Energie & Umwelt
Energy & Environment

314

Entwicklung eines metallbasierten Substratkonzepts

Adam Jan Kot

Member of the Helmholtz Association

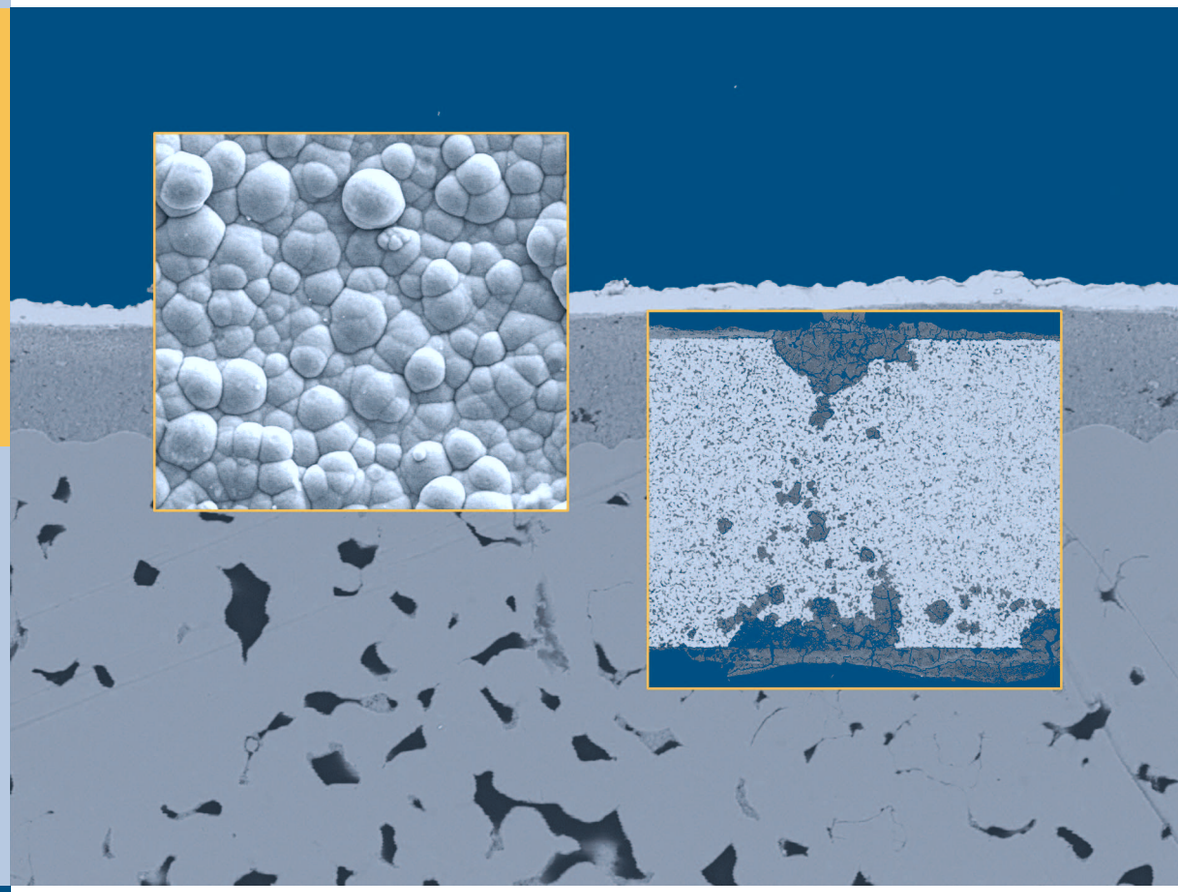
JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 314
ISBN 978-3-95806-134-7

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

Entwicklung eines metallbasierten Substratkonzepts für energieeffiziente Gastrennmembranen

Adam Jan Kot



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 314
ISBN 978-3-95806-134-7

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 314

(DE) Diese Arbeit widme ich meiner lieben Mutter
(PL) Pracę tę dedykuję mojej Kochanej Mamie

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

Entwicklung eines metallbasierten Substratkonzepts für energieeffiziente Gastrennmembranen

Adam Jan Kot

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 314

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-95806-134-7

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

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2016

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 314

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2016)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-134-7

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

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

Kurzfassung

Metallgestützte Membranen besitzen ein großes Potential, in Zukunft einen wichtigen Beitrag für die energieeffiziente Bereitstellung technischer Gase wie H_2 zu leisten. Weiterhin wird ein Einsatz für CCS/CCU–Technologien in modernen fossil befeuerten Kraftwerken diskutiert. Die Motivation für die Anwendung von Metallsubstraten, ist eine höhere Stabilität und eine erleichterte Fügetechnik im Vergleich zu den derzeit parallel entwickelten keramikgestützten Membranen. Gegenwärtig fehlt der Funktionsnachweis von solchen Konzepten unter Realbedingungen. Ferner steht, in Bezug auf die CO_2–selektiven Membranen, der Nachweis der chemischen Stabilität noch aus.

Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit die Entwicklung eines neuartigen Substratkonzepts, bestehend aus einem porösen Stahlsubstrat und einer keramischen Zwischenschicht aus 8YSZ untersucht. Dieses Konzept ist für zwei Membranarten vorgesehen. Einerseits dient sie als Trägerstruktur für eine H_2–selektive Pd–Membran, die bei Prozesstemperaturen zwischen 400–550 °C und Betriebsdrücken über 20 bar betrieben werden soll. Die zweite Anwendungsfall ist die Abstützung einer CO_2–selektiven SiO_2–Membran, die in fossil befeuerten Kraftwerken unter stark korrosiven Betriebsbedingungen von nahezu 100 % rel. Feuchte und Temperaturen bis 70 °C angewendet werden soll.

Im Fokus der Arbeit lag der sogenannte „Proof of concept“ für die zwei oben beschriebenen Membranarten. Zuerst wurde die Substratherstellung ausgehend von Crofer22APU–Pulvern optimiert. Der Ansatz war die Entwicklung und Umsetzung des Foliengießens mit einer angepassten Dicke von 1 mm. Die Porosität des Metallsubstrats sollte ca. 30 % betragen und wurde durch die Auswahl von geeignetem Pulver (Partikelgröße < 20 µm) und die Einstellung der Sinterparameter erreicht. Es wurden zusätzlich Strukturierungsversuche am IMVT, KIT in Karlsruhe und am Fraunhofer Institut IFAM in Dresden realisiert. Ergänzend zu den schon genannten Fertigungskonzepten wurden für die Charakterisierung der Langzeitstabilität, auch Stabilitätstests unter Rauchgasbedingungen im Kraftwerk durchgeführt. Untersucht wurden kommerzielle Substrate der Fa. Plansee (ITM 26) und der Fa. GKN (316 L) sowie der im Haus entwickelten Crofer22APU–Substrate.

Als nächster Schwerpunkt der Arbeit wurde die Entwicklung einer geeigneter Beschichtungstechnologie für die Metallsubstrate vorangetrieben. Neben der Anpassung der rheologischen Eigenschaften der Beschichtungssuspension wurden die Tauchbeschichtungsparameter systematisch variiert und auf die Substratoberfläche angepasst. Neben der Beschichtungstechnologie wurde auch ein Fokus auf die Ober-

flächenqualität des Substrats gelegt. Die Fügestelle zwischen dem porösen Substrate und dem dichtem Rahmenblech–Modul wurde nach dem Laserschweißen durch das Sandstrahlen für den Beschichtungsvorgang bearbeitet.

Derart präparierte Substrate wurden bei den Projektpartnern in Karlsruhe (IMVT, KIT) und Mailand (RSE) mit einer Pd–Membran beschichtet. Am IMVT erfolgte dies durch Anschweißen einer Pd–Folie und am RSE durch das Electroless-plating (ELP)–Verfahren. Dann folgte ein Funktionsnachweis im Membranreaktor am IMVT, KIT in Karlsruhe. Dabei wurde das Substratkonzept überprüft und die Dichtigkeit der Fügetechnik, inklusive der Zwischenschicht im Betrieb bei 400 °C und 22 bar H_2–Betriebsdruck überprüft.

Ergänzend zu den Substratkonzepten für die Pd–Membranen wurde das Konzept für die CO_2–Trennmembran validiert. Der bereits in der vorhergehenden Doktorarbeit [1] erzielte Funktionsnachweis der CO_2–selektiven SiO_2–Membran wurde in der vorliegenden Arbeit, um die Korrosionsanalyse des als alternativen Trägers möglichen Metallsubstrats erweitert.

Die Langzeitstabilität der metallischen Substrate wurde unter realen Rauchgasbedingungen getestet. Die drei Werkstoffkandidaten: Crofer22APU, 316L und Plansee ITM26 wurden zusätzlich im Autoklaven über 14 Tage ausgelagert. Eine dazugehörige REM–Analyse mit EDX und XRD, wurde durch eine Elementaranalyse des Kondensats ergänzt. Die Analyse der Substrate wurde durch die Aufnahme der Stromdichte–Potential Kurven an der LWT, RUB in Bochum vervollständigt.

Abstract

Metal–supported membranes make an important contribution to energy–efficient production of technical gases, such as H_2 in the future. Furthermore, the implementation of CCS/CCU technologies in modern fossil fired power plants currently arouses interest. The motivation for the use of metal substrates is a higher stability and joining technology compared to ceramic membranes that are being developed in parallel. Currently, the proof of concept under real conditions of these membranes is missing. In terms of CO_2–membranes, the stability of metals steel has to be analysed yet.

For this reason, the development of an innovative support concept consisting of porous steel support and ceramic interlayer from 8YSZ will be investigated in the present work. Such a concept is suitable for two types of membranes. First, as support for H_2–selective Pd–Membranes, in the working conditions such as temperatures in range between 400–550 °C and pressures reaching 20 bar. The second application is as a support for the CO_2–selective SiO_2–membrane in the fossil fired power plants under corrosive operating conditions. In such conditions the support will be exposed to a relative humidity close to 100 % and temperature of approximatly 70 °C.

The focus of the work was the „proof of concept“ for two above described application types. As a first step, manufacture of substrates from Crofer22APU powders were optimised, which consisted in developing and manufacturing of the tape–casted supports with adjusted thickness of 1 mm. The aim porosity of the metal substrate laid at about 30 %. To achieve this step, a powder with particle size <20 µm was used. Additionally, new sintering parameters were applied. In parallel, microstructuring experiments in IMVT, KIT in Karlsruhe and in the IFAM, the Fraunhofer Dresden were conducted. Furthermore, the long–term stability, stability under flue gas conditions in the power plant of commercial substrates Plansee (ITM 26) and GKN (316L) and in house produced Crofer22APU was analysed.

At the next stage, the focus of the work was the development of a suitable coating technology for metal supports. Apart to adjusting the rheological properties of the suspension, dip–coating parameters were examined and adapted to the support surface and finally to coating technology. Also, the quality of support surface in the weld seam area was consider. The weld seam between porous support and bulk metal sheet was processed by sandblasting.

Then, the prepared coated supports were being processed to obtain Pd–membrane by partners in Karlsruhe (IMVT, KIT) and Milan (RSE). In IMVT

this was performed by welding a Pd–foil and in the RSE by coating in ELP process. Afterwards, the membrane was proven from a functionnality perspective in membrane reactor in the IMVT, KIT in Karlsruhe. Applying the H_2 at 400 ℃ under operating pressure of 22 bar the support concept was checked, whilst seal of the joining technology including operation of interlayer and Pd–foil was analysed.

In addition to the support concepts for Pd–membranes, the concept for CO_2 separation membrane was validated. In the already finished PhD–work [1] successfully proven SiO_2–membrane based a ceramic support, was extensively analysed with respect to corrosion of the metallic support.

