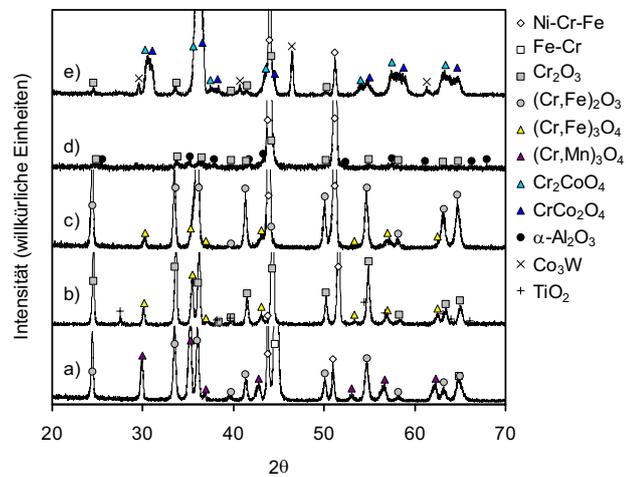


Bild 7.16: XRD-Diagramme für die Legierungen Ferrotherm 4828, a), Nicrofer 7520, b), Nicrofer 45 TM, c), Nicrofer 6025 HT, d), und Conicro 5010 W, e), nach den Transpirationsversuchen bei 800°C über 500 h an Luft.

7.2.5.3. REM/EDX

Bild 7.17 zeigt REM-Aufnahmen von Querschliffen der Legierungen Nicrofer 7520, Nicrofer 45 TM, Nicrofer 6025 HT und Ferrotherm nach den Transpirationsversuchen bei 800°C über 500 h an Luft mit 8 thermischen Zyklen. Die erkennbaren Phasen wurden mit EDX analysiert. Bild 7.18 zeigt die Oxidschicht auf Conicro 5010 W sowie deren Zusammensetzung anhand von Verteilungskarten für die Elemente O, Co, Cr, Ni, Fe, W und Mn.

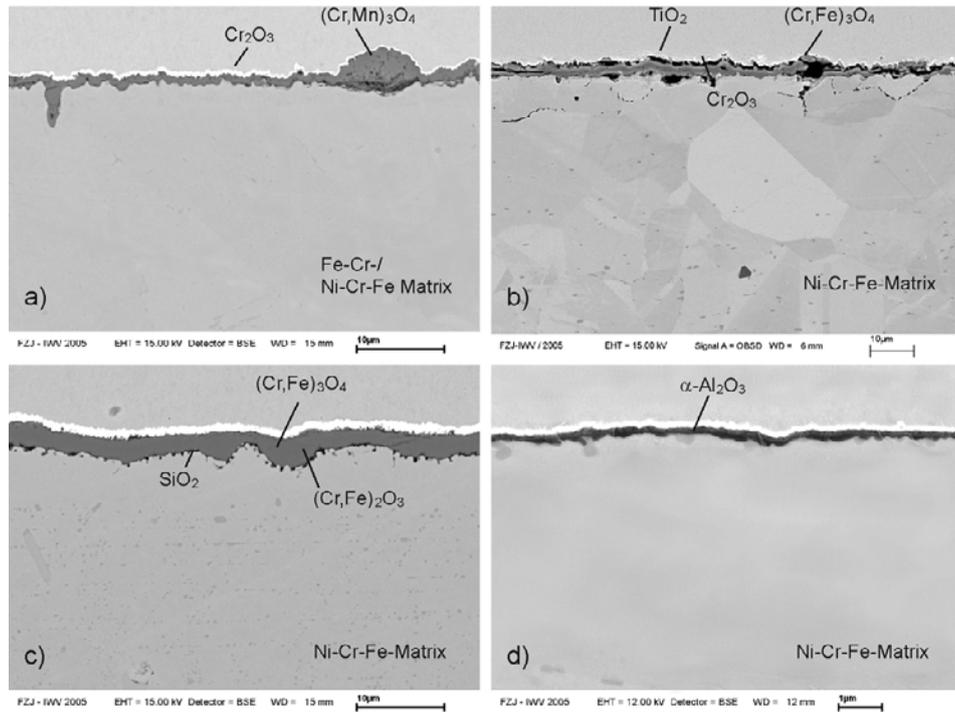


Bild 7.17: REM-Aufnahmen von Querschliffen der Legierungen Ferrotherm 4828, a), Nicrofer 7520, b), Nicrofer 45 TM, c), und Nicrofer 6025 HT, d), nach den Transpirationsversuchen bei 800°C über 500 h an Luft mit 8 thermischen Zyklen.

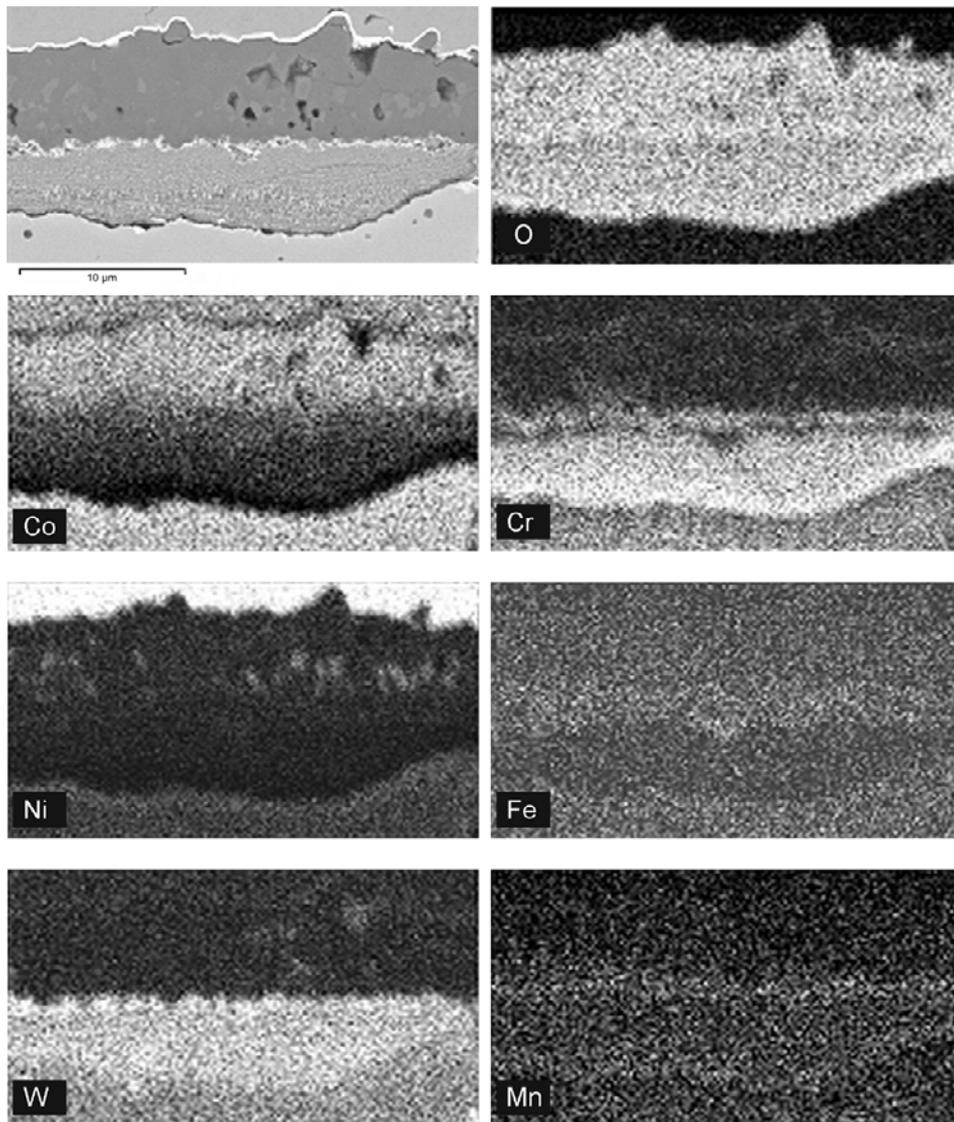


Bild 7.18: REM-Aufnahme eines Querschliffs der Oxidschicht auf der Legierung Conicro 5010 W nach den Transpirationsversuchen bei 800°C über 500 h an Luft mit 8 thermischen Zyklen sowie die zugehörigen Verteilungskarten der Elemente O, Fe, Cr, Mn, Ti, Si und Al.

7.2.6. Überblick über die Ergebnisse der Chromverdampfung von Legierungen mit unterschiedlichen äußeren Oxidschichten

In Bild 7.19 ist eine Übersicht der verdampften Menge an Cr pro Flächeneinheit in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen für die Legierungen Ducrolloy, JS-3, Crofer 22 APU, ZMG 232, IT-10, IT-11, IT-14, Nicrofer 7520, Nicrofer 45 TM, Nicrofer 6025 HT, Conicro 5010 W und Ferrotherm 4828 bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa ohne Voroxidation. Die Art der jeweiligen äußeren Oxidschichten ist mit angegeben.

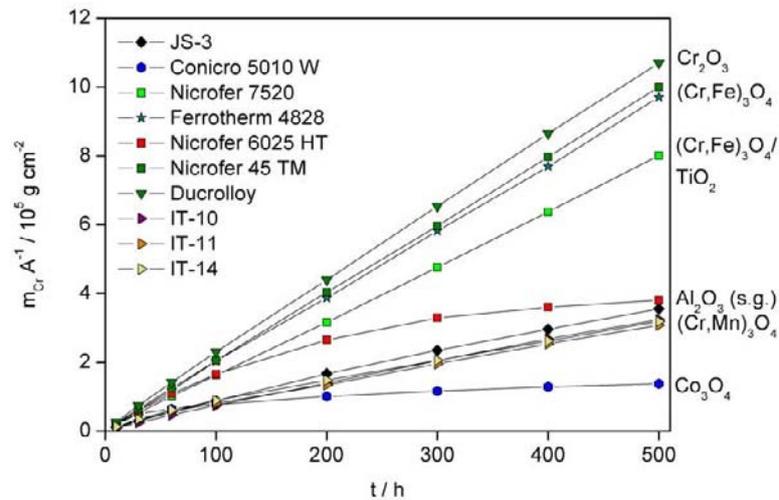


Bild 7.19: Menge an freigesetztem Cr pro Flächeneinheit in Abhängigkeit von der Zeit für die Legierungen Ducrolloy, JS-3, Crofer 22 APU, ZMG 232, IT-10, IT-11, IT-14, Nicrofer 7520, Nicrofer 45 TM, Nicrofer 6025 HT, Conicro 5010 W und Ferrotherm 4828 bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa ohne Voroxidation sowie der Art der gebildeten äußeren Oxidschichten. Die Abkürzung (s.g.) hinter Al_2O_3 steht für langsam wachsend („slow growing“).

8. Chromverdampfung von Aluminiumoxidbildnern

8.1. Chromverdampfungsraten von voroxidierten Aluminiumoxidbildnern

8.1.1. Transpirationsversuche

Die Chromfreisetzung der ferritischen aluminiumoxidbildenden Legierungen Aluchrom YHf, Aluchrom YB, Kanthal AF und PM 2000 sowie der austenitischen Nickelbasislegierung Nicrofer 6025 HT wurden mit Hilfe der Transpirationsmethode untersucht. Die Versuche wurden bei 900°C an Luft mit einer Standardfeuchte von $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa nach einer Voroxidation bei 1200°C über 24 h an Luft durchgeführt. Zum Vergleich wurde die Chromfreisetzung der chromoxidbildenden Legierung Ducrolloy unter den selben Bedingungen nach einer Voroxidation bei 900°C über 100 h an Luft gemessen. Die Chromverdampfungsraten wurden für jede der Proben zweimal aufeinanderfolgend bestimmt. Die Versuchsdauern betragen jeweils 300 h für die ferritischen Aluminiumoxidbildner, 40 h für Nicrofer 6025 HT und 33 h für Ducrolloy. Die Ergebnisse der Messungen sind in Bild 8.1 als mittlere Verdampfungsraten aufgetragen.

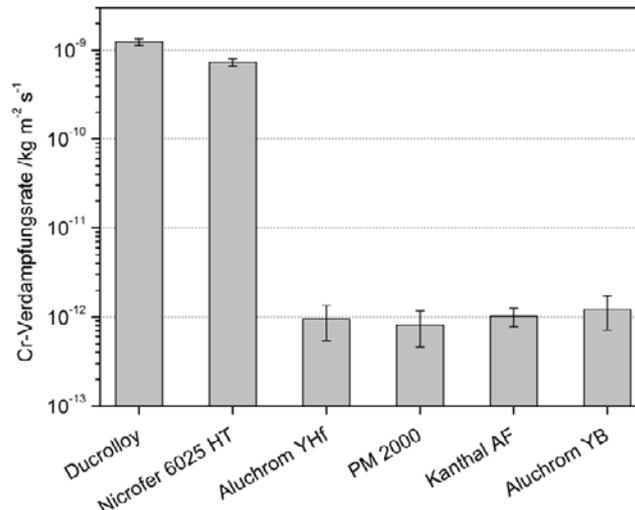


Bild 8.1: Cr-Verdampfungsraten der Legierungen Ducrolloy, Nicrofer 6025 HT, Aluchrom YHf, Aluchrom YB, Kanthal AF und PM 2000 bei 900°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa nach Voroxidation bei 1200°C über 24 h an Luft bzw. bei 900°C über 100 h an Luft für Ducrolloy.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Chromfreisetzung von Aluminiumoxidbildnern wurden Transpirationsversuche mit den beiden FeCrAlloy-Legierungen Aluchrom YHf und PM 2000 bei 800°C, 900°C und 1000°C an Luft nach einer Voroxidation bei 1200°C über 24 h an Luft durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Bild 8.2 abgebildet. Mit eingezeichnet sind Anpassungskurven der Form $y=ae^{bx}$.

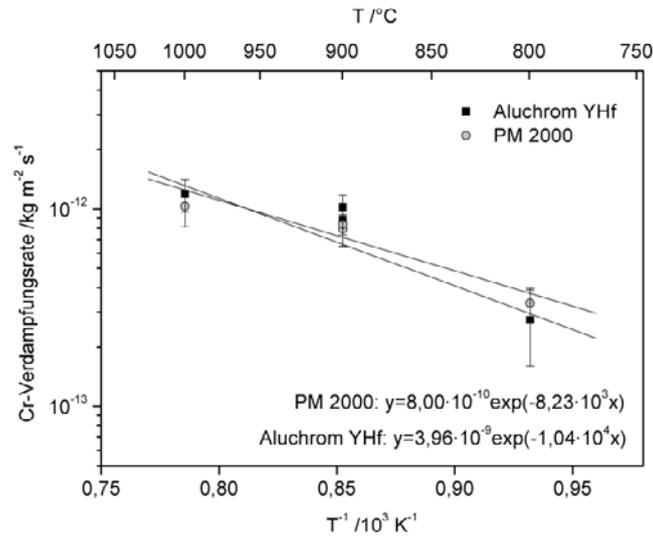


Bild 8.2: Cr-Verdampfungsrates für die Legierungen Aluchrom YHf und PM 2000 bei 800°C, 900°C und 1000°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,90 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, nach einer Voroxidation bei 1200°C für 24 h an Luft.

8.1.2. XRD

Bild 8.3 zeigt XRD-Diagramme für die Legierungen Aluchrom YHf, Aluchrom YB, Kanthal AF, PM 2000 und Nicrofer 6025 HT nach einer Auslagerung bei 1200°C über 24 h an Luft.

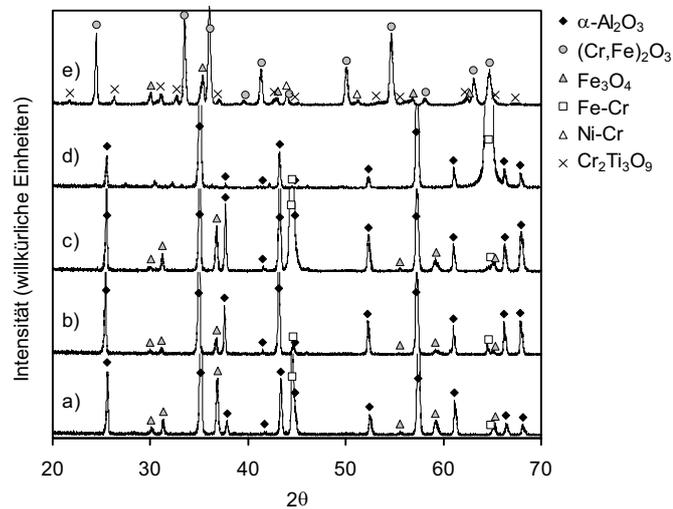


Bild 8.3: XRD-Diagramme der Legierungen Aluchrom YHf, a), Aluchrom YB, b), Kanthal AF, c), PM 2000, d), und Nicrofer 6025 HT, e), nach 24 h bei 1200°C an Luft.

8.1.3. REM/EDX

Bild 8.4 zeigt REM-Aufnahmen der Legierung Nicrofer 6025 HT als Querschliff und Oberflächenansicht nach einer Auslagerung bei 1200°C über 24 h an Luft.

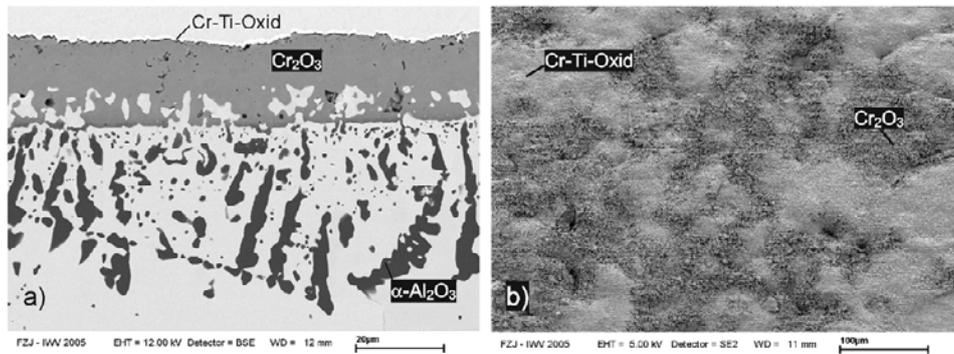


Bild 8.4: REM-Aufnahmen eines Querschliffs, a), und einer Oberflächenansicht, b), der Legierung Nicrofer 6025 HT nach einer Oxidation bei 1200°C über 24 h an Luft.

Bild 8.5 zeigt REM-Aufnahmen der Legierungen Aluchrom YHf und PM 2000 nach einer Oxidation bei 1200°C über 24 h an Luft. Die EDX-Spektren der markierten Bereiche in Bild 8.5 b) und d) sind in den Bildern 8.6 a) und b) abgebildet.

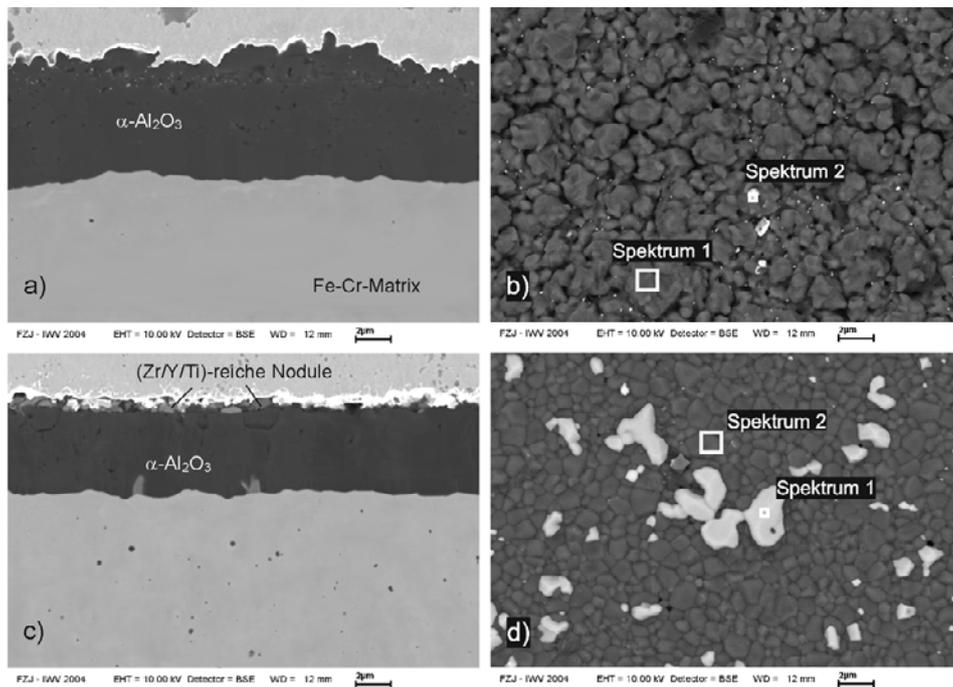


Bild 8.5: REM-Aufnahmen von Querschliffen, a), c), und Oberflächenansichten, b), d), der Legierungen Aluchrom YHf, a), und b), und PM 2000, c), und d), nach Auslagerungen bei 1200°C über 24 h an Luft.

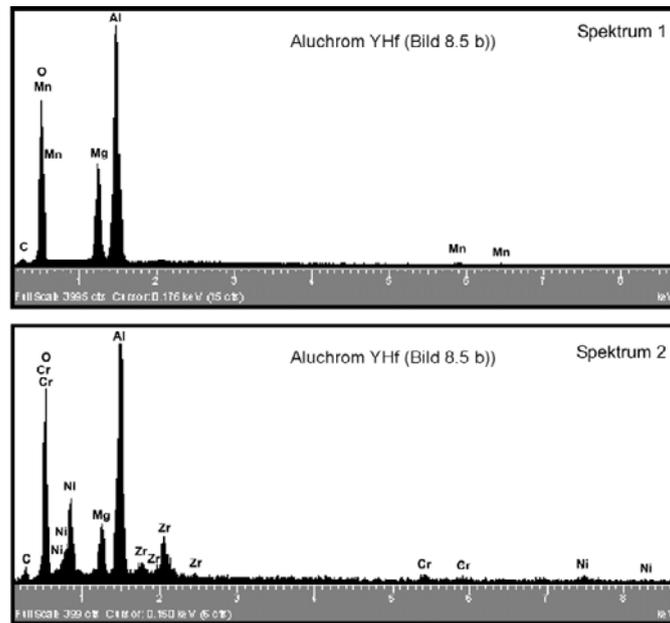


Bild 8.6a): EDX-Spektren der markierten Bereiche der Oberflächenansichten der Legierung Aluchrom YHf in Bild 8.5 nach einer Auslagerung bei 1200°C über 24 h an Luft.

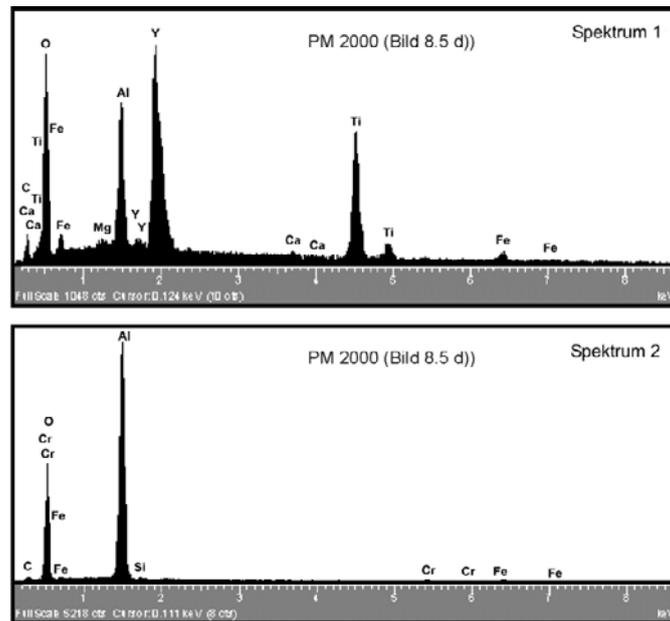


Bild 8.6b): EDX-Spektren der markierten Bereiche der Oberflächenansichten der Legierung PM 2000 in Bild 8.5 nach einer Auslagerung bei 1200°C über 24 h an Luft.

8.2. Chromverdampfungsraten von nicht-voroxidierten Aluminiumoxidbildnern

8.2.1. Transpirationsversuche

Neben der Untersuchung voroxidierte Proben mit dicken Oxidschichten aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurden Versuche mit nicht-voroxidierten Proben durchgeführt. Bild 8.7 zeigt die Chromverdampfungsraten in Abhängigkeit von der Zeit für die Legierungen Aluchrom YHf, Nicrofer 6025 HT und Ducrolloy bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90\cdot 10^3$ Pa.

In Bild 8.8 sind die Chromverdampfungsraten für Aluchrom YHf bei 800°C , 900°C und 1000°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90\cdot 10^3$ Pa in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Mit eingezeichnet sind Anpassungskurven der Form $y=a\cdot x^b$.

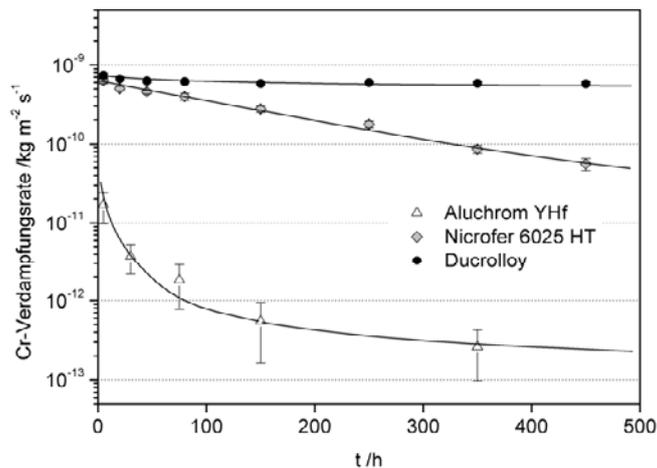


Bild 8.7: Cr-Verdampfungsraten in Abhängigkeit von der Zeit für die Legierungen Ducrolloy, Nicrofer 6025 HT und Aluchrom YHf bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90\cdot 10^3$ Pa, ohne Voroxidation.

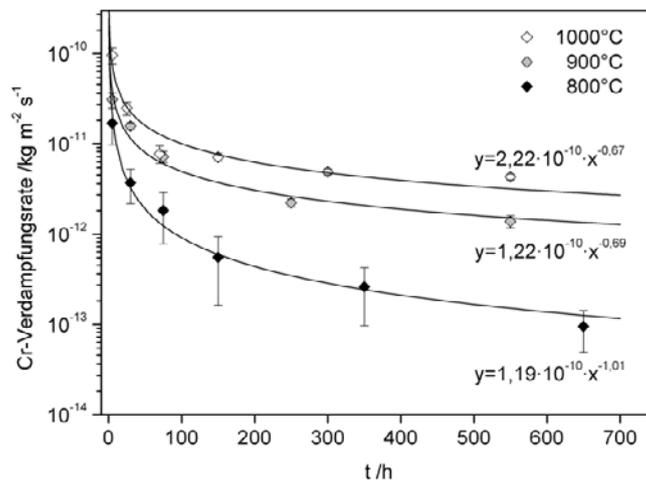


Bild 8.8: Cr-Verdampfungsraten in Abhängigkeit von der Zeit für die Legierung Aluchrom YHf bei 800°C , 900°C und 1000°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90\cdot 10^3$ Pa, ohne Voroxidation. Mit eingezeichnet sind Anpassungskurven der Form $y=a\cdot x^b$.

8.2.2. XRD

Die Bilder 8.9 und 8.10 zeigen XRD-Diagramme für Aluchrom YHf nach Auslagerungen bei 800°C und 900°C zwischen 10 h und 1000 h an Luft.

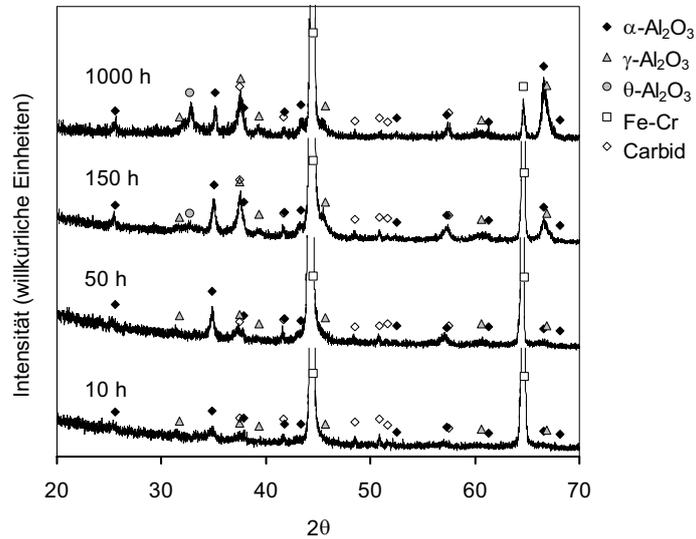


Bild 8.9: XRD-Diagramme der Legierung Aluchrom YHf nach Auslagerungen über 10 h, 50 h, 150 h und 1000 h bei 800°C an Luft.

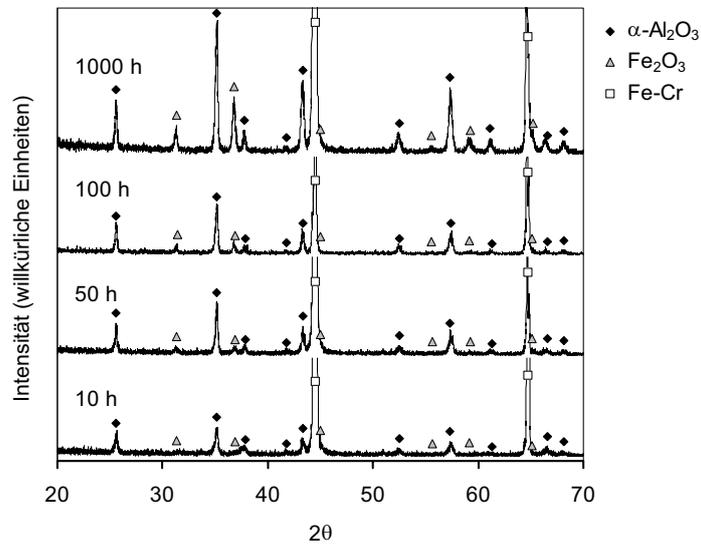


Bild 8.10: XRD-Diagramme der Legierung Aluchrom YHf nach Auslagerungen über 10 h, 50 h, 100 h und 1000 h bei 900°C an Luft.

8.2.3. REM/EDX

Die Bilder 8.11, 8.12 und 8.13 zeigen REM-Aufnahmen von Querschnitten und Oberflächenansichten der Legierung Aluchrom YHf nach Auslagerungen bei 800°C und 900°C über 10 h, 100 h und 1000 h an Luft, mit 6 bzw. 7 thermischen Zyklen.

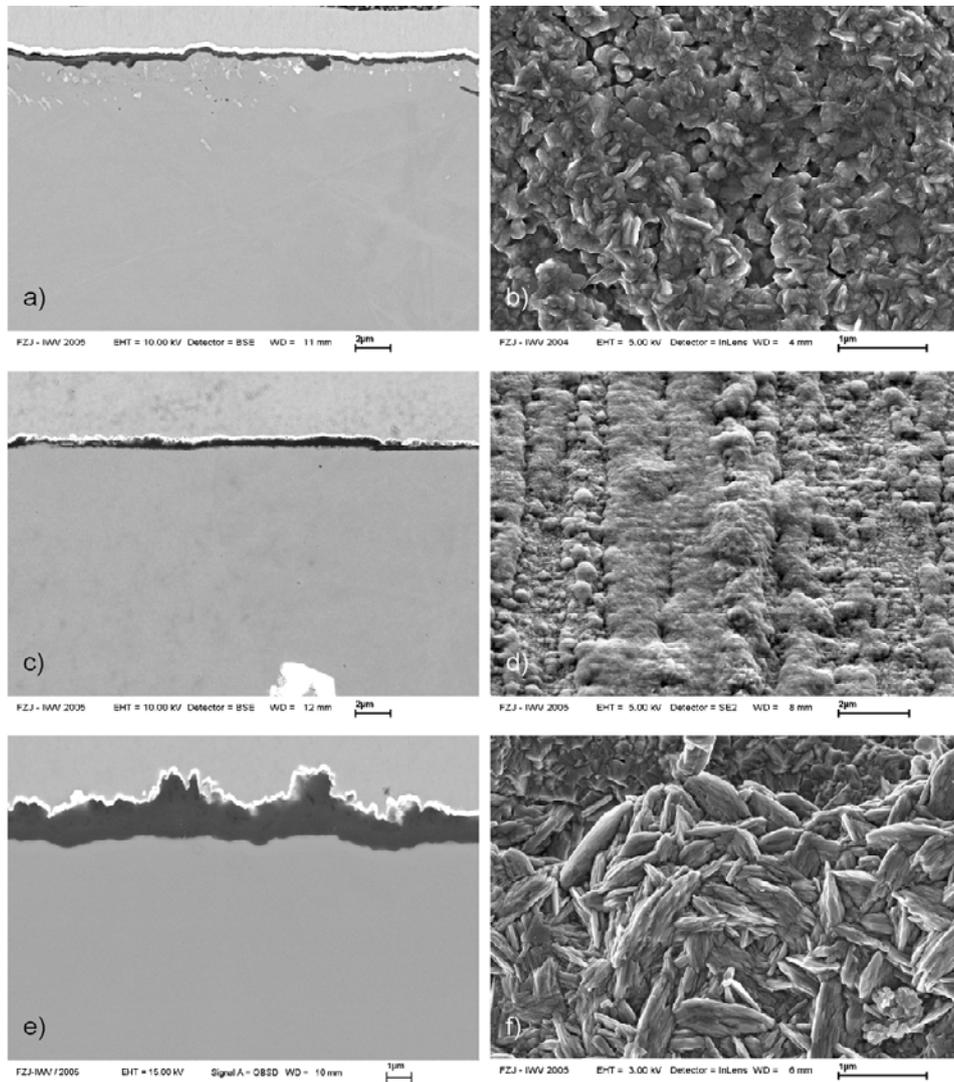


Bild 8.11: REM-Aufnahmen von Querschliffen und Oberflächenansichten der Legierung Aluchrom YHf nach Auslagerungen bei 800°C über 10 h, a), b), 100 h, c), d), und 1000 h, e), f), an Luft, mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ und 7 thermischen Zyklen.

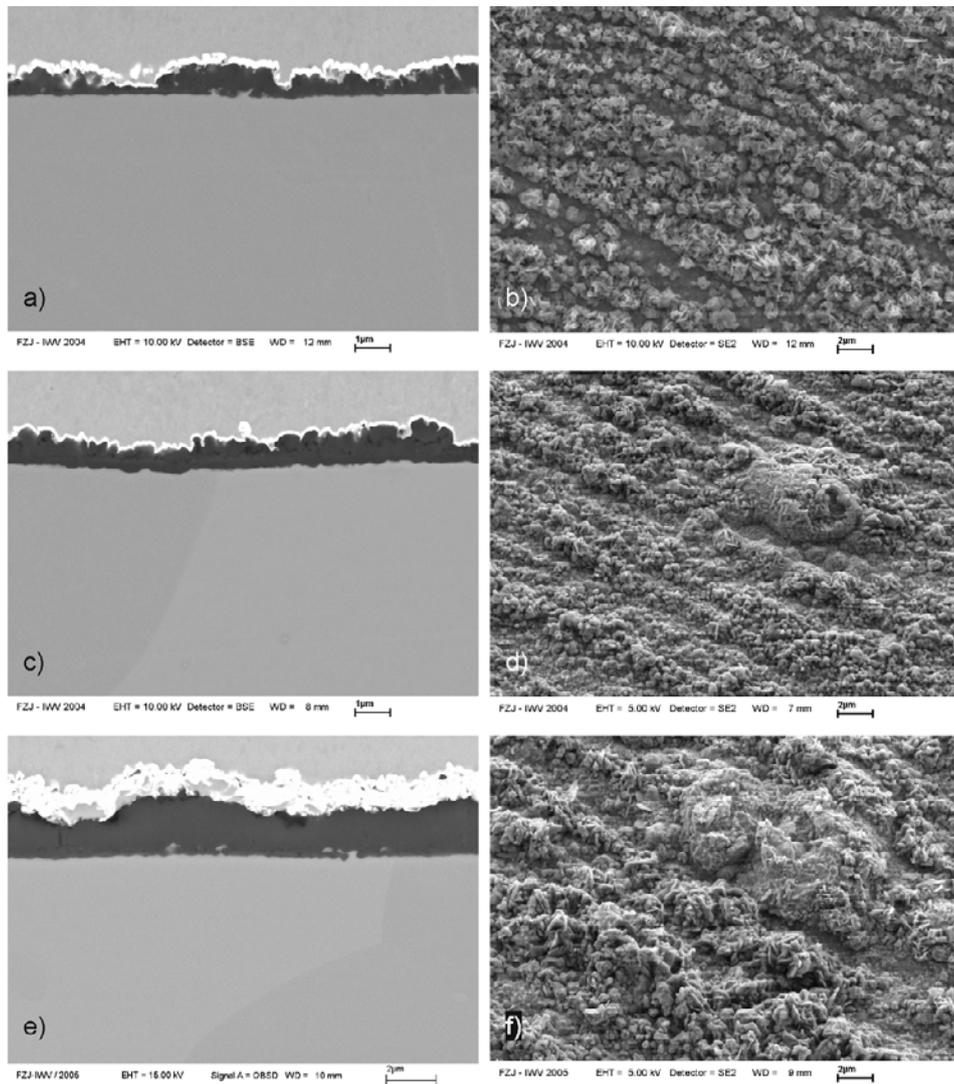


Bild 8.12: REM-Aufnahmen von Querschliffen und Oberflächenansichten der Legierung Aluchrom YHf nach Auslagerungen bei 900°C über 10 h, a), b), 100 h, c), d), und 1000 h, e), f), an Luft, mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa und 6 thermischen Zyklen.

Bild 8.13 zeigt REM-Aufnahmen der Legierung Aluchrom YHf nach einer Auslagerung bei 1000°C über 1000 h an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa und 6 thermischen Zyklen. Die Spektren eines EDX-Linescans über die Oxidschicht in Bild 8.13 für die Elemente O, Al, Cr, Fe und Mg ist in Bild 8.14 abgebildet.