The long–term stability of the metal supports was then tested in the flue gas channel conditions. As candidates, three steels were considered: Crofer22APU, 316L and Plansee ITM26. Apart of that, the samples were additionally outsourced in autoclaves at 140 ℃ for 14 days. An associated SEM analysis with EDX and XRD, and an elemental analysis of the condensate was conducted. Moreover, the passivity of supports in flue gas condensate during current–density–potential measurement was tested in LWT, RUB in Bochum.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung v

Abstract vii

1 Einleitung und Zielsetzung 1

2 Grundlagen und Stand der Technik 4
2.1 Membrantechnologien in energetischen Prozessen 4
2.1.1 Stofftransport und Trennmechanismen in Gastrennmembranen 5
2.1.2 H_2–Erzeugung über Membranreaktoren 8
2.1.3 CO_2–Abtrennung in fossil befeuerten Kraftwerken 12
2.2 Grundlagen metallgestützter Gastrennmembranen 14
2.2.1 Metallsubstrate 15
2.2.2 Keramische Diffusionsbarriereschichten 17
2.2.3 Wasserstoff–Trennmembran auf Basis von Pd und Pd–Legierungen 20
2.2.4 CO_2–Selektive Keramikmembranen 26
2.2.5 Modulintegration in den Reaktor 27

3 Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung 30
3.1 Metallsubstrate 30
3.1.1 Werkstoffe 31
3.1.2 Kommerzielle Substrate 31
3.1.3 Herstellung von metallischen Substraten durch Foliengießen . 32
3.1.4 Fertigung der metallischen Trägerstruktur des Membranreaktors 40
3.2 Applikation der keramischen Zwischenschicht aus 8YSZ 43
3.2.1 Ausgangspulver 44
3.2.2 Tauchbeschichtung mit 8YSZ Suspensionen 44
3.3 Herstellung der Wasserstoffmembran 48
3.3.1 Anschweißen der Pd–Folie (IMVT, KIT Karlsruhe) 48

3.3.2 Electroless–Plating–Verfahren (ELP) des Pd–Membranschichten (RSE-Milano) 48
3.4 Charakterisierungsmethoden 50
3.4.1 Partikelgrößenverteilung 50
3.4.2 Porositätbestimmung 51
3.4.3 Porengrößenverteilung nach DIN ISO 4003 (Bubble-Point-Test) 53
3.4.4 Durchflussmessung am mit 8YSZ beschichteten Substrat . . 54
3.4.5 Rheologische Eigenschaften des Schlickers 57
3.4.6 Rheologische Eigenschaften der Suspension 58
3.4.7 Kontaktwinkelmessung 60
3.4.8 Dilatometrie 60
3.4.9 Weißlichttopograph-Cyberscan 62
3.4.10 Lichtmikroskopie/REM/EDX 62
3.4.11 Röntgendiffraktometrie XRD 63
3.4.12 Chemische Analyse 64
3.5 Funktionsnachweis der Membranen 64
3.5.1 Durchflussmessung an Pd–Membranen 64
3.5.2 Stabilitätstests im Kraftwerk 65
3.5.3 Analyse des Kondensats bzw. des Permeats 69
3.5.4 Stabilitätstests im Labor 70

4 Ergebnisse und Diskussion 73
4.1 Metallsubstrate 73
4.1.1 Eigenschaften des Schlickers 73
4.1.2 Analyse der Gießfolie 74
4.1.3 Laminierversuche von foliengegossenen Substraten 76
4.1.4 Untersuchung des Sinterungsverhaltens 76
4.1.5 Porosität, Durchflussrate und Rauheit nach Wärmebehandlungsschritten 87
4.1.6 Sinterung der mikrostrukturierten Metallsubstrate 89
4.1.7 Einschweißen der Substrate in Fensterbleche 93
4.2 Diffusionsbarriere aus 8YSZ 94
4.2.1 Optimierung der Tauchsuspension 94
4.2.2 Vorversuche zum Beschichtungs– und Sinterverhalten 104
4.2.3 Detallierte Beschichtungsstudie mit der Suspension TSD1a3 108
4.2.4 Übertragung auf Test–Membranmodule (TM) mit Schweißnaht 123
4.3 Membran Funktionsschicht 127
4.3.1 Electrolessplated Pd–Membran 127
4.3.2 Folien basierte Pd–Membran 136
4.4 Anwendungsfall CO_2 selektiver Membranen in fossil befeuerten Kraftwerken 138

4.4.1 Herstellungsbedingte Neigung zur Korrosion von pulvergesinterten Stählen 138
4.4.2 Auslagerung im Rauchgaskanal 139
4.4.3 Entnahme und Analyse des Rauchgaskondensats und Korrosionstests der Metallsubstrate in Rauchgaskondensat 162

5 Zusammenfassung und Ausblick **175**

Literaturverzeichnis **180**

Danksagung **200**

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Zunahme der globalen Bevölkerung und die wirtschaftliche Entwicklung führen zu steigendem Energiebedarf. Dieser wiederum verursacht, dass mehr Treibhausgase durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe in Kraftwerken, Automobilen und in den Haushalte emittiert werden. Die Verbrennung fossiler Rohstoffe ist eine der wesentlichen Ursachen für den Klimawandel. Gegenwärtig setzt insbesondere in den Industrienationen ein Umdenken ein, um den Temperaturanstieg zu kontrollieren und auf ein verträgliches Maß zu begrenzen. Zum einen wird die Reduzierung der Treibhausgase, kurz bis mittelfristig durch effizientere Kraftwerkstechnologien (Kraftwerke mit CCS Carbon Capture and Storage/CCU Carbon Capture Usage–Technologien) angestrebt. Zum anderen sollen fossile Rohstoffe langfristig durch erneuerbare Energieträger ersetzt werden. Hier sind vor allem die Konzepte „Power to fuel“ und „Power to gas“ zu nennen, die mit der Nutzung der vorhandenen CH_4–Infrastruktur gekoppelt werden können. Im ersten Ansatz wird der Kraftstoff bzw. Biokraftstoff aus Synthesegas (CO und H_2) durch die Synthese von Kohlenwasserstoffen, z. B. mit dem Fischer–Tropsch–Verfahren, erzeugt. Unter dem Begriff „Power to gas“ versteht man eine mit Strom aus erneuerbaren Quellen durchgeführte Wasserelektrolyse mit teilweise nachgeschalteter Methanisierung. Auf diese Weise hergestelltes Brenngas kann in das bereits vorhandene Erdgasnetz eingespeist werden (hier sind Konzentrationen von bis zu 5 Vol. % möglich, bzw. im Stadtgasnetz etwa 50 Vol. %). Alternativ kann das CO_2 gespeichert werden, z. B. in Kavernenspeichern. Das Gas kann dann mit Brennstoffzellen wieder in Strom umgewandelt werden, je nach Bedarf.

Eine weitere Methode, dem Klimawandel entgegenzuwirken, ist die Steigerung der Energie Effizienz in industriellen Prozessen. Hierzu zählt auch die energieeffiziente Bereitstellung technischer Gase wie H_2, N_2 oder O_2. Derzeitig wird H_2 über die Dampfreformierung von Methan hergestellt. Der Sauerstoff O_2 wird über kryogene Luftzerlegung hergestellt. Alle Verfahren nutzen meistens keine erneuerbare Ressourcen und sind deshalb energieintensiv, vor allem, wenn eine hohe Reinheit angestrebt wird.

Zu den oben genannten Bereichen können Membranen einer signifikanten Beitrag leisten. Wichtige Beispiele mit hoher technischer Relevanz sind Pd–Membranen für die H_2–Abtrennung. Diese können in skalierbaren Membranreaktoren für die dezentrale, an den Kundenbedarf angepasste H_2–Erzeugung, eingesetzt werden. Weiterhin sind mikroporöse SiO_2–Membranen für die H_2–Abtrennung als kostengünstige

Alternative zu den Pd–Membranen prädestiniert. Nach der Modifikation weisen sie auch das Potenzial für die Trennung von CO_2 aus dem Rauchgas der fossilen Kraftwerke auf. In einer Doktorarbeit wurde die Trennaufgabe CO_2/N_2 durch eine Funktionalisierung der Porenoberfläche des keramischen SiO_2–Membran mit Aminogruppen demonstriert [1]. Durch die Funktionalisierung wurde erreicht, dass CO_2 über Oberflächendiffusionsprozesse an den Porenwände adsorbiert, und durch die Membran transportiert wurde. In der Entwicklung befinden sich weitere Membranen, wie z. B. gemischt ionen- und elektronenleitende (MIEC)–Membranen für die O_2–Herstellung [2, 3], Protonenleiter für die H_2–Trennaufgabe [4–6] und Polymermembranen für die CO_2–Abtrennung aus dem Rauchgas [7].

Die Voraussetzung für eine effiziente Nutzung von Membranen ist die Bereitstellung von Membranmodulen und aus mehreren Membranmodulen bestehenden Membranreaktoren, die als Komplettsystem betrachtet werden sollten. Weiterhin sollte die Membranfläche an den Kundenbedarf angepasst werden und die Membraneigenschaften hinsichtlich Strömungsverhalten, Stabilität und Handhabbarkeit inklusive einer geeigneter Fügetechnik optimiert werden.

Ein vielversprechender Lösungsansatz ist der Einsatz eines Metallsubstrats als Träger für die in der Regel sehr dünne Membranschicht. Die Vorteile des Metallsubstrats liegen in der verbesserten Stabilität und vereinfachten Fügetechnik. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt steht jedoch der Nachweis der Korrosionsbeständigkeit und Langzeitstabilität, metallgestützter Membrankonzepte noch aus.

Aus den bestehenden Herausforderungen des Metallsubstratkonzepts leitet sich das Ziel der Arbeit ab. Zum einen sollen die Metallsubstrate als Trägerstrukturen für Pd–Membranen eingesetzt werden. Die Metallsubstrate sollten neben geometrischen Gegebenheiten (Flächengröße und Dicke von 1 mm) eine bestimmte Porosität (ca. 30 %) und einen möglichst hohen Durchfluss für Gas aufweisen. Der Substratwerkstoff sollte dabei eine gute mechanische Stabilität unter Prozessbedingungen (Temp.=550 ℃ und Druck >20 bar) zeigen. Ferner muss die gewählte Legierungszusammensetzung des Substrats die Langzeitstabilität des Metalls in der rauen Reaktionsumgebung sicherstellen. In Hinsicht auf die eine effiziente Integration dieser Membranen in metallische Module ist ein geeignetes Fügeverfahren erforderlich. Die Fügung wird durch die Verwendung von metallischen Substraten deutlich erleichtert. Weiterhin gehört die Entwicklung einer geeigneter Diffusionsbarriereschicht zu den Zielen der Arbeit.

Neben der Entwicklung des Substratwerkstoffs für die H_2–Trennung lag auch die Anwendung des porösen metallischen Substrats als Trägerstruktur für CO_2–selektive SiO_2–Membranen im Fokus. Bei dieser Anwendung lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit im Rauchgaskanal. Bei der Abtrennung von CO_2 aus dem Rauchgas herrschen die Temperaturen von ca. 70 ℃ und eine relative Feuchte von 100 %. Zusätzlich befinden sich im Rauchgas noch weitere korrosionsfördernde Elemente, wie S, C und Cl, die die

korrosionsbedingte Auflösung des Metalls fördern können.

Um den dargestellten Anforderungen gerecht zu werden, wurden die porösen Metallsubstrate aus Stahl mit einer 8YSZ–Zwischenschicht entwickelt. Dieser prinzipielle Aufbau ist für beide Anwendungen geeignet.

Um das Ziel zu erreichen, wurden drei Stähle betrachtet: Crofer22APU (1.4760), 316L (1.4404) und Plansee ITM26. Grund für die Auswahl der Werkstoffe ist die gute Korrosionsbeständigkeit der genannten Stählen. Crofer22APU und Plansee ITM26 wurden speziell für die Kollektorplatten in Brennstoffzellen entwickelt. 316L ist ein kommerziell etablierter nichtrostender Stahl, der universell eingesetzt wird. Die Verfügbarkeit der kommerziellen Substrate, die Möglichkeit der eigenen Herstellung der Substrate und die Weiterverarbeitung in Form einer strukturierten Kanalstruktur (Verbesserung der Gasströmung) haben bei der Auswahl eine entscheidende Rolle gespielt. An dieser Stelle wurde die Zusammenarbeit mit IMVT, KIT und IFAM, Fraunhofer Dresden aufgebaut.

Die 8YSZ–Zwischenschicht dient im Fall der Pd–Membran der Verhinderung der intermetallischen Diffusion zwischen Pd und dem Substratwerkstoff. In dem Fall der CO_2–Membran trägt die Zwischenschicht zu einer stufenweisen Gradierung der Porengrößen des Substrats bei. Diese Gradierung ist notwendig, um die nach dem Prinzip der Oberflächendiffusion arbeitende SiO_2–Membran fehlerfrei abzuscheiden. Ferner wurde im Fall der Pd–Membran, in Zusammenarbeit mit dem Institut IMVT, KIT (strategischer Partner in der Helmholtz–Gemeinschaft) am Aufbau eines Membranreaktors mit Moduldesign gearbeitet. Bei dem Partner wurde zusätzlich an der Mikrostrukturierung, Laserschweißung und Integration der Pd–Membran durch Schweißen der Pd–Folie sowie der Verifizierung der fertigen Membranen gearbeitet. Ziel war ein kompakter Reaktor, der Reformierung, Shift und H_2–Abtrennung in einem Schritt bei 500 °C und einem Druck von über 20 bar vereint. Alternativ zu dieser Kooperation wurde mit dem RSE S.p.A. aus Mailand, Italien an der Abscheidung einer Pd–Membran auf einem Metallsubstrat mit 8YSZ–Zwischenschicht mit dem ELP–Verfahren gearbeitet.