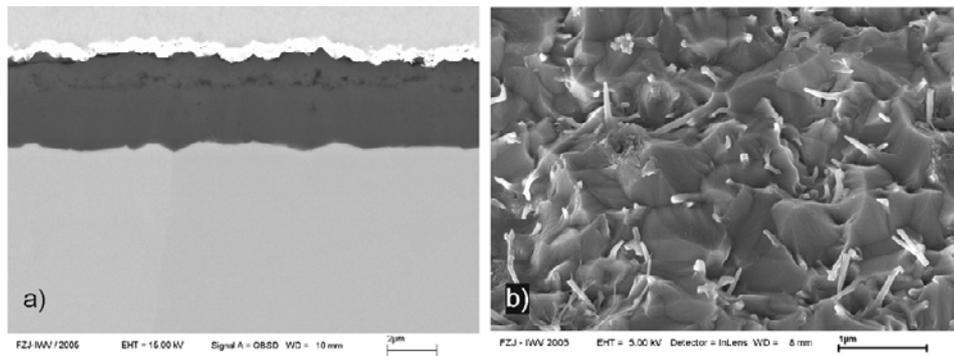


Bild 8.13: REM-Aufnahmen eines Querschliffs, a), und einer Oberflächenansichten, b), der Legierung Aluchrom YHf nach 1000 h bei 1000°C an Luft, mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa und 6 thermischen Zyklen.

Bild 8.14 zeigt einen EDX-Linescan über die Aluminiumoxidschicht auf Aluchrom YHf nach einer Oxidation bei 1000°C über 1000 h.

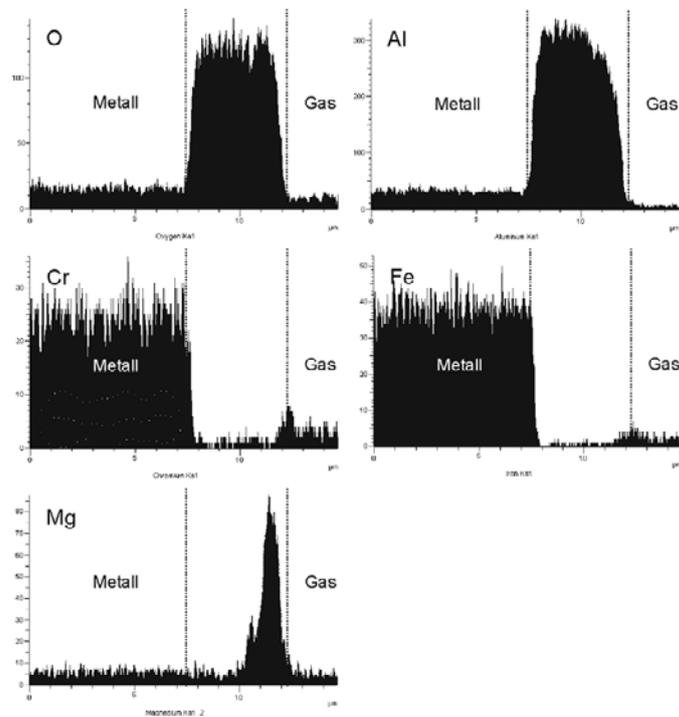


Bild 8.14: EDX-Linescan über die Oxidschicht der Legierung Aluchrom YHf nach einer Oxidation bei 1000°C über 1000 h an Luft für die Elemente O, Al, Cr, Fe und Mg.

8.2.4. SNMS

Die Bilder 8.15 a)-c) zeigen isotopenkorrigierte SNMS-Profile für die Elemente Al, Fe und Cr für Aluchrom YHf nach Auslagerungen bei 900°C über 10 h, 100 h und 1000 h an Luft.

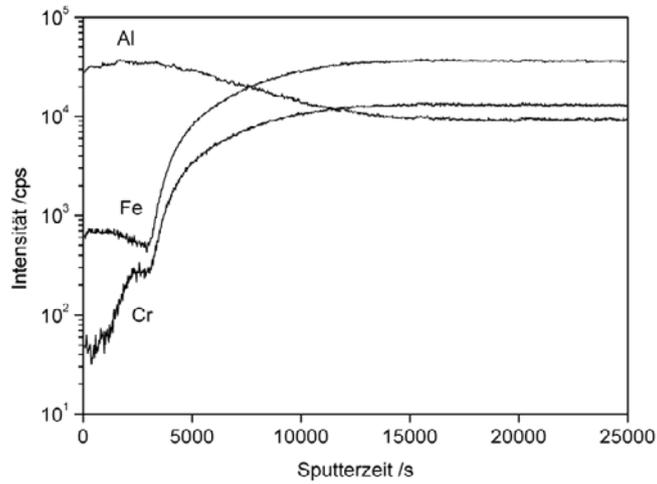


Bild 8.15a): Isotopenkorrigierte SNMS-Profile der Elemente Al, Fe und Cr für die Legierung Aluchrom YHf nach einer Auslagerung über 10 h bei 900°C an Luft.

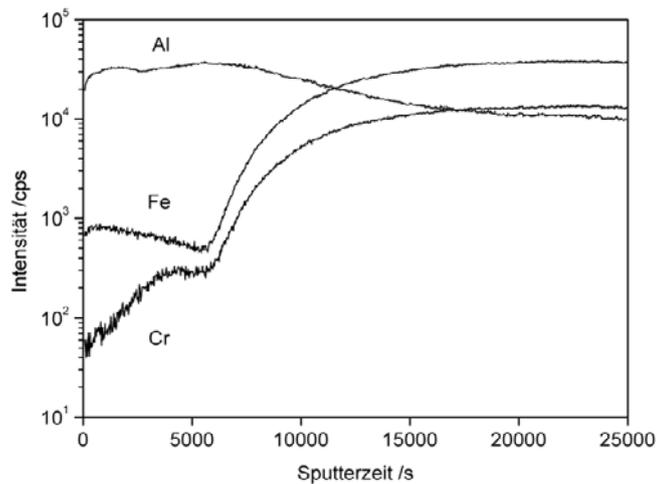


Bild 8.15b): Isotopenkorrigierte SNMS-Profile der Elemente Al, Fe und Cr für die Legierung Aluchrom YHf nach einer Auslagerung über 100 h bei 900°C an Luft.

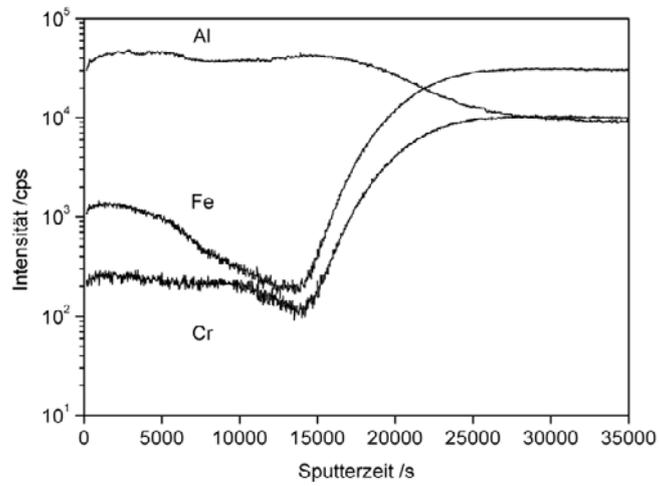


Bild 8.15c): Isotopenkorrigierte SNMS-Profile der Elemente Al, Fe und Cr für die Legierung Aluchrom YHf nach einer Auslagerung über 1000 h bei 900°C an Luft.

8.2.5. TEM

Bild 8.16 zeigt eine TEM-Aufnahme der Aluminiumoxidschicht von Aluchrom YHf nach einer Oxidation bei 900°C über 1000 h an Luft.

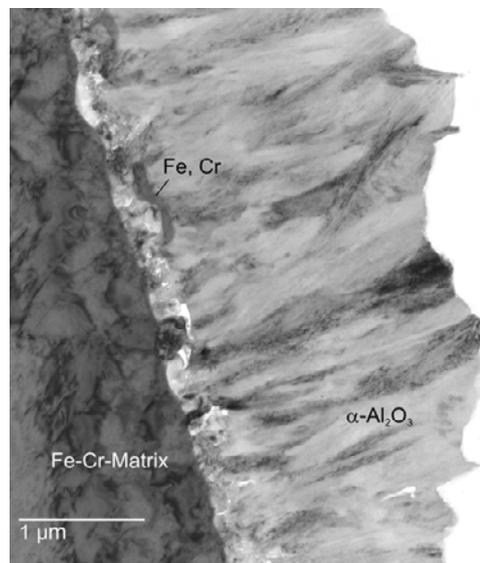


Bild 8.16: TEM-Aufnahme der Legierung Aluchrom YHf nach einer Auslagerung bei 900°C über 1000 h an Luft, mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa und 6 thermischen Zyklen.

9. Chromrückhalteschichten

9.1. Aliterschichten

9.1.1. Transpirationsversuche

Im Rahmen der Untersuchung geeigneter Verfahren zur Reduzierung der Chromfreisetzung chromhaltiger hitzebeständiger Legierungen wurden Versuche mit Aliterschichten durchgeführt. Bild 9.1 zeigt einen Vergleich der Chromverdampfungsraten einer Ni- und einer Fe-Basislegierung im Grundzustand und nach einer Alitierbeschichtung. Die Versuche wurden an nicht-voroxidierten Proben der Legierungen Nicrofer 45 TM und Ferrotherm 4828 bei 800°C an Luft mit einer Standardfeuchte von $p(\text{H}_2\text{O})=1,90\%$ durchgeführt.

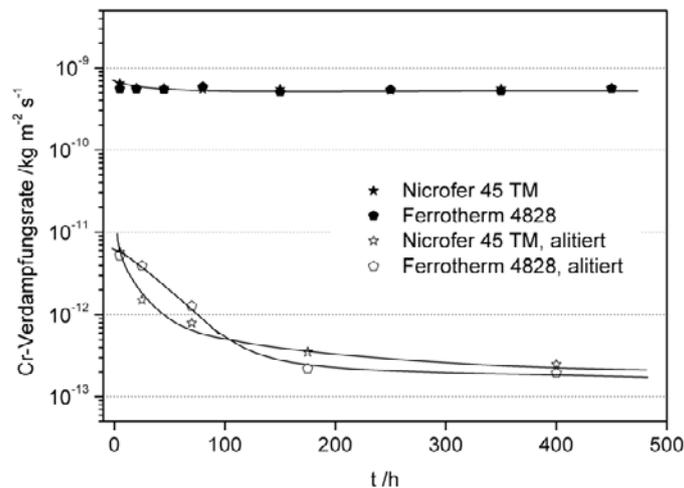


Bild 9.1: Vergleich der Chromverdampfungsraten der Legierungen Nicrofer 45 TM und Ferrotherm 4828 bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90\%$, ohne Voroxidation, im Ausgangszustand (schwarze Markierungen) und nach einem Gasphasenalitierprozess (weiße Markierungen).

9.1.2. XRD

Die Bilder 9.2 und 9.3 zeigen XRD-Diagramme der Legierungen Nicrofer 45 TM und Ferrotherm 4828 nach der Gasphasenalitierung, nach der Gasphasenalitierung und einer zusätzlichen Auslagerung bei 800°C über 100 h an Luft und ohne Alitierung, nach einer Auslagerung bei 800°C über 500 h an Luft.

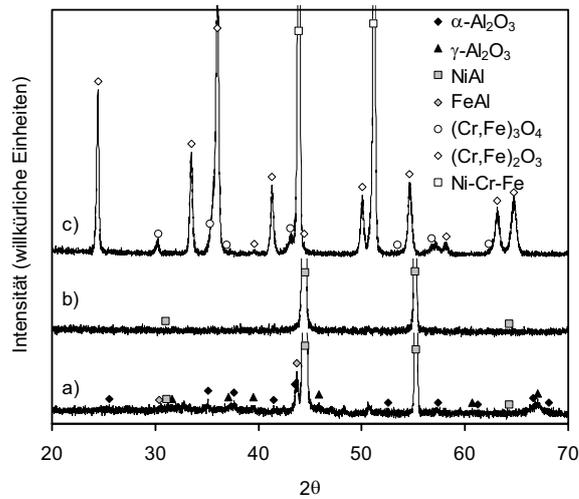


Bild 9.2: XRD-Diagramme der Legierung Nicrofer 45 TM nach einer Gasphasenalitierung und einer zusätzlichen Auslagerung bei 800°C über 100 h an Luft, a), direkt nach der Gasphasenalitierung, b), und im Grundzustand nach einer Auslagerung bei 800°C über 500 h an Luft, c).

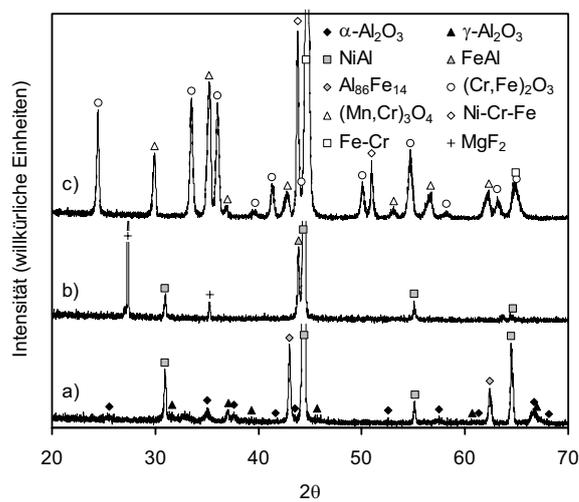


Bild 9.3: XRD-Diagramme der Legierung Ferrotherm 4828 nach einer Gasphasenalitierung und einer zusätzlichen Auslagerung bei 800°C über 100 h an Luft, a), direkt nach der Gasphasenalitierung, b), und im Grundzustand nach einer Auslagerung bei 800°C über 500 h an Luft, c).

Die in Bild 9.3 b) aufgetretene Phase MgF_2 ist auf die Verwendung fluorhaltiger Substanzen bei dem Alitierprozess zurückzuführen. Die Phase liegt auf der Oberfläche verteilt in Form vereinzelter Kristallite vor.

9.1.3. REM/EDX

Bild 9.4 zeigt REM-Aufnahmen von Querschliffen und Oberflächenansichten der Legierungen Nicrofer 45 TM und Ferrotherm 4828 nach der Gasphasenaltierung sowie nach einer zusätzlichen Oxidation bei 800°C über 100 h an Luft.

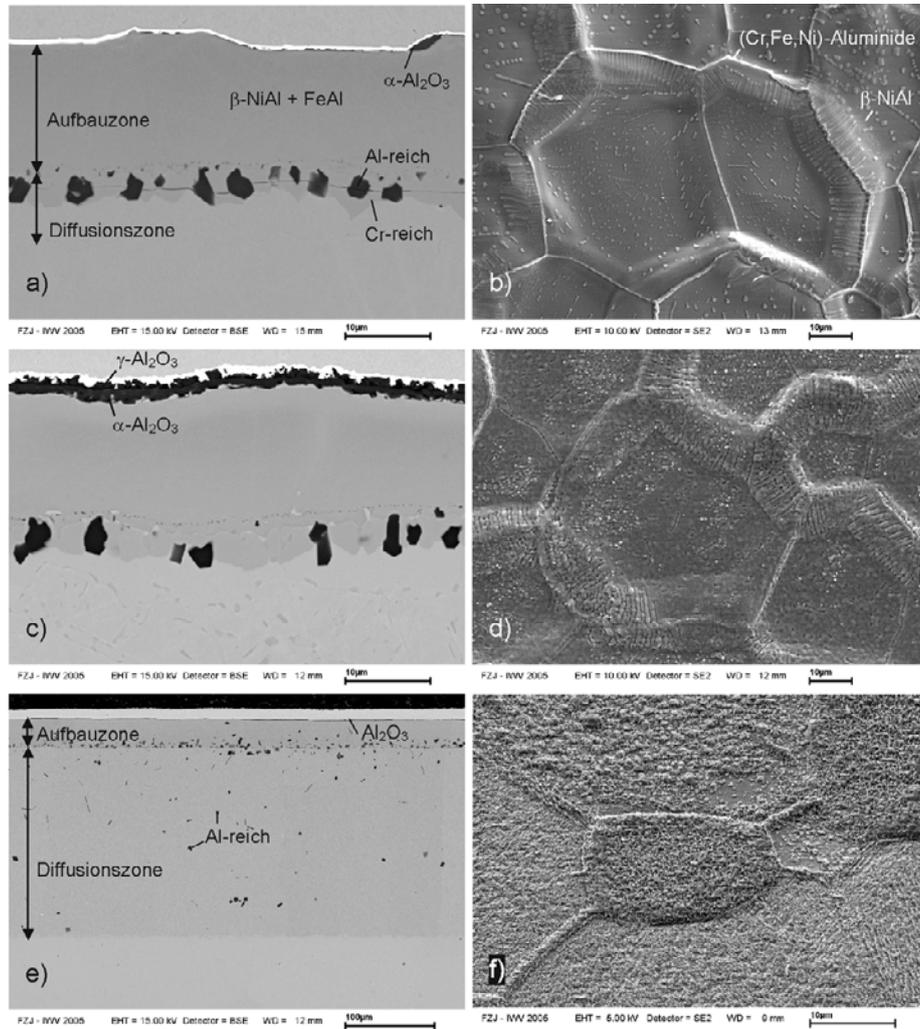


Bild 9.4: REM-Aufnahmen von Querschliffen und Oberflächenansichten der Legierung Nicrofer 45 TM nach der Gasphasenaltierung, a), b), und einer zusätzlichen Auslagerung bei 800°C über 100 h an Luft, c), d), sowie der Legierung Ferrotherm 4828 nach der Gasphasenaltierung und einer zusätzlichen Auslagerung bei 800°C über 100 h an Luft, e), f).

9.2. Sputterschichten

Zur Untersuchung von Schichten, die neben einer guten Chromrückhaltung auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, wurden Versuche mit aufgesputterten keramischen und metallischen Schichten durchgeführt.

9.2.1. Perowskite

9.2.1.1. Transpirationsversuche

Die Chromfreisetzung aufgesputterter Perowskitschichten wurde mit Hilfe der Transpirationmethode untersucht. Details zu den Sputterschichten sind in Abschnitt 5.2.1 gegeben. Bild 9.5 zeigt einen Vergleich der Chromfreisetzungsraten von aufgesputterten Schichten aus $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$ (LSC-80), $\text{La}_{0,99}(\text{Cr}_{0,77}\text{Mg}_{0,05}\text{Al}_{0,18})\text{O}_3$ (LMAC-DLR), $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (LSM-80) und $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ (LSM-65) auf einem Substrat aus Crofer 22 APU (KMT) sowie von unbeschichtetem Crofer 22 APU (KMT) bei 800°C an Luft, mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90\%$, in Abhängigkeit von der Zeit.

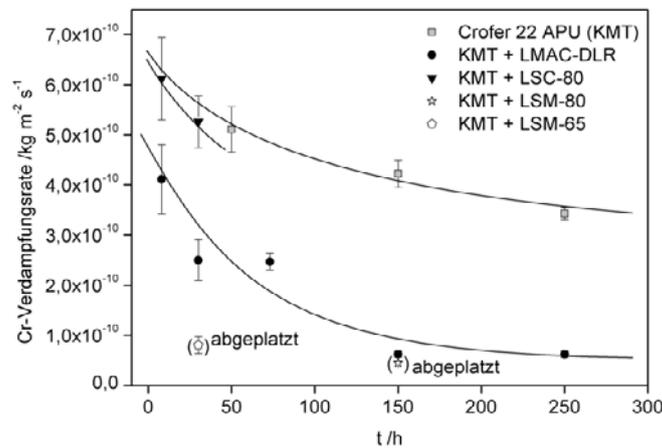


Bild 9.5: Vergleich der Chromfreisetzungsraten von aufgesputterten Schichten aus $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$ (LSC-80), $\text{La}_{0,99}(\text{Cr}_{0,77}\text{Mg}_{0,05}\text{Al}_{0,18})\text{O}_3$ (LMAC-DLR), $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (LSM-80) und $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ (LSM-65) auf Substraten aus Crofer 22 APU (KMT) sowie von unbeschichtetem Crofer 22 APU (KMT) bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90\%$.

9.2.1.2. XRD

Bild 9.6 zeigt XRD-Diagramme der Schichten aus $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$ (LSC-80), $\text{La}_{0,99}(\text{Cr}_{0,77}\text{Mg}_{0,05}\text{Al}_{0,18})\text{O}_3$ (LMAC-DLR), $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (LSM-80) und $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ (LSM-65) auf Crofer 22 APU (KMT) nach dem Sputterprozess. XRD-Diagramme der selben Schichten nach einer Auslagerung bei 800°C über 10 h an Luft sind in Bild 9.7 abgebildet.

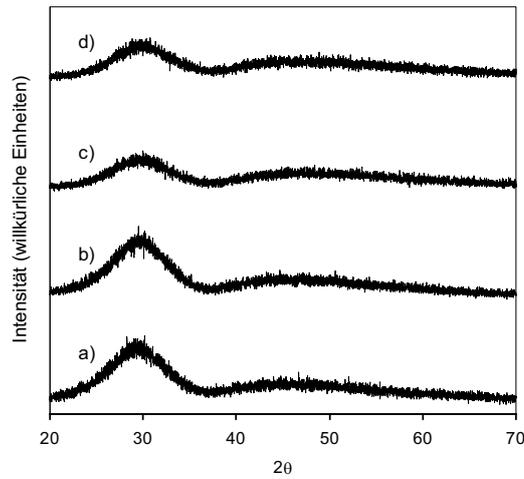


Bild 9.6: XRD-Diagramme der aufgesputterten Schichten aus $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$ (LSC-80), a), $\text{La}_{0,99}(\text{Cr}_{0,77}\text{Mg}_{0,05}\text{Al}_{0,18})\text{O}_3$ (LMAC-DLR), b), $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (LSM-80), c), und $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ (LSM-65), d), auf Crofer 22 APU (KMT) nach dem Sputterprozess.

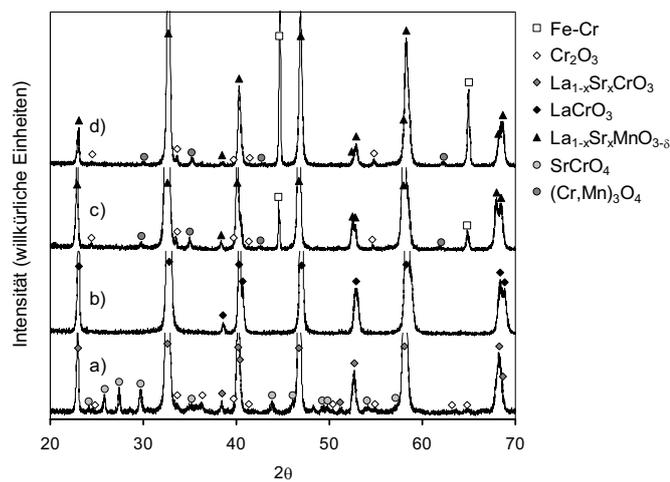


Bild 9.7: XRD-Diagramme der aufgesputterten Schichten aus $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$ (LSC-80), a), $\text{La}_{0,99}(\text{Cr}_{0,77}\text{Mg}_{0,05}\text{Al}_{0,18})\text{O}_3$ (LMAC-DLR), b), $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (LSM-80), c), und $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ (LSM-65), d), auf Crofer 22 APU (KMT) nach einer Auslagerung bei 800°C über 10 h an Luft.

9.2.1.3. REM/EDX

Bild 9.8 zeigt REM-Aufnahmen von Querschliffen der aufgesputterten Schichten aus $\text{La}_{0,99}(\text{Cr}_{0,77}\text{Mg}_{0,05}\text{Al}_{0,18})\text{O}_3$ (LMAC-DLR) und $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (LSM-80) nach dem Sputterprozess und Auslagerungen bei 800°C über 300 h an Luft.

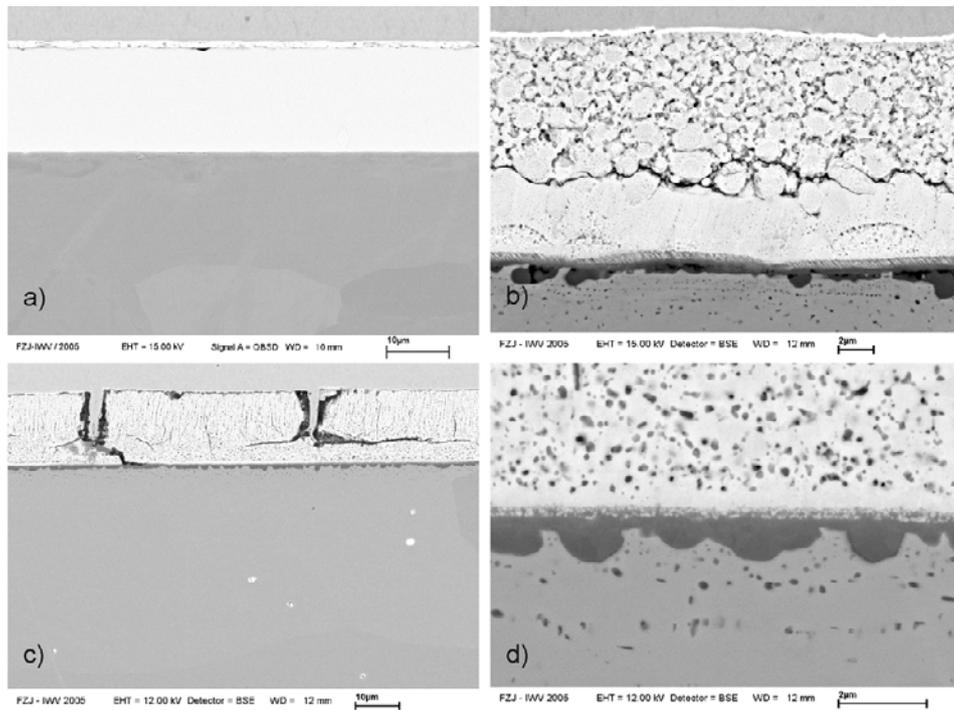


Bild 9.8: REM-Aufnahmen von Querschliffen von $\text{La}_{0,99}(\text{Cr}_{0,77}\text{Mg}_{0,05}\text{Al}_{0,18})\text{O}_3$ (LMAC-DLR) auf Crofer 22 APU nach dem Sputterprozess, a), und nach einer Auslagerung bei 800°C über 300 h an Luft, b), sowie von $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (LSM-80) auf Crofer 22 APU nach einer Auslagerung bei 800°C über 300 h an Luft, c), d).

9.2.2. Metalle

9.2.2.1. Transpirationsversuche

Neben keramischen Schichten wurden auch metallische Schichten in Bezug auf ihr Chromrückhaltevermögen untersucht. Bild 9.9 zeigt die Chromverdampfungsraten von aufgesputterten Schichten aus Co, Cu und Ni auf den Substratlegierungen Crofer 22 APU (KMT) und E-Brite bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90\%$. Die zugehörigen Verdampfungsraten von Co, Cu und Ni bei 800°C an Luft sind in Bild 9.10 aufgetragen.

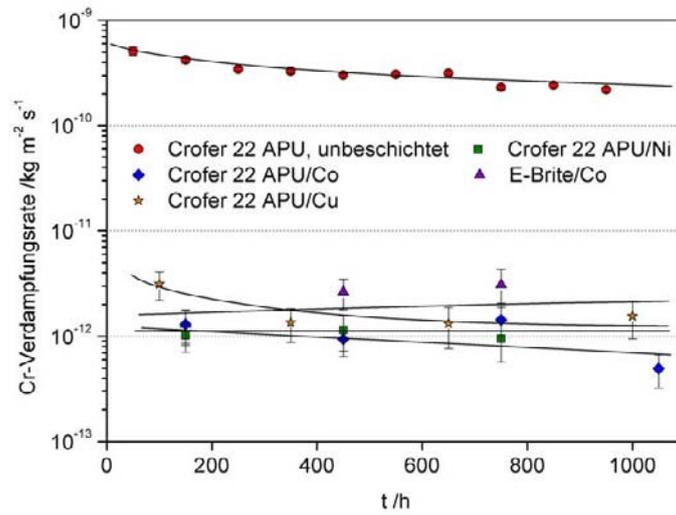


Bild 9.9: Chromfreisetzungsraten von aufgesputterten Schichten aus Co, Cu und Ni auf den Substratlegierungen Crofer 22 APU (KMT) und E-Brite bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90\%$.

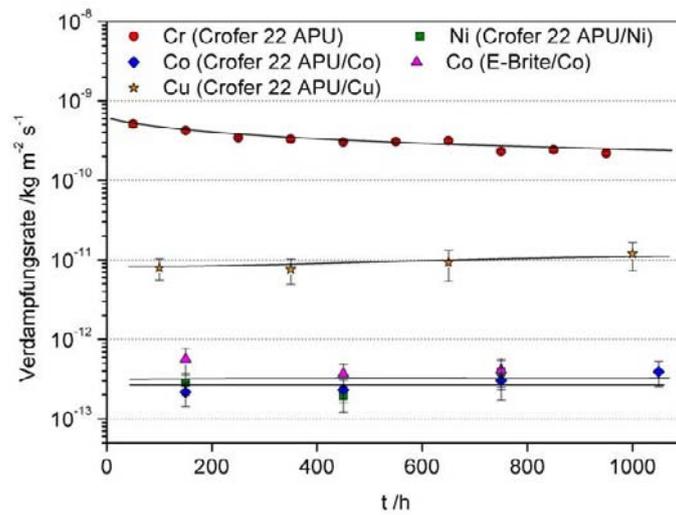


Bild 9.10: Verdampfungsrates der Elemente Co, Cu und Ni aus den aufgesputterten Schichten aus Co, Cu und Ni auf den Substratlegierungen Crofer 22 APU (KMT) und E-Brite bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90\%$. Zum Vergleich ist die Cr-Verdampfungsrates des Substratmaterials mit eingezeichnet.

9.2.2.2. XRD

Die aufgebrauchten Metallschichten sind nach dem Sputterprozess voll kristallin. Bild 9.11 zeigt XRD-Diagramme der aufgesputterten Schichten aus Co, Cu und Ni auf der Substratlegierung Crofer 22 APU (KMT) nach Auslagerungen bei 800°C an Luft.

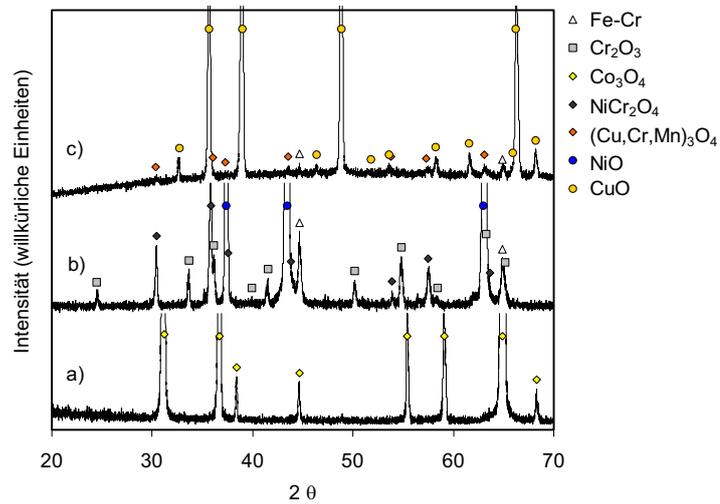


Bild 9.11: XRD-Diagramme von aufgesputterten Schichten aus Co, Ni und Cu auf der Substratlegierung Crofer 22 APU (KMT) nach Auslagerungen bei 800°C über 1200 h bei Co, a), über 900 h bei Ni, b), und über 1200 h bei Cu, c).

9.2.2.3. REM/EDX

Die Bilder 9.12 bis 9.14 zeigen Rückstreubilder der aufgesputterten Schichten aus Co, Cu und Ni auf Crofer 22 APU (KMT) nach Auslagerungen bei 800°C an Luft über 1200 h für Co und Cu, und 900 h für Ni. Mit abgebildet sind die Verteilungskarten der Elemente O, Fe, Cr und Mn sowie Co, Cu oder Ni in der äußeren Schicht.

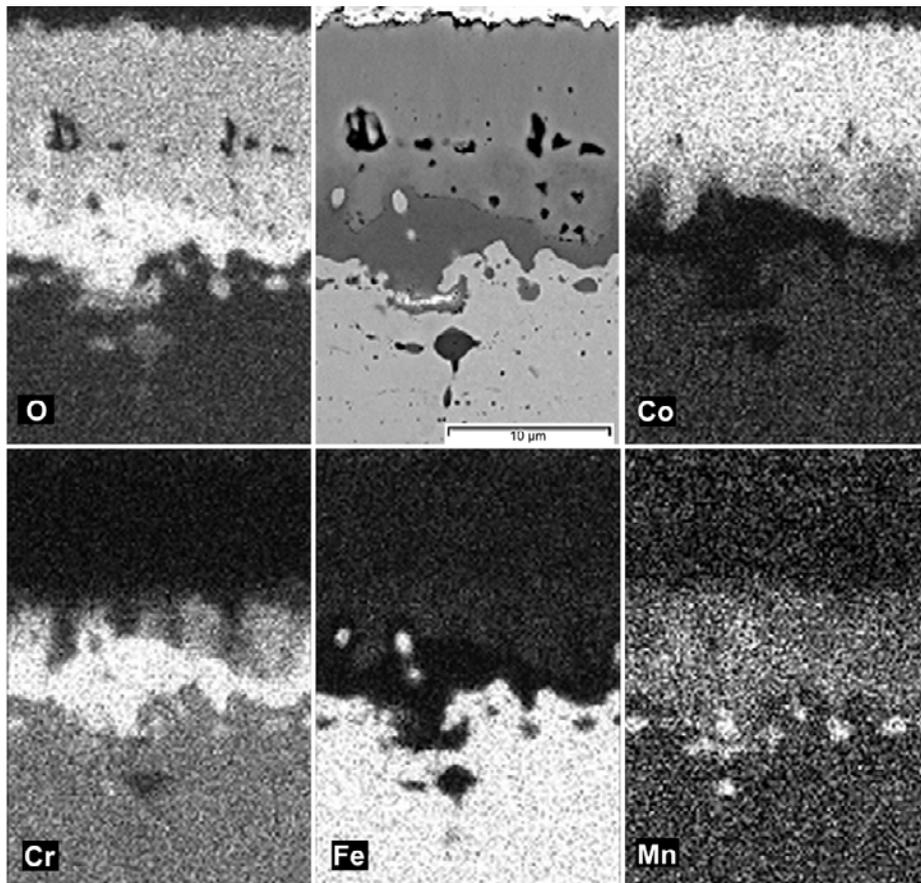


Bild 9.12: REM-Rückstreubild einer aufgesputterten Co-Schicht auf Crofer 22 APU (KMT) nach einer Auslagerung bei 800°C über 1200 h an Luft mit 4 thermischen Zyklen. Mit abgebildet sind Verteilungskarten für die Elemente O, Co, Cr, Fe und Mn nach der Auslagerung.

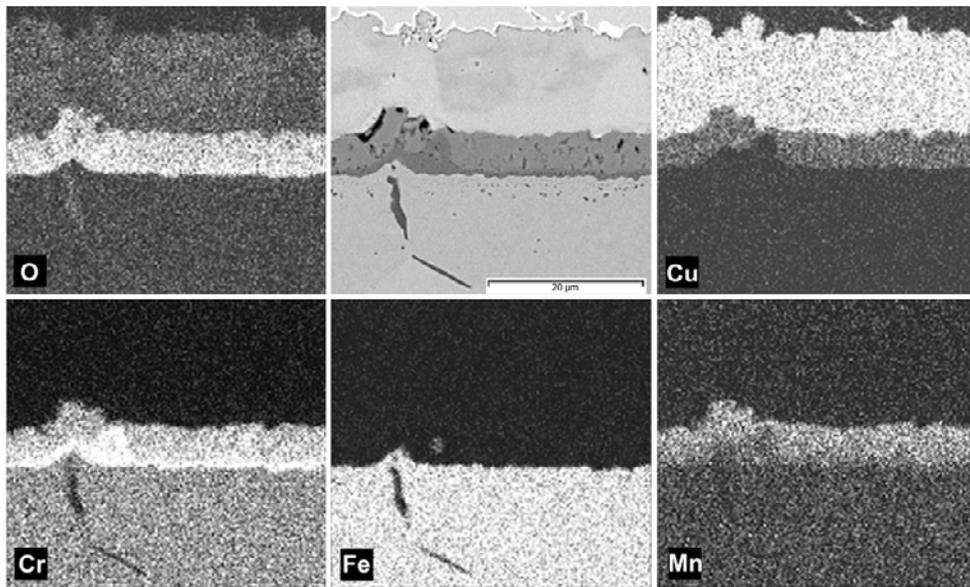


Bild 9.13: REM-Rückstreubild einer aufgesputterten Cu-Schicht auf Crofer 22 APU (KMT) nach einer Auslagerung bei 800°C über 1200 h an Luft mit 4 thermischen Zyklen. Mit abgebildet sind Verteilungskarten für die Elemente O, Cu, Cr, Fe und Mn nach der Auslagerung.

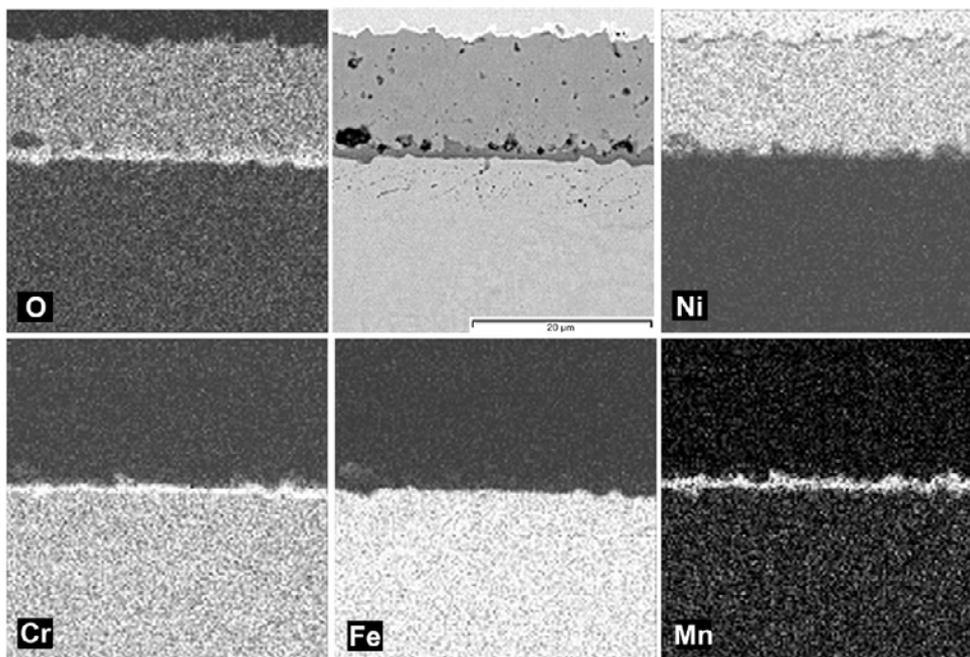
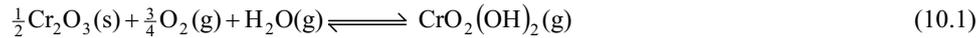


Bild 9.14: REM-Rückstreubild einer aufgesputterten Ni-Schicht auf Crofer 22 APU (KMT) nach einer Auslagerung bei 800°C über 900 h an Luft mit 3 thermischen Zyklen. Mit abgebildet sind Verteilungskarten für die Elemente O, Ni, Cr, Fe und Mn nach der Auslagerung.