Im Fall der CO_2–selektiven Membran auf SiO_2–Basis erfolgte bereits der Nachweis mit kommerziellen keramischen Substraten in der Doktorarbeit von Jan Eiberger [8]. In der vorliegenden Arbeit werden spezielle Fragestellungen bezüglich des metallischen Substrats als optimale Lösung für den Modulbau betrachtet. Untersucht wurde die Korrosion des Metallsubstrats im Kontakt mit dem Rauchgas. Die Ergebnisse wurden durch Korrosionsversuche im Labormaßstab an der LWT, RUB Bochum, die mittels der Aufnahme von Stromdichte–Potential–Kurven Passivierung der ausgewählten Stahlsorten im Rauchgaskondensat verifiziert.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Membrantechnologien in energetischen Prozessen

Der Begriff Membran deckt eine große Anzahl von Materialien und Strukturen mit unterschiedlichen Eigenschaften ab. Diese Vielfältigkeit betrifft die Membranprozesse und deren Applikationen [9]. Unter Membranen versteht man flächige, teildurchlässige Gebilde, d.h. Strukturen, die für mindestens eine Komponente eines sie berührenden Fluids (Flüssigkeit/Gas) permeabel und für andere hingegen undurchlässig sind [10]. Die Hauptaufgabe einer Membran ist die Kontrolle des Stoffaustauschs zwischen zwei angrenzenden Phasen [11]. Typisch für Membrantrennverfahren sind zwei Eigenschaften [12]:

1. Membrantrennverfahren trennen rein physikalisch, d. h., die zu trennenden Komponenten werden weder thermisch noch chemisch oder biologisch verändert. Damit ist zumindest im Prinzip eine Wiedergewinnung und Weiterverwendung der Komponenten der Mischung möglich.
2. Membranverfahren sind modular aufgebaut und können damit an jede Kapazität angepasst werden.

Die Möglichkeit, durch semipermeable Membranen Gasgemische zu trennen wurde im Jahr 1866 von Graham beschrieben [13]. Das schnelle Wachstum dieser Technologie ist gleichermaßen Ursache wie auch Folge einer stetigen Entwicklung von Membranmaterialien, Modulkonfigurationen, Anlagenkonzepten und Betriebsweisen. Darüber hinaus sind naturwissenschaftliche, ingenieurwissenschaftliche und wirtschaftswissenschaftliche Aspekte für die Auslegung von Membranprozessen ausschlaggebend [10].

Verfahren zur Stofftrennung sind die Schlüsseltechnologien in der Prozesstechnik. Etwa 40% der Energie in der chemischen Industrie wird für Trennprozesse zur Produktreinigung und Produktrückgewinnung verwendet. Neben Destillation, Absorption, Adsorption, Extraktion und Kondensation haben Membranverfahren eine ständig steigende Akzeptanz gefunden [14]. Etablierte Anwendungen in der Aufbereitung flüssiger Medien sind Membranen und Verfahren zur Blutreinigung, Wasseraufbereitung und Wertstoffrückgewinnung durch Ultra– und Mikrofiltration. Außerdem werden Membranen zur Trinkwassergewinnung durch Umkehrosmose angesetzt. Anwendungen, in denen Membranverfahren zur Gastrennung einen festen Platz eingenommen haben, sind die Wasserstoffabtrennung, die Inertgasherstellung,

die Drucklufttrocknung, die Kohlendioxidabtrennung aus Erdgas, die Abtrennung organischer Dämpfe aus Ab– und Prozessgasen und als Nischenanwendungen die Heliumrückgewinnung aus Rauchgasen und die Sauerstoffanreicherung für Oxidationsprozesse [14].

Die Vorteile, die sich aus der industriellen Anwendung der Membranen für Trennprozesse ergeben, sind vielfältig. Membrane haben ein bedeutendes Potential im Hinblick auf Energieeinsparung, gegenüber herkömmlicher Prozessen. Sie sind umweltfreundlich, unkompliziert im Betrieb und nicht toxisch. Sie ersetzen konventionelle Prozesse wie Flotation, Destillation und Ionenaustausch. Dabei ist es möglich Produkte mit sehr hoher Qualität zu gewinnen und gleichzeitig die Flexibilität des Prozesses zu erhalten [9].

Das Interesse an Gastrennverfahren mittels Membrantechnik stieg in den letzten 10–15 Jahren stark an. Der Grund dafür ist der sehr einfache Prozess. Kommerzielle Anlagen zur Trennung von Gasen basieren auf der Anwendung von großen Absorptionssäulen, die wenig Variation hinsichtlich der Prozessführung zulassen. Weitere Anlagen arbeiten auf Basis von toxischen Absorberbädern, kryogener Destillation und großen Kompressoren. Daher erfordern diese eine Rückgewinnung und das Recycling von der Chemikalien. Alle diese technischen Anforderungen führen zu energieintensiven Prozessen und zu hohen Kosten. Das bedeutet aber nicht, dass Separationsmembranen direkt wirtschaftlicher oder effizienter als konventionelle Trennprozesse sind. Wirtschaftlichkeit und Effizienz werden erst dann erreicht, wenn die Entwicklung von angepassten Membranwerkstoffen und optimierten Membranprozessen vorangetrieben wird. Diese Entwicklung erhöht die Attraktivität des Prozesses, verbessert seine Wirtschaftlichkeit und reduziert die negativen Auswirkungen auf die Umwelt. Somit ergibt sich eine Alternative zu den oben genannten Gasseparationsverfahren. Bei der Entwicklung werden im Bezug auf die Trennqualität einer Membran viele Parameter betrachtet. So werden das Volumen und die Zusammensetzung des Gasflusses, der Druck, die Temperatur und die Langzeitstabilität analysiert [9].

2.1.1 Stofftransport und Trennmechanismen in Gastrennmembranen

Der Stofftransport in der Membran wird durch folgende Kenngrößen beschrieben:

- Gasfluss J,
- Permeation F,
- Permeabilität P_i und
- Selektivität α.

Im ersten Fick‘schen Gesetz wird unter dem Gasfluss J die Menge der Substanz verstanden, die durch eine kleine Fläche in kleinen Zeitabständen fließt. Er hat die Einheit $\left[\frac{mol}{m^2 \cdot s}\right]$ bzw. $\left[\frac{l}{m^2 \cdot h}\right]$ [15]. Der Gasfluss quantifiziert, wie schnell die Diffusion

des Gases durch die Membran stattfindet [16].

Unter der Permeation F wird ein normierter Gasfluss J unter einem Differenzdruck verstanden. Dieser wird in $\left[\frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot Pa}\right]$ bzw. $\left[\frac{l}{m^2 \cdot h \cdot bar}\right]$ ausgedrückt.

Die Permeabilität P_i beschreibt die normierte Permeation, die über die Dicke der Membranfunktionsschicht ausgedrückt wird. Sie wird in $\left[\frac{mol \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot Pa}\right]$ bzw. $\left[\frac{l \cdot m}{m^2 hbar}\right]$ angegeben [17].

Schließlich beschreibt die Selektivität α das Verhältnis der Permeabilitäten zweier durch die Membran diffundierenden Spezies m und n. Sie wird durch folgende Formel beschrieben: $\alpha = \frac{P_m}{P_n}$ [18].

Um die Triebkraft für die Permeation durch eine Membran zu erreichen, muss entweder der Überdruck auf der Feedseite gesteigert oder Unterdruck auf der Feedseite gesenkt werden. Ferner spielt bei der Permeation ein chemischer Potentialgradient eine wichtige Rolle. Folgenden Mechanismen des Stofftransports werden genannt: Lösungs–Diffusionsmechanismus und Molekulare Diffusion.

Ein Beispiel für den Lösungs–Diffusionsmechanismus ist die H_2–Diffusion in einer nicht–porösen Pd–Membran. Die chemischen Reaktionen, die dabei erfolgen sind die folgenden: $H_{2(g)} + M_{(s)} \leftrightarrow 2H\text{-}M_s$; $2H\text{-}M_s \leftrightarrow 2(H_d)M$ [19]. Dabei ist $H_{2(g)}$ ein Wasserstoffmolekül im Gaszustand, $M_{(s)}$ die Oberfläche der Metallmembran, $H\text{-}M_s$ das chemisorbierte Wasserstoffatom an der Metallmembran–Oberfläche und $(H_d)M$ das Wasserstoffatom gelöst im Metallmembran–Gefüge. Diese Reaktionen erfordern eine Temperatur von über 300 °C und einen Druck von über 2 MPa [20].

Ein weiterer Mechanismus des Stofftransports ist die molekulare Diffusion. Bei diesem Typ entscheidet der Porendurchmesser über den Verlauf der Diffusion [20]. Ein Beispiel ist das H_2/CO_2–Molekularsieb in der SiO_2–Membran und die CO_2/N_2–modifizierte SiO_2–Membran, die in der Arbeit von Jan Eiberger genauer untersucht wurde [1].

Trennmechanismen

Sauerstoffionenleitende Keramik–Membranen

Das Funktionsprinzip von sauerstoffionenleitenden Keramik-Membranen beruht auf der Sauerstoffionen–Elektronen–Mischleitung (Mixed Ionic Electronic Conducting MIEC). Diese Membranen bestehen aus ein- (mischleitende Perovskite) bzw. zweiphasigen (Dual-Phase-Membranen) Werkstoffen. Der Sauerstoffionen O^{2-}–Fluss durch die Membran wird durch die Druckdifferenz hervorgerufen und erfolgt von hohen zu niedrigen Sauerstoffpartialdrücken. Diese betragen auf der Feedseite 1–20 bar und auf der Permeatseite 100 mbar (Vakuum oder CO_2–Spülgas mit geringem O_2–Partialdruck) [15]. Die Saurstoffatome gelangen durch die poröse Aktivierungsschicht von der Feedseite der Membran in die gasdichte Schicht und werden anschließend durch das poröse Substrat abgeführt. Gleichzeitig werden die Elektronen in die Gegenrichtung geleitet [21]. Die Prozesstemperatur liegt

zwischen 800 und 900 °C. Die Membranen werden bei Sauerstoffaufbereitung bei der autothermen Reformierung von Methan angewandt [22].

Protonenleitende Keramik–Membranen

Die protonleitenden Membranen basieren auf dem Prinzip der Protonen–Elektronen–Mischleiter für die Gewinnung von reinem H_2 aus H_2–haltigem Synthesegas. Es gibt zwei Werkstoffkonzepte, aufbauend auf protonleitenden Keramiken und auf metallischen Membranen. Bei Temperaturen zwischen 700 und 1000 °C werden zuerst Hydroxid–Defekte gebildet und danach diffundieren die H^+–Ionen. Unter keramische Protonenleiter fallen folgende Werkstoffe: Titanate, Wolframate, Tantalate und Niobate.

Im Bezug auf metallische Protonenleiter fast alle Metalle gehören zu dieser Gruppe. Die höchsten H_2–Leitfähigkeiten erreichen Nb, V und Ta. Durch die hohe Affinität dieser Metalle zur Oxidbildung ist die Lösung des H_2 im Metallgitter verlangsamt. Als bester Kompromiss werden daher Pd und seine Legierungen als H_2–Membran eingesetzt.

Wasserstoffselektive Pd–Membranen

Die Trennfunktion wird durch die Applikation einer Pd–basierten Funktionsmembran gewährleistet. Diese wird in Form von Pd–Legierungen, wie Pd–Ag entweder als nicht gestützte Folie oder als gestützte dünne Schicht realisiert. Der Wasserstofftransport in der Membran erfolgt aufgrund der Adsorption und der atomaren Dissoziation auf einer Seite der Membran, sowie der Auflösung in dem Pd–Membran–Gitter. Weiterhin diffundiert der Wasserstoff durch das Pd und auf der anderen Seite kommt es zur Desorption des Wasserstoffs. Die treibende Kraft ist der Unterschied in der Quadratwurzel des Wasserstoffpartialdrucks an beiden Seiten der Membran [11].

Mikroporöse Keramik–Membranen

Die letzte Art von Trennmechanismen findet in die mikroporösen Keramik–Membran statt. Diese Membrane werden nach IUPAC als solche definiert, die eine Porengröße <2 nm haben [23]. Die Größenordnung der Poren liegt im Bereich der Molekülgröße. Die Molekülgröße von Prozessgasen beträgt für He 2,6 Å; für H_2 2,89 Å; für CO_2 3,3 Å; für N_2 3,64 Å. In mikroporösen Membranen werden vier Trennmechanismen beobachtet (siehe Abb. 2.1).