10. Diskussion Chromverdampfung

10.1. Gleichgewichtsmessungen mit reinem Chromoxid

Die Ergebnisse der Partialdampfdruckmessungen mit reinem Chromoxid in Abhängigkeit von der Temperatur aus Tabelle 7.1 sind in Bild 10.1 zusammen mit berechneten oder gemessenen Werten aus der Literatur aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Daten wurde anstelle der Partialdampfdrücke die Gleichgewichtskonstante K für die zugrundeliegende Reaktion



verwendet.

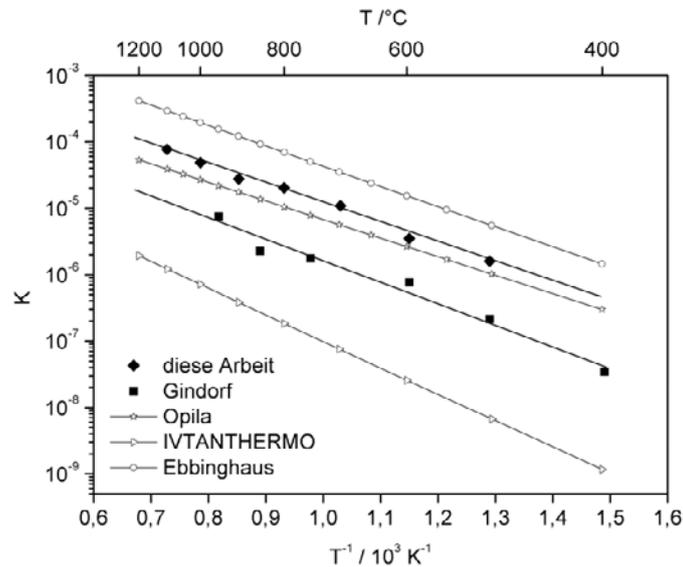


Bild 10.1: Experimentell bestimmte Gleichgewichtskonstante K als Funktion der reziproken Temperatur für die Reaktion $0,5\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 0,75\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ verglichen mit Daten von Gindorf et al. [81], Opila [174], Ebbinghaus [77] and IVTANTHERMO [175].

Die in dieser Arbeit bestimmten Gleichgewichtskonstanten K stimmen relativ gut mit den experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten von Opila [174] überein. Die Abweichung beträgt etwa 41 %. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten auf Basis der Datenbank von Ebbinghaus [77] sind diese etwa um einen Faktor 4 größer. Die Gleichgewichtskonstanten nach Gindorf et al. sind um etwa einen Faktor 6 niedriger als die dieser Arbeit. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten auf Basis der thermodynamischen Datenbanken von IVTANTHERMO [175] weichen um teilweise 2 Größenordnungen von den genannten Daten ab. Aus der relativ guten Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Arbeit mit den Ergebnissen von Opila und den Berechnungen nach Ebbinghaus kann man schließen, dass die wahren Werte für die Gleichgewichtskonstanten in diesem Bereich liegen müssen.

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie und –entropie von Gl. (10.1) wurde eine Auswertung nach dem Zweiten und dem Dritten Hauptsatz gemacht (siehe Abschnitt 4.1.2.). Aus einer Auftragung der in dieser Arbeit bestimmten Werte von $\ln K$ gegen T^{-1} entsprechend dem zweiten Hauptsatz wurde eine Ausgleichsgerade erhalten mit der Gleichung

$$\ln K = -(6877,47 \pm 258,71) \frac{1}{T} - (4,50 \pm 0,25) \quad (10.2)$$

Aus den Parametern lassen sich die Standardreaktionsenthalpien und –entropien bei einer mittleren Versuchstemperatur von 1073 K berechnen. Mit Hilfe der in der Literatur angegebenen Temperaturinkremente von Ebbinghaus [77] und IVTANTHERMO [175] können diese Werte in die Standardenthalpie und –entropie bei Raumtemperatur umgerechnet werden. Auf diese Weise erhält man $\Delta_r H^0_{298K} = (60,89 \pm 2,15)$ bzw. $(64,46 \pm 2,15)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta_r S^0_{298K} = (-47,35 \pm 2,18)$ bzw. $(3,07 \pm 2,12)$ $\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$.

Für die Auswertung nach dem Dritten Hauptsatz wurden Werte für die freien Enthalpiefunktionen f_{ef} aus den Datenbanken von FactSage/SGPS [176], IVTANTHERMO [175] und Ebbinghaus [77] entnommen. Tabelle 10.1 enthält die Ergebnisse der Auswertung nach dem Dritten Hauptsatz.

Tabelle 10.1: Auswertung der gemessenen Daten nach dem Dritten Hauptsatz unter Verwendung der freien Enthalpiefunktionen von FactSage/SGPS, IVTANTHERMO und Ebbinghaus.

Messgrößen		FactSage/SGPS		IVTANTHERMO		Ebbinghaus	
T /K	K(T)	Δf_{ef}	$\Delta_r H^0_{298K} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Δf_{ef}	$\Delta_r H^0_{298K} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Δf_{ef}	$\Delta_r H^0_{298K} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
773	$3,21 \cdot 10^{-6}$	50,44	$46,77 \pm 6,63$	62,56	$37,40 \pm 0,64$	25,61	$65,97 \pm 6,38$
873	$7,02 \cdot 10^{-6}$	51,72	$46,02 \pm 5,88$	60,26	$38,56 \pm 0,52$	25,43	$68,98 \pm 3,37$
973	$2,19 \cdot 10^{-5}$	52,67	$41,18 \pm 1,04$	58,01	$35,98 \pm 2,05$	25,24	$67,87 \pm 4,48$
1073	$4,06 \cdot 10^{-5}$	53,39	$39,11 \pm 1,04$	55,85	$36,47 \pm 1,57$	23,30	$71,40 \pm 0,95$
1173	$5,52 \cdot 10^{-5}$	53,95	$39,11 \pm 1,03$	53,79	$39,29 \pm 1,26$	22,66	$75,82 \pm 3,47$
1273	$9,74 \cdot 10^{-5}$	54,39	$35,87 \pm 4,27$	51,85	$39,11 \pm 1,07$	21,91	$77,22 \pm 4,87$
1373	$1,54 \cdot 10^{-4}$	54,74	$32,94 \pm 7,20$	50,00	$39,44 \pm 1,40$	21,06	$79,19 \pm 6,84$
		Σ	$40,14 \pm 3,87$	Σ	$38,04 \pm 1,22$	Σ	$72,35 \pm 4,34$

Die Ergebnisse der Auswertung nach dem Dritten Hauptsatz zeigen eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Datenbank. Für die Auswertungen unter Verwendung der freien Enthalpiefunktionen von FactSage/SGPS weisen die berechneten Werte $\Delta_r H^0_{298K}$ eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit mit umgekehrter Tendenz tritt bei der Auswertung mit den Daten von Ebbinghaus auf. Die Ergebnisse der Auswertung unter Verwendung der freien Enthalpiefunktionen von IVTANTHERMO zeigen dagegen nahezu keine Temperaturabhängigkeit. Aus den Ergebnissen der Dritte-Hauptsatz-Auswertung wird deutlich, dass eine belastbare Bestimmung der Reaktionsenthalpien unter Verwendung der genannten Literaturdaten kaum möglich ist.

Die Ergebnisse der Auswertung nach dem Zweiten und Dritten Hauptsatz für die Standardreaktionsenthalpie und –entropie der Gleichung (10.1) sind in Tabelle 10.2 berechneten Werten aus der Literatur gegenübergestellt.

Tabelle 10.2: Vergleich der Ergebnisse der Auswertung nach dem Zweiten und Dritten Hauptsatz für die Reaktionsgleichung (10.1) mit Daten aus der Literatur.

Zweiter Hauptsatz					
	Diese Arbeit		Gindorf [82]		Opila [174]
Datenbank	IVTAN.	Ebbinghaus	IVTAN.	Ebbinghaus	Ebbinghaus
$\Delta_r H^0_{298K} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	64,46±2,15	60,89±2,15	69,36	54,10	53,40±1,8
$\Delta_r S^0_{298K} / \text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$	-47,35±2,18	3,07±2,12	-59,65	-15,37	-
$\Delta_r G^0_{298K} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	78,57	65,37	86,94	58,49	-
Dritter Hauptsatz					
	Diese Arbeit		Gindorf [82]		Opila [174]
Datenbank	IVTAN.	Ebbinghaus	IVTAN.	Ebbinghaus	Ebbinghaus
$\Delta_r H^0_{298K} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	38,04±1,22	72,35±4,34	54,00±3,52	85,54±3,94	70,90±3,6
berechnet					
Datenbank	IVTAN. [175]	Ebbinghaus [77]	FactSage/ SGPS [176]	NBS [177]	-
$\Delta_r H^0_{298K} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	76,13	60,88	76,13	80,77	-
$\Delta_r S^0_{298K} / \text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$	-56,37	-0,03	-56,37	-	-
$\Delta_r G^0_{298K} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	92,93	60,88	92,93	-	-

Die berechneten Daten für die Standardreaktionsenthalpie in Tabelle 10.2 weichen, abhängig von der verwendeten Datenbank und der Auswertemethode, stark voneinander ab. Die Ergebnisse der Dritte-Hauptsatz-Auswertungen sind aufgrund der starken Abhängigkeit von den zugrundeliegenden Datenbanken wenig zuverlässig. Eine höhere Genauigkeit ist in diesem Fall bei den Werten zu erwarten, die über die Auswertung nach dem Zweiten Hauptsatz bestimmt worden sind. Aufgrund der Dichte der Daten für $\Delta_r H^0_{298K}$ kann man davon ausgehen, dass die wahren Werte für $\Delta_r H^0_{298K}$ im Bereich zwischen 60 und 72 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen müssen. Die Datenbank von Ebbinghaus kommt den tatsächlichen Verhältnissen noch am nächsten. Die Datenbanken von IVTANTHERMO, SGPS und NBS scheinen dagegen in Bezug auf die thermodynamischen Daten für $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ weniger zuverlässig zu sein.

Neben den Partialdampfdruckmessungen mit reinem Chromoxid in Abhängigkeit von der Temperatur wurden auch Messungen in Abhängigkeit von der Feuchte gemacht. Die Ergebnisse aus Tabelle 7.2 sind in Bild 10.2 zusammen mit Werten aus der Literatur aufgetragen.

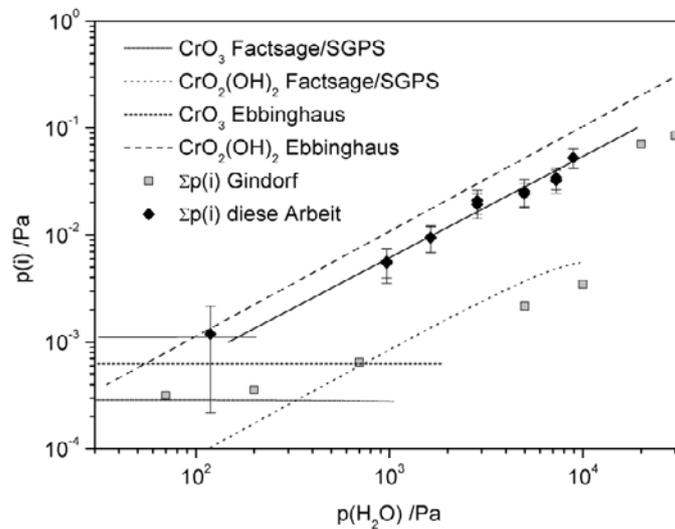


Bild 10.2: Gemessene Partialdampfdrücke über reinem Chromoxid in Abhängigkeit von dem Wasserdampfpartialdruck bei 850°C an Luft. Zum Vergleich sind die berechneten Partialdampfdrücke auf Grundlage der Datenbanken von FactSage/SGPS und Ebbinghaus mit aufgetragen.

Aus Bild 10.2 ist ersichtlich, dass die gemessenen Cr-Partialdampfdrücke bei hohen Wasserdampfpartialdrücken vergleichbar sind mit den berechneten Partialdampfdrücken für $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ nach Ebbinghaus [77]. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur überein. Die Berechnungen zeigen, dass bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken die Partialdampfdrücke von $\text{CrO}_3(\text{g})$ höher sind wie die Partialdampfdrücke von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$. Die in dieser Arbeit ermittelten Partialdampfdrücke stimmen auch bei niedrigen Partialdampfdrücken gut mit den berechneten Drücken von Ebbinghaus überein. Die experimentell bestimmten Partialdampfdrücke von Gindorf [82] sind um etwa eine Größenordnung niedriger als die in dieser Arbeit bestimmten Partialdampfdrücke und den berechneten Partialdampfdrücken nach Ebbinghaus.

10.2. Chromverdampfung von chromoxidbildenden Legierungen

Die Transpirationmessungen an verschiedenen voroxidierten ferritischen Legierungen in Bild 7.4 zeigen, dass sich die betrachteten chromoxidbildenden Werkstoffe in zwei Gruppen einteilen lassen: in die, die eine einfache Chromoxidschicht bilden wie Ducrolloy und E-Brite und die, die über der Chromoxidschicht eine Cr-Mn-Spinell-Schicht bilden, wie Crofer 22 APU, JS-3, ZMG 232, IT-10, IT-11 und IT-14. Die Cr-Mn-Spinell-bildenden Stähle weisen eine um 61-75 % geringere Chromfreisetzungsrates gegenüber den einfachen chromoxidbildenden Stählen auf.

Die Ausbildung einer äußeren Cr-Mn-Spinell-Schicht hängt in erster Linie vom Mn-Gehalt der Legierung ab. Ducrolloy und E-Brite weisen Mn-Gehalte auf, die etwa eine Größenordnung unterhalb denen typischer Cr-Mn-Spinell-bildender Legierungen wie Crofer 22 APU, JS-3, ZMG 232, IT-10, IT-11 und IT-14 liegt (siehe Tabelle 5.2).

Dazwischen gibt es Stähle wie Uginox F17 TNb und Uginox F18 MT, die zwar eine äußere Cr-Mn-Spinell-Schicht bilden, deren Oxidschicht allerdings eine geringe Haftung auf dem

Metall aufweist. Dies führt zu einem häufigen Abplatzen der Oxidschicht, vor allem bei zyklischer Temperaturführung. Die gemessenen Cr-Verdampfungsraten dieser beiden Legierungen stellen aufgrunddessen einen gemischten Wert aus den Chromverdampfungsraten der unoxidierten und der oxidierten Probenoberflächen dar. Der Mn-Gehalt der Legierungen Uginox F17 TNb und Uginox F18 MT ist mit 0,12 bzw. 0,22 Gew.% deutlich geringer als der der anderen Cr-Mn-Spinell-bildenden Stähle, die 0,33 bis 0,45 Gew.% Mn enthalten. Durch das häufige Abplatzen der Oxidschicht und dem vergleichsweise geringen Mn-Gehalt verarmen diese beiden Legierungen rasch an Mn, so dass auf diesen Stählen bereits nach kurzer Zeit keine geschlossene äußere Cr-Mn-Spinell-Schicht mehr gebildet werden kann. Zur Vermeidung dieses Effekts enthalten die neuer entwickelten ferritischen Legierungen geringe Mengen an reaktiven Elementen wie La (Crofer 22 APU, JS-3), Zr (ZMG 232) oder Y (Ducrolloy, IT-10, IT-11, IT-14), die die Haftung der Oxidschicht verbessern. Großflächige Schichtabplatzungen wie bei den Legierungen Uginox F17 TNb und Uginox F18 MT wurden bei den genannten Legierungen nicht beobachtet.

Der Einfluss der reaktiven Elemente auf die Cr-Verdampfung ist auch anderweitig in dem Diagramm in Bild 7.4 erkennbar. Die Cr-Verdampfungsraten der Legierung E-Brite ist etwa um 13 % höher als die von Ducrolloy. Beide Legierungen bilden laut XRD (Bild 7.5 und 7.6) und REM/EDX (Bild 7.7 a) und 7.8 a)) eine gleichartige äußere Schicht aus reinem Chromoxid. Ein ähnlicher Effekt wird bei den Cr-Mn-Spinell-bildenden Stählen Crofer 22 APU, JS-3 und ZMG-232 im Vergleich zu IT-10, IT-11 und IT-14 beobachtet. Die Ursache liegt darin begründet, dass Ducrolloy, IT-10, IT-11 und IT-14 pulvermetallurgisch hergestellte ODS-Legierungen sind [99], wohingegen E-Brite, Crofer 22 APU, JS-3 und ZMG-232 konventionell hergestellte Legierungen sind. ODS-Legierungen enthalten fein verteilte RE-Oxid-Partikel wie beispielsweise Y_2O_3 , die eine bessere Haftung der Oxidschicht, eine Verbesserung der selektiven Oxidation und ein langsames Schichtwachstum, verbunden mit der Ausbildung einer dichteren und defektärmeren Oxidschicht im Vergleich zu konventionellen Legierungen bewirken [118, 178]. Die reaktiven Elemente verändern den Wachstumsmechanismus der Oxidschicht, indem sie den Transport von Kationen von der Metall-Oxid-Grenzfläche zu der Oxid-Gas-Grenzfläche über die Korngrenzen unterdrücken, so dass das Oxidwachstum ausschließlich über die Korngrenzendiffusion von Sauerstoffanionen von der Oberfläche zu der Metall-Oxid-Grenzfläche stattfindet [62, 118]. Die schmelzmetallurgisch hergestellten Legierungen weisen im Vergleich zu den ODS-Legierungen niedrigere Gehalte an reaktiven Elementen und unter Umständen eine ungleichmäßige Verteilung dieser Elemente in der Legierung auf. Die Wirkung der reaktiven Elemente auf die Oxidschicht ist deshalb bei diesen Legierungen weniger optimal als bei den ODS-Legierungen. Die höhere Chromverdampfungsraten von E-Brite, Crofer 22 APU, JS-3 und ZMG-232 kann somit durch einen vermehrten Transport von Cr über Korngrenzen, Mikrorisse oder abgeplatzte Stellen an die Oberfläche erklärt werden.

Allgemein muss bei den Ergebnissen der Transpirationmessungen unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen berücksichtigt werden, dass es sich bei den ermittelten Cr-Verdampfungsraten um Orientierungswerte und keine physikalischen Größen handelt. Dies liegt zum einen an der Natur der Legierungen, die aus einer Vielzahl von Elementen bestehen, die gezielt zugegeben werden, teilweise aber auch als Verunreinigungen auftreten. Einige dieser Elemente wie beispielsweise Mg, Ti, Mn, Y, Zr, La, P oder S können bereits in geringsten Konzentrationen die Oxidschicht in Bezug auf das Wachstum, die Dichte, die Haftung und die Zusammensetzung beeinflussen. Das Cr-Freisetzungsverhalten von Legierungen kann deshalb bereits durch geringste Abweichungen in der Zusammensetzung, wie sie beispielsweise bei verschiedenen Herstellungsladungen vorkommen, variieren.

Daneben spielt auch die Morphologie der Oxidschicht eine Rolle bei der Chromverdampfung. Die aufgewachsenen Oxidschichten besitzen unterschiedliche Rauigkeiten und damit unter-

schiedlich große Grenzflächen zwischen der Oxidoberfläche und dem Gas (vgl. z.B. JS-3 in Bild 7.7 b) und IT-11 in Bild 7.8 c)). Die in dieser Arbeit ermittelten Cr-Verdampfungsraten werden durch die makroskopische Probenoberfläche dividiert, d.h. es wird das Vorliegen einer ideal glatten Oberfläche angenommen. Auf diese Weise werden bei Legierungen mit starker Oberflächenrauigkeit höhere Cr-Verdampfungsraten ermittelt als bei Legierungen mit glatten Oberflächen.

Bei der Messung der Chromverdampfung voroxidierte Proben wie in Bild 7.4 hat die Art der Voroxidation der Proben ebenfalls einen Einfluss. Die Oxidschichten der einzelnen Legierungen wachsen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und weisen dadurch nach Voroxidationen unter denselben Bedingungen unterschiedliche Dicken auf. Bei Verdampfungsprozessen, die beispielsweise von der Diffusionsgeschwindigkeit in der Oxidschicht kontrolliert werden, kann dies eine große Auswirkung auf das Messergebnis haben. Man muss sich deshalb bewusst sein, dass die Chromverdampfungsraten in Bild 7.4 nur Momentaufnahmen im Cr-Verdampfungsverhalten der Legierung darstellen. In weiteren Versuchen wurde auch das zeitliche Cr-Verdampfungsverhalten einzelner Legierungen untersucht.

In Bild 7.9 sind die Cr-Verdampfungsraten in Abhängigkeit von der Zeit für nicht voroxidierte Proben aufgetragen. Die Vorgänge der Bildung und des Wachstums der Oxidschicht wirken sich in den ersten 100 h der Messung am stärksten auf die Cr-Verdampfungsraten aus. In dieser Zeitspanne fallen die Cr-Verdampfungsraten von ihrem höchsten Wert auf nahezu konstante Werte ab. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass der Cr-Partialdampfdruck für reines Cr höher ist als der Cr-Partialdampfdruck für $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ [179]. Mit der Bildung einer geschlossenen Oxidschicht auf der Probe wird der Anteil an metallischem Cr im Bereich der Oberfläche eliminiert, so dass sich schließlich nur noch $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ auf der Oberfläche befindet. Dies gilt in Bild 7.9 vor allem für die Legierung Ducrolloy. Bei den Legierungen Crofer 22 APU, JS-3, ZMG 232, IT-10 IT-11 und IT-14 wird dieser Effekt zusätzlich durch die Auswirkung der Bildung einer Cr-Mn-Spinell-Schicht auf der Chromoxidschicht überlagert, wodurch die Partialdampfdrücke Cr-haltiger Gasspezies über diesen Proben weiter reduziert werden. Der Aufbau einer Oxidschicht mit einer äußeren Cr-Mn-Spinell-Schicht ist in Bild 7.10 am Beispiel der Legierung Crofer 22 APU nach einer Auslagerung bei 800°C über 500 h an Luft gut erkennbar. Die Verläufe der Chromverdampfungsraten der Cr-Mn-Spinell-bildenden Legierungen weichen zu Beginn der Oxidation mehr oder weniger stark voneinander ab und unterscheiden sich nach etwa 100 h kaum noch. Der Grund dafür liegt an der unterschiedlichen Bildungs- und Wachstumskinetik der Oxidschichten der einzelnen Legierungen. Nachdem eine geschlossene Oxidschicht gebildet ist wird das Cr-Verdampfungsverhalten hauptsächlich von der Verdampfungskinetik an der Oberfläche der Oxidschicht bestimmt. Diffusionsprozesse über größere Distanzen spielen dagegen kaum eine Rolle. Auf diese Weise können die ähnlichen Cr-Verdampfungsraten der verschiedenen Cr-Mn-Spinell-bildenden Legierungen erklärt werden. Die Betrachtung der verdampften Menge an Cr pro Fläche in Abhängigkeit von der Zeit in Bild 7.19 verdeutlicht dies zusätzlich. Die Kurven für die Cr-Mn-Spinell-bildenden Legierungen zeigen eine nahezu lineare Zeitabhängigkeit, wie sie typisch ist für eine reaktionskontrollierte Verdampfung wie etwa bei Ducrolloy. Im Gegensatz dazu weisen diffusionskontrollierte Verdampfungsprozesse wurzelähnliche Abhängigkeiten der Verdampfungskurven auf, wie etwa bei Conicro 5010 W oder Nicrofer 6025 HT in Bild 7.19.

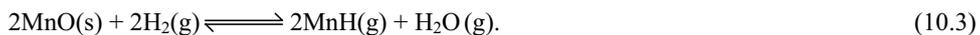
Der Grund für das Verdampfungsverhalten von Cr-Mn-Spinell-bildenden Stählen liegt an dem breiten Homogenitätsbereich der Cr-Mn-Spinell-Phase [180]. In den Bildern 7.7, 7.8 und 7.10 erkennt man, dass die Spinell-Phase keinen scharfen Übergang gegenüber dem darunter liegenden Chromoxid aufweist, sondern einen Gradienten der Elemente Cr und Mn, mit abnehmenden Konzentrationen an Cr und zunehmenden Konzentrationen an Mn zur Oberfläche hin. Das Kristallgitter der Spinell-Schicht enthält viele Leerstellen und Defekte. Diese bewirken einerseits die günstige hohe elektrische Leitfähigkeit des Spinells, die etwa eine Größen-

ordnung über der von Cr_2O_3 liegt [181]. Andererseits ermöglichen sie auch eine relativ hohe Diffusionsgeschwindigkeit von Cr in der Spinellschicht. Aufgrund der kurzen Diffusionswege und der hohen Cr-Diffusionsgeschwindigkeit kann das verdampfte Cr an der Oberfläche rasch durch Cr aus dem Inneren der Oxidschicht ersetzt werden. Die Cr-Mn-Spinell-Schichten sind deshalb nicht als Rückhalteschichten sondern eher als Reduzierschichten in Bezug auf die Chromverdampfung zu verstehen. Die Cr-Verdampfungsraten von Cr-Mn-Spinell-bildenden Legierungen sind relativ hoch.

Eine Verdampfung von Mn konnte bei den Transpirationsexperimenten nicht gemessen werden. Die Oberfläche des Cr-Mn-Spinells verarmt im Verlauf der Auslagerung an Cr, wodurch die Konzentration von Mn an der Oberfläche zunimmt. Zusätzlich reichern sich andere Elemente an der Oberfläche an. In Bild 7.10 ist dies an einer Anreicherung von Si und Al an der Oberfläche von Crofer 22 APU nach einer Auslagerung bei 800°C über 500 h an Luft erkennbar. Bei Crofer 22 APU treten Si und Al als unerwünschte Verunreinigungen auf, deren Gehalte durch die Anwendung eines Vakuuminduktionsschmelzverfahrens versucht werden so gering wie möglich zu halten. Für die Legierung bedeutet diese Anreicherung von Mn und Verunreinigungselementen an der Oberfläche, dass nach langen Auslagerungszeiten diese zunehmend von chromfreien und Mn-reichen Spinell-Phasen bedeckt wird. Das Auftreten dieser Phasen bewirkt eine weitere Verringerung der Chromverdampfung. Dieser Effekt kann in Bild 7.9 anhand der langsamen aber stetigen Abnahme der Cr-Verdampfungsraten nach langen Auslagerungszeiten beobachtet werden, während die Cr-Verdampfungsraten von Ducrolloy nahezu konstant bleibt. Für die Praxis hat dieser Effekt keine Relevanz, da die Oxidschichten, vor allem bei zyklischen Temperaturbeanspruchungen, immer wieder abplatzen und neu gebildet werden müssen [182, 183].

Neben oxidierenden Bedingungen auf der Kathodenseite ist der Interkonnektor einer SOFC auch reduzierenden Bedingungen auf der Anodenseite ausgesetzt. Aus diesem Grund wurde auch das Verdampfungsverhalten ferritischer Legierungen in einer $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre untersucht. Die unter anodischen Bedingungen gebildeten Oxidschichten unterscheiden sich von den an Luft gebildeten vor allem durch eine verstärkte Anreicherung von Mn im Randbereich und der Oberfläche der Oxidschicht. Dies führt zur Bildung von MnO , wie in Bild 7.13 in Form kleiner, überwiegend plättchenförmiger Kristallite auf der Oberfläche erkennbar ist. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Yang et al. gemacht [184, 185].

Mit Hilfe der Transpirationmethode konnte außerdem nachgewiesen werden, dass es in H_2 -haltigen Atmosphären bei Cr-Mn-Spinell-bildenden Legierungen zu einer Verdampfung von Mn kommt. Die Gleichung der zugrundeliegenden Verdampfungsreaktion kann dabei auf Grundlage von Simulationsberechnungen mit FactSage [176] formuliert werden als



Anhand der Verläufe der Cr- und der Mn-Verdampfungsraten in Bild 7.11 bei 800°C und 900°C in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ kann die Anreicherung von Mn an der Oberfläche und die Bildung der äußeren Cr-Mn-Spinell-Schicht in Abhängigkeit der Zeit verfolgt werden. Die Verdampfungsraten von Cr verhalten sich qualitativ ähnlich wie bei den Messungen an Luft. Neu zu beobachten ist, dass gleichzeitig die Verdampfungsraten von Mn in den ersten 100 h der Oxidation rasch ansteigen und sich danach kaum mehr verändern.

Zur Abschätzung der Verdampfungsraten unter realen SOFC-Bedingungen mit 80 % H_2 und 20 % H_2O müssen die Verdampfungsraten in Bild 7.11 mit dem Faktor 20 multipliziert werden. Die Cr-Verdampfungsraten unter anodischen Bedingungen sind demnach etwa 3 Größenordnungen geringer als unter kathodischen Bedingungen. Dies ist auf den niedrigeren Sauerstoffpartialdruck und die Ausbildung einer chromfreien Mn-reichen Schicht auf der Oberfläche zurückzuführen. Für die Anwendung in SOFCs bedeuten die gewonnenen Er-

kenntnisse, dass es bei Bauteilen, die auf der einen Seite anodischen und auf der anderen Seite kathodischen Bedingungen ausgesetzt sind, zu einem rascheren Absinken der Mn-Konzentration in der Legierung kommen kann, als allein aufgrund der Oxidabplatzungen erwartet würde. Nach langen Betriebszeiten können diese Effekte zu einer Verarmung des Mn-Gehalts der Legierung unter einen kritischen Wert führen, unterhalb dessen keine Cr-Mn-Spinell-Schicht mehr ausgebildet werden kann. Dadurch ginge die schützende Wirkung der Cr-Mn-Spinell-Schicht v.a. auf der Kathodenseite verloren. Daneben kann die Mn-Verdampfung auch die mechanischen Eigenschaften von ferritischen Legierungen beeinflussen, die ausschließlich auf der Anodenseiten eingesetzt werden.

Zur Gewinnung eines Überblicks über die Cr-Verdampfungsraten verschiedener Legierungen mit unterschiedlichen Oxidschichten wurden neben den Versuchen mit ferritischen Legierungen auch Versuche mit austenitischen Legierungen durchgeführt. Die Cr-Verdampfungsraten von Nicrofer 45 TM und Ferrotherm 4828 in Bild 7.14 liegen nur leicht unterhalb der von Ducrolloy (siehe Bild 7.9). Nicrofer 45 TM ist eine Ni-Basislegierung mit einem Si-Anteil von 2,7 Gew.% (siehe Tabelle 5.4). Wie man in Bild 7.16 c) und 7.17 c) erkennen kann, bildet sie bei einer Auslagerung bei 800°C an Luft auf der Legierung eine (Cr,Fe)₂O₃-Schicht mit einer darunter liegenden SiO₂-Schicht. Aufgrund des Fe-Anteils in der äußeren Chromoxidschicht ist die Cr-Verdampfungsrate von Nicrofer 45 TM gegenüber einer reinen Cr₂O₃-Schicht wie bei Ducrolloy leicht verringert. Der hohe Si-Anteil der Legierung hat unter den Versuchsbedingungen keinen Einfluss auf die Chromverdampfung. Bei Ferrotherm handelt es sich um eine Fe-Basislegierung mit einem Mn-Anteil von 1,7 %. Die Legierung besitzt gemäß dem XRD-Diagramm in Bild 7.16 a) ein Duplex-Gefüge aus ferritischen und austenitischen Körnern. Ähnlich wie bei den ferritischen Legierungen Uginox F17 TNb und Uginox F18 MT bildet sich auf der Oberfläche von Ferrotherm 4828 bei 800°C an Luft eine schlecht haftende Chromoxidschicht mit einer äußeren Cr-Mn-Spinell-Schicht, die nach kurzer Zeit abplatzt. Das wiederholte Abplatzen der Schicht ist anhand der starken Streuung der Messwerte aus den Transpirationsexperimenten in Bild 7.14 sowie in der vergleichsweise dünnen Oxidschicht nach einer Auslagerung von 500 h bei 800°C in Bild 7.17 a) zu erkennen. Die Ausbildung einer wirkungsvollen Chromrückhaltung infolge des hohen Mn-Gehalts der Legierung ist bei Ferrotherm 4828 aufgrund der schlechten Haftung der Oxidschicht nicht gegeben.

Eine leichte Verringerung der Cr-Verdampfungsraten ist bei der Legierung Nicrofer 7520 zu beobachten. Bei der Legierung handelt es sich um eine Ni-Basislegierung mit einem relativ hohen Ti-Anteil von 0,40 Gew.%. Die Legierung bildet, wie man in Bild 7.17 b) erkennen kann, auf der Chromoxidschicht eine äußere TiO₂-Schicht, die teilweise durchbrochen ist und von Cr-Fe-Spinell überdeckt wird. Das Vorliegen dieser Oxidschicht bewirkt eine um etwa 20 % reduzierte Cr-Freisetzung verglichen mit reinem Cr₂O₃ wie bei Ducrolloy.

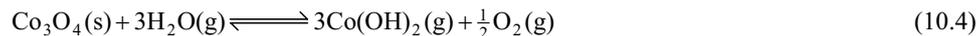
Ein völlig anderes Cr-Verdampfungsverhalten zeigt die Legierung Nicrofer 6025 HT. Mit zunehmender Zeit beobachtet man einen langsamen aber beständigen Rückgang der Cr-Verdampfungsrate. Bei der Legierung handelt es sich um eine Ni-Basislegierung mit einem Al-Anteil von 2,3 Gew.%. In Bild 7.17 erkennt man, dass diese Legierung bei 800°C an Luft eine geschlossene äußere Schicht aus α -Al₂O₃ bildet. Diese Schicht wächst sehr langsam, so dass ihre Dicke nach 500 h bei 800°C gerade mal 200-300 nm beträgt. Diese dünne Schicht reicht aus, um die Cr-Freisetzung in Bezug auf die Cr-Freisetzung einer reinen Cr₂O₃-Schicht um etwa 90 % zu reduzieren. Nicrofer 6025 HT ist keine aluminiumoxidbildende Legierung im klassischen Sinne, welche üblicherweise Al-Gehalte von > 4 Gew.% enthalten. Nach Quadackers et al. [47] ist die Ausbildung einer äußeren Al₂O₃-Schicht allgemein ab einem Al-Gehalt in einer Legierung von etwa 1 Gew.% möglich. Ob es tatsächlich dazu kommt, hängt von einer Reihe von Faktoren wie beispielsweise der Temperatur, dem Cr-Gehalt, der Konzentration anderer Legierungselemente und der Oberflächenbehandlung ab. Die Reproduzierbarkeit des Oxidationsverhaltens ist bei der Legierung deshalb nicht gewährleistet. Gegen

eine mögliche Anwendung dieses Materials als Werkstoff für Interkonnektoren spricht auch der sehr hohe elektrische Widerstand der Aluminiumoxidschicht. Dieser würde trotz der geringen Dicke der Oxidschicht den Gesamtwiderstand der Zelle drastisch erhöhen. Hinzu kommt, dass eine ausreichende Cr-Rückhaltung erst nach Oxidationszeiten von mehreren hundert Stunden erreicht wird. Eine Beschleunigung des Wachstums der Oxidschicht durch eine Voroxidation der Proben bei höheren Temperaturen ist aufgrund des geringen Aluminiumoxidgehalts nicht gesichert. Oxidationsversuche bei 1200°C über 24 h an Luft zeigen, dass es anstelle der Bildung einer äußeren Aluminiumoxidschicht auch zu einer inneren Oxidation des Aluminiums, bei einer gleichzeitigen Ausbildung einer äußeren Chromoxidschicht, kommen kann (siehe Bild 8.4).

Die niedrigsten Cr-Verdampfungsraten wurden für die Co-Basislegierung Conicro 5010 W gemessen. Nach etwa 100 h bei 800°C an Luft weist die Legierung eine Cr-Freisetzung auf, die mehr als 88 % unter der von Chromoxid liegt. Nach 500 h ist dieser Rückhaltewert auf über 95 % angestiegen. Die Oxidschicht dieser Legierung besteht laut EDX-Analyse in Bild 7.18 und XRD-Messungen in Bild 7.16 e) im äußeren Teil hauptsächlich aus Co_3O_4 . Darunter befinden sich Cr-, Fe-, Mn- und Ni-haltige Spinellphasen, eine Schicht aus Co_3W und eine Schicht aus Cr_2O_3 . Aus der Literatur ist bekannt, dass Co_3O_4 und CoO elektrische Leitfähigkeiten besitzen, die ein oder mehrere Größenordnungen über der von Cr_2O_3 liegen ([40] und Tabelle 5.7 und 5.8). Damit erscheinen Oxidschichten aus Co_3O_4 prinzipiell gut geeignet zur Reduktion der Cr-Verdampfung aus metallischen Interkonnektormaterialien. Kobaltbasislegierungen selbst haben den Nachteil, dass sie hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, die nicht kompatibel sind mit denen der anderen Komponenten der SOFC. Für Conicro 5010 W wird der thermische Ausdehnungskoeffizient als $15,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zwischen 20°C und 800°C angegeben [186]. Zum Vergleich beträgt der thermische Ausdehnungskoeffizient von YSZ in demselben Temperaturbereich $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [136]. Eine Möglichkeit zur Umgehung dieses Problems besteht in dem Auftragen Co-haltiger Beschichtungen. In Abschnitt 10.4 wird darauf näher eingegangen.

Bei den Transpirationsversuchen wurde auch festgestellt, dass Co an feuchter Luft bei 800°C in nachweisbarer Menge verdampft. Die gemessenen Co-Verdampfungsraten sind in Bild 7.15 aufgetragen. Anhand der gegensätzlichen Verläufe der Co- und der Cr-Verdampfung in dem Diagramm lässt sich innerhalb der ersten 100 h die Bildung der äußeren Co_3O_4 -Schicht verfolgen, die ähnlich wie die Bildung der Cr-Mn-Spinell-Schicht in Bild 7.11 verläuft.

Für die Verdampfung von Co in feuchter Luft kann auf Grundlage von thermodynamischen Berechnungen mit FactSage [176] die Reaktionsgleichung formuliert werden als



Die Verdampfung von Kobaltoxid ist demnach, ähnlich wie die Verdampfung von Chromoxid, stark vom Wasserdampfpartialdruck abhängig. Nach Bild 7.15 ist die Co-Verdampfungsrate von $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ unter den Versuchsbedingungen bei 800°C mehr als 3 Größenordnungen niedriger als die Cr-Verdampfungsrate von $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$. Eine Beeinträchtigung der Funktion und der Lebensdauer der SOFC aufgrund der Co-Verdampfung ist deshalb kaum zu erwarten.