Beim viskosen Fluss ist die Porengröße deutlich größer als die Molekülgröße und es wird keine Trennwirkung beobachtet [24]. Im Fall des Molekularsiebes wird die Trennung aufgrund von geometrischen Gegebenheiten vorgenommen. Die Größe der Poren liegt in der Größenordnung der kleineren Moleküle [25]. Ferner ist der Ga-

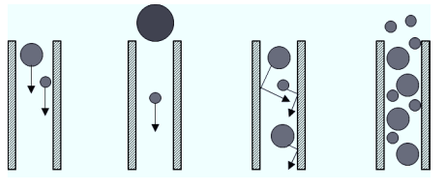


Abbildung 2.1: Gastrennungsmechansimen in mikroporösen Membranen: v.l.n.r: Viskoser Fluss, Molekularsieb, Knudsen-Diffusion und Oberflächendiffusion [9, 15].

stransport stark mit den Dimensionen der inneren Oberfläche, der Größe der Poren und der Oberflächenbeschaffenheit der Poren gekoppelt [26]. Die Anwendung dieser Membranen, die mit diesen Trennmechanismen arbeiten, findet in Pre–combustion Kraftwerken statt. Dort wird die Trennung CO_2/N_2 realisiert. Bei der Knudsen–Diffusion hängt der Gastransport von der Molekülgröße und des durchschnittlichen freien Weglänge der Moleküle ab [12, 27, 28]. Die Selektivität ist proportional zur Quadratwurzel des Verhältnisses der Molekülmassen, unter der Annahme, dass nur zwei Gasmoleküle vorhanden sind [28]. Dieser Trennmechanismus ist von Vorteil in Systemen, bei denen dieses Verhältnis groß ist. Aufgrund von dieser Begrenzung sind Membranen, welche auf diesem Trennmechanismus beruhen, wirtschaftlich wenig attraktiv [28]. Oberflächendiffusion tritt auf, wenn die Porengröße über der Molekülgröße liegt. Hier tritt ein partieller Molsiebeffekt ein, da aufgrund unterschiedlicher Adsorptionsenergien und Diffusionseigenschaften ein konkurierender Stofftransport herrscht [12]. Bei diesem Mechanismus wird die Adsorption eines Moleküls, z.B. durch die Modifikation der Porenoberfläche bevorzugt [15]. Ein Beispiel für die Anwendung sind Post–combustion Kraftwerke. Bei diesen wird CO_2 von N_2 getrennt. Für diesen Zweck wurden modifizierte SiO_2–Membranen entwickelt und unter Realbedingungen im Kraftwerk getestet [1, 8].

2.1.2 H_2–Erzeugung über Membranreaktoren

Wasserstoff wird vor allem in der chemischer und Petroleum-Industrie eingesetzt. H_2 kann in folgende Kategorien unterteilt werden, als Reaktionsmittel in Hydrierungsverfahren: das Wasserstoffatom senkt das Molekulargewicht der Verbindungen, O_2–Scavenger: Wasserstoff verhindert Oxidation und Korrosion, Treibstoff in Raketenantrieben und als Kühlmittel in elektrischen Generatoren [29]. Daneben wird der Wasserstoff als Treibstoff der Zukunft in Null–Emission Fahrzeugen eingesetzt [30].

Bei der ersten Kategorie wird der H_2 zur Herstellung von Mineralölprodukten eingesetzt. Weiterhin wird H_2 in der chemischen und petrochemischen Produktion, bei der Hydrierung von Öl und Fett, in der Produktion von Dünger, in metallurgischen

Prozessen und in der Elektronikindustrie eingesetzt [29].

Bei schwankender Energieversorgung unterstützt die Produktion von Wasserstoff bei Bedarf die Ausnutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen. Dabei dient H_2 als Zwischenspeicher von Energie.

Herkömmlich wird H_2 über die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen mit eingeschalteter Pressure Swing Adsorption erzeugt (siehe Abb. 2.2).

Abbildung 2.2: Prinzipbild der Dampfreformierung zur Erzeugung von wasserstoffreichem Synthesegas aus leichten Kohlenwasserstoffen [31].

Konkurrenzmethoden sind u.a. die partielle Oxidation von Öl/Benzin, die Vergasung von Kohle/Biomasse, H_2 als Beiprodukt in der chemischen Industrie, sowie die Elektrolyse (Tieftemperaturelektrolyse, die HT–Elektrolyse findet derzeit wenig Anklang).

Die konventionellen Methoden haben den Nachteil, dass sie häufig große Anlagen erfordern, eine geringe Flexibilität zur Folge haben und lediglich eine zentrale Erzeugung von H_2 ermöglichen. Daher wird verdichteter oder verflüssigter Wasserstoff heutzutage aus zentralen Produktionsstätten über teure und energieintensive Transportwege (LKW–Auslieferung) zum Endverbraucher transportiert. Ferner sind für den Transport und die Lagerung spezielle und kostspielige Speichermedien erforderlich.

Ein Lösungsansatz bietet eine dezentrale H_2–Erzeugung durch Membranreaktoren. Die Dezentralisierung führt zur Senkung der Produktionskosten. Lange, ökologisch ungünstige und mit hohen Sicherheitsmaßnahmen durchzuführende Transporte sind somit nicht mehr notwendig. Die teure Lagerung entfällt bei diesem Herstellungsverfahren. Die für den Verbrauch vorgesehene Menge an Wasserstoff kann direkt, je nach Bedarf, vor Ort gewonnen werden. Ferner können die Verfahrensschritte zur H_2–Erzeugung bei der Verwendung von Membranen reduziert

werden, siehe Abb. 2.3.

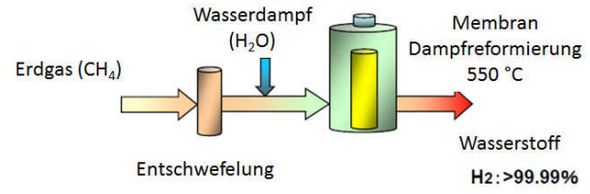


Abbildung 2.3: Abtrennung des Wasserstoffs durch Membranen

Darüber hinaus ist eine einfache Skalierung der Analgentechnik möglich. Die Skalierung der Produktion von Wasserstoff wird durch Modularisierung der Anlagen erreicht. Das ist aus zwei Gründen wichtig:

1. Die Produktionsmenge kann je nach derzeitigem Bedarf angepasst werden bzw. die Produktionsmenge kann im gesamten Lebenszyklus der Anlage angepasst werden,
2. Der modulare Aufbau der Anlage trägt zur Senkung des Kosten- und Zeitaufwands bei der Replikations–Erweiterung um die gleiche Einheit der Anlage (sogenannter “row housing” Konzept) bei.

Darüber hinaus ermöglicht die in–situ Wasserstoffabtrennung durch eine permselektive Membran eine hohe Konvertierung bereits bei niedrigerer Temperatur (500 ℃) im Vergleich zur Hochtemperaturelektrolyse (800–900 ℃) [32]. Die Konvertierung wird durch die Thermodynamik und die Kinetik in der permselektiven Membran begünstigt. Die integrierte Abtrennung von reinem Wasserstoff verbessert die Reaktionskinetik und reduziert die Anzahl der Verfahrensschritte. Dadurch wird Komplexität der Anlage und Platzbedarf stark reduziert.

Zusätzlich trägt die Eliminierung der nachfolgenden Verfahrensschritte, wie sie zur herkömmlichen Wasserstoff–Herstellung typisch sind (Umwandlung und Reinigung des Wasserstoffs), zu einer verbesserten Energieeffizienz auf der Prozessebene bei. Damit ist die Reinheit des Wasserstoffs bei der Membrantechnologie besser im Vergleich zu konventionellen Systemen, die auf einem alkalischen Elektrolyt basieren [33, 34].

Die Herausforderung, die an eine H_2–Membran gestellt wird, betrifft die Prozesstemperatur, die im Bereich von 450 bis 550 ℃ liegt. Im Fall der in der Arbeit entwickelten Membranmodule handelt es sich um eine Reaktion, die die Reformierung den Shift und die H_2–Abtrennung zu einem einzigen Schritt verbindet. Dieses geschieht, indem ein Rh/Al_2O_3 oder Rh/CeO_2–Katalysator direkt an einer Pd–Membran reagiert. Die Pd–Membran trennt schon während der Reaktion Wasserstoff ab und verlagert das chemische Gleichgewicht auf die Produktseite. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind folgende: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ und CO

+ $H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$. In diesem Fall wird ausschließlich die endotherme Wasserdampfreformierung durchgeführt (es wird kein Sauerstoff zu CH_4 hinzugefügt).

Durch den porösen Träger kann in dem betrachteten Fall die Reaktion bei höheren Drücken (über 20 bar) durchgeführt werden. Dadurch kann mehr H_2 durch die Membran (bezogen auf die Fläche) abgetrennt werden. Durch den höheren Abtrenngrad von H_2 bei höheren Drücken ist der Umsatz von CH_4 ebenfalls höher, da das chemische Gleichgewicht zu CO_2 verschoben wird. Diese Verschiebung des chemischen Gleichgewichts ermöglicht außerdem, dass die Reaktionstemperatur von 800 ℃ auf 550 ℃ reduziert werden kann. Zwar gilt: je geringer die Temperatur, desto schlechter der Umsatz, aber durch die Verwendung der Membran ist der Umsatz bei 550 ℃ immer noch gut genug.

Im Fokus der Arbeit liegt eine Pd–Membran, die zurzeit den höchsten Entwicklungsstand repräsentiert. Die Lebensdauer des Systems ist einer der wichtigsten Grundsätze, die eine unveränderte Funktion von stationären Anlagen über die Betriebszeit garantiert. Hier werden die beim Hoch– und Runterfahren der Anlage induzierten Temperaturwechselzyklen hervorgehoben. Dies ist besonders für die Produktion von Wasserstoff nach Bedarf unabdingbar. Zu den Lebensdauer begrenzenden Faktoren gehört unter anderem der Erhalt der Funktionsfähigkeit der Katalysatoren und der Membranen im aktiven Zustand. Bei den Katalysatoren und der Palladium–Membran kann es z. B. bei zu niedriger Temperatur und der Einleitung von zu viel Methanol zur Verkohlung an der Oberfläche durch die Reaktion $2CO \rightarrow C + CO_2$ kommen. Dieses führt zur Deaktivierung des Katalysators, bzw. zur Verhinderung der Funktion der Membran.

Aus ökonomischer Sicht wird die Gewinnung von Wasserstoff am meisten durch die Reformierung von Erdgas bevorzugt. Je nach Größe des Prozesses und der Art der späteren Verwendung des H_2 werden unterschiedliche Kombinationen der Reaktionen und der Prozesse verwendet [35–38].

Die Energieeffizienz von H_2–Reaktoren kann durch die Anwendung von mikrostrukturierten Substraten maximiert werden. In solchen Systemen werden thermische und Stofftransportwiderstände in Mikrokanalsystemen minimiert. Dank der Erhöhung der Strömung von Gasen in den Reaktor können die chemischen Reaktionen um das 10 bis 1000–fache schneller als in konventionellen Reaktoren verlaufen [39]. Neben diesem entscheidenden Vorteil ist es mit Hilfe von solchen Reaktoren möglich, die Herstellung in kleinen Mengen durchzuführen. Die Applikation von Mikrokanälen eliminiert einige Prozessanlagen und gleichzeitig erhöht sie die Leistung. Dank dieser Technologie wird die Wärmeübertragung verbessert, da eine optimale Temperaturkontrolle im Bereich des Katalysatorbetts statfindet. Die Temperaturkontrolle in diesem Bereich beeinflusst die Geschwindigkeit der Katalyse und ist für die Lebensdauer, die durch die Entstehung des Hotspots gefährdet wird, entscheidend. Das folglich höhere Reaktordurchsatz wirkt sich positiv auf die Effizienz der Anlage aus. Aus Prozesssicht ist eine schnelle Reaktion, die die Sicherheit für den Betreiber steigert, zu beachten [39].

2.1.3 CO_2–Abtrennung in fossil befeuerten Kraftwerken

Die Verminderung der CO_2 Emissionen von Kohle oder Gas gefeuerten Kraftwerken ist heute eine der wichtigsten gesellschaftlichen und wissenschaftlichen Herausforderungen zur Emissionsreduktion von klimarelevanten Gasen [40]. Die fossilen Energieträger Kohle und Gas werden insbesondere bei weiter wachsendem globalen Energiebedarf auch in den nächsten Jahrzehnten einen wesentlichen Beitrag zur Energiebereitstellung liefern. Deshalb bestehen weltweit Aktivitäten, die Emission des beim Verbrennungsprozess freigesetzten Treibhausgases CO_2 durch die Entwicklung geeigneter Abtrenntechnologien mit anschließender Nutzung und Lagerung (Carbon Capture and Storage CCS) deutlich zu reduzieren. In Europa und speziell in Deutschland steht in den nächsten Dekaden eine Erneuerung bzw. Modernisierung des fossilen Kraftwerksparks an. Um die damit verbundenen CO_2–Emissionen weiter zu reduzieren, ist die Entwicklung und Erforschung geeigneter Konzepte sowie deren Umsetzung in Komponenten und Kraftwerken notwendig [40].