Zur Klärung der Frage, wie weit die Cr-Freisetzungsraten von Interkonnektormaterialien reduziert werden müssen, um die geforderten Lebensdauern von SOFC-Systemen zu gewährleisten, wurde eine Abschätzung gemacht. Es ist bekannt, dass die Cr-Freisetzung aus Interkonnektorstählen eine starke Degradation der Zelleistung bewirkt, die sich nahezu linear zu der Zeit verhält [187]. Am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV-3) am Forschungszentrum Jülich wurde für eine planare SOFC mit unbeschichteten Interkonnektoren aus der Legierung Crofer 22 APU und Kathoden aus $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ eine Degradation

der Zelleistung von etwa 21 % pro 1000 h, bei einer Betriebstemperatur von 800°C, gemessen [188]. Auf Grundlage dieser empirischen Daten und der in dieser Arbeit gemessenen Cr-Verdampfungsraten von Crofer 22 APU wurde eine Abschätzung für die zu erwartende Degradation bei der Verwendung anderer Interkonnektorstähle gemacht. Die tatsächlich auftretende Degradation ist abhängig vom Design der Zelle, der Strömungsrate, dem verwendeten Kathodenmaterial, der Luftfeuchte, der Temperaturverteilung in der Zelle, der Oberflächenbehandlung sowie einer möglichen Voroxidation des Interkonnektors und kann deshalb von System zu System variieren. Die relativen Degradationseffekte aufgrund der Cr-Freisetzung für die verglichenen Stähle bleiben für alle Systeme gleich, da die Verdampfungsexperimente unter den jeweils selben Bedingungen durchgeführt worden sind und die Cr-Verdampfungsraten unabhängig von der Strömungsrate gemessen wurden. Die Abschätzung liefert deshalb einen guten Überblick über die Degradationspotentiale verschiedener unbeschichteter Interkonnektorstähle.

Die allgemeinen Anforderungen an kommerzielle SOFC-Systeme umfassen Degradationsraten von weniger als 2 % auf 1000 h bei Lebensdauern von 5.000 – 10.000 h für mobile Anwendungen und Degradationsraten von weniger als 0,25 % auf 1000 h bei Lebensdauern von 40.000 – 100.000 h für stationären Anwendungen.

In Bild 10.3 ist das Ergebnis der Abschätzung des Degradationseffekts bei Verwendung der Legierungen Ducrolloy, IT-10, IT-11, IT-14, JS-3, Crofer 22 APU und Conicro 5010 W als Interkonnektorwerkstoffe in Abhängigkeit von der Betriebsdauer aufgetragen. Das Diagramm gilt für Kathoden aus $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ und eine Betriebstemperatur von 800°C bei einer relativen Luftfeuchte von 60 % bei 25°C. Zum Vergleich wurde die Abschätzung des Degradationseffekts für die aluminiumoxidbildende Legierung Aluchrom YHf mit eingezeichnet.

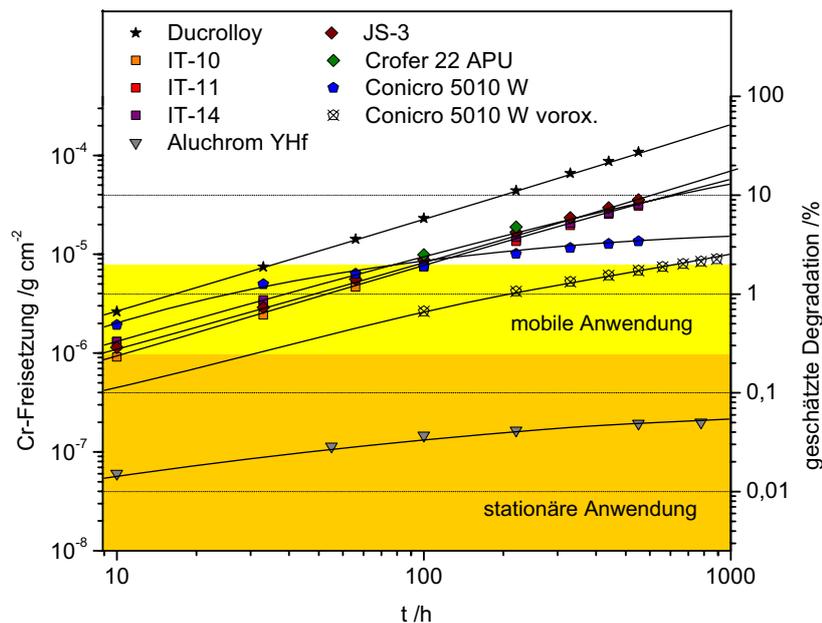


Bild 10.3: Cr-Freisetzung pro Fläche in Abhängigkeit von der Zeit für die Legierungen Ducrolloy, IT-10, IT-11, IT-14, JS-3, Crofer 22 APU, Conicro 5010 W und Aluchrom YHf bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3$ Pa, ohne Voroxidation. Die geschätzte Degradation bei Verwendung dieser Legierungen als Interkonnektormaterialien zusammen mit $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ -Kathoden ist auf der rechten Achse aufgetragen. Die grauen Bereiche markieren die Zielvorgaben für mobile und stationäre SOFC-Anwendungen.

Aus Bild 10.3 wird ersichtlich, dass keine der ferritischen Legierungen, die zur Zeit als Interkonnektormaterialien diskutiert werden, wie beispielsweise Ducrolloy, IT-10, IT-11, IT-14, JS-3 oder Crofer 22 APU, die Anforderungen bezüglich der Chromfreisetzung unter den genannten Bedingungen erfüllt. Dies gilt auch für die anderen untersuchten Legierungen mit Ausnahme der Aluminiumoxidbildner, die in dem Diagramm in Bild 10.3 durch Aluchrom YHf repräsentiert werden. Diese Materialklasse scheidet, wie bereits erwähnt, aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit von Al_2O_3 für die Verwendung als Werkstoff für herkömmliche Interkonnektoren aus. Die Legierung Conicro 5010 W mit ihrer äußeren Co_3O_4 -Schicht kommt der Toleranzschwelle für die Cr-Freisetzung für mobile Anwendungen am nächsten. Unter der Bezeichnung „Conicro 5010 W vorox.“ ist in Bild 10.3 die berechnete Degradationskurve für Conicro 5010 W nach einer Voroxidation bei 800°C über 100 h an Luft eingezeichnet. Man erkennt, dass Conicro 5010 W bereits nach einer geeigneten Voroxidation in mobilen SOFC-Systemen als Interkonnectorwerkstoff unter den Betriebsbedingungen eingesetzt werden könnte.

Bei der Verwendung von LSCF-Kathoden wird ebenfalls eine Degradation der Zelleistung aufgrund der Chromverdampfung beobachtet, die etwas geringer ist als bei LSM-Kathoden [86]. Die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen mit $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ zeigen, dass eine Absenkung der Temperatur von 800°C auf 700°C die Chromverdampfung von Chromoxidbildnern um etwa die Hälfte reduziert. Nach Bild 10.3 machen die Vorgaben eine Reduzierung der Degradationseffekte um Größenordnungen erforderlich. Für die ferritischen Interkonnectorlegierungen bedeutet dies, dass die Ausbildung einer äußeren Cr-Mn-Spinell-Schicht zusammen mit der Verwendung von LSCF-Kathoden und einer Absenkung der Betriebstemperatur auf 700°C nicht ausreicht, um das Problem der Cr-Verdampfung in den Griff zu bekommen. Das Aufbringen von äußeren Chromrückhalteschichten auf die Interkonnektoren ist deshalb unbedingt erforderlich.

10.3. Chromverdampfung von aluminiumoxidbildenden Legierungen

Eine andere Materialklasse stellen die aluminiumoxidbildenden Legierungen dar. Sie bilden bei Oxidation äußere Schichten aus Aluminiumoxid, die das Material vor weiterer Korrosion schützen. In Bild 8.1 sind die Chromverdampfungsraten von voroxidierten aluminiumoxidbildenden Legierungen vom Fecralloy-Typ sowie den bereits erwähnten Legierungen Nicrofer 6025 HT und Ducrolloy bei 900°C an Luft aufgetragen. Ducrolloy stellt in diesem Diagramm aufgrund seiner Eigenschaft eine reine Chromoxidschicht auszubilden, eine Referenz dar, die die maximale Cr-Verdampfung unter den Versuchsbedingungen angibt.

Die Chromverdampfungsrate von Nicrofer 6025 HT ist nur wenig geringer als die von Ducrolloy. Bei Betrachtung des Querschliffs der Legierung nach der Voroxidation bei 1200°C über 24 h an Luft in Bild 8.4 erkennt man, dass sich auf der Oberfläche anstelle einer Aluminiumoxidschicht eine Cr-Fe-Schicht gebildet hat, bestehend aus $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ und $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$. Das Aluminium wurde intern oxidiert. Auf der Chromoxidschicht befindet sich partiell eine dünne Schicht aus $(\text{Cr,Mn})_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ mit einer Dicke von 200-300 nm, welche hauptsächlich für die leichte Verminderung der Chromverdampfungsrate gegenüber Ducrolloy verantwortlich ist. Die interne Oxidation von Al ist auf den ersten Blick überraschend, da bei der Oxidation von Nicrofer 6025 HT bei 800°C über 500 h an Luft die Bildung einer äußeren α -Aluminiumoxidschicht beobachtet worden ist. Aufgrund der rascheren Al-Diffusion bei höheren Temperaturen hätte man erwartet, dass sich bei der höheren Oxidationstemperatur auch eine äußere Aluminiumoxidschicht hätte ausbilden müssen. Das erhaltene Ergebnis verdeutlicht, dass der Al-Gehalt von 2,3 Gew.% von Nicrofer 6025 HT zu gering ist, um die Ausbildung einer äußeren Aluminiumoxidschicht zu gewährleisten. Unter manchen Bedingungen kann sich eine äußere Aluminiumoxidschicht bilden, unter anderen nicht. Nicrofer

6025 HT ist deshalb keine typische aluminiumoxidbildende Legierung, sondern eine Grenzlegierung zwischen Aluminiumoxidbildnern und Chromoxidbildnern.

Die Chromverdampfungsraten typischer Aluminiumoxidbildner, in diesem Fall die der FeCrAlloy-Legierungen Aluchrom YHf, Aluchrom YB, Kanthal AF und PM 2000 sind bei 900°C an Luft nach Bild 8.1 mehr als 3 Größenordnungen niedriger als die reiner Chromoxidbildner, wie beispielsweise Ducrolloy. Die Oxidschichten dieser Legierungen bestehen laut XRD-Analyse aus α -Al₂O₃ (siehe Bild 8.3). Bei Aluchrom YHf, Aluchrom YB und Kanthal AF sind außerdem geringe Mengen Fe- und/oder Mg-haltiger Spinell-Phasen im äußeren Bereich der Oxidschicht durch XRD und EDX nachweisbar (siehe Bild 8.3, 8.6 und 8.14). Eine ähnliche Beobachtung wurde auch von Dimiyati et al. für Aluchrom YHf gemacht [189].

Nach Quadackers et al. [62, 63] kann der erwähnte Wachstumsmechanismus von Sauerstoffdiffusion über die Korngrenzen durch ein subparabolisches Wachstumsgesetz beschrieben werden (siehe Gl. 4.24). Auf Grundlage dieses Gesetzes kann die Dicke der gebildeten Oxidschicht unter der Annahme, dass die gebildete Oxidschicht ausschließlich aus α -Al₂O₃ besteht, berechnet werden mit Hilfe der Gleichung

$$d = \frac{k \cdot t^n}{\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)}, \quad (10.5)$$

Die Dichte ρ von α -Al₂O₃ ist in der Literatur angegeben mit $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)=3,90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die Parameter k und n für Aluchrom YHf, Kanthal AF und PM 2000, bei der Oxidationstemperatur von 1200°C, können der Literatur entnommen werden [63]. Ein Vergleich der berechneten und der gemessenen Schichtdicken für Aluchrom YHf, Kanthal AF und PM 2000 nach einer Oxidation bei 1200°C über 24 h an Luft ist in Tabelle 10.3 angegeben.

Tabelle 10.3: Wachstumsparameter k und n bei 1200°C für die Legierungen Aluchrom YHf, Kanthal AF und PM 2000 sowie die berechnete Schichtdicke, d_{rech} , und die gemessene Schichtdicke, d_{mess} , von α -Al₂O₃ nach einer Oxidation bei 1200°C über 24 h an Luft.

	k	n	$d_{\text{rech}} / \mu\text{m}$	$d_{\text{mess}} / \mu\text{m}$
Aluchrom YHf	0,281	0,323	7,84	7,95
PM 2000	0,231	0,353	7,09	5,36
Kanthal AF	0,257	0,330	7,34	7,18

Die Daten in Tabelle 10.3 zeigen eine gute Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Schichtdicken von Al₂O₃ für Aluchrom YHf und Kanthal AF. Bei der Legierung PM 2000 wird eine geringere Schichtdicke beobachtet als ursprünglich berechnet. Dies ist vermutlich auf Variationen der Konzentrationen einzelner Nebenelemente von Charge zu Charge zurückzuführen.

Nach Bild 8.1 sind die Unterschiede bezüglich der Chromverdampfungsraten innerhalb der untersuchten Aluminiumoxidbildner gering. Die ODS-Legierung PM 2000 weist die geringste Chromverdampfungsrate auf. Ähnliche Beobachtungen wurden auch beim Vergleich der ODS-Legierungen mit den konventionellen Legierungen bei den Chromoxidbildnern in Abschnitt 10.2 gemacht. Wie bereits erwähnt führen geringe Mengen an reaktiven Elementen (REs) wie Y, Zr, Ce, La und Hf [190] durch Blockierung der Diffusion von Kationen über die

Korngrenzen zu einer Änderung des Wachstumsmechanismus [62, 118]. Das Wachstum der Oxidschicht wird dann von der Diffusion von Sauerstoffanionen über die Korngrenzen und dem Wachstum der Oxidkörner bestimmt [62]. RE-Elemente sind nach Tabelle 5.6 in allen der untersuchten Legierungen enthalten. Die Legierung PM 2000 weist unter den untersuchten FeCrAlloy-Legierungen den höchsten Gehalt an RE-Elementen auf, der etwa 10mal höher ist als bei den anderen Legierungen. Die im Vergleich zu den anderen Legierungen geringere Schichtdicke nach der Oxidation und die ebenfalls geringere Chromfreisetzungsrate von PM 2000 ist auf diesen Unterschied in der RE-Konzentration zurückzuführen. Die niedrigere Chromverdampfungsrate von PM 2000, verglichen mit der von Aluchrom YHf, Aluchrom YB und Kanthal AF in Bild 8.1 kann durch eine wirksamere Unterdrückung des Cr-Transports über die Korngrenzen und das Vorliegen einer dichteren und porenärmeren Schicht, wie man im Vergleich von Bild 8.5 a) mit Bild 8.5 c) erkennen kann, erklärt werden. Die Dicke der Aluminiumoxidschicht ist damit nicht alleine entscheidend für die Chromrückhaltung.

Der hohe RE-Gehalt von PM 2000 zeigt sich auch anhand der großen Menge an Y, Ti und Zr-reichen Auswachsungen oder Noduln, die die Oberfläche der Legierung in Bild 8.5 d) bedecken. Das Auftreten derartiger Auswachsungen ist in der Literatur häufig beschrieben worden [118, 191]. Sie entstehen durch Diffusion von RE-Elementen über die Korngrenzen an die Oberfläche und enthalten neben Y und Zr oft auch andere Verunreinigungselemente wie Ti oder Fe. Die EDX-Analysen in Bild 8.6 zeigen, dass einige dieser Auswachsungen auf der Oberfläche auch geringe Mengen an Cr enthalten. Die Präsenz von Cr in der äußeren Al_2O_3 -Schicht wurde von mehreren Autoren auf Grundlage von SIMS- und SNMS-Messungen [191-197], RBS-Messungen [198-200] und XPS-Messungen [201] nachgewiesen. Auf die Chromverdampfung scheint dies keinen oder nur einen geringen Einfluss zu haben, da die Legierung PM 2000, die die größte Menge an Noduln auf der Oberfläche aufweist, die geringste Chromfreisetzung zeigt. Geringe Mengen an Cr können ebenso in den Aluminiumoxidkörnern neben den Noduln auf der Oberfläche durch EDX in Bild 8.6b) nachgewiesen werden.

Betrachtet man in Bild 8.2 die Cr-Verdampfungsraten für PM 2000 und Aluchrom YHf bei 800°C , 900°C und 1000°C nach einer Voroxidation bei 1200°C über 24 h an Luft, so erkennt man, dass die Cr-Verdampfung bei vergleichbaren Aluminiumoxidschichten abhängig ist von der Temperatur. Die eingezeichneten Trendlinien verdeutlichen, dass die Cr-Verdampfung einer Arrhenius-Abhängigkeit der Form

$$p(\text{Cr}) \sim \exp\left(-\frac{1}{T}\right) \quad (10.6)$$

unterliegt. Diese kann sowohl auf die Diffusion von Cr durch die Al_2O_3 -Schicht als auch auf den Partialdampfdruck der Cr-haltigen Spezies über dem Cr-haltigen Al_2O_3 an der Oberfläche zurückzuführen sein. Cr_2O_3 und Al_2O_3 besitzen beide eine hexagonale Struktur und sind vollständig ineinander löslich [202]. Aufgrund von SNMS-Messungen in Bild 8.15 und von SNMS-Messungen aus der Literatur [192, 193] weiß man, dass die Konzentration von Cr in der äußeren Al_2O_3 -Schicht allgemein um 2-3 Größenordnungen unterhalb der von Al liegt. Geht man davon aus, dass das Cr gelöst in Al_2O_3 vorliegt, kann man aufgrund der geringen Konzentration von Cr_2O_3 das System als ideal verdünnte Lösung betrachten. Für ideal verdünnte Lösungen gilt das Henrysche Gesetz. Die Aktivität von Cr in der Lösung ist demnach proportional zu seinem Molenbruch. Nach Gl. (4.3) ist die Aktivität proportional zu dem Partialdampfdruck. Dies bedeutet, dass der Partialdampfdruck des gelösten Cr_2O_3 in Al_2O_3 ebenfalls 2-3 Größenordnungen unterhalb des Partialdampfdrucks von reinem Cr_2O_3 liegen muss. Dies ist in etwa auch die Größenordnung, um die die gemessenen Cr-Verdampfungsraten der Aluminiumoxidbildner in Bild 8.1 niedriger sind als die von Ducrolloy. Die Chromverdamp-

fung von Aluminiumoxidbildnern hängt demnach hauptsächlich von der Konzentration an Cr in der äußeren Aluminiumoxidschicht ab.

Es stellt sich die Frage, durch was die Cr-Konzentration in der äußeren Aluminiumoxidschicht bestimmt wird. In der Literatur wird angenommen, dass Cr_2O_3 und Fe_2O_3 in der ersten Phase der Oxidation, noch vor Al_2O_3 , auf der Oberfläche der Legierung gebildet werden [192, 203]. Dies wurde experimentell von Jedlinski et al. [201] und Naumenko et al. [204] bestätigt. Nach wenigen Minuten werden diese von Al_2O_3 verdrängt. Man nimmt an, dass das Cr_2O_3 dabei die Keimbildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ erleichtert [203]. Von Quadackers et al. [192, 193] wurde durch SNMS-Messungen gezeigt, dass die Cr-Konzentration im äußeren Bereich der Al_2O_3 -Schicht innerhalb der ersten Stunden abnimmt. Die SNMS-Messungen bei 900°C in Bild 8.15 a) und b) zeigen, dass sich innerhalb der gebildeten Al_2O_3 -Schicht ein Cr-Gradient zur Oberfläche hin ausbildet. Nach einer Oxidation von 1000 h bei 900°C an Luft kann in Bild 8.15 c) beobachtet werden, dass das Konzentrationsprofil von Cr in der Al_2O_3 -Schicht praktisch ausgeglichen ist, und die Konzentration von Cr an der Oberfläche etwa um den Faktor 2 gegenüber den Konzentrationen nach Oxidationszeiten von 10 h und 100 h angestiegen ist. Daraus kann man schließen, dass die Chromverdampfungsraten nach langen Oxidationszeiten höher sind als aufgrund der Messungen nach kurzen Oxidationszeiten angenommen wird. Anzeichen dafür wurden bei den Chromverdampfungsraten in Bild 8.8 bei 1000°C nach mehr als 500 h festgestellt. Der Ausgleich des Konzentrationsprofils von Cr in der Al_2O_3 -Schicht nach einer Auslagerung von 1000 h kann durch die Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Schichtdicke bei gleichbleibender Diffusionsgeschwindigkeit von Cr erklärt werden. Ein mögliches Vorliegen von Restkonzentrationen an Cr im Bereich der Oberfläche aus der Anfangsphase der Oxidation spielt bezüglich der gemessenen Chromfreisetzungsraten keine Rolle, da diese mit der Zeit aufgebraucht werden würden. Der Transport von Cr durch Volumendiffusion ist damit die Hauptursache für die Cr-Freisetzung. Die TEM-Aufnahme in Bild 8.16 für Aluchrom YHf nach einer Auslagerung bei 900°C über 1000 h an Luft zeigt, dass die aufgewachsene α -Aluminiumoxidschicht eine große Menge an Mikrorissen und Poren entlang der kolumnaren $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Körner aufweist. Diese können unter geeigneten Bedingungen als Pfade für den Cr-Transport von der Metall-Oxid-Grenzfläche zu der Oxid-Gas-Grenzfläche dienen. Das Auftreten von Mikrorissen wird laut Literatur von Verunreinigungen wie Ti [194], Mg [189] oder N [205], durch die Bildung von intermetallischen oder Karbo-/Nitrid-Phasen von RE-Elementen wie Y, Zr oder Hf, durch die Umwandlung von metastabilen Aluminiumoxiden zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder durch thermische Spannungen verursacht [63]. Aufgrund der Erkenntnisse aus den Transpirationmessungen und der SNMS-Messungen ist die Bedeutung von Poren und Mikrorissen für die Chromfreisetzung als gering anzusehen.

Die TEM-Aufnahme von Aluchrom YHf nach 1000 h bei 900°C in Bild 8.16 zeigt auch, dass es nach langen Oxidationszeiten zu einem Einbau Cr- und Fe-reicher Oxide in die Aluminiumoxidschicht in der Nähe der Oxid-Metall-Grenzschicht kommen kann. Ähnliche Beobachtungen wurden von Al-Badairy et al. für niedrige Al-Konzentrationen [206] und von Bennett et al. für niedrige Sauerstoffpartialdrücke [205] gemacht. Der Grund für das beobachtete Verhalten in Bild 8.17 liegt an einer Verarmung von Al in der Metallmatrix unterhalb der Oxid-Metall-Grenzschicht [207], die schließlich zu einem Abplatzen der Aluminiumoxidschicht, dem sogenannten „breakaway“ führt. Nach dem Abplatzen der Aluminiumoxidschicht wächst eine neue Aluminiumoxidschicht nach, bis das Reservoir an Al in der Legierung zu niedrig geworden ist und keine äußere Aluminiumoxidschicht mehr gebildet werden kann [208, 209]. Es kommt dann zur Bildung von schnellwachsenden Cr- und Fe-Oxiden [210], verbunden mit hohen Chromfreisetzungsraten.

Die Messungen der Chromverdampfungsraten für nicht-voroxidierte Proben der Legierungen Ducrolloy, Nicrofer 6025 HT und Aluchrom YHf in Bild 8.7 zeigen den Zusammenhang zwischen der Entwicklung der äußeren Al_2O_3 -Schicht und der Cr-Freisetzung. Nicrofer 6025 HT und Aluchrom YHf bilden äußere Oxidschichten aus Al_2O_3 . Ducrolloy dient mit seiner Cr_2O_3 -Schicht als Referenzmaterial. Die Chromfreisetzungsrates von Aluchrom YHf nimmt mit zunehmender Zeit wesentlich schneller ab als die von Nicrofer 6025 HT. Dies kann durch ein rascheres Wachstum der Aluminiumoxidschicht auf Aluchrom YHf erklärt werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Al ist in dem ferritischen Gittergefüge der Fe-Cr-Matrix von Aluchrom YHf bei 800°C deutlich höher als in dem austenitischen Gittergefüge der Ni-Cr-Matrix von Nicrofer 6025 HT. Der Al-Gehalt von Aluchrom YHf ist außerdem mehr als doppelt so hoch wie in Nicrofer 6025 HT (siehe Tabelle 5.6). Die Dicke der Al_2O_3 -Schicht auf Aluchrom YHf nach 10 h bei 800°C ist mit 200-300 nm (siehe Bild 8.11 a)) etwa gleich dick wie die Al_2O_3 -Schicht auf Nicrofer 6025 HT nach 500 h bei 800°C (siehe Bild 7.17 a)). Eine Rolle für das Cr-Verdampfungsverhalten spielt auch die Art der gebildeten Aluminiumoxidschicht. Die Oxidschicht auf Aluchrom YHf besteht neben stabilem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zusätzlich aus metastabilem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wohingegen die Oxidschicht auf Nicrofer 6025 HT ausschließlich aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ besteht. Dies ist erkennbar anhand der XRD-Diagramme in Bild 8.9 und 7.16 d) sowie der plattenartigen Morphologie der Oberfläche in Bild 8.11 b), die charakteristisch für metastabile Aluminiumoxide ist [211, 212]. Die Wachstumsraten metastabiler γ - oder θ -Aluminiumoxide sind höher wie die von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [191, 200, 203, 213]. Dadurch wird die Wachstumsrate der Aluminiumoxidschicht auf Aluchrom YHf gegenüber Nicrofer 6025 HT zusätzlich erhöht. Nach etwa 100 h bei 800°C beträgt die Dicke der Oxidschicht auf Aluchrom YHf bereits 0,6-0,9 μm . Die zugehörige Cr-Verdampfungsrate ist dann etwa 3 Größenordnungen niedriger als die von reinem Chromoxid wie bei Ducrolloy.

Metastabile Aluminiumoxide besitzen defektreiche Strukturen mit einer hohen Konzentration an Kationenleerstellen [212, 214]. In der Technik wird deshalb davon ausgegangen, dass metastabile Aluminiumoxide keine gute Schutzwirkung gegenüber Cr-Freisetzung bieten können. Aufgründessen müssen die Einsatztemperaturen oder Voroxidationen so gewählt werden, dass sich oberhalb von 950°C - 1000°C eine stabile α -Aluminiumoxidschicht ausbilden kann [215, 216]. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen dagegen, dass die Cr-Rückhaltewirkung von Schichten mit metastabilen Aluminiumoxiden vergleichbar ist mit der von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Der Grund dafür könnte sein, dass die Aluminiumoxidschicht welche bei 800°C gebildet worden ist (siehe Bild 8.11) aus zwei Schichten mit einer äußeren Schicht aus metastabilen Aluminiumoxiden und einer inneren Schicht aus stabilem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ besteht [63, 203, 214]. Die Ursache dafür liegt an der Bildung von metastabilen Aluminiumoxide durch Diffusion von Al nach außen [212, 217], wohingegen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch Sauerstoffdiffusion nach innen gebildet wird [218]. Bei den untersuchten Proben wurde für Aluchrom YHf bereits nach Oxidationszeiten von 10 h bei 800°C die Bildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ neben $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch XRD nachgewiesen (siehe Bild 8.9). Die Cr-Rückhaltewirkung könnte dadurch im Wesentlichen durch das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ verursacht werden.

Es ist bekannt, dass metastabile Aluminiumoxide zu Beginn der Oxidation entstehen und mit der Zeit in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ umgewandelt werden [200, 219]. Für Aluchrom YHf konnte nach einer Auslagerung bei 800°C über 150 h an Luft mit Hilfe von XRD-Messungen (siehe Bild 8.9) beobachtet werden, dass zu den ursprünglich vorhandenen Phasen γ - und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ die metastabile Phase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ hinzugekommen ist. Diese Ergebnisse entsprechen der Reihenfolge der Bildung und Umwandlung der einzelnen Phasen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ über $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die auch in der Literatur angegeben ist [219, 220]. Der Zeitpunkt der Bildung und die Morphologie der metastabilen Aluminiumoxidphasen kann laut Literatur von einer Reihe von Faktoren wie geringen Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung [204], be-

reits vorhandenen Oxiden [203], dem Wasserdampfpartialdruck [221] sowie Oberflächendefekten in Form von Korngrenzen [212] oder Versetzungen nach Kaltverformungen [214] beeinflusst werden. Die Art der gebildeten Oxidschicht, vor allem in der Anfangszeit der Oxidation, kann daher von Probe zu Probe leicht variieren.

Zum Vergleich des Einflusses metastabiler Aluminiumoxide auf die Chromfreisetzung wurden zeitabhängige Messungen der Chromverdampfungsraten bei verschiedenen Temperaturen an nicht-voroxidierten Proben der Legierung Aluchrom YHf durchgeführt. Die Ergebnisse in Bild 8.8 zeigen, dass die Chromverdampfungsraten bei 1000°C höher sind als die bei 900°C und 800°C. Dies entspricht in etwa der erwarteten Temperaturabhängigkeit der Cr-Verdampfung nach Bild 8.2 und Gl. (10.6). Im Gegensatz zu den Messungen mit voroxidierten Proben in Bild 8.2 sind die Dicken der Aluminiumoxidschichten in diesen Fällen unterschiedlich. Die Bilder 8.11, 8.12 und 8.13 zeigen die Schichtdicken nach unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten. Nach 1000 h Oxidation an Luft hat die Aluminiumoxidschicht, die bei 1000°C gebildet worden ist, eine Dicke von 3,5-4,2 µm, die, die bei 900°C gebildet worden ist, eine Dicke von 1,4-2,6 µm und die, die bei 800°C gebildet worden ist, eine Dicke von 0,9-2,6 µm. Die bei 900°C und 1000°C gebildeten Oxidschichten bestehen laut XRD-Analyse ausschließlich aus α -Al₂O₃. Selbst nach kurzen Oxidationszeiten von 10 h bei 900°C können keine metastabilen Aluminiumoxide durch XRD nachgewiesen werden (siehe Bild 8.10). Im Gegensatz dazu besteht die Oxidschicht, die bei 800°C gebildet wird, aus γ -, θ - und α -Al₂O₃ (siehe Bild 8.9). Die Existenz metastabiler Aluminiumoxide bei 800°C konnte auch noch nach einer Oxidationszeit von 1000 h durch XRD (siehe Bild 8.9) nachgewiesen werden. Der geringe Unterschied der Schichtdicke nach der Oxidation bei 800°C über 1000 h, verglichen mit der nach der Oxidation bei 900°C über 1000 h, kann durch das schnelle Wachstum der metastabilen Aluminiumoxide erklärt werden. Aus den Ergebnissen kann man schließen, dass die Umwandlungstemperatur, oberhalb der ausschließlich α -Al₂O₃ gebildet wird, zwischen 800°C und 900°C liegen muss. In der Literatur wird diese Umwandlungstemperatur mit 900°C [191], 950°C [211] oder auch 1050°C [222] angegeben.

Die gemessenen Chromverdampfungsraten für Aluchrom YHf in Bild 8.8 für verschiedene Temperaturen wurden an Ausgleichskurven der Form $y=a \cdot x^b$ angepasst. Die Anpassungen in Bild 8.8 ergaben für die Verläufe der Chromverdampfungsraten bei 900°C und 1000°C Exponenten von $b=-0,67$ und $b=-0,69$. Für die Chromverdampfungsraten bei 800°C wurde ein Anpassungsexponent von $b=-1,01$ erhalten. Daraus kann man schließen, dass die Chromfreisetzung bei 800°C einer anderen Kinetik unterliegt wie bei 900°C und 1000°C.

Zur Deutung der erhaltenen Anpassungsexponenten wurde folgende Abschätzung gemacht: Geht man davon aus, dass die Chromverdampfung von der Diffusion durch das Kristallgitter des Aluminiumoxids bestimmt wird, kann in erster Näherung das Zweite Gesetz von Fick zur Berechnung des Flusses J_{Cr} der Cr-Atome bzw. Ionen durch die Oxidschicht angewandt werden. Dieses hat die Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (10.7)$$

Die Variablen stehen für die Konzentration der Cr-Atome c , die Zeit t , den Fluss der Cr-Atome J und die Diffusionsstrecke x .

Es wird angenommen, dass das Wachstum der Aluminiumoxidschicht durch ein subparabolisches Wachstumsgesetz beschrieben werden kann (siehe Gl. (25)). Zur Vereinfachung wird weiter angenommen, dass das gesamte Cr, das die Oberfläche erreicht, verdampft. Nach Umwandlung von Gl. (10.7) und Einsetzen von Gl. (4.24) erhält man für die Verdampfungsrate $J_{Cr,v}$ die Gleichung

$$J_{\text{Cr,v}} = c_m k' t^{n-1} + J_{\text{Cr,i}} \quad (10.8)$$

$J_{\text{Cr,i}}$ steht für die Anzahl an Cr-Atomen, die pro Zeit- und Flächeneinheit vom Metall in das Oxid übergehen. In Gleichung (10.8) wird davon ausgegangen, dass die Konzentration von Cr an der Metall-Oxid-Grenzfläche c_m wesentlich höher ist als an der Oxid-Gas-Grenzfläche c_s , und letztere deshalb vernachlässigt werden kann.

Bei Annahme von subparabolischem Schichtwachstum mit $n=0,33$ erhält man für den Exponenten in Gl. (10.8) den Wert $(n-1)=-0,67$. Dieser Exponent stimmt sehr gut mit den Exponenten der Anpassungen für die Chromverdampfungsraten bei 900°C und 1000°C überein. Die gemessenen Chromverdampfungsraten spiegeln damit das Wachstum der Oxidschicht im Anfangsstadium der Oxidation wieder. Die SNMS-Profile in Bild 8.15 bestätigen, dass bei 900°C für Oxidationszeiten von 10 h und 100 h einen nahezu lineare Cr-Konzentrationsgradienten in der Aluminiumoxidschicht vorliegen, ähnlich wie sie der obigen Abschätzung zugrundegelegt worden sind.

Mit demselben Ansatz kann anhand des aus den gemessenen Chromverdampfungsraten bei 800°C ermittelten Anpassungsexponenten mit Hilfe von Gl. (10.8) ein Zeitgesetz für das Wachstum der Oxidschicht abgeleitet werden. Für die Dickenzunahme der Oxidschicht erhält man eine logarithmische Zeitabhängigkeit in der Form

$$x = k'' \ln t + c \quad (10.9)$$

Dies ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen anderer Autoren, die abnormal hohe Oxidationsraten zwischen 800°C und 900°C bei Legierungen dieser Art beobachtet haben [200, 210]. Dieser Effekt wird in der Literatur der Bildung metastabiler Aluminiumoxide [212], verbunden mit dem Auftreten von Mikrorissen [63] zugeschrieben.

Aus den verschiedenen Transpirationmessungen wird ersichtlich, dass die Chromfreisetzung aluminiumoxidbildender Legierungen etwa 3 Größenordnungen unterhalb reiner chromoxidbildender Legierungen liegt. Diese Rückhaltung wird bereits nach Oxidationszeiten von etwa 100 h erreicht. Dies entspricht umgerechnet einer Chromrückhaltung von > 99,9 %. Für SOFC-Komponenten ohne stromleitende Funktion sind aluminiumoxidbildende Legierungen deshalb in Bezug auf die Chromfreisetzung bestens geeignet (siehe Bild 10.3). Aufgrund der raschen Bildung der Aluminiumoxidschicht kann dabei auf eine Voroxidation der Bauteile verzichtet werden.

10.4. Chromrückhalteschichten

10.4.1. Aliterschichten

Aus der Abschätzung in Bild 10.3 kann man ableiten, dass zur Einhaltung der maximal tolerierbaren Degradationsraten die Chromfreisetzung bei mobilen SOFC-Anwendungen dauerhaft um mehr als 93 % und bei stationären SOFC-Anwendungen um mehr als 99 % reduziert werden muss, bezogen auf die Cr-Freisetzung von reinen Chromoxidbildnern wie z.B. Ducrolloy. Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Chromfreisetzung aluminiumoxidbildender Legierungen einer Chromrückhaltung von etwa 99,9 % entspricht und damit weit unter den Forderungen liegt. Aufgrund der schlechten mechanischen Eigenschaften aluminiumoxidbildender Legierungen sind deren praktischen Anwendungsmöglichkeit allerdings eingeschränkt. Aus diesem Grunde wird versucht, eine äußere Aluminiumoxidschicht, mit einer ähnlichen Schutzwirkung wie bei den Aluminiumoxidbildnern, auf Legierungen mit besseren mechanischen Eigenschaften zu übertragen. In Bild 9.1 ist ein Vergleich der Chrom-

verdampfungsraten zwischen alitierten und nicht-alitierten Oberflächen der gleichen Legierungen aufgetragen. Die Chromverdampfungsraten der alitierten Proben liegen etwa 3 Größenordnungen unterhalb der der nicht-alitierten Proben und sind vergleichbar mit denen klassischer aluminiumoxidbildender Legierungen wie beispielsweise Aluchrom YHf. Nach einer Oxidation bei 800°C über 100 h an Luft haben sich in Bild 9.4 auf den alitierten Proben Aluminiumoxidschichten mit Dicken von 1,2-1,8 µm gebildet, bestehend aus α -Al₂O₃ und metastabilen Aluminiumoxiden (siehe Bild 9.2 und 9.3). Die Dicke der Aluminiumoxidschicht auf Aluchrom YHf in Bild 8.11, nach einer Oxidation unter denselben Bedingungen bei 800°C über 100 h an Luft, beträgt dagegen nur 0,6-0,9 µm. Nach Grabke [223] und Prasanna et al. [191] können geringe Mengen an Y in der Legierung die Bildung von metastabilem θ -Al₂O₃ zugunsten der Bildung von stabilem α -Al₂O₃ unterdrücken. Die untersuchten alitierten Proben enthalten im Gegensatz zu Aluchrom YHf kein Y. Die unterschiedlichen Dicken der gebildeten Oxidschichten können deshalb dadurch erklärt werden, dass sich der Übergang von der Bildung schnellwachsender metastabiler Aluminiumoxide zugunsten der Bildung von langsamwachsendem α -Al₂O₃ bei den alitierten Proben langsamer vollzieht, im Vergleich zu Aluchrom YHf.

Die Querschliffe der alitierten Proben zeigen, dass die sich bei dem Alitierprozess gebildeten Diffusionszonen eine Tiefe von 30-200 µm aufweisen. Das darunter liegende Material ist von der Alitierung nicht beeinflusst und behält seine mechanischen Eigenschaften. Die größere Tiefe der Diffusionszone und das ungleiche Wachstum der Aluminiumoxidschicht in Bild 9.4 bei der Legierung Ferrotherm 4828 im Vergleich zu Nicrofer 45 TM lässt sich durch das Vorliegen eines Duplexgefüges mit ferritischen und austenitischen Körnern erklären. Wie bereits erwähnt ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Al in ferritischen Körnern größer als in den austenitischen. Die Eindringtiefe von Al in den ferritischen Körnern ist dadurch höher. Dies wirkt sich auch auf die Wachstumsgeschwindigkeit der äußeren Al₂O₃-Schicht aus, die auf ferritischen Körnern höher ist als auf austenitischen Körnern. Zur Vermeidung der Ausbildung tiefer Diffusionszonen und des raschen Verbrauchs des Aluminiums in der Aliterschicht durch die Bildung schnellwachsender und dicker metastabiler Aluminiumoxidschichten, sollten für die Alitierungen bevorzugt austenitische Legierungen verwendet werden.

Die Ergebnisse der Transpirationsuntersuchungen zeigen, dass das Alitieren eine einfache und zuverlässige Möglichkeit darstellt, die Chromfreisetzung von metallischen Bauteilen ohne stromführende Funktion durch die Bildung einer effektiven und auch nachwachsenden Rückhalteschicht aus Al₂O₃ auf ein Minimum zu reduzieren.

10.4.2. Sputterschichten

Das vordringliche Ziel für die SOFC-Entwicklung in Bezug auf die Chromvergiftung ist die Reduzierung der Chromfreisetzung der metallischen Interkonnektoren. Diese weisen eine große Oberfläche auf und befinden sich in direktem Kontakt mit der Kathode. Wie bereits erwähnt, sind Aluminiumoxidschichten zur Chromrückhaltung auf Interkonnektoren nicht geeignet. Die Verwendung von alitierten Interkonnektoren, die an den Kontaktflächen mit der Kathode abgeschliffen wurden [216], brachten auch nicht den gewünschten Erfolg, da das Aluminium durch Diffusion wieder an die Kontaktflächen gelangen konnte und den elektrischen Widerstand der Zelle auf diese Weise zu stark erhöhte. Zur Herstellung elektrisch leitfähiger Chromrückhalteschichten wurden deshalb in dieser Arbeit Versuche mit aufgesputterten Schichten gemacht.

Die Cr-Freisetzungsraten der untersuchten perowskitischen Sputterschichten auf Substraten aus der Legierung Crofer 22 APU in Bild 9.5, liegen in den besten Fällen um einen Faktor 5 unterhalb des Substratmaterials. Das entspricht einer Reduzierung der Chromfreisetzungsraten um etwa eine Größenordnung, verglichen mit der von Ducrolloy. Für das vergleichsweise

schlechte Abschneiden der keramischen Schichten können mehrere Ursachen gefunden werden. Vor allem die gesputterten LSM-Perowskitschichten besitzen eine geringe Haftung auf dem Trägermaterial und platzen großflächig, bei der ersten thermischen Zyklisierung von Raumtemperatur auf 800°C und wieder zurück auf Raumtemperatur, ab. Versuche mit aufgesputterten LSM-Schichten auf weniger glatt geschliffenen Oberflächen führten zu keiner merklichen Verbesserung der Schichthaftung. Das Abplatzen der Schicht ist auf Spannungen in der Schicht zurückzuführen, die während der Wärmebehandlung, trotz der gut aufeinander abgestimmten thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Perowskitschichten und des Trägermaterials, auftreten (siehe Tabelle 5.7). Vermutlich führen die Temperaturgradienten während der Wärmebehandlung, aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der keramischen Sputterschicht und des metallischen Substratmaterials, zu einem Aufreißen und Abplatzen der Schicht. Durch das Aufbringen dünnerer Schichten von etwa 5-7 µm anstelle von 30-40 µm, wie bei den untersuchten Proben in Bild 9.8, könnte das Auftreten eines zu großen Temperaturgradienten innerhalb der Schicht vermieden werden.

Das eigentliche Problem der gesputterten Perowskitschichten liegt allerdings in ihrem geringen Chromrückhaltungsvermögen. Die Ursache dafür ist eine hohe Konzentration von Mikroporen in der Perowskitschicht, wie in den Bildern 9.8 b)-d) zu erkennen ist. Die Mikroporen bilden ein Netzwerk, das bis an Oberfläche reicht, und über das ein Gastransport zu und von der Perowskit/Substrat-Grenzfläche ermöglicht wird. Dies ist in den Bildern 9.8 b)-d) an der Ausbildung von Oxidschichten auf der Oberfläche des Metallsubstrats während der Auslagerung zu erkennen. Die Bildung der Mikroporen hängt damit zusammen, dass die Perowskitschichten nach dem Sputtern zunächst amorph sind (siehe Bild 9.6 und 9.8 a)), und bei der Betriebstemperatur der SOFC von 800°C, oder bereits darunter, auskristallisieren (siehe Bild 9.7 und 9.8 c)-d)). Aufgrund der geringeren Packungsdichte der Atome in der amorphen Struktur, verglichen mit der atomaren Packungsdichte im Kristall, kommt es dabei zur Bildung von Mikroporen.

Die Versuche mit den gesputterten Perowskitschichten haben gezeigt, dass das Aufbringen von keramischen Chromrückhalteschichten zumindest durch Sputtern nicht geeignet ist. Ob dichte keramische Schichten durch andere Verfahren auf ein Metallsubstrat aufgebracht werden können, müsste weiter untersucht werden. Versuche mit vakuumplasmagespritzten LSC-Schichten haben ergeben, dass diese ebenfalls eine hohe Porosität und Durchlässigkeit für Cr aufweisen [81, 82]. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten kommt bei den keramischen Chromrückhalteschichten hinzu, dass diese, aufgrund der verwendeten Ausgangsmaterialien und der Art oder der Dauer der Beschichtungsverfahren (siehe Tabelle 5.9), vergleichsweise teuer sind.

Anders verhält es sich bei den metallischen Sputterschichten. Die Auftragung der gemessenen Chromverdampfungsraten in Bild 9.9 zeigt, dass durch Aufbringen von Schichten aus Co, Ni, oder Cu die Chromfreisetzung eines ferritischen Stahls bei 800°C um 2-3 Größenordnungen vermindert werden kann.

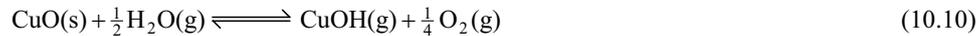
Kobalt bildet gemäß der XRD-Analyse in Bild 9.11 eine dichte Oxidschicht aus Co_3O_4 , die eine wirksame Barriere gegen den Transport von Cr darstellt. In Bild 9.12 erkennt man, dass nach einer Auslagerung über 1200 h bei 800°C an der Grenzfläche zwischen der aufgesputterten Co-Schicht und dem Metall-Substrat eine Interdiffusion von Co, Cr und Mn stattgefunden hat. Die Co-Schicht ist dadurch fest mit dem Substrat verwachsen. Unter der Co_3O_4 -Schicht hat sich eine Oxidschicht aus Cr_2O_3 und Cr_2MnO_4 mit einer Dicke von etwa 1-5 µm gebildet, die ihrerseits fest mit dem Metall verbunden ist. Ein Abplatzen der Oxidschicht ist aufgrund dessen auch nach längeren Auslagerungszeiten nicht zu erwarten.

Das aufgesputterte Kupfer bildet ebenfalls eine dichte Oxidschicht aus. Diese besteht der XRD-Analyse in Bild 9.11 zufolge hauptsächlich aus CuO. Nach einer Auslagerung bei 800°C über 1200 h an Luft hat sich zwischen der CuO-Schicht und der Substratoberfläche

eine Interdiffusionszone aus Cu, Cr, Mn und O in Form einer Spinellschicht mit einer Dicke von etwa 5 μm gebildet. Darunter ist eine Schicht aus Cr_2O_3 mit einer Dicke von etwa 0,7 μm erkennbar. Die CuO-Schicht ist durch die Spinellschicht fest mit der Substratoberfläche verbunden und bildet einen wirkungsvollen und dauerhaften Schutz gegen die Chromverdampfung.

Die aufgesputterte Nickelschicht bildet bei einer Auslagerung bei 800°C an Luft eine Schicht aus NiO, die vergleichsweise viele Poren enthält. Die Poren sind geschlossen und stellen keine Gefahr in Bezug auf die Cr-Durchlässigkeit dar. Die Interdiffusion von Ni mit den Elementen der Substratlegierung ist gemäß Bild 9.14 auch nach einer Auslagerung über 900 h bei 800°C gering. Neben der Cr-Rückhaltung bildet Ni auch eine gute Barriere gegen das Eindringen von Sauerstoff und verhindert auf diese Weise eine Oxidation der darunterliegenden Substratlegierung. Dies ist anhand der geringen Dicke der gebildeten Cr-Mn-Schicht zwischen der NiO-Schicht und der Substratlegierung in Bild 9.14 zu erkennen.

Neben der Freisetzung von Cr konnte auch die Verdampfung der Sputterschichten an Luft bei 800°C gemessen werden. Die Verdampfungsraten der Elemente Cu, Co und Ni sind in Bild 9.10 aufgetragen. Kupfer weist dabei die höchste Verdampfungsrate auf. Aufgrund von thermodynamischen Berechnungen kann für die Verdampfung von Kupferoxid die Reaktionsgleichungen



formuliert werden. Die Verdampfungsrate von Cu ist bei 800°C an Luft vergleichsweise gering. Sie liegt knapp 2 Größenordnungen unter der Verdampfungsrate von Cr bei reinen Cr_2O_3 -Schichten. Vor einer eventuellen Verwendung von Cu-Rückhaltungsschichten für Interkonnektoren müsste der Einfluss von gasförmigen Cu-Spezies auf das Degradationsverhalten der SOFC allerdings genauer übergeprüft werden. Die Verdampfungsraten von Co und Ni sind noch eine Größenordnung niedriger als die von Cu und können praktisch vernachlässigt werden.

In Bild 10.4 ist eine Auftragung des erwarteten Degradationseffekts aufgrund der Cr-Verdampfung für SOFCs mit Kathoden aus $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ entsprechend Bild 10.3 bei Verwendung von Cr-Rückhaltungsschichten in Form von aufgebrachtmetallischem Co, Ni oder Cu-Schichten sowie von keramischem $\text{La}_{0,99}(\text{Cr}_{0,77}\text{Mg}_{0,05}\text{Al}_{0,18})\text{O}_3$ (LMAC-DLR) abgebildet. Die Cr-Freisetzung von nicht voroxidierten Aliterschichten und ihren Grundmaterialien sind ebenfalls eingezeichnet.

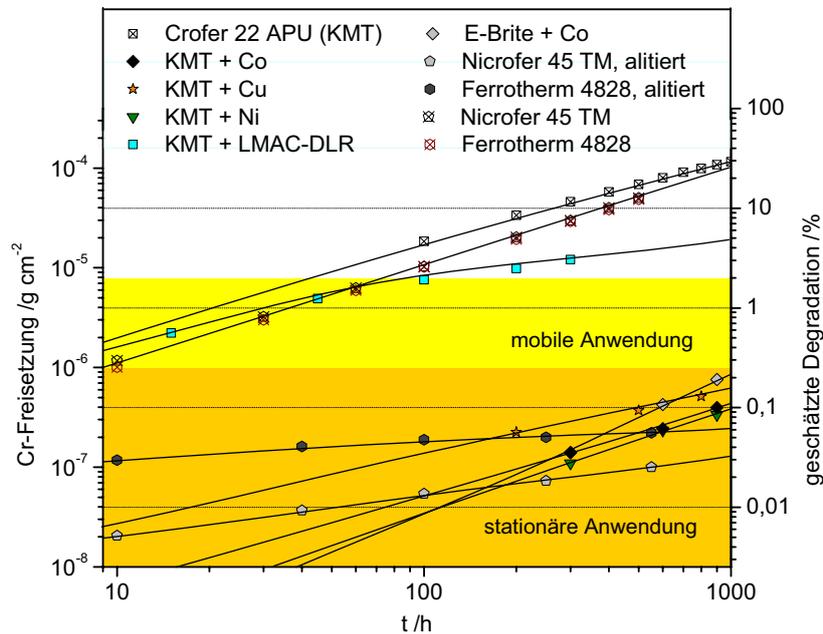


Bild 10.4: Cr-Freisetzung pro Fläche in Abhängigkeit von der Zeit bei 800°C an Luft mit $p(\text{H}_2\text{O})=1,90 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ für die Legierung Crofer 22 APU in unbehandeltem Zustand und mit aufgesputterten Cr-Rückhalteschichten aus Co, Cu, Ni und $\text{La}_{0,99}(\text{Cr}_{0,77}\text{Mg}_{0,05}\text{Al}_{0,18})\text{O}_3$ (LMAC-DLR). Daneben ist die Cr-Freisetzung der Legierungen Nicrofer 45 TM und Ferrotherm 4828 unter denselben Bedingungen in unbehandeltem Zustand und nach einer Gasphasenalittierung eingetragen. Die geschätzte Degradation bei Verwendung von $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ -Kathoden ist auf der rechten Achse aufgetragen. Die grauen Bereiche markieren die Zielvorgaben für mobile und stationäre SOFC-Anwendungen.

Bei Betrachtung von Bild 10.4 wird ersichtlich, dass die Cr-Freisetzung von Rückhalteschichten aus Co, Cu und Ni sowie der alitierten Schichten innerhalb der Toleranzgrenzen für mobile als auch stationäre SOFC-Systeme liegt. Die Cr-Freisetzung aufgesputterter Perowskitschichten liegt dagegen außerhalb der tolerierbaren Mengen. Gesputterte Perowskitschichten sind somit als Cr-Rückhalteschichten in SOFCs nicht geeignet.

Aufgrund der ausgezeichneten Cr-Rückhaltung, der guten Schichthaltung, der vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeit der gebildeten Oxide (siehe Tabelle 5.8) und der geringen Kosten stellen metallische Schichten aus Co, Cu und Ni nahezu optimale Cr-Rückhalteschichten für Interkonnektoren in SOFCs dar. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, diese Schichten durch alternative Verfahren wie Plattieren und galvanisches Abscheiden im Vergleich zum Sputtern schneller und kostengünstiger aufzubringen.

11. Galliumverdampfung

11.1. Gleichgewichtsverdampfung von reinem Galliumoxid

Zur Überprüfung thermodynamischer Berechnungen wurden Gleichgewichtsmessungen zur Verdampfung von reinem $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in $\text{Ar} + 4\% \text{H}_2$ mit definierter Feuchte durchgeführt. Zur Einstellung der Gleichgewichtsbedingungen wurden vorab Transpirationsmessungen, in Abhängigkeit von der Strömungsrate des Trägergases, durchgeführt. Bild 11.1 zeigt die gemessenen Transportraten von gasförmigen Ga-Spezies in Abhängigkeit der Strömungsrate für die Verdampfung von $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$.

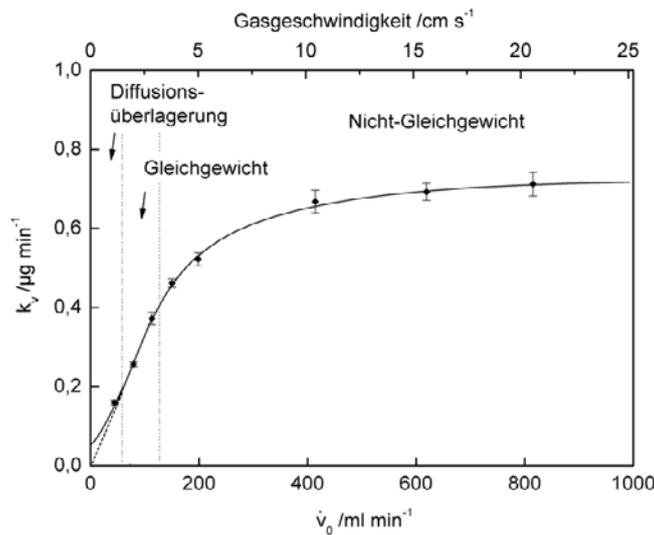


Bild 11.1: Abhängigkeit der Ga-Transportraten von der Strömungsrate \dot{v}_0 für die Verdampfung von $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($p(\text{H}_2)=3,94 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, $p(\text{H}_2\text{O})=2,85 \cdot 10^3 \text{ Pa}$) bei 800°C . In das Diagramm eingezeichnet sind die erkennbaren Strömungsbereiche mit einer Überlagerung der Gleichgewichtsverdampfung durch Diffusion, der Gleichgewichtsverdampfung und der Nicht-Gleichgewichtsverdampfung.

Bei sehr hohen Strömungsraten treten gemäß Bild 11.1 praktisch keine Veränderungen der Transportrate mehr auf. Für Nicht-Gleichgewichtsmessungen wurden deshalb Strömungsraten von $1000 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt.

Zur besseren Identifikation des Gleichgewichtsbereichs ist in Bild 11.2 der Quotient aus der Transportrate und der Strömungsrate gegen die Strömungsrate aufgetragen. Bei vorliegendem Gleichgewicht ist der Wert dieses Quotienten bei sich verändernden Strömungsraten konstant.

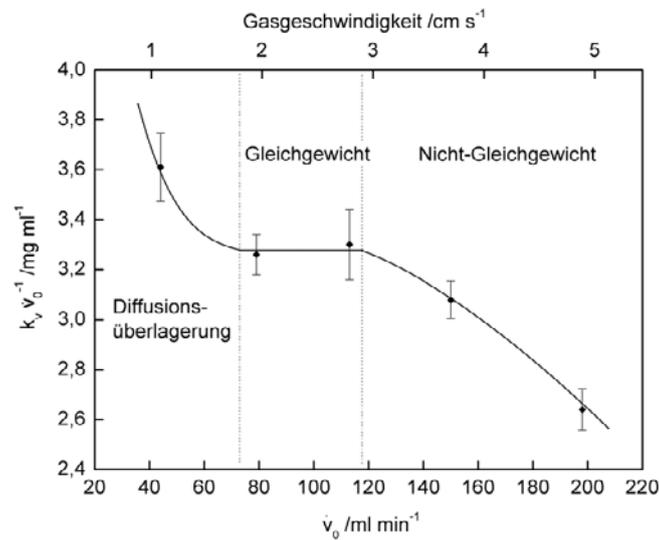


Bild 11.2: Abhängigkeit des Quotienten aus der Ga-Transportrate und der Strömungsrate von der Strömungsrate für die Verdampfung von $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($p(\text{H}_2)=3,94 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, $p(\text{H}_2\text{O})=2,85 \cdot 10^3 \text{ Pa}$) bei 800°C . In das Diagramm eingezeichnet sind die Bereiche mit einer Diffusionsüberlagerung der Gleichgewichtsverdampfung, der Gleichgewichtsverdampfung und der Nicht-Gleichgewichtsverdampfung.

In Bild 11.2 ist erkennbar, dass Gleichgewichtsbedingungen bei Strömungsraten zwischen etwa $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ und $115 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ auftreten. Für die nachfolgenden Gleichgewichtsmessungen wurden Strömungsraten von $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt.

Die Gleichgewichtsmessungen wurden bei Temperaturen zwischen 600°C und 900°C in einer $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre mit konstantem $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2$ -Verhältnis entsprechend dem Molenbruch $[\text{n}(\text{H}_2\text{O})/(\text{n}(\text{H}_2\text{O})+\text{n}(\text{H}_2))]=0,20$ durchgeführt. Daneben wurden Gleichgewichtsmessungen bei einer konstanten Temperatur von 800°C in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit variierenden $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2$ -Verhältnissen von 0,20 bis 0,48 durchgeführt. Die Daten der Messungen sind in den Tabellen 11.1 und 11.2 angegeben.

Tabelle 11.1: Daten der Messungen zur Gleichgewichtsverdampfung von $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit $[\text{n}(\text{H}_2\text{O})/(\text{n}(\text{H}_2\text{O})+\text{n}(\text{H}_2))]=0,20$ bei verschiedenen Temperaturen, T , mit den eingestellten Partialdampfdrücken $p(\text{H}_2\text{O})$ und $p(\text{H}_2)$, der Versuchsdauer, t , und der transportierten Masse an Ga, $m(\text{Ga})$. Die aus den Daten berechneten Partialdampfdrücke unter Berücksichtigung von $\text{GaOH}(\text{g})$ als häufigste gasförmige Ga-Spezies sind mitangegeben.

T K	$p(\text{H}_2\text{O})$ Pa	$p(\text{H}_2)$ Pa	t min	$m(\text{Ga})$ μg	$p(\text{Ga})^*$ Pa	$\Delta p(\text{Ga})$ Pa
873	$1,02 \cdot 10^3$	$4,01 \cdot 10^3$	19429	$20,2 \pm 1,3$	$4,20 \cdot 10^{-4}$	$8,06 \cdot 10^{-5}$
923	$1,02 \cdot 10^3$	$4,01 \cdot 10^3$	6409	$28,6 \pm 5,0$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$5,53 \cdot 10^{-4}$
973	$1,02 \cdot 10^3$	$4,01 \cdot 10^3$	6940	$233 \pm 2,5$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,91 \cdot 10^{-3}$
1023	$1,02 \cdot 10^3$	$4,01 \cdot 10^3$	8692	1152 ± 35	$5,34 \cdot 10^{-2}$	$8,57 \cdot 10^{-3}$
1073	$1,02 \cdot 10^3$	$4,01 \cdot 10^3$	5959	3470 ± 85	$2,35 \cdot 10^{-1}$	$3,66 \cdot 10^{-2}$
1123	$1,02 \cdot 10^3$	$4,01 \cdot 10^3$	6224	14001 ± 65	$9,06 \cdot 10^{-1}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$
1173	$1,02 \cdot 10^3$	$4,01 \cdot 10^3$	6224	33538 ± 100	2,17	$2,91 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 11.2: Daten der Gleichgewichtsmessungen zur Verdampfung von $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ bei 800°C in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit variierenden $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2$ -Verhältnissen, angegeben durch den Molenbruch $x(\text{H}_2\text{O})$. Die restlichen Abkürzungen sind gleich wie in Tabelle 1.

$x(\text{H}_2\text{O})$	T K	$p(\text{H}_2\text{O})$ Pa	$p(\text{H}_2)$ Pa	t min	$m(\text{Ga})$ μg	$p(\text{Ga})^*$ Pa	$\Delta p(\text{Ga})$ Pa
0,20	1073	$1,02 \cdot 10^3$	$4,01 \cdot 10^3$	5959	3470 ± 85	$2,35 \cdot 10^{-1}$	$3,66 \cdot 10^{-2}$
0,24	1073	$1,26 \cdot 10^3$	$4,00 \cdot 10^3$	5413	2986 ± 93	$2,22 \cdot 10^{-1}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$
0,29	1073	$1,63 \cdot 10^3$	$3,99 \cdot 10^3$	6361	2465 ± 35	$1,55 \cdot 10^{-1}$	$2,27 \cdot 10^{-2}$
0,33	1073	$1,96 \cdot 10^3$	$3,97 \cdot 10^3$	1298	531 ± 18	$1,63 \cdot 10^{-1}$	$3,01 \cdot 10^{-2}$
0,38	1073	$2,42 \cdot 10^3$	$3,96 \cdot 10^3$	7166	2130 ± 31	$1,18 \cdot 10^{-1}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$
0,44	1073	$3,09 \cdot 10^3$	$3,93 \cdot 10^3$	1980	471 ± 15	$9,38 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$
0,48	1073	$3,61 \cdot 10^3$	$3,91 \cdot 10^3$	8585	2190 ± 95	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$

* berechnet unter der Annahme, dass GaOH die häufigste Ga-Spezies ist. Näheres dazu in Abschnitt 12.1.

11.2. Zeitabhängigkeit der Verdampfung von dotierten Lanthangallaten

11.2.1. Transpirationsversuche

Zur Untersuchung der Galliumverdampfung von dotierten Lanthangallaten wurden Transpirationsmessungen in Abhängigkeit von der Zeit für $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM-1020) und $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM-2020) bei 800°C in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit einem konstanten $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2$ -Verhältnis entsprechend dem Molenbruch $[\text{n}(\text{H}_2\text{O})/(\text{n}(\text{H}_2\text{O})+\text{n}(\text{H}_2))]=0,20$ durchgeführt. Für die Versuche wurde Strömungsraten von $80 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ eingestellt. Zum Vergleich wurden zeitabhängige Messungen mit $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ unter denselben Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Transpirationsmessungen sind in Bild 11.3 abgebildet.

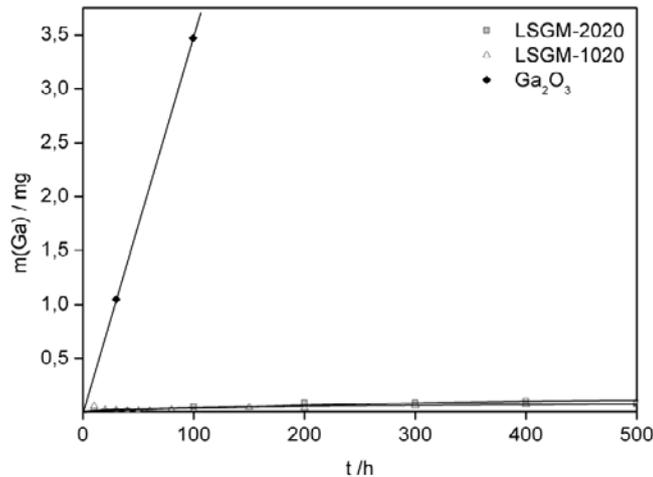


Bild 11.3: Transportierte Masse an Ga in Abhängigkeit von der Zeit für $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM-1020), $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM-2020) und $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ bei 800°C in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit $[\text{n}(\text{H}_2\text{O})/(\text{n}(\text{H}_2\text{O})+\text{n}(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrate von $80 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

11.2.2. SNMS

Bild 11.4 zeigt Ga-SNMS-Tiefenprofile für LSGM-1020 nach Auslagerungen bei 900°C über 45 h und 145 h in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit $[\text{n}(\text{H}_2\text{O})/(\text{n}(\text{H}_2\text{O})+\text{n}(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrate von $80 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

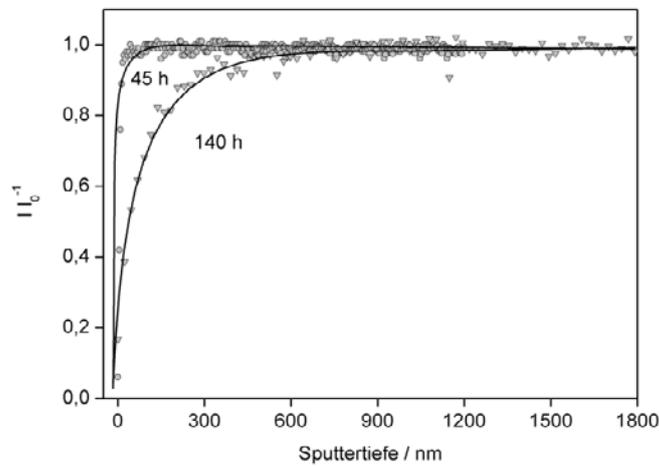


Bild 11.4: Ga-SNMS-Tiefenprofile für LSGM-1020 nach Auslagerungen bei 900°C über 45 h und 145 h in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrate von 80 ml·min⁻¹.

11.3. Temperaturabhängigkeit der Verdampfung von dotierten Lanthangallaten

11.3.1. Transpirationsversuche

Zur Untersuchung der Ga-Verdampfung von dotierten Lanthangallaten in Abhängigkeit von der Temperatur wurden Transpirationsversuche an pulverförmigen Proben aus LSGM-1020 und LSGM-2020 bei 700°C, 800°C und 900°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, mit einer Strömungsrate von 80 ml·min⁻¹ durchgeführt. Die Oberflächen der Pulverproben wurden mit Hilfe der BET-Methode bestimmt. Die verdampften Massen pro Einheitsfläche für Ga, Mg, Sr und La in Abhängigkeit von der Zeit sind in den Bildern 11.5, 11.6 und 11.7 für die Temperaturen 700°C, 800°C und 900°C aufgetragen.

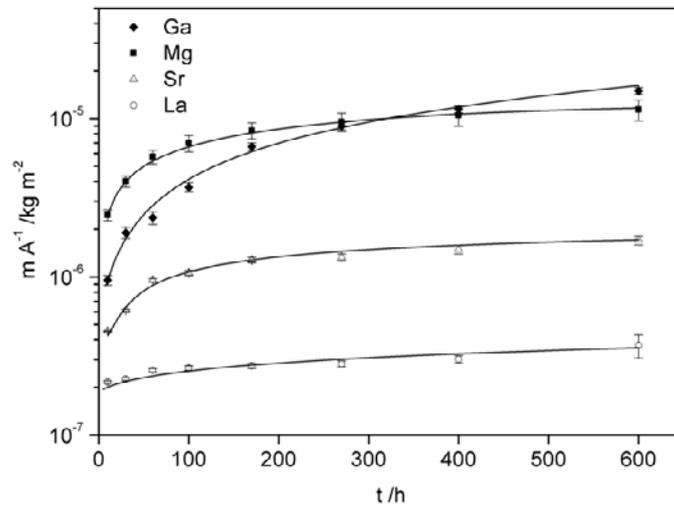


Bild 11.5: Verdampfte Masse pro Einheitsfläche für Ga, Mg, Sr und La in Abhängigkeit von der Zeit für LSGM-1020 bei 700°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrate von 80 ml·min⁻¹.

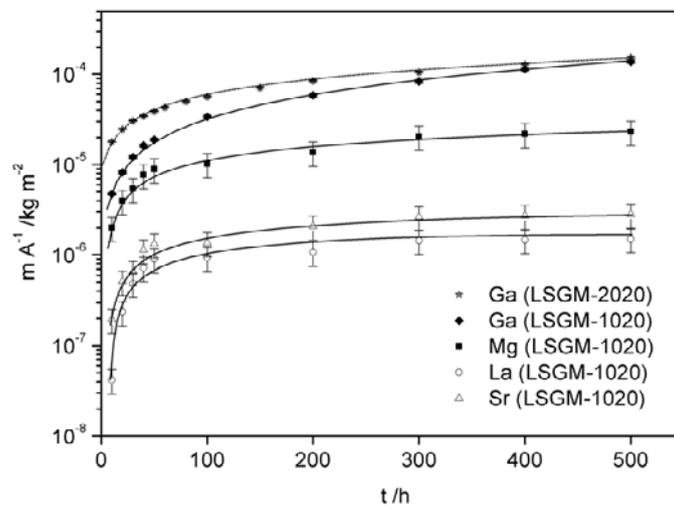


Bild 11.6: Verdampfte Masse pro Einheitsfläche für Ga, Mg, Sr und La in Abhängigkeit von der Zeit für LSGM-1020 bei 800°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrate von 80 ml·min⁻¹. Mit eingezeichnet ist die verdampfte Masse an Ga pro Einheitsfläche für LSGM-2020 unter den gleichen Versuchsbedingungen.

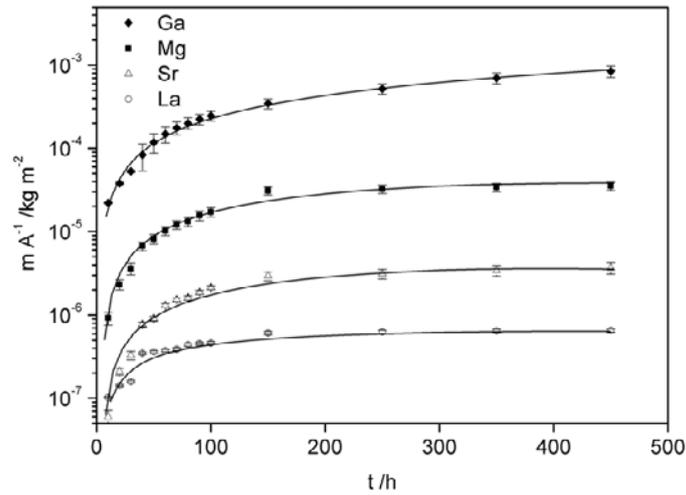


Bild 11.7: Verdampfte Masse pro Einheitsfläche für Ga, Mg, Sr und La in Abhängigkeit von der Zeit für LSGM-1020 bei 900°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrate von 80 ml·min⁻¹.

11.3.2. XRD

Bild 11.8 zeigt XRD-Diagramme für LSGM-1020 nach Auslagerungen bei 700°C, 800°C und 900°C über 600 h, bzw. 500 h und 450 h in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrate von 80 ml·min⁻¹.

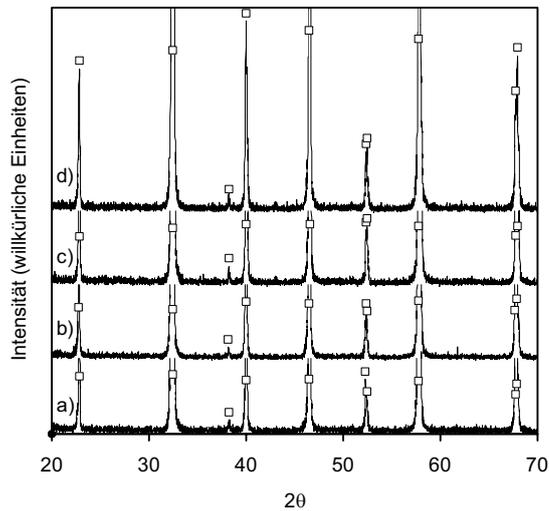


Bild 11.8: XRD-Diagramme für LSGM-1020 nach Auslagerungen bei 700°C, 800°C und 900°C über 600 h, 500 h und 450 h in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrate von 80 ml·min⁻¹.

11.4. Einfluss der Flussrate auf die Verdampfung von dotierten Lanthangallaten

11.4.1. Transpirationsversuche

Im Rahmen der Untersuchung verschiedener Einflussparameter auf das Verdampfungsverhalten von dotierten Lanthangallaten wurde die Ga-Verdampfung von LSGM-2020 bei den Strömungsraten $80 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ und $1000 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ gemessen. Für die Versuche wurden plattenförmigen Proben verwendet, die am Korea Institute of Energy Research (KIER) hergestellt worden sind. Die Versuche wurden bei 800°C in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit $[\text{n}(\text{H}_2\text{O})/(\text{n}(\text{H}_2\text{O})+\text{n}(\text{H}_2))]=0,20$ durchgeführt. Die ermittelten Verdampfungsraten der Elemente Ga, Mg, Sr und La sind in den Bildern 11.9 und 11.10 aufgetragen.

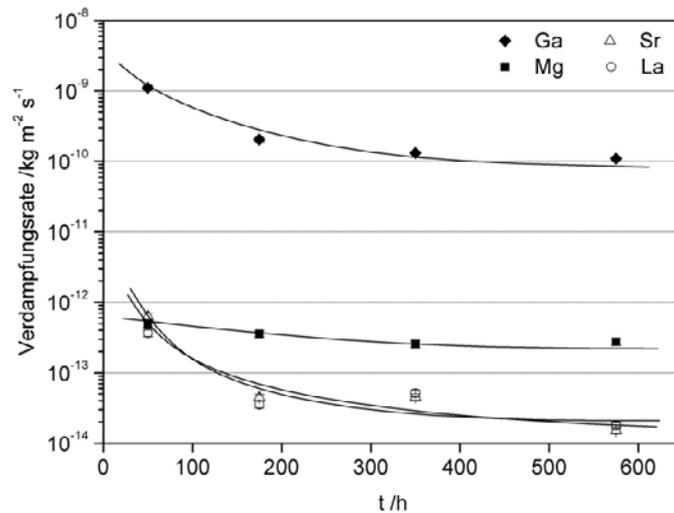


Bild 11.9: Verdampfungsraten von Ga, Mg, Sr und La in Abhängigkeit von der Zeit für LSGM-2020 bei 800°C in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit $[\text{n}(\text{H}_2\text{O})/(\text{n}(\text{H}_2\text{O})+\text{n}(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrates von $1000 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

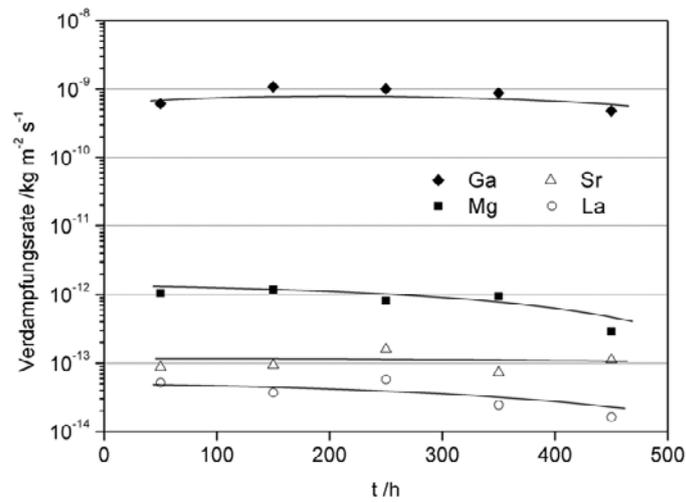


Bild 11.10: Verdampfungsrates von Ga, Mg, Sr und La in Abhängigkeit von der Zeit für LSGM-2020 bei 800°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrates von 80 ml·min⁻¹.

11.4.2. XRD

Bild 11.11 zeigt XRD-Diagramme für LSGM-2020 nach der Herstellung und nach Auslagerungen bei 800°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, mit den Strömungsrates 80 ml·min⁻¹ und 1000 ml·min⁻¹ über 500 h bzw. 700 h.

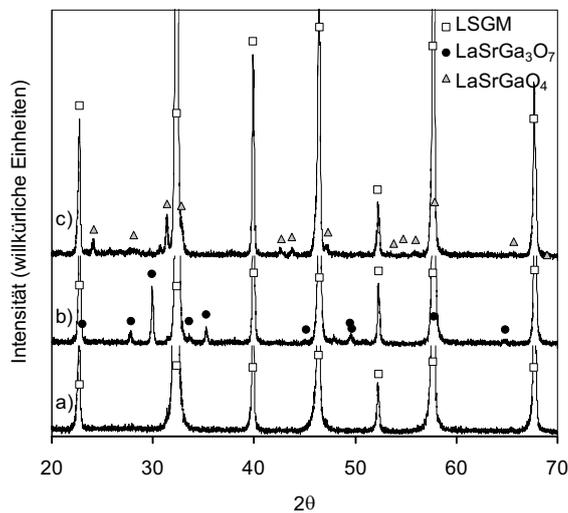


Bild 11.11: XRD-Diagramme für LSGM-2020 im Ausgangszustand, a), und nach Auslagerungen bei 800°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$ über 500 h bei einer Strömungsrates von 80 ml·min⁻¹, b), und über 700 h bei einer Strömungsrates von 1000 ml·min⁻¹, c).