Als aussichtsreiche Lösung für die Abtrennung des CO_2 wird u.a. die Membrantechnologie diskutiert. Durch den Aufbau von Membranen zu großflächigen Modulen wird es möglich, Rauchgas zu separieren. Die CO_2–Abscheidung von einem Rauchgas wird mittels drei alternativen Kraftwerkskonzepten durchgeführt (siehe Abb. 2.4 [41]:

- Pre–Combustion–Capture (Abtrennung vor der Verbrennung)
- Oxyfuel–Verfahren (Abtrennung während der Verbrennung)
- Post–Combustion–Capture (Abtrennung nach der Verbrennung)

Bei der Pre–Combustion–Capture wird die Kohle vor der Verbrennung vergast und durch Zugabe von Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt. Der Wasserstoff wird über eine geeignete Methode abgetrennt und das Kohlendioxid ausgeschieden. Im Oxyfuel–Verfahren wird die Kohle statt mit Umgebungsluft mit reinem Sauerstoff verbrannt. Die hohe CO_2–Konzentration im Rauchgas in Verbindung mit den hohen Drücken erleichtert die Abtrennung des CO_2. Beim Post–Combustion–Capture wird das Kohlendioxid aus dem Rauchgas am Ende des Kraftwerksprozesses in der Regel nach der Rauchgasentschwefelung mit Hilfe von chemischen Lösungen ausgewaschen und aufgefangen.

Von allen diskutierten Abscheidetechniken weist die chemische Absorption im Post–Combustion–Capture–Prozess den derzeit höchsten Entwicklungsstand auf, da sie in Bereichen der chemischen Industrie bereits seit vielen Jahren im großtechnischen Maßstab eingesetzt wird. Zum Oxyfuel–Verfahren mit kryogener Luftzerlegung existieren weltweit einige Pilotprojekte. Auch zum Pre–Combustion–Capture–Prozess mit Sorptionsverfahren werden weltweit Forschungs– und Entwicklungsarbeiten durchgeführt. Alle Techniklinien sind noch mit erheblichen Wirkungsgradverlusten und hohen zusätzlichen Kosten verbunden und verursachen zum Teil andere Umweltbelastungen [40].

Zur Integration einer CO_2–Abtrennung in fossil befeuerter Kraftwerke (i.W. Koh-

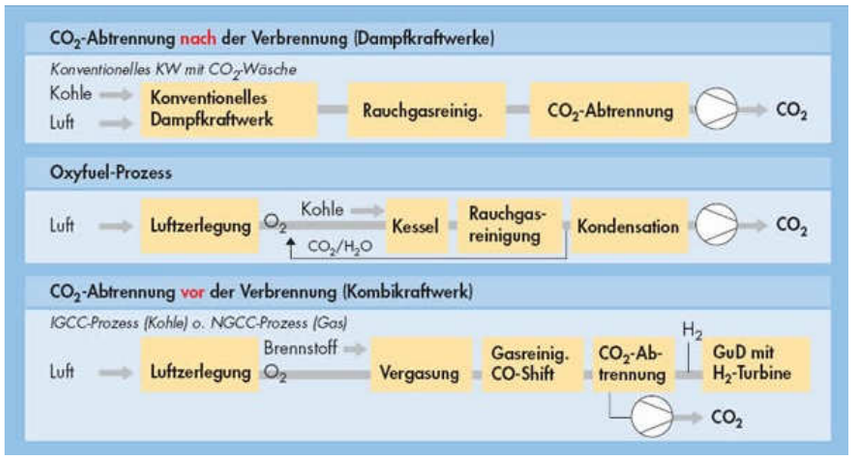


Abbildung 2.4: CCS-Verfahren [42]

le und Gas) und zur anschließenden Nutzung (Carbon Capture and Utilisation CCU) oder Speicherung von CO_2 (Carbon Capture and Storage CCS) sind global und mittelfristig keine Alternativen erkennbar, wenn als Hauptenergiequelle weiterhin fossile Brennstoffe genutzt und der CO_2–Ausstoß in den kommenden Jahren wirkungsvoll vermindert werden soll. Ein Fokus der Forschung zielt deshalb auf die Entwicklung neuer Technologien, d.h. der CO_2–Abscheidung unter gleichzeitigem Erhalt eines hohen Wirkungsgrades in fossilen Kraftwerken und Vergasungsanlagen ab [40].

Das Einsatzpotential von Membranen im Pre-Combustion Kraftwerk beruht auf der H_2–Abtrennung aus dem Synthesegas (Trennaufgabe: H_2/CO_2). Dies kann auf zwei Arten realisiert werden:

1. einen Wassergas–Shift–Membranreaktor mit H_2-selektiven Wänden oder
2. ein H_2–Membranmodul im Synthesegasstrom.

Beide Möglichkeiten beeinflussen den Wirkungsgrad nur geringfügig. Bei den H_2–selektiven Membranen wird die Temperatur nur auf ca. 800–900 ℃ bei Verwendung von Protonleiter und ca. 400–500 ℃ bei Verwendung von mikroporösen Membranen abgesenkt. Dies hat einen deutlich geringeren Wirkungsgradverlust zur Folge. Daraus resultiert auch eine ggf. geringere Anforderung an die Entschwefelungsanlage. Um die Trennaufgabe H_2/CO_2 zu realisieren wurden im Rahmen einer Doktorarbeit modifizierte SiO_2–Membranschichten entwickelt [1].

2.2 Grundlagen metallgestützter Gastrennmembranen

Die Flexibilität von metallgestützten Gastrennmembranen ist ein großer Vorteil dieses Konzepts. Grund dafür ist der Fakt, dass die H_2–permeablen Keramikmembranen und die CO_2–selektiven SiO_2–Membranen prinzipiell auf der gleichen Trägerstruktur abgeschieden werden können. Abb. 2.5 zeigt den Aufbau von beiden Membrankonzepten.

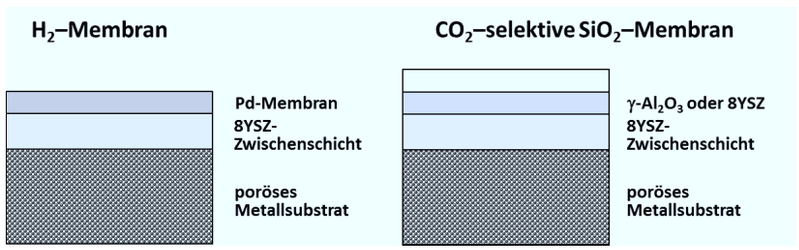


Abbildung 2.5: Aufbau der H_2–Membran (links) und der CO_2–selektiven SiO_2–Membran (rechts)

Bei der Verwendung des gleichen Substratwerkstoffs kann auch die gleiche Zwischenschicht aufgetragen werden. Dadurch wird der Entwicklungsaufwand gesenkt und ein Art der Standardlösung generiert. Der Unterschied in der Endanwendung liegt daran, dass bei CO_2–selektiven SiO_2–Membranen eine zusätzliche Schicht aus γ–Al_2O_3 oder feinem 8YSZ zum Einsatz kommt.

Um einen industrienahen Reaktor aufzubauen, muss neben der Anpassung des Substratwerkstoffs, der Diffusionsbarriereschicht und der Pd–Membran durch die Integration in das Modul realisiert werden.

Die Verwendung von metallischen Substraten, wie oben beschrieben erlaubt den Einsatz des Laserschweißens als Fügetechnik für die Integration der porösen Substraten mit dem dichten Metall in das Modul. Es kann sowohl auf planaren als auch rohrförmigen porösen metallischen Substraten abgeschieden werden. Somit werden Dichtungsprobleme wie bei Keramiken vermieden [43–45]. Dieser Vorteil ist vor allem gegenüber konventionell eingesetzten keramischen Trägern, die grundsätzlich in Laboranlagen eingesetzt werden, zu verzeichnen [46]. Die Oberflächenrauigkeit und die Anwesenheit von großen Poren behindern die Abscheidung einer dünnen Pd–Membran [47]. Daher ist die Auswahl der Träger sehr wichtig bei der Herstellung von dünnen und defektfreien Pd–Membranen. Darüber hinaus ist die Langzeitstabilität eine der größten Herausforderungen beim Einsatz metallischer Substrate.

2.2.1 Metallsubstrate

Als metallische Substratmaterialien werden bevorzugt ferritische Stähle eingesetzt. Diese weisen im Vergleich zu austenitischen Stählen eine bessere Anpassung des Wärmeausdehnungskoeffizienten α an die keramische Zwischenschicht und Pd–Membran im Betrieb bei 450–550 °C auf. Zusätzlich führen die hohe Cr–Gehalte zu einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit.

Poröse Metallträger können in verschiedenen Formen (Rohr und Platte) mit einer durchschnittlichen Porengröße von 0,2 bis 100 µm hergestellt werden [43].

Werkstoffe

Unter den porösen Metallen, ist Edelstahl das am häufigsten verwendete Material. Poröse Edelstahlsubstraten können in gut etablierten Verfahren, herstellt werden. Sie bietet chemische Beständigkeit und die Herstellung ist verhältnismäßig günstig [43]. Nicht zu vergessen ist auch der Wärmeausdehnungskoeffizient, der des Metallsubstrates weicht von dem der Barierreschicht ab. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Edelstahl liegt in der Größenordnung von dem der Interdiffusionsbarriere (basierend auf TZ–8Y Tosoh Pulver) und er ist dem des Palladiums ähnlich (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Wärmeausdehnungskoeffizient der wichtigsten Komponenten der H_2–Membranen [48–52]

Werkstoff	Wärmeausdehnungskoeffizient [x 10^{-6} 1/K]
Aluminium Oxid	5,4-6,7
Borosilikat Glass	5,5 @ 500 °C)
Stahl	11-16
Edelstahl	11-18 @ 500 °C)
Palladium	11,8-12,8 @ 500 °C)
TZ-8Y Tosoh	10,5-10,7
Crofer22APU	10,3-11,2 @ 500 °C)

Daher sind vor allem ferritische Stähle, wie Crofer22APU oder Plansee ITM für den Einsatz als Substratwerkstoff prädestiniert.

Mikrostruktur

Bei den Substraten, die in pulvermetallurgischen Verfahren hergestellt werden, resultiert die hohe Rauheit der Oberfläche aus Defekten und Löchern (pinholes) auf der Pd–Membran Oberfläche [46]. Die pinholes entstehen an den Stellen, an denen

große Poren oder ungleichmäßige Porenverteilung zu verzeichnen ist [53]. Es werden zwei Lösungsansätze verfolgt:

- **Direkte Beschichtung mit Pd** Als Resultat ist es erforderlich eine dickere Pd–Membran aufzutragen [43]. Daher werden mindestens 15 µm dicke Pd–Schichten mittels ELP appliziert, um eine dichte und fehlerfreie Membran auf einen porösen 0,2 µm dicker Substrat abscheiden zu können [54].
- **Arbeiten mit Zwischenschichten** In diesem Fall wird eine minimale Schichtdicke bei dem System poröses Substrat (PSS)–8YSZ (11 µm bzw. 25 µm) appliziert. Dieses System basiert auf einem oxidierten PSS [55].

Generell kann angenommen werden, dass die Pd–Membran die dreifache Dicke des Durchmessers der größten Pore, der unterliegenden Schicht haben sollte, um dicht zu sein [56]. Daher werden die Pd–Membranen mit einer Dicke von 5 bis 20 µm auf das PSS und die Zwischenschichten abgeschieden [43, 57].

Alternativ wurden Versuche durchgeführt, in denen mittels abrasiven Verfahren, die Oberflächenrauheit gesenkt werden sollte [58]. Dabei wurden die Oberfläche geschliffen (P220, P400, P1000) gesäubert (Ultraschalbad, alkaline und saure Lösungen sowie mit Acetone) und oxidiert (T=500–800 ℃ für 12 h). Die entstandenen Metalloxide (AISI 316L Stahl) sollten die intermetallische Diffusion hindern [46]. Jedoch konnte trotz positiver Effekte, die Interdiffusion zwischen der Pd–Membran und dem porösen Stahlsubstrat bei Temperaturen über 400 ℃ nicht verhindert werden. Eine Abhilfe bringt die Verwendung von einer keramischen Interdiffusionsbarriere, die den Transport von metallischen Atomen blockiert [59]. Dieses Verhalten wurde auch von anderen Autoren bestätigt [59–65].

In den anderen Forschungsarbeiten werden Substrate basierend auf AISI 316L [44, 66–69] und 310L [70] untersucht.

Die CO_2–Membranen sind in der Regel einer hohen Feuchtigkeit bei moderaten Temperaturen (∼70 ℃) ausgesetzt. Dies kann zur Leistungsminderung der Anlage führen. Die metallischen Membranen haben im Vergleich zu keramischen Membranen eine bessere Wärmeleitfähigkeit, sind aber gegen Korrosion nicht beständig. Die Wärmeleiteigenschaften des Metalls erleichtern im Bedarfsfall die Beheizung des Substrats, um der Kondensation entgegen zu wirken.

Herstellung

Die bevorzugten Methoden zur Herstellung von metallischen Substraten sind das Pressen, das Foliengießen und die Extrusion. Von den genannten Verfahren wurde das Foliengießen verwendet. Grund ist eine gute Reproduzierbarkeit der Folie und die Möglichkeit, die Dicke schnell an die Anforderungen anzupassen. Die Eigenschaften von foliengegossenen Metallsubstraten sind von den Schlickereigenschaften abhängig. Ein Schlicker besteht aus einem Metallpulver, dem Lösungsmittel (z. B. Ethanol) sowie verschiedenen organischen Zusätzen u.a. Polyvinylbutyral–PVB, Polyethylenglycol–PEG und Triethylene Glycol bis(2-ethylhexanoate)–Solusolv.

Viskosität und Oberflächenspannung des Schlickers beeinflussen die resultierende Substratdicke.

Foliengießen (engl. Tape–Casting) wird häufig zur Herstellung von Substraten verwendet, (s. Abb. 2.6) [71]. Beim Foliengießprozess läuft der Schlicker auf eine Kunststofffolie, die kontinuierlich mit geregelter Geschwindigkeit unter dem Rakel durchgeführt wird (Abb. 2.6). Auf der Kunststofffolie wird eine Schlickerschicht gebildet, deren Dicke mit einem höhenverstellbaren Gießrakel engl. (Doctor–blade), justiert wird. Somit wird eine glatte, ebene Folie erzeugt. Die Dicke des gegossenen Substrats ist vom einstellbaren Spalt des Gießrakels, der Vorschubgeschwindigkeit sowie der Viskosität des Schlickers und dem Schlickerstand in der Gusswanne (hydrostatischer Druck) abhängig [72, 73]. Nach dem Vergießen des Schlickers wird das Lösungsmittel aus der Metallfolie durch Trocknen entfernt. Nach dem Trocknen liegt eine selbst tragende, flexible Metallfolie vor, die in beliebige Formen geschnitten werden kann. Foliengießen bietet eine hohe Fertigungskapazität, und somit eine kostengünstige Produktion.

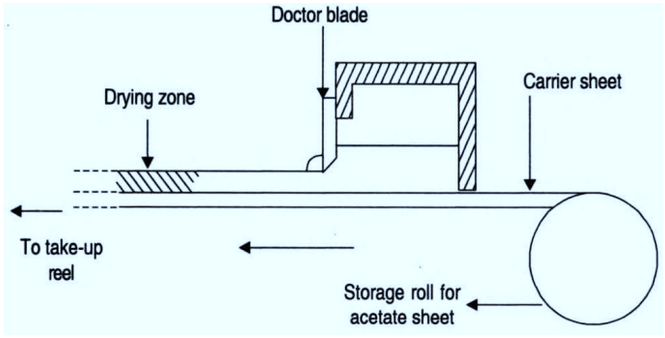


Abbildung 2.6: Prinzip des Foliengießens (engl. Tape–casting) [74]

2.2.2 Keramische Diffusionsbarriereschichten

Aufgabe der Diffusionsbarierre

Die Versuche, die in früheren Arbeiten durchgeführt wurden, hatten zum Ziel, Pd–Membran direkt auf das poröse Edelstahlsubstrat aufzutragen [75]. Diese Art der Beschichtung führte jedoch zu einer erhöhten intermetallischen Diffusion zwischen Pd–Schicht und Substrat.

Die Diffusionsbarriere hat die Aufgabe die intermetallische Diffusion zwischen metallischem Substrat und des Pd–Membran zu verhindern. Eine intermetallische Diffusion ist die Migration von Elementen aus dem porösen Substrat (Fe, Cr und Ni) in Richtung der Pd–Membran. Diese Elemente haben einen negativen Einfluss

auf die H_2–Permeanz der Membran [57]. Als Resultat sinkt die Permeanz von Wasserstoff und die degradiert aufgrund von Oxidation und Verpestung [54, 76–78].

Die Diffusion von Metallatomen beginnt bei ca. 50 % der Schmelztemperatur des Metalls, ausgedrückt in Kelvin. Für die meisten Edelstähle beträgt die Schmelztemperatur 1375–1530 °C. Daher tritt die Diffusion zwischen 500 und 600 °C auf und die H_2–Permeanz sinkt bei Temperaturen unterhalb von 500 °C ab [57]. Troztdem wurde die Korngrenzendiffusion von Fe, Cr oder Ni in das Palladium bei Temperaturen von 275 bis 350 °C festgestellt [79]. Weiterhin wurden bei diesen Temperaturen Pd–Cluster und Pd–Kornwachstum festgestellt.

Um eine hohe Treibkraft für Wasserstoffpermeation zu erzeugen, wird auf der Feedseite des Moduls ein Überdruck erzeugt. Bei diesen Bedingungen spielt sowohl die gute Adhäsion sowohl an der Grenzfläche zwischen Substrat und Diffussionsbarriereschicht eine entscheidende Rolle für die Membranzuverlässigkeit als auch diese zwischen Barriereschicht und Pd–Schicht. Weiterhin sollte die Diffussionsbarriere inert gegenüber dem Edelstahlsubstrat, der Pd–Membran und auch dem Prozessgas sein. Neben der Erfüllung von diesen Anforderungen kommt ein ökonomischer Aspekt zum Tragen, der sowohl das Schichtmaterial als auch die angewandte Auftragungsmethode betrifft. Auch die Spannung an der Grenzfläche zwischen Diffusionsbarriere und Pd–Membran (aufgrund der Unterschiede der Wärmeausdehnungskoeffizienten und der Volumenänderung beim Lösen von H_2 im Gitter der Pd–Membran) muss betrachtet werden. Werden kritische Werte überschritten, führt dies zum Ablösen, zur Entstehung von Rissen und Faltenbildung in den Pd–Membran [78]. Um die Spannungen gering zu halten, sollten die Schichten eine hohe Porosität und eine geringe Dicke aufweisen. Die Eigenschaften der Zwischenschicht haben einen starken Einfluss auf die Auswahl der Pd–Beschichtung und die Leistung der Membran [80].

Durch die gezielte Anpassung der verwendeten Werkstoffe (Edelstahl–keramische Schicht–Pd) kann die oben beschriebene Problematik deutlich reduziert werden. Die Langzeitstabilität der Membran und ihre Anfälligkeit auf Kontaktkorrosion (d.h. Auflösung des unedleren Substratstahls im Vergleich zur Pd–Membran) im Betrieb wird dadurch vermieden [70].

Werkstoffe

Die intermetallische Diffusion kann durch die Bildung oder Abscheidung einer Oxidschicht, bzw. eines höher schmelzenden Metalls auf der Oberfläche des porösen Metalls, reduziert werden.

Mikrostruktur

Angestrebt wurden Porengröße von 3 bis 5 nm für die Beschichtung mit Pd mittels ELP [55, 81–84].

Folgende Anforderungen bestehen in Bezug auf die Diffusionsbarierreschicht (Zwischenschicht) für die Auftragung einer Pd–Membran und für die angestrebten Funktionseigenschaften. Die Diffusionsbarriereschicht sollte eine hohe Porosität aufweisen, um den Wasserstoffffluss zur Membranoberfläche zu gewährleisten. Weiterhin sollte die Pd–Schicht eine gute Adhäsion zur 8YSZ-Zwischenschicht aufweisen.

Herstellung

Die intermetallischen Diffusionsbarrieren, aufgrund ihrer Aufgabe auch thermal barrier coatings (TBC) genannt, entstehen durch:

- Oxidation des Substrats an der Luft [45, 85, 86],
- Beschichtung mit γ–Al_2O_3 über das Sol–Gel–Verfahren [44],
- Auflegen einer γ–Al_2O_3–Folie [77, 87, 88]
- Abscheidung von Wolfram– und Tantaloxid [89], Titannitrid [54, 90], Titanoxid und 8YSZ [76, 91] sowie γ–Al_2O_3 [55]

In den früheren Arbeiten wurden die 8YSZ–Zwischenschichten mittels atmosphärischem Plasmaspritzen (APS–atmospheric plasma spraying) aufgetragen [92]. Die TiO_2–Schichten wurden mittels Nasspulverspritzen (WPS–wet powder spraying) appliziert und anschließend gesintert [93]. Die Abscheidung von 8YSZ mittels APS führte zu Schichten mit hoher Rauheit im Vergleich zu WPS–Schichten [91]. Als Resultat muss die auf diesen Schichten abgeschieden Pd–Membran doppelt so dick sein [76]. Weitere Arbeiten mit Dip–Coating von γ–Al_2O_3 und 8YSZ haben gute Resultate erbracht [55]. Aus diesen Gründen wird die Herstellung über Tauchbeschichtung und Nasspulverspritzen bevorzugt.

Im Betrieb der Membran im Reaktor vergrößert ein direkter Kontakt der Pd–Schicht mit dem Katalysator die Wahrscheinlichkeit der Verschmutzung, der Vergiftung oder der mechanischen Beschädigung der Membran. Bei dem am IMVT KIT, Karlsruhe entwickelten Design erfolgt die Reformierung, die Shiftreaktion und die H_2–Abtrennung in einem Prozessschritt. Das funktioniert, indem der Rh/Al_2O_3 oder der Rh/CeO_2–Katalysator direkt an der Pd–Membran reagiert. Die Katalysatoren werden mittels Flammensprühpyrolyse (Flame Spray Pyrolysis) hergestellt. Die Pd–Membran trennt schon während der Reaktion Wasserstoff ab und verlagert das chemische Gleichgewicht auf die Produktseite. Daher wird durch die oben beschriebenen Verfahren die Gefahren durch die Platzierung des Katalysatorbetts auf der Substratseite vermieden.

Die Porengröße der metallischen Trägerfolien liegt im mesoskopischen Bereich. Um eine nanoskalige Funktionsschicht darauf aufzutragen, wird eine zusätzliche Schicht benötigt. Sie wird als Übergangsschicht zwischen Träger und Membranschicht appliziert. Der Auftrag einer solchen Schicht erfolgt bevorzugt mittels naschemischen Verfahren, d.h. mittels Tauchbeschichtung. Bei der Tauchbeschichtung werden die Eigenschaften der Grünschichten durch eine Reihe von verfahrenstech-

nischen Parametern, wie z. B. dem Feststoffgehalt der Suspension, der Viskosität und der Ausziehgeschwindigkeit, eingestellt. Der Prozess ist kostengünstig, da die Investitions– und Betriebskosten gering sind. Nachteilig ist allerdings der hohe Bedarf an Beschichtungslösung, vor allem wenn komplexe Substrate mit großen Abmessungen beschichtet werden sollen. Das ist insbesondere dann wichtig, wenn die Lösung teuer und instabil ist oder zur Sedimentation neigt. Typisch für das Tauchverfahren ist die unterschiedliche Schichtdicke über den Tauchweg (Keilbildung). Der Effekt ist umso größer, je schlechter die Viskosität und die Austauchgeschwindigkeit aufeinander abgestimmt sind. Ein weiterer Effekt der sich negativ auf die Schichtqualität auswirkt ist die Bildung einer Tropfkante am unteren Rand des Substrats beim Austauchen. Dies kann nach der Wärmebehandlung zu einer Rissbildung und zu verminderter Schichthaftung in diesem Bereich führen. Diese negativen Effekte können erfahrungsgemäß durch eine entsprechende Einstellung der Viskosität, der Art des Lösungsmittels, der Austauchgeschwindigkeit und der Trocknungsbedingungen verringert werden.

2.2.3 Wasserstoff–Trennmembran auf Basis von Pd und Pd–Legierungen

Die Wasserstoffpermeabilität in diversen Metallen wurde umfangreich untersucht [94]. Anhand dieser Studie zeigen einige Metalle, wie z.B. Nb, Ta und V eine im Vergleich zu Pd und Pd–Legierungen höhere H_2 Permeabilität, die stark temperaturabhängig ist (siehe Abb. 2.7). Eine entsprechend hohe Permeabilität wurde für Ni und Fe beobachtet. Die aufgelisteten Metalle verbindet die Eigenschaft, dass ihre Oberfläche einen höheren H_2–Transportwiderstand als Pd aufweist. Zusätzlich reagieren diese Metalle sehr intensiv mit Gasen unter Betriebsbedienungen. Auf der Oberfläche entstehen inorganische Schichten (u.a. Oxide und Nitride), die die H_2–Permeation stark hindern [94, 95].

Pd und Pd–Legierungen werden besonders gerne für Wassestoffmembranen verwendet, da sie eine hohe Permeabilität von H_2 und eine gute Stablität bei Prozess-Temperaturen über 300 °C aufweisen. Allerdings wird Pd zu hohen Preisen (21,3 €/g–Stand 22.10.2015) auf der Kitco Metals Inc. Handelsplattform [96] gehandelt [97]. Daher wird das Ziel verfolgt, die Menge des verwendenden Palladiums zu reduzieren. Dieses kann durch Walzen von Pd–Folien bis zu einer Dicke von ca. 20 µm realisiert werden [97]. Eine weitere Reduzierung ist nur durch die Verwendung von Substratmaterial möglich. Dieses ist zur Sicherstellung der mechanischen Stabilität erforderlich.