11.4.3. REM/EDX

Bild 11.12 zeigt REM-Aufnahmen der Oberflächen von LSGM-2020 nach Auslagerungen bei 800°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$ über 500 h bzw. 700 h bei den Strömungsraten 80 ml·min⁻¹ und 1000 ml·min⁻¹. Zum Vergleich ist eine REM-Aufnahme der Oberfläche von LSGM-2020 nach einer Auslagerung bei 800°C über 500 h an Luft und einer Strömungsrate von 1000 ml·min⁻¹ mit abgebildet. Die Ergebnisse der EDX-Analysen der markierten Stellen sind in Tabelle 11.3 angegeben.

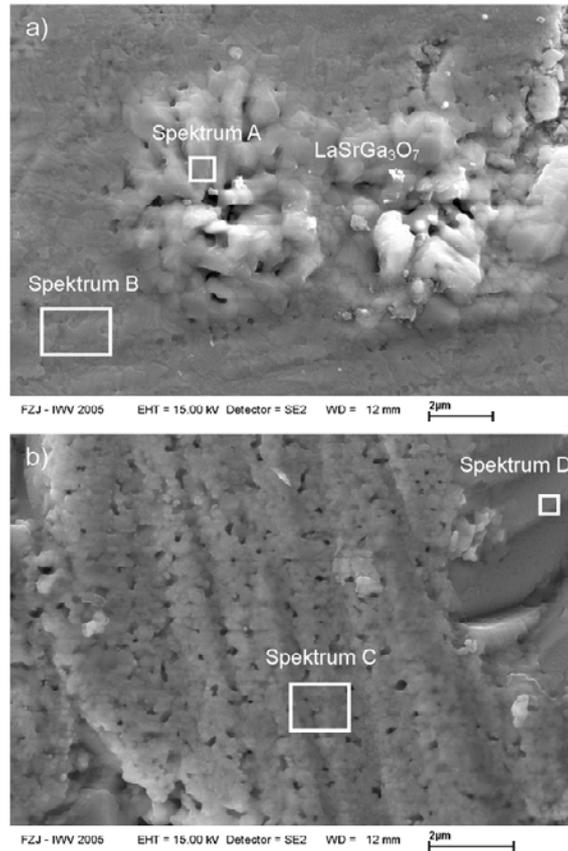


Bild 11.12: REM-Aufnahmen der Oberfläche von LSGM-2020 nach Auslagerungen bei 800°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$ für die Strömungsraten 80 ml·min⁻¹, a), und 1000 ml·min⁻¹, b), über 500 h bzw. 700 h.

Tabelle 11.3: Ergebnisse der EDX-Analysen in Gew.% für die markierten Stellen in Bild 11.12, nach Auslagerungen bei 800°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$.

	La	Sr	Ga	Mg	O	resultierende Phasenzusammensetzung
Spektrum A	7,92	6,84	20,21	0,36	64,66	LaSrGa ₃ O ₇
Spektrum B	17,70	2,95	14,03	3,57	61,76	(La _{0,83} Sr _{0,17}) _{1,17} (Ga _{0,75} Mg _{0,25})O _{3,51}
Spektrum C	17,50	3,27	15,04	2,64	61,55	(La _{0,81} Sr _{0,19}) _{1,17} (Ga _{0,82} Mg _{0,18})O _{3,41}
Spektrum D	19,11	3,12	18,92	2,81	56,04	(La _{0,84} Sr _{0,16}) _{1,02} (Ga _{0,85} Mg _{0,15})O _{2,50}
Ausgangsmaterial	16,50	4,11	14,50	3,90	60,96	(La _{0,80} Sr _{0,20}) _{1,02} (Ga _{0,79} Mg _{0,21})O _{3,31}

11.4.4. SNMS

Die Bilder 11.13 und 11.14 zeigen isotonenkorrigierte SNMS-Tiefenprofile von Ga, Mg, Sr und La für LSGM-2020 nach Auslagerungen bei 800°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$ über 500 h bei einer Strömungsrate von 80 ml·min⁻¹ und über 700 h bei einer Strömungsrate von 1000 ml·min⁻¹.

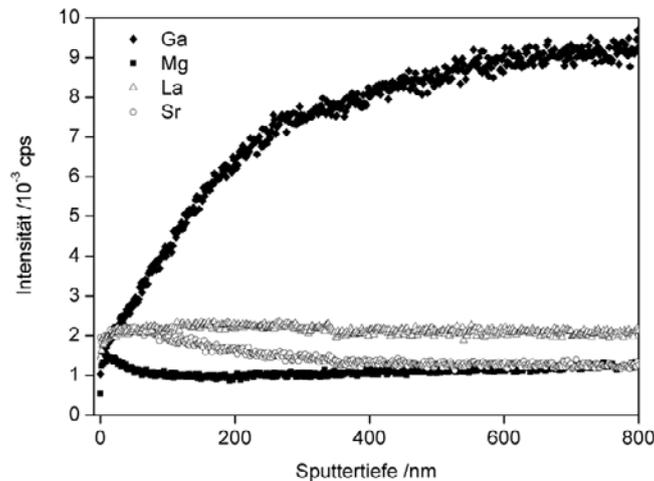


Bild 11.13: Isotonenkorrigierte SNMS-Tiefenprofile von Ga, Mg, Sr und La für LSGM-2020 nach einer Auslagerung bei 800°C über 700 h in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$ bei einer Strömungsrate von 1000 ml·min⁻¹.

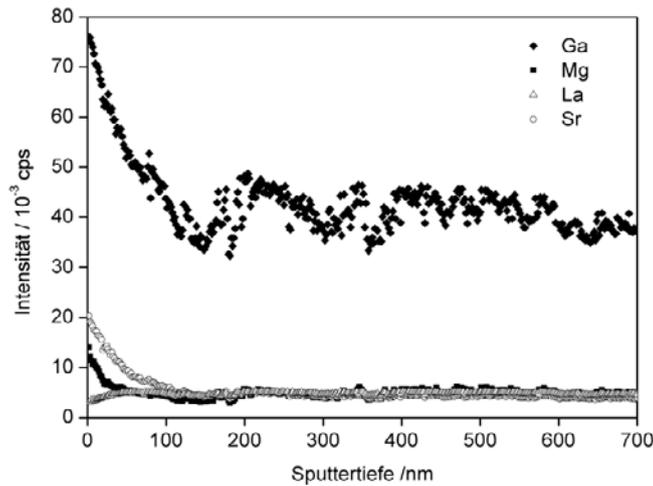


Bild 11.14: Isotopenkorrigierte SNMS-Tiefenprofile von Ga, Mg, Sr und La für LSGM-2020 nach einer Auslagerung bei 800°C über 500 h in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$ bei einer Strömungsrate von 80 ml·min⁻¹.

11.5. Einfluss der Dotierung auf die Verdampfung von dotierten Lanthangallaten

11.5.1. Transpirationsversuche

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Dotierungen auf die Ga-Verdampfung von dotierten Lanthangallaten wurden Transpirationsversuche an Proben der Materialien La_{0,76}Sr_{0,24}Ga_{0,80}Mg_{0,16}Fe_{0,04}O_{3-δ} (LSGMF-241604), La_{0,75}Sr_{0,25}Ga_{0,80}Mg_{0,12}Fe_{0,08}O_{3-δ} (LSGMF-251208), La_{0,70}Sr_{0,30}Ga_{0,80}Mg_{0,12}Fe_{0,08}O_{3-δ} (LSGMF-301208) und La_{0,70}Sr_{0,30}Ga_{0,60}Mg_{0,32}Fe_{0,08}O_{3-δ} (LSGMF-303208) vorgenommen, welche vom Korea Institute of Energy Research (KIER) in Daejeon, Südkorea, zur Verfügung gestellt worden sind. Die Versuche wurden bei 800°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrate von 1000 ml·min⁻¹ durchgeführt. Bild 11.15 zeigt die Ergebnisse der Transpirationsmessungen. Zum Vergleich ist die Ga-Verdampfung für LSGM-2020 unter denselben Versuchsbedingungen mit aufgetragen.

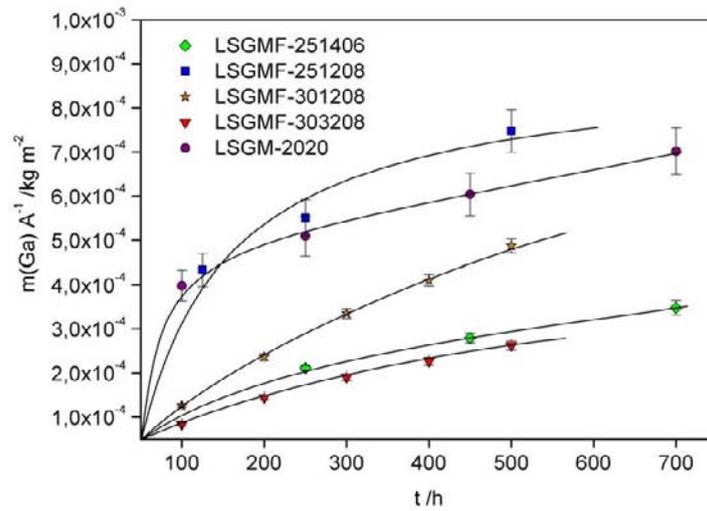


Bild 11.15: Verdampfte Masse pro Einheitsfläche für Ga in Abhängigkeit von der Zeit für LSGM-1020, LSGMF-241604, LSGMF-251208, LSGMF-301208 und LSGMF-303208 bei 800°C in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrate von 1000 ml·min⁻¹.

11.5.2. XRD

Bild 11.16 zeigt XRD-Diagramme für LSGM-1020, LSGMF-241604, LSGMF-251208, LSGMF-301208 und LSGMF-303208 nach Auslagerungen bei 800°C über 500 h bzw. 700 h in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrate von 1000 ml·min⁻¹. Zum Vergleich der gebildeten Phasen auf der Oberfläche, mit denen im Inneren des Materials, wurden die Proben nach den XRD-Messungen um 200-600 µm abgeschliffen und nochmals mittels XRD untersucht. Die erhaltenen XRD-Diagramme für LSGM-1020, LSGMF-241604, LSGMF-251208, LSGMF-301208 und LSGMF-303208 sind in Bild 11.17 abgebildet.

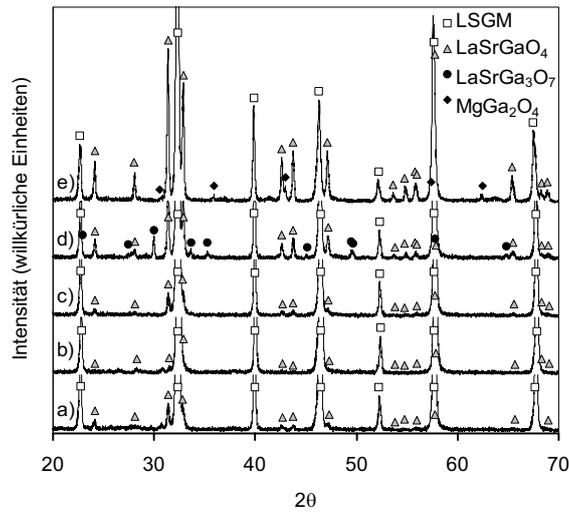


Bild 11.16: XRD-Diagramme für LSGM-1020, LSGMF-241604, LSGMF-251208, LSGMF-301208 und LSGMF-303208 nach Auslagerungen bei 800°C über 500 h bzw. 700 h in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$, bei einer Strömungsrate von 1000 ml·min⁻¹.

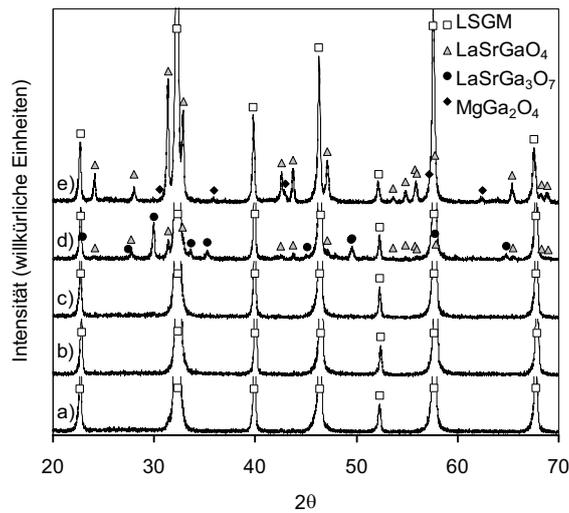
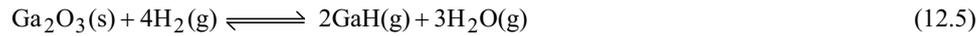
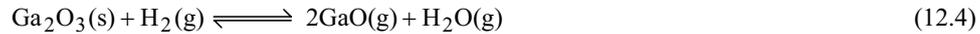
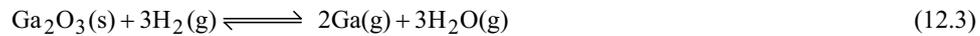
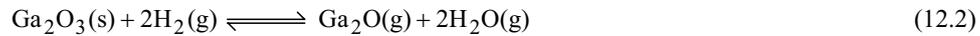
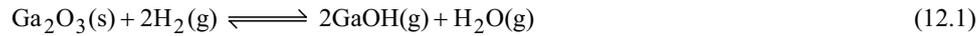


Bild 11.17: XRD-Diagramme für LSGM-1020, LSGMF-241604, LSGMF-251208, LSGMF-301208 und LSGMF-303208 in einer Tiefe von 200-600 μm unter der Oberfläche nach Auslagerungen bei 800°C über 500 h bzw. 700 h in Ar/H₂/H₂O mit $[n(\text{H}_2\text{O})/(n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2))]=0,20$ und einer Strömungsrate von 1000 ml·min⁻¹.

12. Diskussion der Galliumverdampfung

12.1. Die Gleichgewichtsverdampfung von Galliumoxid

Eine Voraussetzung zur Berechnung der Ga-Partialdampfdrücke aus Messungen mit der Transpirationsmethode nach Gl. (6.30) ist die Kenntnis der Art der vorherrschenden Ga-Spezies in der Gasphase. Diese kann mit der Transpirationsmethode nicht direkt bestimmt werden. Die Angaben in der Literatur bezüglich der Verdampfung von $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ sind widersprüchlich (siehe Abschnitt 4.7). Grundsätzlich können die folgenden Reaktionsgleichungen für die Verdampfung von $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ formuliert werden:



Für die Gleichungen kann das Massenwirkungsgesetz angewandt werden. Durch Umformen und Logarithmieren erhält man dann die Gleichungen

$$\log p(\text{GaOH}) = -\frac{1}{2} \log p(\text{H}_2\text{O}) + \log p(\text{H}_2) + \frac{1}{2} \log K + \frac{1}{2} \log p^0 \quad (12.6)$$

$$\log p(\text{Ga}_2\text{O}) = -2 \log p(\text{H}_2\text{O}) + 2 \log p(\text{H}_2) + \log K + \log p^0 \quad (12.7)$$

$$\log p(\text{Ga}) = -\frac{3}{2} \log p(\text{H}_2\text{O}) + \frac{3}{2} \log p(\text{H}_2) + \log K + 2 \log p^0 \quad (12.8)$$

$$\log p(\text{GaO}) = -\frac{1}{2} \log p(\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2} \log p(\text{H}_2) + \log K + 2 \log p^0 \quad (12.9)$$

und

$$\log p(\text{GaH}) = -\frac{3}{2} \log p(\text{H}_2\text{O}) + 2 \log p(\text{H}_2) + \frac{1}{2} \log K + \frac{1}{2} \log p^0 \quad (12.10)$$

Die Gleichungen (12.6) bis (12.10) stellen lineare Beziehungen zwischen den Partialdampfdrücken der Ga-Spezies und dem Wasserdampfpartialdruck her. In Bild 12.1 ist der Logarithmus der gemessenen Transportraten k_v bei Gleichgewichtsverdampfungsmessungen mit $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in H_2 in Abhängigkeit der Feuchte (siehe Tabelle 11.2) gegen den Logarithmus der jeweiligen Wasserdampfpartialdrücke aufgetragen. Die Transportraten k_v aus den Transpirationsversuchen ist nach Gl. (6.30) proportional zu dem Partialdampfdruck. In das Diagramm sind Geraden eingezeichnet mit den Steigungen -0,5, -2 und -1,5, die die Abhängigkeiten des Logarithmus des Partialdampfdrucks der verschiedenen Ga-Spezies von dem Logarithmus des Wasserdampfpartialdrucks nach den Gleichungen (12.6) bis (12.10) wiedergeben.

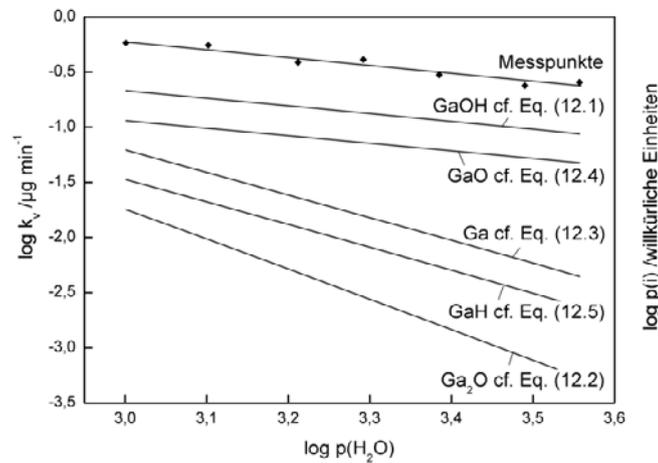


Bild 12.1: Logarithmus der gemessenen Transportraten k_v in Abhängigkeit von dem Logarithmus des eingestellten Wasserdampfpartialdrucks für die Verdampfung von $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in feuchtem H_2 bei 800°C . Zum Vergleich sind Geraden mit Steigungen entsprechend der Reaktionsgleichungen (12.1) bis (12.5) eingezeichnet.

In Bild 12.1 erkennt man, dass die Abhängigkeit der gemessenen Transportraten von dem Wasserdampfpartialdruck dieselbe ist, wie in den Gleichungen (12.6) und (12.9). Das bedeutet, dass entweder Gl. (12.1) oder Gl. (12.4) die vorherrschende Verdampfungsreaktion beschreibt. Die Reaktionsgleichung (12.4) kann davon aufgrund von thermodynamischen Berechnungen ausgeschlossen werden. Folglich ist $\text{GaOH}(\text{g})$ unter den Versuchsbedingungen die häufigste Ga-haltige Gasspezies.

In Bild 12.2 und 12.3 sind Vergleiche der gemessenen Partialdampfdrücke mit Partialdampfdrücken für verschiedene Ga-Spezies aufgetragen, die mit Hilfe des Thermodynamikprogramms FactSage, unter Verwendung der SGPS-Datenbank, berechnet worden sind. Bild 12.2 zeigt die gemessenen und berechneten Partialdampfdrücke für die Verdampfung von reinem $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ bei Temperaturen zwischen 600°C und 900°C in einer $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre mit einem molaren Wasserdampfanteil von $x(\text{H}_2\text{O})=0,20$ bezogen auf H_2 . In Bild 12.3 sind die gemessenen und berechneten Partialdampfdrücke über reinem $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ bei 800°C in einer $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre in Abhängigkeit von dem Wasserdampfpartialdruck aufgetragen.

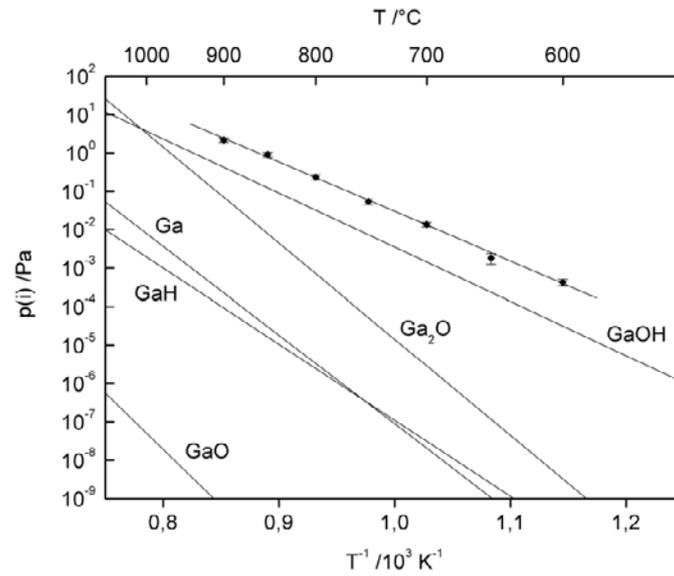


Bild 12.2: Gemessene und berechnete Partialdampfdrücke in Abhängigkeit von der Temperatur für die Verdampfung von reinem $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in einer $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre mit einem molaren Wasserdampfanteil von $x(\text{H}_2\text{O})=0,20$ bezogen auf H_2 .

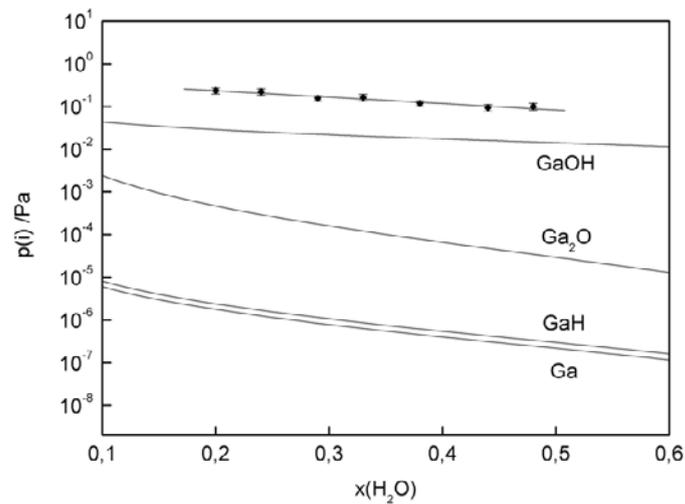


Bild 12.3: Gemessene und berechnete Partialdampfdrücke über reinem $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ in Abhängigkeit von dem Wasserdampfpartialdruck bei 800°C in einer $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre.

Die in dieser Arbeit bestimmten Partialdampfdrücke sind etwa 7 % höher als die Summe der mit FactSage/SGPS berechneten Partialdampfdrücke der einzelnen Ga-Spezies.

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie und -entropie von Gl. (12.1) wurde eine Auswertung nach dem Zweiten und dem Dritten Hauptsatz gemacht (siehe Abschnitt 4.1.2.).

Aus der Auftragung von $\ln K$ gegen T^{-1} , entsprechend dem zweiten Hauptsatz, wurde die Ausgleichsgerade erhalten

$$\ln K = -(59701,22 \pm 1774,41) \frac{1}{T} + (31,45 \pm 1,76). \quad (12.11)$$

Aus Gl. (12.11) können die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie für Gl. (12.1) bei einer mittleren Temperatur von 1023 K berechnet werden mit $\Delta_r H^0_{1023K} = (496,38 \pm 14,75) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta_r S^0_{1023K} = (261,49 \pm 14,64) \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$. Diese Werte können unter Zuhilfenahme der Enthalpie- und Entropieinkremente aus der Literatur [175] für die Standardtemperatur von 298,15 K umgerechnet werden. Dadurch erhält man die Werte $\Delta_r H^0_{298K} = (521,93 \pm 14,75) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta_r S^0_{298K} = (304,13 \pm 14,64) \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$.

Für die Auswertung nach dem Dritten Hauptsatz wurden Werte für die freien Enthalpiefunktionen f_{ef} (siehe Gl. (4.11)) aus der Datenbank von IVTANTHERMO [175] verwendet. Tabelle 12.1 enthält die bestimmten Gleichgewichtskonstanten K für Gl. (12.1), die berechneten Änderungen der freien Enthalpiefunktionen sowie die erhaltenen Werte für die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^0_{298K}$.

Tabelle 12.1: Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie von Gl. (12.1) durch eine Auswertung nach der Dritte-Hauptsatz-Methode auf Basis der freien Enthalpiefunktionen von IVTANTHERMO.

T K	$K(T)$	$\Delta \left(\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right)$ $\text{J}\cdot(\text{K mol})^{-1}$	$\Delta_r H^0_{298K}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
873	$4,40 \cdot 10^{-16}$	-299,00	$527,83 \pm 3,17$
923	$8,07 \cdot 10^{-15}$	-297,70	$534,53 \pm 3,53$
973	$4,57 \cdot 10^{-13}$	-296,43	$529,59 \pm 1,41$
1023	$7,13 \cdot 10^{-12}$	-295,20	$532,17 \pm 1,17$
1073	$1,38 \cdot 10^{-10}$	-293,99	$530,47 \pm 0,53$
1123	$2,05 \cdot 10^{-9}$	-292,82	$528,63 \pm 2,37$
1173	$1,18 \cdot 10^{-8}$	-291,67	$533,78 \pm 2,78$
		Σ	$531,00 \pm 2,14$

Die aus der Auswertung nach der Methode des Dritten Hauptsatzes erhaltenen Werte für $\Delta_r H^0_{298K}$ in Tabelle 12.1 stimmen sehr gut miteinander überein, und zeigen keine Abhängigkeit von der Versuchstemperatur. Sie weisen außerdem eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Zweiten-Hauptsatz-Auswertung auf. Aus diesen beiden Aspekten kann man schließen, dass die gemessenen Daten und die daraus abgeleiteten thermodynamischen Größen eine hohe Genauigkeit aufweisen.

Tabelle 12.2 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse der Auswertungen nach dem Zweiten und Dritten Hauptsatz mit Daten aus der Literatur.

Tabelle 12.2: Vergleich der Ergebnisse der Auswertung nach dem Zweiten und Dritten Hauptsatz mit Daten aus der Literatur.

	diese Arbeit		Jacobson et al. [224]	FactSage/ SGPS [176], IVTAN [175]	NBS Tables [177]
	2. Hauptsatz	3. Hauptsatz			
$\Delta_r H^0_{298K} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	521,93±14,75	531,00±2,14	616,33	561,91	618,06
$\Delta_r S^0_{298K} \text{ J}\cdot(\text{K mol})^{-1}$	304,06±14,64	-	315,04	312,72	-
$\Delta_r G^0_{298K} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	431,32±19,10	-	522,45	468,67	-

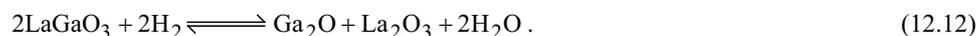
Die berechneten Werte von FactSage/SGPS in Bezug auf Gl. (12.1) sind identisch mit denen von IVTANTHERMO. Die Werte von Jacobson et al. [224] weichen in Bezug auf die Standardreaktionsenthalpien $\Delta_r H^0_{298K}$ deutlich von denen von FactSage/SGPS bzw. IVTANTHERMO ab, zeigen aber eine hohe Übereinstimmung mit den berechneten Werten auf Grundlage der NBS-Datenbank. Die Standardreaktionsentropien zeigen bei allen verwendeten Datenbanken eine gute Übereinstimmung und entsprechen auch dem experimentellen Wert aus dieser Arbeit innerhalb der Messgenauigkeit. Dies bestätigt die Zuverlässigkeit der ermittelten Daten.

Die in dieser Arbeit bestimmte Standardreaktionsenthalpie für Gl. (12.1) von (531,00±2,14) kJ·mol⁻¹ liegt 6 % unterhalb der mit FactSage/SGPS bzw. IVTANTHERMO berechneten, und 14 % unterhalb der auf Grundlage der NBS-Datenbank berechneten Standardreaktionsenthalpie.

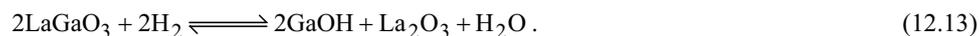
Die Unterschiede zwischen den gemessenen und den berechneten Partialdampfdrücken lassen sich auf ungenaue Angaben bezüglich der, in der Literatur angegebenen, Standardbildungsenthalpien für GaOH(g) zurückführen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Ga-Verdampfung von Ga₂O₃(s) in H₂/H₂O-Atmosphären unter Bildung von GaOH(g) höher ist als aufgrund von Literaturberechnungen angenommen worden ist.

12.2. Thermodynamik der Ga-Verdampfung von dotierten Lanthangallaten

Ähnlich wie bei der Verdampfung von Ga₂O₃(s) sind die Literaturangaben in Bezug auf die Verdampfungsreaktion von dotierten Lanthangallaten widersprüchlich. Yamaji et al. [132, 133] beobachteten die Bildung von festem La₂O₃(s) infolge der Verdampfung von Ga aus dotierten Lanthangallaten. Für die Verdampfung von Lanthangallat formulierten sie die Reaktionsgleichung [131]



Von Kunczewicz-Kupczyk et al. [125] wurde aufgrund thermodynamischer Berechnungen postuliert, dass GaOH(g) die vorherrschende Ga-Spezies in der Gasphase über dotierten Lanthangallaten sein muss. Die Reaktionsgleichung für die Verdampfung von Lanthangallat wäre demnach



Die Standardbildungsenthalpie und die Standardbildungsentropie für $\text{LaGaO}_3(\text{s})$ betragen nach Kunczewicz-Kupczyk et al. [124] $\Delta_f H_{298\text{K}}^0 = -1475 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta_f S_{298\text{K}}^0 = 127,73 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$. Die Wärmekapazität von $\text{LaGaO}_3(\text{s})$ kann aus den Wärmekapazitäten von $\text{La}_2\text{O}_3(\text{s})$ und $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ mit Hilfe der Neumann-Kopp'schen Regel abgeschätzt werden als $C_p = 100,42 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$. Die thermodynamischen Daten der anderen beteiligten Stoffe sind in der Literatur angegeben [175]. Auf Grundlage dieser Daten können die freien Standardreaktionsenthalpien für Gl. (12.12) und (12.13) berechnet werden. Für Gl. (12.12) erhält man den Wert $\Delta_r G_{1073\text{K}}^0 = 251,41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für Gl. (12.13) $\Delta_r G_{1073\text{K}}^0 = 301,80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für die Ga-Partialdampfdrücke erhält man mit Hilfe der van't Hoff'schen Reaktionsisothermen bei 800°C , in einer $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre mit einem Druck von 1 bar und einem $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis von 4:1, die Werte $p(\text{Ga}_2\text{O}) = 9,34 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$ und $p(\text{GaOH}) = 8,17 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. Aus diesen Berechnungen wird deutlich, dass $\text{GaOH}(\text{g})$ auch bei der Verdampfung von Lanthangallaten die Ga-Spezies mit dem höchsten Partialdampfdruck ist.

12.3. Die Verdampfung von dotierten Lanthangallaten

Ein Vergleich der Ergebnisse zeitabhängiger Transpirationsversuche unter Gleichgewichtsbedingungen in Bild 11.3 für $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ und die beiden dotierten Lanthangallate $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM-1020) und $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM-2020) zeigt, dass bei $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s})$ die transportierte Masse an Ga proportional zu der Zeit ist, während bei den dotierten Lanthangallate LSGM-1020 und LSGM-2020 die transportierte Masse an Ga mit zunehmender Zeit abnimmt. Dieses Verdampfungsverhalten ist typisch für diffusionsabhängige Verdampfungsprozesse, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben worden ist. Diese Beobachtung wird durch die Abnahme Ga-Konzentration an der Oberfläche von LSGM-1020 mit Zunahme der Zeit, wie die SNMS-Tiefenprofilen in Bild 11.4 zeigen, bestätigt. Aufgrund des Vorliegens eines zeitabhängigen Verdampfungsverhaltens können für die Reaktion von dotierten Lanthangallaten mit H_2 keine Partialdampfdrücke bestimmt werden.

Die zeitabhängigen Transpirationsversuche an LSGM-1020 und LSGM-2020 in den Bildern 12.5 bis 12.7 zeigen, dass Ga das am stärksten verdampfende Element bei dotierten Lanthangallaten ist, gefolgt von Mg. Die verdampfte Menge an Sr und La ist um mehr als eine Größenordnung niedriger als die von Mg und bis zu 3 Größenordnungen niedriger als die von Ga. Das Vorliegen einer inkongruenten Verdampfung von dotierten Lanthangallaten wurde auch von Yamaji et al. [32] und Matraszek et al. [225] beschrieben. Die vornehmliche Verdampfung von Ga und Mg, die beide B-Seiten Positionen in der ABO_3 -Struktur des Perowskiten einnehmen, führt zu einem allmählichen Überschuss der A-Seiten Kationen La und Sr im Material. Stevenson et al. [226] und Yamaji et al. [227] berichtet, dass bei dotierten Lanthangallaten eine A-Seiten-Überstoichiometrie zur Bildung der Phase LaSrGaO_4 und eine B-Seiten-Überstoichiometrie zur Bildung der Phase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ führt. Die Verdampfung von Ga und Mg auf der B-Seite müsste demnach zur Bildung der Phase LaSrGaO_4 führen. Für LSGM-1020 konnte dies in dieser Arbeit durch XRD-Messungen in Bild 11.8 und durch EDX-Analysen nicht bestätigt werden. Der Grund dafür könnte an einer leichten B-Seiten Überstoichiometrie des Ausgangsmaterials (siehe Tabelle 5.11) liegen, für die die gewählten Versuchsdauern nicht ausreichten, um durch Verdampfung der B-Seiten-Kationen eine ausreichend hohe A-Seiten Überstoichiometrie hervorzurufen, so dass es zur Bildung der Phase LaSrGaO_4 kommen konnte.

Zur Analyse der Verdampfungskinetik wurden die Mengen an verdampftem Ga pro Fläche für die Temperaturen 700°C , 800°C und 900°C in den Bildern 11.5-11.7 an ein einfaches mathematisches Modell für die diffusionskontrollierte Oberflächenverdampfung von einem hal-

unendlichen Medium nach Crank [58] angepasst. Die Beschreibung des Modells ist in Abschnitt 4.2.2 gegeben.

Das Modell in Gl. (4.19) enthält den Diffusionskoeffizienten D und die Proportionalitätskonstante α . Für beide wurde eine Temperaturabhängigkeit auf Grundlage eines Arrhenius-Ansatzes angenommen mit

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right) \quad (12.14)$$

und

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{Q_\alpha}{RT}\right). \quad (12.15)$$

Darin stehen D_0 für eine Diffusionskonstante, Q_D für die Aktivierungsenergie der Diffusion, α_0 für eine Proportionalitätskonstante und Q_α für eine Aktivierungsenergie der Verdampfung. Für die Anpassungen wurden die Gleichungen (12.14) und (12.15) in Gl. (4.19) eingesetzt. Unter den Versuchsbedingungen gilt $C_v=0$, d.h. es wird angenommen, dass das Trägergas kein Ga enthält. Die Ausgangskonzentration $C_0=1536,96 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ von Ga an der Oberfläche von LSGM-1020 wurde aus den Gitterparametern berechnet, die in der Literatur angegeben sind [25, 228-230]. Die auf diese Weise veränderte Gleichung (4.19) wurde mit Hilfe der Methode der Minimierung der Fehlerquadrate an die gemessenen Galliumverdampfungskurven in den Bildern 11.5 bis 11.7, für die Temperaturen 700°C , 800°C und 900°C , angepasst. Für alle 3 Anpassungen wurden dieselben Variablen D_0 , Q_D , α_0 und Q_α verwendet. Die erhaltenen Anpassungsparameter sind: $D_0=4,41\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $Q_D=229,60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\alpha_0=3,97\cdot 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und $Q_\alpha=239,36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das Bestimmtheitsmaß der Anpassung ist $R^2=0,9908$. In Bild 12.4 ist das Ergebnis der Anpassung zu sehen.

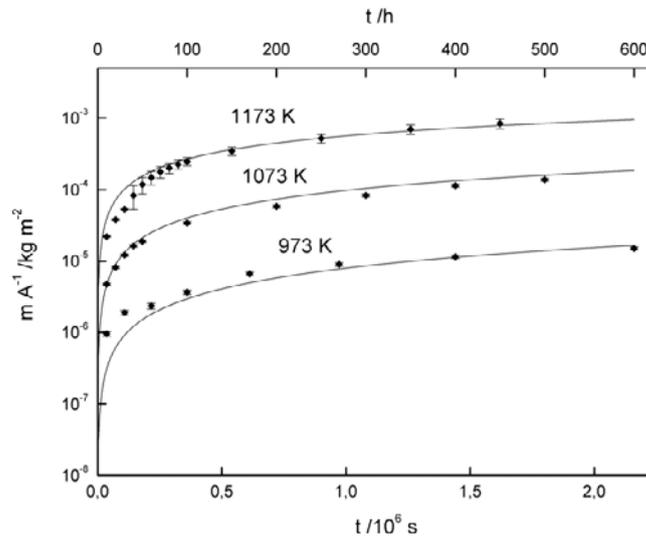


Bild 12.4: Anpassung der gemessenen Galliumverdampfung für LSGM-1020 bei 700°C , 800°C und 900°C in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ durch Minimierung der Fehlerquadrate an ein Diffusionsmodell für die Oberflächenverdampfung von einem halbinendlichen Medium nach Crank [58], mit den Anpassungsparametern

$D_0=4,41\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $Q_D=229,60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\alpha_0=3,97\cdot 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und $Q_\alpha=239,36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und dem Bestimmtheitsmaß $R^2=0,9908$.

Ähnliche Parameter wurden von Yamaji et al. [133] für LSGM-1020 durch Anpassung von SIMS-Profilen für Ga an eine abgeleitete Form der Gl. (4.19) bestimmt.

Die in dieser Arbeit mit Hilfe der Transpirationsmethode ermittelten kinetischen Parametern D und α sind in Tabelle 12.3 mit den Literaturwerten von Yamaji et al. [133] verglichen.

Tabelle 12.3: Vergleich der kinetischen Parameter D und α aus dieser Arbeit mit Literaturwerten von Yamaji et al. [133] für LSGM-1020 bei 700°C, 800°C und 900°C in Ar/H₂/H₂O.