Weiterhin sind bei der Verwendung von Pd–Membranen auch Einschränkungen zu beachten denn reine Pd–Membranen zeigen Stabilitätsprobleme bei Kontakt mit:

1. Schwefelverbindungen
   Eine rapide und irreversible Degradation erfolgt bei direktem Kontakt mit

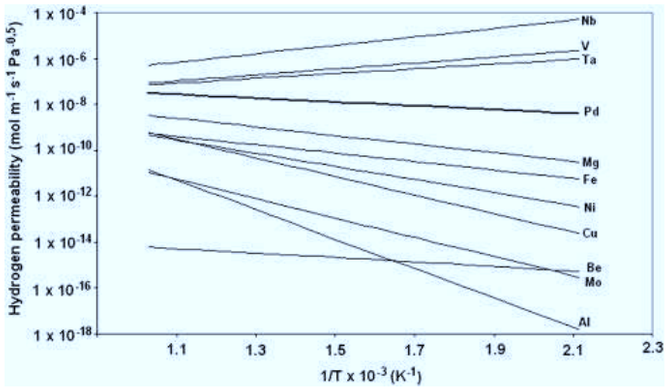


Abbildung 2.7: Wasserstoffpermeabilität von Metallen [94]

den Prozessgasen, die Wasserstoffsulfide enthalten [87, 88]. Durch die Reaktion des Palladiums mit diesen Verunreinigungen bildet sich Palladiumsulfid, dessen Gitterkonstante doppelt so groß ist wie die von reinem Palladium. Diese Umwandlung führt zu Spannungen im Gefüge; als Konsequenz können Spannungsrisse entstehen [20].

2. CO
   Die Anwesenheit von CO im Feedgas verhindert den Wasserstoffdurchfluss. Das adsorbierte CO blockiert die Adsorption von Wasserstoff auf der Oberfläche [98]. Darüber hinaus wird ein negativer Einfluss des CO auf den Durchfluss bei niedrigen Temperaturen (unter 150 ℃) oder bei einer hohen CO–Konzentration beobachtet [98].
3. H_2O
   Die Anwesenheit von Wasserdampf verschlechtert den Wasserstoffdurchfluss deutlich stärker als das CO [99]. Die adsorbierten Wassermolekülen dissoziieren auf der Oberfläche des Pd:

$$H_2O_{ads} \longrightarrow OH_{ads} + H_{ads} \tag{2.1}$$

   und/oder

$$H_2O_{ads} \longrightarrow O_{ads} + 2H_{ads} \tag{2.2}$$

   H_2O_{ads} kann durch den Pd–Film eindringen [100]. Wasser wird nach folgender Reaktion gebildet:

$$2OH_{ads} \longrightarrow H_2Ogas \downarrow \tag{2.3}$$

   und/oder

$$O_{ads} + 2H_{ads} \longrightarrow H_2Ogas \downarrow \tag{2.4}$$

Aufgrund der sich wiederholenden chemischen Reaktion (Dissoziation/Rekombination) wird die Palladiumoberfläche mit absorbiertem O_{ads} (nach und nach) vergiftet [20]. Dies geschieht, da bei der Rekombination für jedes Sauerstoffatom $2H_{ads}$–Atome erforderlich sind. Diese fehlen, da sie bereits durch den Pd–Film durchgedrungen sind.

4. Verkoksen
   Der Kontakt der Pd–Membran mit dem Koks bei erhöhten Temperaturen führt zur Senkung von Permeanz und Permseliktivität [101]. Dies ist die Folge des Eindringens der Kohlenstoff–Atome in das Palladiumgitter. Dadurch wird das Gitter bis zum kompletten Versagen gesprengt [20, 102].
5. H_2
   Eine weitere kritische Einflussgröße auf die Funktion der Pd–Membran ist die Versprödung durch H_2. Diese geschieht nach wenigen Zyklen bei Temperaturen unter 290 °C [103]. Eine Ursache hierfür ist der Phasenübergang von α–zu β–Hydriden. Die Bildung der β–Phase führt zur Gitterdehnung und folglich zum Verzug und zur Aufsplittung der Membran. Um dieses Verhalten zu unterbinden, werden Legierungselemente zum Pd zulegiert. Am häufigsten wird Ag (20–30 wt %) oder Cu ($\sim$ 40 wt %) hinzugefügt [56, 104–108].

Werkstoffe

Pd und Pd–Legierungen weisen eine selektive Absorption und Diffusion von H_2 in dem Festkörper auf. Vorteilhaft sind auch die Pd–basierten Membranreaktoren, denn sie ermöglichen eine vielfältige Umwandlung der chemischen Rohstoffe in H_2 und andere Elemente, als konventionelle Reaktoren [78].

Palladium ist silberweiß, leicht verformbar, dehnbar und hat eine mit einen kubisch–flächenzentrierte (fcc) Kristallstruktur [109]. Palladium bildet Legierungen mit anderen Metallen der Gruppen VIII und IB. Die Legierungselemente (Kupfer, Nickel, Gold, Iridium, Rhodium und Ruthenium) tragen zu Erhöhung des elektrischen Widerstands, Verschleißfestigkeit, Härte, Zugfestigkeit und Hitzebeständigkeit von Pd bei und werden oft in praktischen Anwendungen appliziert [109, 110]. Das Zulegieren von Silber und Kupfer führt zusätzlich zur Verringerung der Versprödung [21]. Dieser Effekt wird erreicht, da sich Ag in Pd als Elektronendonor verhält, ähnlich den H_2. Daher können Ag– und H_2–Atome miteinander konkurrieren und die Elektronenlöcher füllen [111].

Die Pd–Ag–Legierungen weisen eine bis zu 70 % höhere Permeabilität im Vergleich zu reinen Pd–Membranen auf. Die Pd–Cu–Legierungen erreichen eine ähnliche Permeabilität wie Pd–Membranen [104, 107]. Neben einer erhöhten Menge an absorbierten H_2, werden die Metallgitterparameter verändert. Der Einbau von Wasserstoff führt zur makroskopischen Ausdehnung der Membran, um etwa 2 %, und kann zu Instabilität und Selektivitätseinbußen führen [112].

Palladium wurde auch mit anderen Elementen, wie Ru, Au, Y, Ni und Fe legiert.

Dies führte zu einer Steigerung der Permeabilität, einer erhöhten mechanischen Stabilität, der Verhinderung von unerwünschtem Kornwachstum oder der Erhöhung der Beständigkeit gegen Verpestung mit CO oder schwefelhaltigen Verbindungen [78, 113–119].

Mikrostruktur

Bei den „dichten“ Pd–Membranen wird das Niveau der Permeabilität durch die Dicke der Membran begrenzt. Dieses muss unter Berücksichtigung der mechanischen Festigkeit und Haltbarkeit der Membran bei konventionellen Systemen ausgelegt werden [11]. Obwohl bei einer „dichten“ Pd–Membran, das Reaktionsmittel–Verlust–Problem verhindert wird, wird die Pd–Membran mit einer Dicke von 100 bis 150 µm kommerziell kaum angewandt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zum einen die Durchflussrate von H_2 sehr gering ist, und zum anderen der Preis von Pd zu sehr hohen Herstellungskosten des Systems (in 15 Jahren von 10 \$/g [11] auf 25 \$/g angestiegen [96]) führt.

Die Leistung eines Membranreaktors für die H_2–Produktion ist von der Trennleistung der ganzen Membran abhängig und wird durch die Permeation bestimmt [102]. Die Permeationsrate von einer Pd–Membran ist umgekehrt proportional zur Membrandicke [111, 120]. Aus diesem Grund und da weniger teures Palladium benötigt wird, werden dünnere Membranen bevorzugt. Auf der anderen Seite wird die minimale Dicke von der Gefahr der Entstehung von Pinholes, der erforderlichen mechanischen Stabilität und der Lebensdauer begrenzt [121, 122]. Für die Dicke der Pd–Membran hat auch die Oberflächenrauigkeit des Substrats eine entscheidende Bedeutung. Um die erforderliche Dicke der Membran zu beschreiben, kann folgende Annahme getroffen werden: die Membrandicke sollte durchschnittlich dreimal die Größe der größten Poren in der unter ihr liegenden Schicht (Diffusionsbarriereschicht) aufweisen; unabhängig von der Anzahl der Zwischenschichten [56, 103].

Pd-Membranen können auf zwei Arten eingesetzt werden:

- als dünne Folien oder
- als Beschichtungen

Bei dünnen Folien liegt der Vorteil bei der Anwendung auf dem porösen Substrat. Nach dem Zuschneiden kann die Folie direkt auf das Substrat aufgebracht werden, z. B. durch Laserschweißen. Ein Nachteil von dieser Lösung ist das die Verfügbarkeit von dünnen Folien (Dicke ca. 15 µm) begrenzt ist und für ihre Herstellung ein spezielles Walzverfahren erforderlich ist. Auch die komplette Abkoppelung der Pd–Folie von Substrat kann durch Schweißnaht nicht gewährleistet werden. Außerdem ist die Folie nur am Rand an dem Substrat befestigt und kann durch den im Betrieb herrschenden Druck und die Temperatur ermüden und reißen.

Die Beschichtung ermöglicht dagegen eine präzise Abscheidung der Pd–Membran in Form einer sehr dünnen Pd–Schicht (Dicke ca. 5 µm). Dies führt dazu, dass eine hohe H_2–Permeanz erreicht werden kann. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt

beim Herstellungsverfahren, hier zum Beispiel das Electroless–Plating (ELP). Der Prozess erfordert mehrere Bäder und die Kontrolle des Beschichtungsprozesses ist schwer. Daher ist die Reproduzierbarkeit und Einstellung der Schichtdicke nicht immer vorhersehbar.

Herstellung

Um eine hohe Permeation zu erreichen, können die Membranen alternativ in Form von einer dünnen Pd-Schicht (ca. 10 µm) auf einem porösen Substrat aus Keramik oder Edelstahl abgeschieden werden [123–125]. Aufgrund des geringeren Bedarfs von Pd können die Kosten auf relativ niedrigem Niveau gehalten werden. Dabei wird eine hohe H_2–Permeabilität und Perm–Selektivität, eine hohe mechanische Festigkeit und eine hydrothermische Stabilität gewährleistet [21]. Die hervorragenden H_2–Trenneigenschaften von Pd–Membranen werden bei diesem Design mit den guten mechanischen Eigenschaften des porösen Substrats kombiniert [97, 102]. Der Fluss einer solchen Membran erreicht 0,5–2,5 mol/(m^2s) und übersteigt damit die Werte für ungestützte Pd–Ag–Trennmembrane [102]. Dies liegt an der Schichtdicke, die bei ungestützten Trennmembranen deutlich größer ist, trotz des zulegierten Ag. Dabei ist nur eine verhältnismäßig geringe Menge von Pd bei der gestützten Membran erforderlich.

Um die dargestellte Problematik anzugehen, und eine hohe Selektivität und Permeabilität zu erreichen, werden dünne Pd–Schichten auf poröse Substrate abgeschieden. Die Abscheidung der Membranschichten aus Pd, bzw. einer Pd–Legierung kann mittels PVD (physical vapor deposition), CVD (chemical vapor deposition), ion implementation, sol–gel, electrodeposition, ELP (electroless plating), laser deposition oder thermal pyrolysis erfolgen [11].

Von den dargestellten Pd–Abscheidungsverfahren auf porösen Trägern ist ELP die meist verwendete Technik. In diesem kostengünstigen Verfahren können sowohl Röhrchen als auch planare poröse Edelstahlsubstrate mit einer dünnen (10 bis 40 µm) Pd–Legierung sowie von reinen Palladium–Funktionsschicht beschichtet werden [46].

Electroless-Plating (ELP) als galvanischer Überzug (nasschemisches Beschichtungsverfahren) wurde 1946 entwickelt [126]. ELP ist eine effiziente Methode, um dünnes Palladium und Pd–Legierungen in einem einfachen Verfahren auf poröse Substrat abzuscheiden [127]. Durch die Beimischung von bestimmten organischen Verbindungen (Reduktionsmittel, Natriumhypophosphit) wird der pH–Wert der Lösung des zu beschichtenden Metalls konstant gehalten. Das Reduktionsmittel trägt dazu bei, das die abgeschiedene Menge des Metalls die aus dem angegebenen Stromfluss berechnete Menge übersteigt. Die dadurch hervorgerufene katalytische Reaktion des abzuscheidenden Metalls führt zu zusätzlichen Abscheidung. Als Resultat, übernimmt das bereits abgeschiedene Metall die Funktion eines Initiators für weitere Abscheidungen. Eine externe Stromzuführung ist nicht mehr notwen-

dig [126]. Der Name des Verfahrens kommt daher, dass die Elektroden für das Abscheiden vom Metall (externer Stromzufluss) nicht mehr erforderlich sind [128]. Definiert wird das Verfahren als Abscheidung einer metallischen Schicht während der kontrollierten Reduktion mit katalytischer Unterstützung des abzuscheidenden Metalls bzw. der abzuscheidenden Metalllegierung. Durch dieses Verfahren können nur bestimmte Metalle abgeschieden werden: Cu, Pd, Ni, Ag, Au (im Allgemeinen Metalle, die weniger elektropositiv als Sn sind) [126].