T /K	diese Arbeit		Yamaji et al. [133]	
	D /cm ² ·s ⁻¹	α /cm·s ⁻¹	D /cm ² ·s ⁻¹	α /cm·s ⁻¹
973	$2,09\cdot 10^{-17}$	$6,17\cdot 10^{-13}$	$5,82\cdot 10^{-17}$	$1,89\cdot 10^{-12}$
1073	$3,22\cdot 10^{-16}$	$7,20\cdot 10^{-12}$	$3,26\cdot 10^{-16}$	$5,39\cdot 10^{-11}$
1173	$2,51\cdot 10^{-15}$	$9,82\cdot 10^{-11}$	$1,36\cdot 10^{-15}$	$8,70\cdot 10^{-10}$

Die Diffusionskoeffizienten von Ga aus dieser Arbeit in Tabelle 12.3 stimmen annähernd mit denen von Yamaji et al. [133] überein. Die Verdampfungskonstanten α weichen im Gegensatz dazu um bis zu eine Größenordnung voneinander ab. Die Unterschiede in den kinetischen Parametern können durch die verschieden langen Versuchsdauern von 10 h bei Yamaji et al. gegenüber 450 h bis 600 h in dieser Arbeit erklärt werden. Darüberhinaus können die ungleichen Versuchsbedingungen in Bezug auf die Flussrate, die Feuchte oder die genaue Probenzusammensetzung eine Rolle spielen. Insgesamt sind die Ergebnisse dieser Arbeit aufgrund der längeren Versuchszeiten, der direkten Bestimmung der verdampften Menge an Ga mit der Transpirationsmethode und der Anpassung der Ergebnisse von allen 3 Verdampfungskurven, bei verschiedenen Temperaturen, an einen einzigen Datensatz als zuverlässiger im Vergleich zu den Werten von Yamaji et al. [133] anzusehen. Die in dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten sind aufgrund der sich ändernden Zusammensetzung des Festkörpers während der Versuche nicht mit den Selbstdiffusionskoeffizienten von Ga in homogenen Festkörpern zu vergleichen.

Neben der Temperatur und der Zeit wurden auch weitere Einflussgrößen auf die Verdampfung von Ga für dotierte Lanthangallate untersucht. Die Ergebnisse der Transpirationsversuche in den Bildern 11.9 und 11.10 zeigen, dass die Verdampfungsraten von Ga und der anderen Elemente abhängig von der Flussrate des Trägergases ist. Für hohe Flussraten von 1000 ml·min⁻¹ nehmen die Verdampfungsraten für LSGM-2020 in Bild 11.9 mit zunehmender Zeit ab. Innerhalb von 200 h sinkt die Ga-Verdampfungsraten um mehr als eine Größenordnung. Dieses Verhalten entspricht auch den Ergebnissen der Transpirationsmessungen für LSGM-1020 in den Bildern 11.5 bis 11.7. Bei niedrigen Flussraten von 80 ml·min⁻¹ ändert sich die Ga-Verdampfungsraten in Bild 11.10 über mehrere hundert Stunden dagegen kaum und ist deutlich höher wie bei der Flussrate von 1000 ml·min⁻¹.

Die Ursache dieses Effekts kann auf die Ausbildung unterschiedlicher Phasen bei dem Material in Abhängigkeit von der Flussrate zurückgeführt werden. Die XRD-Diagramme in Bild 11.11 zeigen, dass auf der Oberfläche von LSGM-2020 bei 800°C, bei einer anliegenden Flussrate von 80 ml·min⁻¹ nach 500 h die Phase LaSrGa₃O₇ gebildet worden ist, wohingegen bei einer Flussrate von 1000 ml·min⁻¹ bei 800°C über 700 h die Phase LaSrGaO₄ entstanden ist. Letzteres entspricht den Erwartungen aufgrund der Ergebnisse von Stevenson et al. [226]

und Yamaji et al. [227] (siehe oben). Die Bildung von LaSrGaO_4 kann auch aus dem Phasendiagramm von Matraszek et al. [231] abgeleitet werden. Gemäß dessen kommt es aufgrund der Ga-Abreicherung durch Verdampfung zu einem Übergang von dem Einphasenbereich der Perowskitphase in ein Dreiphasengebiet, bestehend aus der Perowskitphase und den Phasen LaSrGaO_4 und MgO . Tabelle 12.4 zeigt einen Vergleich verschiedener Parameter für die Phasen LSGM, LaSrGaO_4 und $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ aus der Literatur.

Tabelle 12.4: Vergleich von Struktur, Einheitszellvolumen, EHZV, Anzahl der Formeleinheiten pro Einheitszelle, Z, Ionenpackungsdichte, ρ_p , Ga-Dichte, ρ_{Ga} , und elektrische Leitfähigkeit, σ , für die Phasen LSGM, LaSrGaO_4 und $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ aus Literaturangaben.

Phase	Struktur	EHZV / \AA^3	Z	ρ_p /%	ρ_{Ga}^* / $(\text{Ga}^{3+}) \text{ nm}^{-3}$	σ (800°C) / S cm^{-1}
LSGM-1020	Perowskit	239,40 [228]	4	13,68	13,37	$1,3 \cdot 10^{-1}$ [140]
LaSrGaO_4	K_2NiF_4	188,43 [232]	2	19,48	10,61	10^{-5} [233]
$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$	Melilit	346,10 [234]	2	14,70	17,34	$10^{-3} \cdot 10^{-5}$ [233, 235]

* berechnet mit den Kationenradien $r(\text{La}^{3+})=106 \text{ pm}$, $r(\text{Sr}^{2+})=110 \text{ pm}$, $r(\text{Ga}^{3+})=62 \text{ pm}$ and $r(\text{Mg}^{2+})=65 \text{ pm}$ aus Ref. [236].

In den REM-Aufnahmen in Bild 11.12 ist zu erkennen, dass sich auf der Oberfläche der Probe, die mit einer Strömungsrate von $1000 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ausgelagert worden ist, eine poröse Schicht gebildet hat, welche die Probe vollständig bedeckt. Die Dicke der Schicht lässt sich mit Hilfe der SNMS-Tiefenprofile in Bild 11.13 mit einigen hundert Nanometern abschätzen. Die Phase LaSrGaO_4 kann aufgrund der geringen Dicke der Schicht und der geringen Größe der Kristallite mit EDX nicht nachgewiesen werden. Die Porosität der Schicht kann aufgrund des Ga-Verlustes und der dichteren Packung der Phase LaSrGaO_4 gegenüber der Perowskit-Phase (siehe Tabelle 12.4) erklärt werden.

Für die Probe, die mit einer Strömungsrate von $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ausgelagert worden ist, erkennt man in der REM-Aufnahme in Bild 11.12, dass sich über die Oberfläche verteilt poröse, nach außen gewachsene Bereiche mit Durchmessern zwischen $3 \mu\text{m}$ und $8 \mu\text{m}$ befinden. Diese Bereiche konnten mit Hilfe der EDX-Analyse in Tabelle 11.3 eindeutig als die Phase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ identifiziert werden. Die Größe der $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ -Bereiche liegt in der Größenordnung der Körner der Perowskit-Phase. Die Ga-Dichte von $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ ist etwa 30 % höher, verglichen mit LSGM (siehe Tabelle 12.4). Dies erklärt qualitativ die Ergebnisse der SNMS-Tiefenprofilmessungen in Bild 11.14, die eine Überhöhung der Ga-Konzentration an der Oberfläche aufweisen. Die Bildung einer Ga-reichen Phase auf der Oberfläche der LSGM-Probe bei einer Auslagerung in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ steht im Widerspruch zu der gleichzeitig stattfindenden Ga-Verdampfung. Die Ursache für die Bildung von $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ könnte auf Inhomogenitäten in der Ga-Konzentration der einzelnen Körner zurückzuführen sein. Aufgrund der geringen Strömungsraten des Trärgases von $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ findet eine Abreicherung von Ga durch Verdampfung nicht schnell genug statt, um die Bildung der Phase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ zu verhindern. Der Vergleich mit einer bei 800°C an Luft ausgelagerten Probe zeigt, dass die Bildung der Phase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ mit der $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre zusammenhängen muss. Ob die Verdampfung von Ga und/oder Mg dabei eine entscheidende Rolle spielt, kann vermutet werden. Die Bildung der beiden Phasen LaSrGaO_4 und $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ auf den untersuchten Proben könnte durch die leichte A-Seiten Überstoichiometrie des Ausgangsmaterials beschleunigt worden sein (siehe Tabelle 5.11), da sowohl LaSrGaO_4 als auch $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ im Vergleich zu stöchiometrischem LSGM-2020 einen höheren Sr-Gehalt aufweisen.

Die Verdampfung von Ga und Mg im Zusammenhang mit dem Auftreten der Phase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ in Bild 11.10 unterliegt keiner Zeitabhängigkeit, die auf einen diffusionskontrollierten Verdampfungsprozess schließen ließe. Der Einfluss der $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ -Phase auf die beobachtete unveränderlich hohe Verdampfung von Ga könnte mit der Bildung tiefer Poren zusammenhängen, durch die ständig frische Oberflächen, die noch nicht an Ga verarmt sind, mit der Gasphase in Kontakt kommen. Die zu erwartende abflauende Verdampfung von Ga und Mg von Oberflächen, die über längere Zeit der $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre ausgesetzt waren, wird dabei von den höheren Verdampfungsraten frischer Oberflächen überlagert.

Im Gegensatz dazu hat die Bildung der Phase LaSrGaO_4 praktisch keinen Einfluss auf die Verdampfung von Ga und Mg. Die Ga- und Mg-Verdampfung hängt von der Diffusion dieser Elemente an die Oberfläche ab. Aufgrund der hohen Porosität der Ga-verarmten Randzone, in der sich die Phase LaSrGaO_4 befindet, spielt diese keine Rolle bei der weiteren Ga- und Mg-Verdampfung.

Bezüglich der Verwendung von dotierten Lanthangallaten für SOFCs stellt sich die Frage, inwieweit die gebildeten Sekundärphasen LaSrGaO_4 und $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ die Funktion von dotierten Lanthangallaten als Elektrolytmaterial beeinträchtigen. Nach Tabelle 12.4 ist die elektrische Leitfähigkeit von LaSrGaO_4 und $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ bei 800°C etwa 4 Größenordnungen niedriger als die von LSGM. Die Leitfähigkeit von $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ kann aufgrund eines weiten Homogenitätsbereichs um bis zu 2 Größenordnungen nach oben variieren [235]. Die sich einstellende Porosität bei der Bildung der Nebenphasen führt zu einer Verringerung der Kontaktfläche des Elektrolyten mit der Anode, und bewirkt dadurch einen Anstieg des elektrischen Widerstands an der Grenzfläche. Auf diese Weise kann die Ga-Verdampfung mit dem damit verbundenen Auftreten von Nebenphasen zu einem Anstieg des elektrischen Widerstands und damit zu einer Degradation der Zelleistung führen.

Die Zusammensetzung der dotierten Lanthangallate spielt in Bezug auf die Neigung des Materials zur Bildung von Nebenphasen eine wichtige Rolle. Daneben kann sie auch die Ga-Verdampfung beeinflussen. Der Vergleich der Ga-Verdampfung von LSGM-1020 und LSGM-2020 in Bild 11.6 zeigt eine etwas höhere Ga-Verdampfung für LSGM-2020. Dies wurde indirekt auch von Yamaji et al. durch SIMS-Tiefenprofile nachgewiesen [133]. Die Ursache liegt an einer etwas höheren Ga-Diffusionsgeschwindigkeit in LSGM-2020 verglichen zu LSGM-1020. Dies wurde durch Angaben in der Literatur bezüglich der Diffusionskoeffizienten von Ga in den beiden Materialien bei 1400°C bestätigt [133, 237].

Die Untersuchung der Ga-Verdampfung verschiedener Fe-dotierter Lanthangallate in Bild 11.15 zeigt, dass die stärkste Ga-Verdampfung bei LSGMF-251208 auftritt, gefolgt von LSGM-2020, LSGMF-301208, LSGMF-251406 und LSGMF-303208. Letztere Zusammensetzung weist gegenüber den anderen untersuchten Materialien eine um 25 % niedrigere Ga-Konzentration auf, wodurch deren niedrige Ga-Verdampfung zum Teil erklärt werden kann. Die Verläufe der einzelnen Verdampfungskurven unterscheiden sich teilweise deutlich voneinander. LSGMF-251208, LSGM-2020 und LSGMF-251408 zeigen eine rasche Abnahme der Ga-Freisetzungsrates mit zunehmender Zeit. Dieses Verhalten ist typisch für diffusionskontrollierte Verdampfungsprozesse. Die Ga-Freisetzungsrates von LSGMF-303208 und LSGMF-301208 nehmen dagegen mit zunehmender Zeit langsam ab, so dass ein annähernd linearer Verlauf der Verdampfungskurve beobachtet wird. Der Grund für dieses Verhalten kann auf die Existenz sekundärer Phasen im Ausgangsmaterial zurückgeführt werden (siehe Bild 11.17). Das Grundmaterial LSGMF-301208 enthält die Phase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Bei den flussratenabhängigen Verdampfungsversuchen mit LSGM-2020 in Bild 11.10 war beobachtet worden, dass das Auftreten dieser Phase zu einer nahezu konstanten Ga-Freisetzungsrates des Materials führt. Daraus kann gefolgert werden, dass die Phase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ sich als schädlich in Bezug auf die Ga-Verdampfung von dotierten Lanthangallaten erweist und ihre Bildung vermieden werden sollte. Das Vorliegen der Phase LaSrGaO_4 im Ausgangsmaterial von LSGMF-303208 hat im Gegensatz dazu nur geringe Auswirkungen auf das Ga-

Verdampfungsverhalten. Mit zunehmender Dauer der Auslagerungen in H_2 -haltigen Atmosphären bei $800^\circ C$ wird die Bildung der Phase $LaSrGaO_4$ schließlich bei allen der untersuchten Legierungen beobachtet (siehe Bild 11.16).

Aussagen bezüglich des Einflusses der Konzentrationen einzelner Dotierungselemente auf die Ga-Verdampfung sind anhand der Ergebnisse in Bild 11.15 nur unter Vorbehalt möglich. Für die meisten der untersuchten Fe-dotierten Lanthangallate ist die Ga-Verdampfung niedriger als für das nicht-Fe-dotierte Material LSGM-2020. Dieser Effekt lässt sich nur bedingt durch die speziellen Eigenschaften von Fe erklären. Ein Vergleich zwischen den Materialien LSGMF-251406 und LSGMF-251208 zeigt, dass in diesem Beispiel das Material mit dem höheren Fe-Gehalt auch die höhere Ga-Freisetzung aufweist. Ein hoher Sr-Gehalt scheint die Ga-Verdampfung zu verringern, wie man anhand Ga-Verdampfung der Materialien LSGMF-251208 und LSGMF-301208 in Bild 11.15 erkennen kann. Diese Beobachtung steht allerdings im Gegensatz zu der von Yamaji et al. [133], die eine höhere Ga-Abreicherung bei höheren Sr-Gehalten des Ausgangsmaterials festgestellt haben. Aus dem Vergleich der Ga-Verdampfung der Materialien LSGMF-301208 und LSGMF-303208 in Bild 11.15 kann unter Berücksichtigung, dass letzteres Material 25 % weniger Ga enthält, gefolgert werden, dass ein höherer Mg-Gehalt zu einer Verminderung der Ga-Verdampfung führt. Der große Unterschied zwischen der Ga-Verdampfung von LSGMF-251406 und LSGMF-251208 kann dann zusätzlich, zumindest teilweise, durch die unterschiedlichen Mg-Gehalte dieser beiden Zusammensetzungen erklärt werden. Insgesamt gilt, dass die Einflüsse und Wechselwirkungen der einzelnen Elemente und ihre Auswirkungen auf das Abdampfverhalten von Ga zu komplex sind, um in einfache Faustregeln gefasst werden zu können.

Trotz der beobachteten Unterschiede bewegen sich die gemessenen Mengen an freigesetztem Ga für die untersuchten Gallat-Zusammensetzungen in derselben Größenordnung. Eine Lösung des Problems der Ga-Verdampfung ist durch geeignete Dotiermaßnahmen deshalb nicht zu erwarten. Am Erfolgversprechendsten erscheint in diesem Zusammenhang die Verwendung dichter Anodenschichten aus gemischtleitenden Materialien, die den Elektrolyten vom direkten Kontakt mit H_2 abschirmen und auf diese Weise eine Ga-Verdampfung des LSGM-Elektrolytmaterials verhindern. Eine Absenkung der Betriebstemperatur der SOFC von $800^\circ C$ auf $700^\circ C$ würde nach Bild 12.4 die Ga-Verdampfung um etwa eine Größenordnung reduzieren. Mit dieser Maßnahme könnte ebenfalls ein wichtiger Beitrag zur Beseitigung der Problematik der Ga-Verdampfung geleistet werden.

13. Zusammenfassung

13.1. Chromverdampfung

Für die Untersuchungen wurde eine Versuchsanlage auf Grundlage der Transpirationsmethode aufgebaut und erprobt, und eine umfassende Theorie zur Auswertung der Messergebnisse erarbeitet. Die Genauigkeit und die hohe Reproduzierbarkeit der Transpirationsversuche wurden durch Testmessungen mit Ag nachgewiesen.

Die Überprüfung der thermodynamischen Daten für die Reaktion von $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ mit feuchter Luft zu $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ mit Hilfe der Transpirationsmethode ergab eine gute Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Daten von Opila und eine vergleichsweise gute Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen auf Grundlage der Datenbank von Ebbinghaus. Im Vergleich dazu weisen die experimentellen Daten von Gindorf et al. und die Berechnungen unter Verwendung der Datenbanken von IVTANTHERMO und SGPS größere Abweichungen auf.

Ein Vergleich der Chromverdampfungsraten von ferritischen Interkonnektorlegierungen unter simulierten kathodischen SOFC-Bedingungen bei 800°C ergab eine um 61-75 % reduzierte Chromfreisetzung bei Ausbildung einer äußeren Cr-Mn-Spinell-Schicht im Vergleich zu reinen Chromoxidschichten. Die Chromverdampfungsraten der verschiedenen kommerziellen und semi-kommerziellen ferritischen Cr-Mn-Spinell-bildenden Legierungen Crofer 22 APU, JS-3, ZMG 232, IT-10, IT-11 und IT-14 unterscheiden sich nur gering voneinander. Unter simulierten Anoden-Bedingungen wurde bei diesen Legierungen eine überwiegende Verdampfung von Mn festgestellt.

Die Untersuchung der Chromverdampfungsraten anderer chromhaltiger Legierungssysteme auf Fe-, Ni- und Co-Basis unter kathodischen SOFC-Bedingungen bei 800°C zeigte für hohe Gehalte an Ni und Si keinen und für Ti einen geringen Einfluss auf die Chromverdampfung. Die Bedeutung geringer Mengen an reaktiven Elementen wie Y, Zr oder Hf zur Reduzierung der Chromverdampfung infolge einer Verbesserung der Schichthaftung und einer Unterdrückung des Chromtransports über die Korngrenzen der Oxidschicht wurde erkannt. Eine starke Verminderung der Chromfreisetzung um mehr als eine Größenordnung wurde bei Co-Basis-Legierungen festgestellt, die eine äußere Schicht aus $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ bilden. Noch geringere Chromfreisetzungsraten wurden bei aluminiumoxidbildenden Legierungen gemessen, die im Allgemeinen etwa 3 Größenordnungen unterhalb der von reinem Chromoxid liegen. In den Versuchen wurde gezeigt, dass die nachweisbare Chromfreisetzung von aluminiumoxidbildenden Legierungen überwiegend durch die Volumendiffusion von Cr durch die Al_2O_3 -Schicht bewirkt wird. Daneben wurde festgestellt, dass die Ausbildung metastabiler γ - und θ -Aluminiumoxide anstelle von stabilem α - Al_2O_3 bei Temperaturen unterhalb von 900°C keine Verminderung der Chromrückhaltung zur Folge hat. Im Hinblick auf die Chromverdampfung kann auf eine Voroxidation von Aluminiumoxidbildnern bei Temperaturen oberhalb von 950°C verzichtet werden.

Eine Abschätzung der Degradationswirkung der freigesetzten Mengen an Chrom auf die Zelleistung einer planaren SOFC mit metallischem Interkonnektor auf Grundlage von Erfahrungswerten hat gezeigt, dass keine der untersuchten Legierungen bei Verwendung als Interkonnektormaterial in unbeschichtetem Zustand die industriellen Anforderungen für mobile und stationäre SOFC-Systeme erfüllen würde. Eine Ausnahme bilden die aluminiumoxidbildenden Legierungen, die aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes der Aluminiumoxidschicht als Interkonnektormaterialien in SOFCs nicht in Frage kommen.

Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse wurden Chromrückhalteschichten entwickelt und erprobt. Es wurde gezeigt, dass Aliterschichten eine ähnlich gute Chromrückhaltung

aufweisen wie aluminiumoxidbildende Legierungen. Für die Beschichtung von Interkonnektoren mit elektrisch leitfähigen Rückhalteschichten wurden Versuche mit aufgesputterten Perowskitschichten und Metallschichten durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die Chromrückhaltung keramischer Sputterschichten aufgrund der Ausbildung einer offenen Porosität in der Schicht während der Kristallisation gering ist. Im Gegensatz dazu bewirken metallische Sputterschichten aus Co, Ni oder Cu mit einer Dicke von etwa 10 µm unter kathodischen SOFC-Bedingungen bei 800°C eine Verminderung der Chromfreisetzung des Substratmaterials um 2-3 Größenordnungen. Es konnte gezeigt werden, dass die Verdampfungsraten der Sputterschichten aus Co, Cu und Ni für Co und Ni praktisch zu vernachlässigen ist. Bei Cu sind die gemessenen Verdampfungsraten etwas höher, allerdings immer noch 1-2 Größenordnungen unterhalb der Verdampfungsraten von Cr aus den Substratlegierungen. Die Rückhalteschichten aus Co, Cu oder Ni bzw. deren Oxide weisen darüber hinaus eine gute Haftung auf der Substratoberfläche, eine geringe Durchlässigkeit für Sauerstoff und Chrom und eine hohe elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu Cr₂O₃(s), bei gleichzeitig niedrigen Kosten auf. Der in den Versuchen angewandte Sputterprozess zum Aufbringen der Schichten kann ohne Schwierigkeiten durch schnellere und kostengünstigere Verfahren wie Plattieren oder galvanisches Abscheiden ersetzt werden.

13.2. Galliumverdampfung

Aus den Ergebnissen der Gleichgewichtsverdampfungsmessungen mit Ga₂O₃(s) in Ar/H₂/H₂O konnte abgeleitet werden, dass GaOH(g) anstatt Ga₂O(g) die überwiegende Ga-Spezies in der Gasphase ist. Ein Vergleich der ermittelten Ga-Partialdampfdrücke mit berechneten Partialdampfdrücken von FactSage unter Verwendung der SGPS-Datenbank zeigt, dass die experimentell ermittelten Partialdampfdrücke um etwa 7 % höher liegen als die berechneten. Die Standardreaktionsenthalpie und -entropie der Verdampfungsreaktion von Ga₂O₃(s) in H₂/H₂O wurden aus den Messdaten mit Hilfe der Methoden nach dem Zweiten und dem Dritten Hauptsatz berechnet als $\Delta_r H^0_{298K} = 531,00 \pm 2,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta_r S^0_{298K} = 304,06 \pm 14,64 \text{ J} \cdot (\text{K mol})^{-1}$. Die Abweichung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten kann auf Unstimmigkeiten bei der in der Literatur angegebenen Bildungsenthalpie von GaOH(g) zurückgeführt werden.

Die Verdampfungsuntersuchungen mit dotierten Lanthangallaten ergaben, dass die Verdampfung von Ga von der Diffusion im Festkörper bestimmt wird. Auf Grundlage zeitabhängiger Verdampfungsmessungen, bei verschiedenen Temperaturen und der Anpassung der Ergebnisse an ein diffusionskontrolliertes Verdampfungsmodell, wurden die kinetischen Verdampfungsparameter in Form eines Diffusionskoeffizienten D und eines Verdampfungsparameters *a* bestimmt. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung mit vergleichbaren Literaturdaten. Neben der Verdampfung von Ga wurde auch die Verdampfung von Mg, Sr und La gemessen. Aufgrund der überwiegenden Verdampfung der B-Seiten Kationen Ga und Mg kommt es in der ABO₃-Stoichiometrie des Perowskitmaterials im Laufe der Zeit zu einem Überschuss der A-Seiten Kationen Sr und La und schließlich zur Bildung der Nebenphase LaSrGaO₄(s) an der Oberfläche des Elektrolyten. Abhängig von der Zusammensetzung des Elektrolytmaterials kann es auch zur Bildung der Nebenphase LaSrGa₃O₇(s) kommen, die sich in dieser Arbeit als besonders schädlich in Bezug auf die Ga-Verdampfung herausgestellt hat. Beide Nebenphasen können aufgrund ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit die Funktion des Elektrolytmaterials beeinträchtigen und damit eine Degradation der Zelleistung der SOFC verursachen. Die Verdampfung von Ga sollte deshalb beim Einsatz dotierter Lanthangallate als Elektrolytmaterialien in SOFC vermieden werden.

Mathematischer Anhang

A.1. Gasdichte

Die Dichte eines reinen Gases lässt sich bei idealem Verhalten berechnen nach

$$\rho(T) = \frac{M}{v(T)} \quad (\text{A.1})$$

mit $v(T)$...Molvolumen bei der Temperatur T [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$].

Aus dem idealen Gasgesetz folgt daraus

$$\rho(T) = \frac{pM}{RT} \quad (\text{A.2})$$

Bei Gasgemischen erhält man unter Annahme idealen Verhaltens nach dem Gesetz von Dalton

$$\rho(T) = \sum_{i=1}^n x_i \rho_i(T) \quad (\text{A.3})$$

mit dem Molenbruch x_i der Komponente i in der Gasphase.

In Tabelle A.1 sind die berechneten Gasdichten für Luft + 1,90 % H_2O bei 1073 K und 1173 K aufgelistet.

Tabelle A.1: Gasdichte von Luft + 1,90 % H_2O bei 1073 K und 1173 K, berechnet aus den Bestandteilen der Luft mit 78 % N_2 , 21 % O_2 und 1 % Ar mit $M(\text{N})=14,007$ g/mol, $M(\text{O})=15,999$ g/mol und $M(\text{H}_2\text{O})=18,015$ g/mol.

Gasgemisch	T [K]	ρ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
Luft + 1,90 % H_2O	1073	0,327
	1173	0,299

A.2. Dynamische Viskosität

Für η gilt nach der kinetischen Gastheorie

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \rho \Lambda \quad (\text{A.4})$$

mit $\langle v \rangle$... mittlere Relativgeschwindigkeit [m/s]; Λ ... mittlere freie Weglänge [m].

Für die mittlere Relativgeschwindigkeit eines Gases gilt nach Maxwell

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (\text{A.5})$$

die mittlere freie Weglänge wird berechnet nach

$$\Lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}c\pi r_G^2} \quad (\text{A.6})$$

mit c ... Teilchenzahl pro Volumen [m^{-3}]; r_G ... Teilchenradius [m].

Für c gilt

$$c = \frac{nN_A}{V} = \frac{p_0 \dot{V}_0 N_A}{RT_0 \dot{V}} \quad (\text{A.7})$$

mit N_A ... Avogadro-Zahl [mol^{-1}]; V ... Volumen [m^3]; n ... Stoffmenge [mol].

Gl. (A.7) eingesetzt in Gl. (A.6) ergibt

$$\Lambda = \frac{RT}{4\sqrt{2}p_0 N_A \pi r_G^2} \quad (\text{A.8})$$

Aus Gl. (A.2), (A.5) und (A.8) eingesetzt in Gl. (A.4) folgt [vgl. 238]

$$\eta = \frac{1}{6N_A \pi r_G^2} \left(\frac{MRT}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{A.9})$$

Eine verbesserte Theorie mit Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen wurde von Chapman und Enskog [159] aufgestellt. Es wird eine potentielle Wechselwirkungsenergie $\varphi(r)$ definiert, die für zwei einzelne Moleküle näherungsweise durch das empirische Lennard-Jones (6-12) Potential beschrieben werden kann

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{A.10})$$

mit r ...Abstand zwischen den beiden Molekülen [nm]; ε ...charakteristische Wechselwirkungs- oder maximale Anziehungsenergie [J]; σ ...Stoßquerschnitt der Moleküle [Å].

Der erste Term der Gleichung berücksichtigt die Abstoßung bei gegenseitiger Überlappung der Elektronenorbitale und der zweite Term die Anziehung bei größeren Abständen.

Die Lennard-Jones Parameter ε und σ sind für viele Gase in der Literatur tabelliert. Über empirische Gleichungen können sie aus den Zustandsgrößen am kritischen Punkt berechnet werden [239]. Tabelle A.2 enthält die Lennard-Jones Parameter und Molmassen für die verwendeten Trägergase Ar, H₂, H₂O und Luft sowie CrO₃.

Tabelle A.2: Lennard-Jones Parameter, Atomradien und Molmassen [159].

	M [g·mol ⁻¹]	r [Å]	σ [Å]	ε/k [K]	Ref.
Ar	39,948	1,91 [236]	3,418	124,0	[159]
H ₂	2,016	1,00 [236]	2,968	33,3	[159]
H ₂ O	18,015	-	2,641	809,1	[240]
Luft	28,970 ¹⁾	-	3,711	78,6	[240]
CrO ₃	99,993	-	4,500	-	[69]

¹⁾ berechnet aus 78 % N₂, 21 % O₂ und 1 % Ar mit M(N)=14,007 g/mol und M(O)=15,999 g/mol.

Für die dynamische Viskosität eines reinen Gases gilt in erster Näherung die Beziehung [238]

$$\eta = 2,6693 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\eta} \quad (\text{A.11})$$

mit M ...Molmasse [g·mol⁻¹]; Ω_η ...Kollisionsintegral [-]; η in [Pa·s]; σ in [Å]; T in [K]. Das Kollisionsintegral ist eine Funktion von kT/ε und beschreibt die Abweichung vom idealen Kugelverhalten. Im Idealfall gilt $\Omega_\eta = 1$.

Nach Neufeld [241] kann Ω_η im Bereich $0,3 < kT/\varepsilon < 100$ in guter Näherung durch die empirische Beziehung berechnet werden

$$\Omega_\eta = 1,16145 \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^{-0,14874} + 0,52487 \exp \left[-0,77320 \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right) \right] + 2,16178 \exp \left[-2,43787 \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right) \right] \quad (\text{A.12})$$

Bei einer mehrkomponentigen Gasmischung kann die dynamische Viskosität in erster Näherung nach der Methode von Wilke [242] berechnet werden

$$\eta_{mix} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \eta_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}} \quad (\text{A.13})$$

$$\text{mit } \Phi_{ij} = \left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (\text{A.14})$$

$$\text{und } \Phi_{ji} = \frac{\eta_j M_i}{\eta_i M_j} \Phi_{ij} \quad (\text{A.15})$$

Eine genauere Rechenmethode wurde von Reichenberg vorgeschlagen [239]. Diese Methode erfordert allerdings einen wesentlich größeren Rechenaufwand.

Tabelle A.3 enthält die berechneten Kollisionsintegrale nach Gl. (A.12) und Wilke-Faktoren nach den Gl. (A.14) und (A.15) sowie die nach Gl. (A.13) resultierenden Viskositäten der Trägergase Ar, Ar + 4 % H₂, Luft und Luft + 1,90 % H₂O bei 1073 K bzw. 1173 K.

Tabelle A.3: Berechneten Kollisionsintegrale und Viskositäten für Ar, H₂, Ar + 4 % H₂, Luft und Luft + 1,90 % H₂O bei 1073 K bzw. 1173 K.

	T [K]	Ω_η	Φ_{ArH_2}	Φ_{H_2Ar}	η [Pa·s] (Maxwell)	η [Pa·s] (Chapman- Enskog)
Ar	1073	0,8379	-	-	$8,13 \cdot 10^{-4}$	$5,67 \cdot 10^{-5}$
H ₂	1073	0,7030	-	-	$6,66 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-5}$
Ar + 4 % H ₂	1073	-	0,2496	1,7590	-	$5,42 \cdot 10^{-5}$
Luft	1073	0,8124	-	-	-	$4,34 \cdot 10^{-5}$
	1173	0,8017	-	-	-	$4,60 \cdot 10^{-5}$
H ₂ O	1073	0,9387	-	-	-	$3,84 \cdot 10^{-5}$
	1173	0,9224	-	-	-	$4,17 \cdot 10^{-5}$
Luft + 1,90 % H ₂ O	1073	-	0,7406	1,3334	-	$4,22 \cdot 10^{-5}$
	1173	-	0,7391	1,3365	-	$4,48 \cdot 10^{-5}$

A.3. Betrachtung der Druckverhältnisse in der Transpirationsapparatur

Die Druckverhältnisse über der Probe hängen von verschiedenen Einflüssen ab. Bei Gasströmungen durch Rohre mit sich verändernden Querschnitten verändern sich auch die Gasgeschwindigkeiten. Nach Bernoulli wird der Gesamtdruck in einem Rohr bei reibungsfreier Gasströmung von dem statischen Druck und dem Staudruck bestimmt als

$$p_{\text{ges}} = p_{\text{stat}} + \frac{1}{2} \rho \bar{v}^2 \quad (\text{A.16})$$

mit dem statischen Druck p_{stat} [Pa] und dem Staudruck $\frac{1}{2} \rho \bar{v}^2$ [Pa].

Der Staudruck ist abhängig von der Gasgeschwindigkeit. Infolge der Querschnittsveränderung von der Gaszuleitung in das Reaktionsrohr und der Zunahme der Gastemperatur im Ofen ändert sich die Gasgeschwindigkeit und damit der Staudruck und der Gesamtdruck. Die prozentuale Druckerhöhung unter den Versuchsbedingungen mit Strömungsraten $\dot{v}_0=100$ ml/min und 1500 ml/min, einer Querschnittserhöhung von 6 mm auf 26 mm und einer Gaserwärmung von 25°C auf 800°C, liegen in den Größenordnungen von 10^{-6} - 10^{-4} %, bezogen auf den Standarddruck von 1,013 bar. Der Staudruckeffekt ist damit vernachlässigbar. Geringe Druckerhöhungen werden außerdem durch Rohrkrümmungen und Einbauten verursacht. Diese sind in diesem Fall ebenfalls vernachlässigbar.

Von größerer Bedeutung ist der Einfluss der Reibung des strömenden Gases an der Rohrwandung. Dadurch kommt es zu Druckverlusten. Zur Aufrechterhaltung der Strömung ist eine Druckerhöhung vor dem Rohr erforderlich. Diese kann nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille berechnet werden. Für eine laminare Strömung in einem Rohr gilt demnach

$$\dot{v} = \frac{\pi \Delta p r_R^4}{8 \eta l} \quad (\text{A.17})$$

mit der Druckdifferenz Δp zwischen einströmendem und ausströmendem Gas [Pa], dem Rohrradius r_R [m], der dynamischen Viskosität η [Pa·s] und der Länge des Rohres l [m].

Der Rohrradius in Gl. (A.17) steht in der 4. Potenz. Je kleiner der Rohrdurchmesser ist, desto größer ist der Überdruck vor dem Rohr. Demnach kommt der Druckerhöhung durch die Kapillare eine besondere Bedeutung zu.

In Tabelle A.4 sind die Druckerhöhungen im Probenraum vor der Kapillare für verschiedene Strömungsraten \dot{v}_0 bei 800°C und 900°C für Argon mit 4 % Wasserstoff und Luft mit 1,90 % Feuchte (entsprechend 60 % relative Feuchte bei 25°C) berechnet. Die Kapillare hat eine Länge $l=50$ mm und ein Radius $r_R=0,75$ mm. Die dynamischen Viskositäten η wurden nach der Methode von Wilke [242], unter Zuhilfenahme der Methode von Chapman und Enskog [159] berechnet (siehe Abschnitt A.2). Die erforderlichen Lennard-Jones Parameter wurden Referenzen [159] und [240] entnommen, das Kollisionsintegral wurde mit Hilfe einer Näherung von Neufeld [241] berechnet. Die verwendeten Werte sind $\eta=5,42 \cdot 10^{-5}$ Pa·s für Ar + 4 % H₂ bei 800°C, $\eta=4,31 \cdot 10^{-5}$ Pa·s für Luft + 1,90 % H₂O bei 800°C und $\eta=4,57 \cdot 10^{-5}$ Pa·s für Luft + 1,90 % H₂O bei 900°C.

Tabelle A.4: Berechnete Druckerhöhung infolge der Strömung durch die Kapillare für Ar + 4% H₂ und Luft + 1,90 % H₂O bei 800°C bzw. 900°C für verschiedene Strömungsraten. Der prozentuale Überdruck ist bezogen auf den Standarddruck von 1,013 bar.

	800°C		800°C		900°C	
	Ar + 4 % H ₂		Luft + 1,90 % H ₂ O		Luft + 1,90 % H ₂ O	
\dot{v}_0 /ml·min ⁻¹	Δp [Pa]	Δp [%]	Δp [Pa]	Δp [%]	Δp [Pa]	Δp [%]
80	114,30	0,11	90,89	0,09	105,36	0,10
150	214,31	0,21	170,42	0,17	197,54	0,19
1000	1428,73	1,41	1136,13	1,12	1316,94	1,30
1500	2143,10	2,12	1704,20	1,68	1975,41	1,95
2000	2857,46	2,82	2272,26	2,24	2633,88	2,60

Tabelle A.4 zeigt, dass die Druckerhöhung über der Probe aufgrund der Kapillare unter den Versuchsbedingungen vernachlässigt werden kann. Die Annahme isobarer Bedingungen für die Versuche mit der Transpirationmethode ist damit gerechtfertigt.

Literaturverzeichnis

- [1] W. R. Grove, *Phil. Mag.*, 14 (1839) 127-130
- [2] L. Mond, C. Langer, *Proc. Royal Soc.*, 46 (1889) 296-304
- [3] W. Ostwald, *Z. Elektrochem.*, 1 (1894) 122-125
- [4] E. Baur, H. Preis, *Z. Elektrochem.*, 43 (1937) 727-732
- [5] O. K. Davtyan, *Bull. Acad. Sci. USSR, Sci. Technol.*, 1 (1946) 107-114
- [6] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 563-588
- [7] K. Ledjeff-Hey, F. Mahlendorf, J. Roes, *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung*, 2. Auflage, Müller-Verlag, Heidelberg, 2001
- [8] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2000
- [9] M. Dokiya, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 383-392
- [10] H.-J. Wagner, *Energieforschung 1998*, Vorlesungsmanuskripte zum 4. Ferienkurs im Forschungszentrum Jülich, (Eds.) J.-F. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler, W. Pfaffenberg, H.-J. Wagner, , Forschungszentrum Jülich, 1998, S. 256
- [11] K. Ledjeff-Hey, F. Mahlendorf, J. Roes, 6. Fachforum Einsatz von Brennstoffzellen, OTTI Technologie-Kolleg, 04.-05. Oktober, Leipzig, 1999, S.41
- [12] R. Theenhaus, K. Bonhoff, *Die Brennstoffzelle*, Konferenz der Friedrich-Ebert-Stiftung, (Eds.) D. Kohn, H. Mathieu, D. Molthagen, E. Schumann-Braune, Berliner Forum Wissenschaft und Innovation, Berlin, 2000, S. 91
- [13] P. Costamagna, S. Srinivasan, *J. Power Sources*, 102 (2001) 253-269
- [14] S. Gottesfeld, T. A. Zawodzinski, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 5, (Eds.) R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, S. 195
- [15] *Brennstoffzellen-Magazin*, 3 (2002) 11
- [16] C. K. Dyer, *Scient. Am.*, 7 (1999) 70-75
- [17] R. Diethelm, K. Honegger, E. Batawi, in *Proceedings of the 1st European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, U. Bossel (Ed.), October 3-7 1994, Lucerne, Switzerland, pp. 947
- [18] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 183-213
- [19] N. Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 1995
- [20] F. Tietz, *Mater. Sci. Forum*, 426-432 (2003) 4465-4470
- [21] S. Linderoth, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, N. Langvad, *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 5077-5082
- [22] W. H. Nernst, *Z. Elektrochem.*, 6 (1899) 41-43
- [23] B. C. H. Steele, in *Proceedings of the 1st European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, U. Bossel (Ed.), October 3-7 1994, Lucerne, Switzerland, pp. 375
- [24] H. L. Tuller, A. W. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 255-259
- [25] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, 116 (1994) 3801-3803
- [26] M. Feng, J. B. Goodenough, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 31 (1994) 663-672
- [27] T. Ishihara, H. Furutani, M. Honda, T. Yamada, T. Shibayama, T. Akbay, N. Sakai, H. Yokokawa, Y. Takita, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2081-2088
- [28] T. Ishihara, T. Akbay, H. Furutani, Y. Takita, *Solid State Ionics*, 113-115 (1998) 585-591
- [29] P. Huang, A. Horky, A. Petric, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 2402-2406
- [30] E. Djurado, M. Labeau, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1397-1404
- [31] M. Rozumek, P. Majewski, L. Sauter, F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 1940-1946

- [32] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, 108 (1998) 415-421
- [33] S. Hui, X. Ma, H. Zhang, J. Dai, J. Roth, T. D. Xiao, D. E. Reisner, in *Proceedings of the 8th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VIII (SOFC-VIII)*, S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), Proc. Vol. 2003-07, April 27 – May 02 2003, Paris, France, pp. 330
- [34] J. Akikusa, T. Yamada, K. Adachi, K. Hoshino, in *Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC-VII)*, H. Yokokawa, S. C. Singhal (Eds.), Proc. Vol. 2001-16, June 3-8 2001, Tsukuba, Japan, pp. 159 (2001)
- [35] T. Yamada, N. Chitose, N. Murakami, T. Akbay, T. Miyazawa, K. Adachi, A. Hasegawa, M. Yamada, K. Hoshino, K. Hosoi, N. Komada, H. Yoshida, M. Kawano, T. Sasaki, T. Inagaki, K. Miura, T. Ishihara, Y. Takita, in *Proceedings of the 8th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VIII (SOFC-VIII)*, S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), Proc. Vol. 2003-07, April 27 – May 02 2003, Paris, France, pp. 113
- [36] A. Mai, V. A. C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1341-1350
- [37] M. L. Liu, Z. L. Wu, *Solid State Ionics*, 107 (1998) 105-110
- [38] S. Z. Wang, Y. Jiang, Y. H. Zhang, W. Z. Li, J. W. Yan, Z. G. Lu, *Solid State Ionics*, 120 (1999) 75-84
- [39] W. J. Quadackers, H. Greiner, W. Köck, in *Proceedings of the 1st European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, U. Bossel (Ed.), October 3-7 1994, Lucerne, Switzerland, pp. 525
- [40] P. Kofstad, R. Bredesen, *Solid State Ionics* 52, (1992) 69-75
- [41] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *Mater. Sci. Eng.*, A348 (2003) 227-243
- [42] Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton, J. W. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1188-A1201
- [43] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *Mater. Sci. Eng.*, A348 (2003) 227-243
- [44] T. Uehara, A. Toji, M. Yamaguchi, T. Ohno, in *Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC-VII)*, H. Yokokawa, S. C. Singhal (Eds.), Proc. Vol. 2001-16, June 3-8 2001, Tsukuba, Japan, pp. 914
- [45] J. W. Fergus, *Mater. Sci. Eng. A*, 397 (2005) 271-283
- [46] H. Greiner, T. Grögler, W. Köck, R. F. Singer, in *Proceedings of the 4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells IV (SOFC-IV)*, M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.), Proc. Vol. 95-01, June 18-23 1995, Yokohama, Japan, pp. 879
- [47] W. J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser, *Mater. High Temp.*, 20 (2003) 115-127
- [48] T. Malkow, U. v. d. Crone, A. M. Laptev, T. Koppitz, U. Breuer, W. J. Quadackers, in *Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells V (SOFC-V)*, U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), Proc. Vol. 97-40, June 2-5 1997, Aachen, Germany, pp. 1244
- [49] T. Kadowaki, T. Shiomitsu, E. Matsuda, H. Nagakawa, H. Tsuneizumi, T. Maruyama, *Solid State Ionics*, 67 (1993) 65-69
- [50] Y. Miyake, in *Proceedings of the 4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells IV (SOFC-IV)*, M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.), Proc. Vol. 95-01, June 18-23 1995, Yokohama, Japan, pp. 100
- [51] M. D. Vazquez-Navarro, J. McAleese, J. A. Kilner, in *Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VI (SOFC-VI)*, S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), Proc. Vol. 99-19, October 17-22 1999, Honolulu, Hawaii, USA, pp. 749

- [52] D. Das, M. Miller, H. Nickel, K. Hilpert, in Proceedings of the 1st European Solid Oxide Fuel Cell Forum, U. Bossel (Ed.), October 3-7 1994, Lucerne, Switzerland, pp. 703
- [53] A. Hashimoto, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56 (1992) 511-532
- [54] I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 2 (1913) 329-342
- [55] A. W. Searcy, D. V. Ragone, U. Colombo, *Chemical and Mechanical Behavior of Inorganic Materials*, Wiley-Interscience, New York, 1968
- [56] W. L. Winterbottom, J. P. Hirth, in E. Rutner, P. Goldfinger, J. P. Hirth, (Eds.), *Condensation and Evaporation of Solids*, Gordon and Breach, New York, 1964
- [57] R. B. Burns, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 3307-3319
- [58] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975
- [59] D. R. Gaskell, *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, Second Edition, McGraw-Hill, New York, 1981
- [60] P. Kofstad, *High-Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley & Sons, New York, 1966
- [61] C. Wagner, *Z. Physik. Chem.*, B21 (1933) 25-41
- [62] W. J. Quadackers, *Werkst. Korr.*, 41 (1990) 659-668
- [63] W. J. Quadackers, D. Naumenko, E. Wessel, V. Kochubey, L. Singheiser, *Oxid. Met.*, 61 (2004) 17-37
- [64] C. S. Tedmon, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966) 766-768
- [65] N. Birks, G. H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold, London, 1983
- [66] W. C. Hagel, *Trans. ASM* 56 (1963) 583-599
- [67] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, 99 (1952) 402-406
- [68] D. Caplan, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 438-442
- [69] H. C. Graham, H. H. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 (1971) 89-93
- [70] R. T. Grimley, R. P. Burns, M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, 34, (1961) 664-667
- [71] G. C. Fryburg, R. A. Miller, F. J. Kohl, C. A. Stearns, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1738-1743
- [72] O. Glemser, A. Müller, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 334 (1964) 150-154
- [73] G. C. Fryburg, F. J. Kohl, C. A. Stearns, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 952-959
- [74] C. A. Stearns, F. J. Kohl, G. C. Fryburg, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 945-951
- [75] Y.-W. Kim, G. R. Belton, *Metall. Trans.*, 5 (1974) 1811-1816
- [76] C. Gindorf, L. Singheiser, K. Hilpert, in IUPAC Conferences on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XI), 19-23 May 19-23 2003, Tokyo, Japan
- [77] B. B. Ebbinghaus, *Combustion and Flame*, 93 (1993) 119-137
- [78] K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D. H. Peck, R. Weiß, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3642-3647
- [79] C. Gindorf, K. Hilpert, L. Singheiser, in Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC-VII), H. Yokokawa, S. C. Singhal (Eds.), Proc. Vol. 2001-16, June 3-8 2001, Tsukuba, Japan, pp. 793
- [80] E. J. Opila, *Mater. Sci. Forum*, 461-464 (2004) 765-774
- [81] C. Gindorf, L. Singheiser, K. Hilpert, *Steel Res.*, 72 (2001) 528-533
- [82] C. Gindorf, *Untersuchungen zur Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektorwerkstoffen für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)*, Dissertation RWTH Aachen, JUEL-3853, 2001
- [83] S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake, T. Saitoh, *J. Power Sources*, 55 (1995) 73-79
- [84] S. P. S. Badwal, R. Deller, K. Foger, Y. Ramprakash, J. P. Zhang, *Solid State Ionics*, 99 (1997) 297-310

- [85] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 271-278
- [86] S. P. Simner, M. D. Anderson, G.-G. Xia, Z. Yang, L. R. Pederson, J. W. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A740-A745
- [87] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 271-278
- [88] S. C. Paulson, V. I. Birss, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1961-A1968
- [89] S. P. Jiang, J. P. Zhang, L. Apatéanu, K. Fogar, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 4013-4022
- [90] S. P. Jiang, S. Zhang, Y. D. Zhen, *J. Mater. Res.*, 20 (2005) 747-758
- [91] Z. G. Yang, J. W. Stevenson, K. D. Meinhardt, *Solid State Ionics*, 160 (2003) 213-225
- [92] S. P. Simner, M. D. Anderson, G.-G. Xia, Z. Yang, L. R. Pederson, J. W. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A740-A745
- [93] W. A. Meulenbergh, A. Gil, E. Wessel, H. P. Buchkremer, D. Stöver, *Oxid. Metals*, 57 (2002) 1-12
- [94] J. Piron-Abellan, V. Shemet, F. Tietz, L. Singheiser, W. J. Quadackers, in *Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC-VII)*, H. Yokokawa, S. C. Singhal (Eds.), Proc. Vol. 2001-16, June 3-8 2001, Tsukuba, Japan, pp. 811
- [95] H. Schaumburg, *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik - Keramik*, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1994
- [96] W. J. Quadackers, V. Shemet, L. Singheiser, Patent DE 100 25 108 A1 (2000)
- [97] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A243-A248
- [98] Glatz, W., Janousek, M., Honegger, K., Patent AT 4442001 (2001)
- [99] W. Glatz, G. Kunschert, M. Janousek, in *Proceedings of the 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, M. Mogensen (Ed.), June 28 - July 2 2004, Lucerne, Switzerland, pp. 1612
- [100] J. Urbanek, M. Miller, H. Schmidt, K. Hilpert, in *Proceedings of the 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, B. Thorstensen (Ed.), May 6-10 1996, Oslo, Norway, pp. 503
- [101] W. J. Quadackers, H. Greiner, M. Hänsel, A. Pattanaik, A. S. Khanna, W. Mallener, *Solid State Ionics*, 91 (1996) 55-67
- [102] E. Batawi, K. Honegger, R. Diethelm, M. Wettstein, in *Proceedings of the 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, B. Thorstensen (Ed.), May 6-10 1996, Oslo, Norway, pp. 307
- [103] P. Y. Hou, K. Huang, W. T. Bakker, in *Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VI (SOFC-VI)*, S. C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), Proc. Vol. 99-19, October 17-22 1999, Honolulu, Hawaii, USA, pp.
- [104] E. Batawi, A. Plas, W. Straub, K. Honegger, R. Diethelm, in *Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VI (SOFC-VI)*, S. C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), Proc. Vol. 99-19, October 17-22 1999, Honolulu, Hawaii, USA, pp. 767
- [105] H. Schmidt, B. Brückner, K. Fischer, in *Proceedings of the 4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells IV (SOFC-IV)*, M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S. C. Singhal (Eds.), Proc. Vol. 95-01, June 18-23 1995, Yokohama, Japan, pp. 869
- [106] D. O. Klenov, W. Donner, L. Chen, A. J. Jacobsen, S. Stemmer, *J. Mater. Res.*, 18 (2003) 188-194
- [107] K. Fujita, K. Ogasawara, Y. Matsuzaki, T. Sakurai, *J. Power Sources*, 131 (2004) 261-269
- [108] C. Johnson, R. Gemmen, N. Orlovskaya, *Composites: Part B*, 35 (2004) 167-172

- [109] N. Orolvskaia, A. Coratolo, C. Johnson, R. Gemmen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (2004) 1981-1987
- [110] S. Linderoth, *Surf. Coat. Tech.*, 80 (1996) 185-189
- [111] J. H. Zhu, Y. Zhang, A. Basu, Z. G. Lu, M. Paranthaman, D. F. Lee, E. A. Payzant, *Surf. Coat. Tech.*, 177-178 (2004) 65-72
- [112] Z. Yang, G. Xia, J. W. Stevenson, *Electrochem. Solid-State Letters*, 8 (2005) A168-A170
- [113] Z. Yang, G. Xia, S. P. Simner, J. W. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A1896-A1901
- [114] P. E. Gannon, C. T. Tripp, A. K. Knospe, C. V. Ramana, M. Deibert, R. J. Smith, V. I. Gorokhovskiy, V. Shutthanandan, D. Gelles, *Surf. Coat. Tech.*, 188-189 (2004) 55-61
- [115] G. Schiller, R. Henne, R. Ruckdäschel, *J. Adv. Mater.*, 32 (2000) 3-8
- [116] J.-H. Kim, R.-H. Song, S.-H. Hyun, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 185-191
- [117] G. C. Wood, *Oxid. Met.*, 2 (1970) 11-57
- [118] W. J. Quadackers, H. Holzbrecher, K. G. Briefs, H. Beske, *Oxid. Metals*, 32 (1989) 67-88
- [119] A. Brukl, G. Ortner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 203 (1931) 23-25
- [120] C. J. Frosch, C. D. Thurmond, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 877-878
- [121] C. N. Cochran, L. M. Foster, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 144-148
- [122] S. A. Shchukarev, G. A. Semenov, I. A. Rat'kovskii, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14 (1969) 1-5
- [123] M. Zinkevich, F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (2004) 683-691
- [124] W. Kuncewicz-Kupczyk, D. Kobertz, M. Miller, C. Chatillon, L. Singheiser, K. Hilpert, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002) 2299-2305
- [125] W. Kuncewicz-Kupczyk, D. Kobertz, M. Miller, L. Singheiser, K. Hilpert, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) E276-E281
- [126] E. M. Bulewicz, T. M. Sugden, *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 830-837
- [127] M. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 (1996) 651-653
- [128] S. Sugata, A. Takamori, N. Takado, K. Asakawa, E. Miyauchi, H. Hashimoto, *J. Vac. Sci. Technol.*, B6 (1988) 1087-1091
- [129] D. P. Butt, Y. Park, T. N. Taylor, *J. Nucl. Mater.*, 264 (1999) 71-77
- [130] D. G. Kolman, M. E. Griego, C. A. James, D. P. Butt, *J. Nucl. Mater.*, 282 (2000) 245-254
- [131] K. Yamaji, T. Horita, N. Sakai, M. Ishikawa, H. Yokokawa, in *Proceedings of the 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, P. Stevens (Ed.), 2-5 June 1998, Nantes, France, pp. 373
- [132] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, 121 (1999) 217-224
- [133] K. Yamaji, H. Negishi, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 389-396
- [134] J. W. Fergus, *Solid State Ionics*, 171 (2004) 1-15
- [135] M. Mori, Y. Hiei, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, in *Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VI (SOFC-VI)*, S. C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), Proc. Vol. 99-19, October 17-22 1999, Honolulu, Hawaii, USA, pp. 347
- [136] D. Stöver, U. Diekmann, U. Flesch, H. Kabs, W. J. Quadackers, F. Tietz, I. C. Vinke, in *Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VI (SOFC-VI)*, S. C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), Proc. Vol. 99-19, October 17-22 1999, Honolulu, Hawaii, USA, pp. 812

- [137] S. Hashimoto, T. Shimura, H. Iwahara, in Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VI (SOFC-VI), S. C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), Proc. Vol. 99-19, October 17-22 1999, Honolulu, Hawaii, USA, pp. 379
- [138] C.-C. T. Yang, W.-C. J. Wei, A. Roosen, Mater. Chem. Phys., 81 (2003) 134-142
- [139] T. Norby, P. A. Osborg, H. Raeder, in Proceedings of the 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, B. Thorstensen (Ed.), May 6-10 1996, Oslo, Norway, pp. 315
- [140] K. Huang, R. S. Tichy, J. B. Goodenough, J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998) 2565-2575
- [141] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, L. R. Pederson, J. Li, C. A. Lewinsohn, S. Baskaran, Solid State Ionics, 113-115 (1998) 571-583
- [142] G. V. Samsonov, The Oxide Handbook, IFI/Plenum Data Company, New York, 1982
- [143] L. L. Hench, J. K. West, Principles of Electronic Ceramics, J. Wiley & Sons, New York, 1990
- [144] ThyssenKrupp VDM, Material Data Sheet No. 8005, Edition June 2004
- [145] W. J. Quadackers, H. Greiner, W. Köck, in Proceedings of the 1st European Solid Oxide Fuel Cell Forum, U. Bossel (Ed.), October 3-7 1994, Lucerne, Switzerland, pp. 525
- [146] E. A. Brandes, Smithells Metals Reference Book, 6. Edition, Butterworths, London, 1983
- [147] S. Sakamoto, M. Yoshinaka, K. Horita, O. Yamaguchi, J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997) 267-268
- [148] H. Pillhöfer, M. Thoma, H. Walter, P. Adam, Patent DE 41 19 967 C1 (1991)
- [149] H. Simon, M. Thoma, Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe, Hanser Verlag, München, 1985
- [150] R. Streiff, J. Phys. IV, C9, 3 (1993) 17-41
- [151] M. P. Pechini, U.S. Patent Nr. 3 330 697 (1967)
- [152] O. Schulz, M. Martin, Solid State Ionics 135, (2000) 549-555
- [153] P. A. Lessing, Ceram. Bull., 68 (1989) 1002-1007
- [154] M. V. Regnault, Ann. Chim. Phys., 15 (1845) 129-237
- [155] H. v. Wartenberg, Z. Elektrochem., 19 (1913) 482-489
- [156] H. K. Hofmeister, R. v. Haeseler, O. Glemser, Z. Elektrochem., 64 (1960) 513-517
- [157] C. Wagner, V. Stein, Z. Physik. Chem. (Leipzig), 192 (1942) 129-156
- [158] H. Brauer, D. Mewes, Stoffaustausch, Sauerländer AG, Aarau, 1971
- [159] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, New York, 1954
- [160] H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1962, p. 25
- [161] U. Merten, J. Phys. Chem. 63 (1959) 443
- [162] U. Merten, W. E. Bell, in J. L. Margrave (Ed.), The Characterization of High-Temperature Vapors, John Wiley & Sons, New York, 1967, pp. 91
- [163] A. Hashimoto, Geochim. Cosmochim. Acta, 56 (1992) 511-532
- [164] H. Kvande, P. G. Wahlbeck, Acta Chem. Scand. A, 30 (1976) 297-302
- [165] F. P. Incropera, D. P. DeWitt, Fundamentals of Heat and Mass Transfer, John Wiley & Sons, New York, 1990
- [166] E. R. G. Eckert, R. M. Drake, Heat and Mass Transfer, Mc-Graw-Hill Book Co., New York, 1959
- [167] A. Mersmann, Stoffübertragung, Springer-Verlag, Berlin, 1986
- [168] E. T. Turkdogan, P. Grieveson, L. S. Darken, J. Phys. Chem., 67 (1963) 1647-1654
- [169] L. Singheiser, Untersuchungen zum Mechanismus der selektiven Hochtemperaturkorrosion von CoPd-Legierungen in HCl/H₂-Gasmischungen, Dissertation Universität Erlangen, 1980

- [170] C. B. Alcock, G. W. Hooper, *Physical Chemistry of Process Metallurgy*, Interscience, New York, 1961, pp. 325
- [171] E. Becker, *Technische Strömungslehre*, Teubner Verlag, Stuttgart, 1993
- [172] N. B. Vargaftik, *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*, John Wiley & Sons, New York, 1975
- [173] R. C. Paule, J. Mandel, *Analysis of Interlaboratory Measurements on the Vapor Pressure of Cadmium and Silver*, National Bureau of Standards, Special Publication 260-21 (1971)
- [174] E. Opila, *Experimental Work*, John Glenn National Center, NASA, Communication 2005
- [175] V. S. Yungman, A. Medvedev, I. V. Veits, G. A. Bergman (eds.), *IVTANTHERMO-A Thermodynamic and Software System for the Personal Computer*. CRC Press and Begell House, Boca Raton, USA, 1993
- [176] G. W. Bale, A. D. Pelton, W. T. Thompson, G. Erikson, K. Hack, P. Chartrand, S. Degterov, J. Melançon, S. Petersen, *FactSage v. 5.2*, Thermfact, Montreal, Canada, 2001
- [177] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttal, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11 (1982), National Bureau of Standards, Washington, 1982
- [178] W. J. Quadackers, *J. Phys.*, IV 3, (1993) 177-186
- [179] P. Kofstad, *J. Phys. Chem. Solids*, 44 (1983) 129-133
- [180] D. H. Speidel, A. Muan, *J. Ceram. Soc.*, 46 (1963) 577-578
- [181] N. Sakai, T. Horita, Y. P. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, M. E. Brito, H. Yokokawa, T. Maruyama, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 681-686
- [182] P. Huczukowski, N. Christiansen, V. Shemet, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W. J. Quadackers, *Trans. ASME*, 1 (2004) 30-34
- [183] P. Huczukowski, N. Christiansen, V. Shemet, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W. J. Quadackers, *Mater. Corr.*, 55 (2004) 825-830
- [184] Z. Yang, M. S. Walker, P. Singh, J. W. Stevenson, T. Norby, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) B669-B678
- [185] Z. Yang, J. S. Hardy, M. S. Walker, G. Xia, S. P. Simmer, J. W. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1825-A1831
- [186] Krupp VDM, *Material Data Sheet No. 6002*, Edition May 1994
- [187] S. P. S. Badwal, R. Bolden, K. Föger, in *Proceedings of the 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, P. Stevens (Ed.), 2-5 June 1998, Nantes, France, pp. 105
- [188] I. C. Vinke, IWW-3, *Research Center Jülich*, Communication 2005
- [189] A. Dimiyati, H. J. Penkalla, P. Untoro, D. Naumenko, W. J. Quadackers, J. Mayer, *Z. Metallkd.*, 94 (2003) 180-187
- [190] W. J. Quadackers, L. Singheiser, *Mater. Sci. Forum*, 369-372 (2001) 77-92
- [191] K. M. N. Prasanna, A. S. Khanna, R. Chandra, W. J. Quadackers, *Oxid. Metals*, 46 (1996) 465-480
- [192] W. J. Quadackers, A. Elschner, W. Speier, H. Nickel, *Appl. Surf. Sci.*, 52 (1991) 271-287
- [193] W. J. Quadackers, A. Elschner, H. Holzbrecher, K. Schmidt, W. Speier, H. Nickel, *Mikrochim. Acta*, 107 (1992) 197-206
- [194] W. J. Quadackers, D. Naumenko, L. Singheiser, H.-J. Penkalla, A. K. Tyagi, A. Czyska-Filemonowicz, *Mater. Corr.*, 51 (2000) 350-357
- [195] J. A. Nychka, D. R. Clarke, *Oxid. Met.*, 63 (2005) 325-351
- [196] A. K. Tyagi, K. Szot, A. Czyska-Filemonowicz, D. Naumenko, W. J. Quadackers, *Mater. High Temp.*, 17 (2000) 159-163

- [197] K. Fukuda, K. Takao, T. Hoshi, Y. Usui, O. Furukimi, *Mater. High Temp.*, 20 (2003) 319-326
- [198] R. A. Versaci, D. Clemens, W. J. Quadakkers, *Solid State Ionics*, 59 (1993) 235-242
- [199] R. Klumpes, C. H. M. Marée, E. Schramm, J. H. W. de Wit, *Mater. Corr.*, 47 (1996) 619-624
- [200] W. J. Quadakkers, K. Schmidt, H. Grübmeier, E. Wallura, *Mater. High Temp.*, 10 (1992) 23-32
- [201] J. Jedliński, A. Glazkov, M. Konopka, G. Borchardt, E. Tscherkasova, M. Bronfin, M. Nocuń, *Appl. Surf. Sci.*, 103 (1996) 205-216
- [202] E. N. Bunting, *Bur. Standards J. Research*, 6 (1931) 948
- [203] M. W. Brumm, H. J. Grabke, *Corr. Sci.*, 33 (1992) 1677-1690
- [204] D. Naumenko, W. J. Quadakkers, A. Galerie, Y. Wouters, S. Jourdain, *Mater. High Temp.*, 20 (2003) 287-293
- [205] M. J. Bennett, R. Newton, J. R. Nicholls, *Mater. High Temp.*, 20 (2003) 347-356
- [206] H. Al-Badairy, G. J. Tatlock, *Mater. High Temp.*, 17 (2000) 133-137
- [207] B. Lesage, L. Marechal, A.-M. Huntz, R. Molins, *Def. Diff. Forum*, 194-199 (2001) 1707-1712
- [208] W. J. Quadakkers K. Bongartz, *Werkst. Korr.*, 45 (1994) 232-241
- [209] I. Gurrappa, S. Weinbruch, D. Naumenko, W. J. Quadakkers, *Mater. Corr.*, 51 (2000) 224-235
- [210] M. J. Bennett, R. Newton, J. R. Nicholls, H. Al-Badairy, G. J. Tatlock, *Mater. Sci. Forum*, 461-464 (2004) 463-472
- [211] W. C. Hagel, *Corr.*, 21 (1965) 316-326
- [212] H. El Kadir, R. Molins, Y. Bienvenu, M. F. Horstemeyer, *Oxid. Metals*, 64 (2005) 63-97
- [213] C. Rybicki, J. L. Smialek, *Oxid. Metals*, 31 (1989) 275-303
- [214] P. T. Moseley, K. R. Hyde, B. A. Bellamy, G. Tappin, *Corr. Sci.*, 24 (1984) 547-565
- [215] W. J. Quadakkers, F. Baumanns, H. Nickel, German Patent Nr. DE 44 10 711 C1 (1994)
- [216] W. J. Quadakkers, German Patent Nr. DE 195 47 699 A1 (1995)
- [217] B. A. Pint, J. R. Martin, L. W. Hobbs, *Solid State Ionics*, 78 (1995) 99-107
- [218] J. Jedliński, R. Borchardt, *Oxid. Met.*, 36 (1991) 317-337
- [219] J. Doychak, J. L. Smialek, T. E. Mitchell, *Met. Trans. A*, 20A (1989) 499-518
- [220] K. Wefers, G. M. Bell, *Techn. Paper No. 19, Alcoa Res. Lab.*, (1972)
- [221] J. R. Regina, J. N. DuPont, A. R. Marder, *Oxid. Met.*, 61 (2004) 69-89
- [222] H. Al-Badairy, D. Naumenko, J. Le Coze, G. J. Tatlock, W. J. Quadakkers, *Mater. High Temp.*, 20 (2003) 405-412
- [223] H. J. Grabke, *Mater. Sci. Forum*, 251-254 (1997) 149-162
- [224] N. Jacobson, D. Myers, E. Opila, E. Copland, *J. Phys. Chem. Solids*, 66 (2005) 471-478
- [225] A. Matraszek, D. Kobertz, L. Singheiser, K. Hilpert, in *Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC-VII)*, H. Yokokawa, S. C. Singhal (Eds.), Proc. Vol. 2001-16, June 3-8, Tsukuba, Japan, pp. 319
- [226] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, L. R. Pederson, J. Li, C. A. Lewinsohn, S. Baskaran, *Solid State Ionics*, 113-115 (1998) 571-583
- [227] K. Yamaji, Y. Xiong, T. Horita, A. Sakai, H. Yokokawa, in *Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC-VII)*, H. Yokokawa, S. C. Singhal (Eds.), Proc. Vol. 2001-16, June 3-8, Tsukuba, Japan, pp. 413
- [228] P.-N. Huang, A. Petric, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1644-1648
- [229] W. Bai, C. K., B. C. H. Steele, in *Proceedings of the 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, P. Stevens (Ed.), 2-5 June 1998, Nantes, France, pp. 1

- [230] A.-M. Azad, L. F. Er, *J. Alloys Comp.*, 306 (2000) 103-112
- [231] A. Matraszek, L. Singheiser, D. Kobertz, K. Hilpert, M. Miller, O. Schulz, M. Martin, *Solid State Ionics*, 166 (2004) 343-350
- [232] J. F. Britten, H. A. Dabkowska, A. B. Dabkowski, J. E. Greedan, J. L. Campbell, W. J. Teesdale, *Acta Cryst.*, C51 (1995) 1975-1977
- [233] M. Rozumek, P. Majewski, F. Aldinger, K. Künstler, G. Tomandl, *Ceram. Forum Int.*, 80 (2003) E35-E40
- [234] M. Steins, W. Schmitz, R. Uecker, J. Doerschel, *Z. Kristallogr.*, 212 (1997) 76
- [235] E. S. Raj, S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1097-1101
- [236] M. Schmidt, *Anorganische Chemie, Band 1*, B. I. Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1967
- [237] O. Schulz, M. Martin, in *IUPAC Conferences on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-X)*, K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (Eds.), 10-14 April 2000, Jülich, Germany
- [238] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1960
- [239] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th Edition, Mc-Graw-Hill, New York, 2001
- [240] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985
- [241] P. D. Neufeld, A. R. Janzen, R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.*, 35 (1972) 1100-1102
- [242] C. R. Wilke, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 517-519

Danksagung

Mein Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. L. Singheiser und Herrn Prof. K. Hilpert für die notwendige Unterstützung und Betreuung der vorliegenden Arbeit sowie für die Bereitstellung der erforderlichen Mittel für ihre Durchführung.

Herrn Dr. W. J. Quadackers möchte ich für eine gute Zusammenarbeit und wertvolle Diskussionen und Anregungen danken, die zum Fortschritt der Arbeit beigetragen haben.

Frau Dr. J. S. Becker und Frau Dr. U. Seeling (ZCH) danke ich für die Bereitstellung der ICP-MS-Apparatur und ihre Anleitung und Unterstützung bei der Durchführung der Analysen.

Für die Durchführung von Probencharakterisierungen danke ich Herrn Dr. E. Wessel (REM), Herrn P. Lersch (XRD), Herrn Dr. U. Breuer (SNMS, ZCH), Herrn Dr. Penkalla und Frau D. Esser (TEM) sowie Frau Lippert und Herrn Michulitz (ICP-OES, ZCH). Ferner Herrn J. Froitzheim und Herrn Dr. L. Niewolak für das Aufbringen der Sputterbeschichtungen. Mein weiterer Dank gilt Herrn H.-P. Zillikens und Herrn G. Pütz für die Unterstützung beim Aufbau der Transpirationsanlage und Herrn G. d'Orsaneo für die Anfertigung der Quarzapparaturen. Herrn D. Kobertz und Herrn G. Blaß (IWV-1) danke ich für die Unterstützung bei den Laborarbeiten und Herrn P. Joecken für die Bereitstellung eines funktionstüchtigen PCs.

Für die freundliche zur Verfügungsstellung von Probenmaterial danke ich Herrn Dr. D.-H. Peck vom Korea Institute of Energy Research (KIER) in Daejeon, Korea und den Firmen ThyssenKrupp VDM (Werdohl), Thyssen Schulte (Aachen), Plansee AG (Reutte, Österreich), Kanthal AB (Hallstahammar, Schweden) und Allegheny Ludlum (Pittsburgh, USA).

Des weiteren möchte ich allen unerwähnt gebliebenen Kollegen und Mitarbeitern am Forschungszentrum Jülich danken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

1. **Fusion Theory**
Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages
ISBN: 3-89336-219-3
2. **Radioactive Waste Products 1997**
Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages
ISBN: 3-89336-225-8
3. **Energieforschung 1998**
Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 20. bis 26. September 1998 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),
500 Seiten
ISBN: 3-89336-226-6
4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Abstracts of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages
ISBN: 3-89336-227-4
5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Proceedings of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X
pages
ISBN: 3-89336-228-2
6. **Schule und Energie**
1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und
04.06.1998
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten
ISBN: 3-89336-231-2
7. **Energieforschung**
Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),
505 Seiten
ISBN: 3-89336-211-8

8. **Liberalisierung des Energiemarktes**
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten
ISBN: 3-89336-248-7
9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages
ISBN: 3-89336-258-4
10. **High Temperature Materials Chemistry**
Abstracts of the 10th International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages
ISBN: 3-89336-259-2
11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages
ISBN: 3-89336-263-0
12. **Zukunft unserer Energieversorgung**
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),
IV, 298 Seiten
ISBN: 3-89336-268-1
13. **Implementing Agreement 026**
For a programme of research, development and demonstration on advances fuel
cells
Fuel Cell Systems for Transportation
Annex X. Final Report 1997 - 1999
edited by B. Höhle; compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages
ISBN: 3-89336-275-4
14. **Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berstsichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik**
Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for
Innovative Nuclear Applications
von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten
ISBN: 3-89336-276-2

15. **High Temperature Materials Chemistry**
Proceedings of the 10th International IUPAC Conference
held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany
Part I and II
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages
ISBN: 3-89336-259-2
16. **Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten**
von S. König (2001), XII, 194 Seiten
ISBN: 3-89336-284-3
17. **Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten
ISBN: 3-89336-285-1
18. **Energie und Mobilität**
Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 24. September bis 28. September 2001 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001),
205 Seiten
ISBN: 3-89336-291-6
19. **Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)
PDF-Datei auf CD
ISBN: 3-89336-310-6
20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Abstracts of the 7th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
c. 200 pages
ISBN: 3-89336-311-4
21. **Materials for Advanced Power Engineering 2002**
Proceedings of the 7th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
XXIV, 1814, XII pages
ISBN: 3-89336-312-2
22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),
IV, 230 Seiten
ISBN: 3-89336-313-0

23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch Informationstechnologien**
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten
ISBN: 3-89336-315-7
24. **Energieforschung in Deutschland**
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer Energietechniken
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,
zahlreiche farb. Abb.
ISBN: 3-89336-317-3
25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitätswirtschaft**
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten
ISBN: 3-89336-322-X
26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy Congress VII**
Proceedings
edited by D. Stolten and B. Emonts (2003), VI, 248 pages
ISBN: 3-89336-332-7
27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**
Proceedings
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages
ISBN: 3-89336-335-1
28. **Methanol als Energieträger**
von B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten
ISBN: 3-89336-338-6
29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-Abtrennung**
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten
ISBN: 389336-351-3
30. **Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**
von Matthias Gebert (2004), 194 Seiten
ISBN: 3-89336-355-6
31. **Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)**
von Andreas Mai (2004), 100 Seiten
ISBN: 3-89336-356-4

32. **Energy Systems Analysis for Political Decision-Making**
edited by J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, R. Eich (2004), 180 pages
ISBN: 3-89336-365-3
33. **Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen**
von R. Vaßen (2004), 141 Seiten
ISBN: 3-89336-367-X
34. **Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem**
von P. Majerus (2004), 157 Seiten
ISBN: 3-89336-372-6
35. **Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf die optischen Eigenschaften der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von a-Si:H und μ c-Si:H**
von N. Senoussaoui (2004), 120 Seiten
ISBN: 3-89336-378-5
36. **Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorelementen für innovative Wasserstoff-Rekombinatoren**
von I.M. Tragsdorf (2005), 119 Seiten
ISBN: 3-89336-384-X
37. **Bruchmechanische Untersuchungen an Werkstoffen für Dampfkraftwerke mit Frischdampftemperaturen von 500 bis 650°C**
von L. Mikulová (2005), 149 Seiten
ISBN: 3-89336-391-2
38. **Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700 °C**
von T. Seliga (2005), 106 Seiten
ISBN: 3-89336-392-0
39. **IWV-3 Report 2005. Zukunft als Herausforderung**
(2005), 115 Seiten
ISBN: 3-89336-393-9
40. **Integrierter Photodetektor zur Längenmessung**
von E. Bunte (2005), XI, 110 Seiten
ISBN: 3-89336-397-1
41. **Microcrystalline Silicon Films and Solar Cells Investigated by Photoluminescence Spectroscopy**
by T. Merdzhanova (2005), X, 137 pages
ISBN: 3-89336-401-3

42. **IWV-3 Report 2005. Future as a challenge**
(2005), 115 pages
ISBN: 3-89336-405-6
43. **Electron Spin Resonance and Transient Photocurrent Measurements on Microcrystalline Silicon**
by T. Dylla (2005), X, 138 pages
ISBN: 3-89336-410-2
44. **Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)**
von M. Finkenrath (2005), IV, 155 Seiten
ISBN: 3-89336-414-5
45. **The structure of magnetic field in the TEXTOR-DED**
by K.H. Finken, S.S. Abdullaev, M. Jakubowski, M. Lehnen, A. Nicolai, K.H. Spatschek (2005), 113 pages
ISBN: 3-89336-418-8
46. **Entwicklung und Modellierung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapels der 5 kW Klasse**
von T. Wüster (2005), 211 Seiten
ISBN: 3-89336-422-6
47. **Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugs- und Referenzelektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle**
von M. Stähler (2006), VI, 96 Seiten
ISBN: 3-89336-428-5
48. **Stabilitäts- und Strukturmodifikationen in Katalysatordispersionen der Direktmethanolbrennstoffzelle**
von C. Schlumbohm (2006), II, 211 Seiten
ISBN: 3-89336-429-3
49. **Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen**
von Z. Porš (2006), XX, 182, XII Seiten
ISBN: 3-89336-432-2
50. **Spektroskopische Untersuchung der poloidalen Plasmarotation unter dem Einfluß statischer und dynamischer Ergodisierung am Tokamak TEXTOR**
von C. Busch (2006), IV, 81 Seiten
ISBN: 3-89336-433-1
51. **Entwicklung und Optimierung von Direktmethanol-Brennstoffzellenstapeln**
von M. J. Müller (2006), 167 Seiten
ISBN: 3-89336-434-X

52. **Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von J. Hüpkes (2006), XIV, 170 Seiten
ISBN: 3-89336-435-8

53. **Materials for Advanced Power Engineering 2006**
Proceedings of the 8th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2006),
in preparation
ISBN: 3-89336-436-6

54. **Verdampfung von Werkstoffen beim Betrieb von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFCs)**
von M. Stanislawski (2006), IV, 154 Seiten
ISBN: 3-89336-438-2

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band/Volume 54
ISBN 3-89336-438-2

Energietechnik
Energy Technology