Das Verfahren besteht aus zwei Schritten: der Aktivierung und der Metallisierung. Bei der Aktivierung wird ein aktives Metall auf die Beschichtungsoberfläche katalytisch abgeschieden. Auf diesem Metall findet anschließend die autokatalytische Reduktions–/Oxidations–Reaktion statt. Die Metallisierung erfolgt in einem Bad in Anwesenheit eines aufgelösten metallischen Salzes, eines Reduktionsmittels, eines Badstabilisators und je nach Bedarf eines pH–Puffers.

Zum Überzug mit Pd werden vorwiegend die folgenden zwei Methoden verwendet: Die Hydrazin und die Hypophosphit–Route. Die Aktivierung in Hydrazin verläuft wie durch die Reaktion 2.5 und 2.6 beschrieben.

1. Sensibilisierung:
$$\mathrm{Sn^{2+} + Pd^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + Pd^{0}} \tag{2.5}$$

2. Reduktion von $PdCl_2$ in H_2 (2.6)

Danach folgt die Metallisierung, wie in Reaktion 2.7, 2.8 und 2.9 beschrieben.

3. Anode:
$$\mathrm{N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 4e^-} \tag{2.7}$$

4. Kathode:
$$\mathrm{2Pd[NH_3]_4^{2+} + 4e^- \rightarrow 2Pd^0 + 8NH_3} \tag{2.8}$$

5. Gesamtreaktion:
$$\mathrm{2Pd[NH_3]_4^{2+} + N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow 2Pd^0 + N_2 + 4H_2O + 8NH_3} \tag{2.9}$$

Die Reaktionen finden nur auf der sensibilisierten Oberfläche statt. Daher ist es möglich, eine kontrollierte Abscheidung auf definierte Stellen vorzunehmen. Dies ist jedoch schwierig, wenn der Prozess auf größere Oberflächen übertragen wird. Besonders die autokatalytische Reaktion (Gl. 2.9) birgt von Natur aus Probleme, da sie unkontrolliert auf anderen Oberflächen, (wie z. B. auf der Wand des Badgefäßes oder auf Staubpartikeln in der Lösung) stattfinden kann [126].

Charakteristisch für den Prozess ist eine variierende Abscheidungsrate. Die Rate sinkt auf Grund des zunehmenden Verbrauchs von Chemikalien während der Abscheidung. Zu Beginn des Prozesses ist die zu beschichtende Oberfläche sehr groß, und somit auch die initiale Abscheidungsrate zu diesem Zeitraum wird die Rate

lediglich vom Massentransfer des Metall bzw. des Reduktionsmittels zur Oberfläche begrenzt. Das Wachstum der abgeschiedenen Metallpartikel (Inseln) nimmt zu und die für die Beschichtung verfügbare Oberfläche sinkt. Die gebildeten Inseln tendieren dazu sich zu vergrößern und zu verbinden, um einen Film zu bilden. Die Zeit, die dafür notwendig ist, hängt von der Entfernung zwischen den Inseln, den Metallkonzentration und der Menge des Reduktionsmittels in der Lösung ab. In der Literatur wird über eine durchschnittliche Pd–Abscheidungsrate von 1 µm/h berichtet [126].

Weiterhin ermöglicht das Verfahren die Abscheidung von Metallen auf nicht–leitenden Materialien. Hierzu muss lediglich die Badetemperatur konstant zwischen 40 und 80 ℃ gehalten werden. Dies ist vor allem im Bereich der Schweißnaht (zwischen porösem Substrat und dem dichten Fensterblechmaterial) kritisch. An dieser Stelle ist die Rauigkeit klein. Dies führt häufig zu einem Peeling–off–Effekt der aufgetragener Schicht hinzu [91].

2.2.4 CO_2–Selektive Keramikmembranen

Keramische, Siliziumoxid–basierte Membranen werden auf das Substrat durch das Sol–Gel–Verfahren aufgetragen. Sie sind günstig in der Herstellung und haben eine hohe Permeabilität [129]. Außerdem sind sie thermisch und chemisch stabil [130].

Werkstoffe

Die keramische SiO_2–Membran besteht in der Regel aus reinem SiO_2 und wird auf dem mehrschichtigen System aufgebracht. Dieses System besteht aus einem Substrat, einer 8YSZ–Zwischenschicht und einer weiteren Schicht (γ–Al_2O_3 bzw. 8YSZ), die die Anpassung der Porengröße an die Funktionsschicht gewährleistet.

Alternativ kann die Funktionsschicht, wie bereits am IEK–1 untersucht, aus einem CO_2–selektiven Template (Hexadecyltrimethylammoniumbromid als Tensid) und einer Amin modifizierten Silicaschicht (Alkoxysilanen, hergestellt aus einer 0,064 M Lösung von 3–Aminopropyl–Triethoxysilan in 1–Propanol) aufgebaut sein [8].

Mikrostruktur

Ziel der Modifikation mit dem Template ist die Einstellung der, an den Trennprozess angepassten, Porengröße. Dabei werden organische Templates (strukturdirigierende Reagenzien) in die Synthese eingebunden. Dieser Schritt führt zu Strukturen mit einer Porengröße von 15 bis 200 Å [1]. Für die CO_2–Trennaufgabe werden Poren in einer Größe zwischen 2 und 3 Å benötigt. Dies kann über den Einsatz des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Template erreicht werden [1].

Zusätzlich wird durch die Funktionalisierung der Oberflächenschicht der mesoporösen Silica–Materialien einer verbesserten CO_2–Affinität der Membran erreicht. Die Funktionalisierung kann auf zwei arten erfolgen. Zum einen, mittels postpräparativer Funktionalisierung und zum zweiten mittels Co–Kondensation. Bei der ersten Variante wird die bereits synthetisierte Silica–Oberfläche nachträglich organisch modifiziert. Bei der zweiten Variante werden die organischen Moleküle in–situ während der Sol–Gel–Synthese eingeführt [1]. Weitere Funktionalisierungsmethoden wurden von Hoffmann beschrieben [131].

Herstellung

Reine SiO_2–Schichten werden meist in einem Polymersol mittels Dip–Coating–Verfahren aufgetragen und in einem nachfolgenden Schritt bei 500 °C wärmebehandelt. Die Herstellung mesoporöser dünner Schichten erfolgt durch das Funktionalisieren. In diesem postpräparativen Schritt werden Aminogruppen in die Poren eingebracht. Durch den Einsatz des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Template wird in der Silica–Topschicht die für eine Aminofunktionalisierung geeignete Porenstruktur erzeugt. Die Funktionalisierung selbst wird sowohl über die Flüssig– als auch über die Gasphase realisiert.

2.2.5 Modulintegration in den Reaktor

Es gibt zwei Standardtypen von Wasserstoff–Membranmodulen mit Pd–Membranen. Der erste Typ beinhaltet die planare Ausführung, der zweite, eine tubulare [19].

Abbildung 2.8: Design von Membranmodulen: a) planares (links), b) tubulares (rechts), [15].

Die Abb. 2.8 zeigt ein planares Membranmodul–Design. Es ist gekennzeichnet durch eine hohe spezifische Leistungsdichte, eine flächige Kontaktierung und einen sehr guten Raumausnutzung [15]. Die Herstellung erfolgt weiterhin mittels Foliengießen bzw. durch Walzen des Metalls [19]. Nachteilig bei diesem Design ist die

aufwändige Dichtungstechnik, vorwiegend bei Hochtemperaturanwendungen. Zusätzlich sind Interkonnektoren mit einem aufwändigen Design erforderlich [15]. Die metallische Dichtung ist im Betrieb beim Kontakt mit dem Prozessgas von der Korrosion gefährdet [132].

Im Gegensatz zum planaren Design, werden die Dichtungen beim tubularen Modul–Design im kalten Bereich positioniert (deutlich kleinere Anforderungen an der Dichtungswerkstoff). Durch einfachere Strömungsverhältnisse und bei Anwendung als Hohlfaser ist eine extrem hohe Packungsdichte erreichbar [15]. Neben diesen Vorteilen weisen tubulare Membranmodule eine schlechtere Raumausnutzung und daraus resultierend eine geringere spezifische Leistungsdichte bei langen Strompfaden auf.

Die Abdichtung zwischen Membran und Modul kann durch folgenden Methoden realisiert werden [132]:

- Einlegen der Dichtungen aus z.B. Grafit oder einem Weichmetall,
- Löten mit Hartlötlegierungen in flüssiger Phase (Cu, Fe, Ag und Ni),
- Schweißen

Damit die Dichtungsqualität und Stabilität der Fügung im Betriebsbedingungen gewährleistet wird, wird das poröse Substrat in das Modul eingeschweißt. Abb. 2.9 zeigt die möglichen Einschweiß–Varianten.

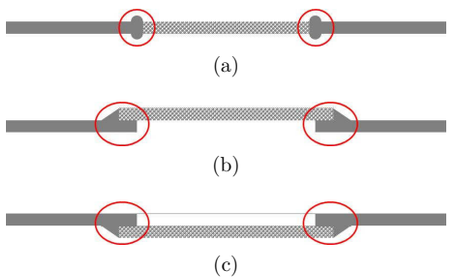


Abbildung 2.9: Einschweißkonzepte von metallgetragenen Gasmodulen.

Folgende Methoden werden verwendet, um die Pd–Membranen in Wasserstoffmembranreaktoren zu integrieren:

- Dicke metallische Substrate, abgedeckt mit einer Pd–Folie, bzw. durch eine kaltaufgewaltzte Pd–Folie,
- Metallische Netze, bzw. perforierte Folien mit diffus aufgeschweißten Pd–Membranen [133–136]
- Einschweißen von Pd–Membranfolien in Modulen
- Einschweißen von Modulen mit einer Pd–Membran (aufgetragen mittels ELP, PVD, CVD, ion implementation, sol–gel, electrodeposition, laser deposition oder thermal pyrolysis)

Vor allem die letzte Methode hat viele Vorteile und wird daher bevorzugt. Die Integration der Module in den Reformer kann durch drei unterschiedlicher Einschweißkonzepte erfolgen, siehe Abb. 2.10. Die dargestellten Anordnungen erleichtern das Schweißen und führen zu einer gasdichten Schweißnaht an dem nicht–porösen metallischen Rahmen. Die planare Geometrie erlaubt das Beschichten mit Hilfe des Siebdruckverfahrens, des Schlickergießens, des Spin–Coatings oder des Dip–Coating.

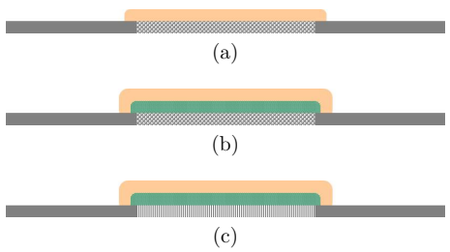


Abbildung 2.10: Konzepte zum Aufbau von Metallgetragenen Gasmodulen: a) Auftragung der Pd–Membran direkt auf das poröse Substrat und den Rahmen b) zusätzliche Applikation einer porösen Zwischenschicht c) ergänzt mit einem mikrostrukturierten porösen Substrat.

Bei Verwendung des Schweißverfahrens zum Fügen der porösen Substrate in das Modul entstehen Überlappungen an den Grenzflächen, Stufen und nicht planare Flächen. Diese stellen bei der Auftragung der Zwischenschicht eine besondere Herausforderung dar. Bei unsachgemäßer Handhabung wurden Defekte, wie z. B. die Abplatzung der Diffusionsbarriereschicht oder Undichtigkeiten in der Membran beobachtet.

3 Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung

In der Arbeit werden Substrate, mikrostrukturierte und beschichtete Substrate und Pd–Membrane mit entsprechend angepassten Probennamen verwendet.

Die ersten 2, bzw. 3 Buchstaben der Probennamen bedeuten: TB–Tauchbeschichtung, TBM–Tauchbeschichtung von einem Modul, MS–mikrostrukturiertes Substrat, SST–Substrate, die in einer Sinterstudie untersucht worden sind, PdM–Substrate welche mit 8YSZ und mit einer Pd–Membran beschichtet wurden. Bei TB, TBM und PdM steht das zweite Zeichen für die Tauchsuspension, wie z. B. D1a3 steht für TSD1a3. Bei den gleichen Proben kommt danach die Ausziehgeschwindigkeit, z. B. wird eine Ausziehgeschwindigkeit von 25 mm/min mit 25 gekennzeichnet. Anschließend wird die Probengröße (38x140 mm^2), die Sintertemperatur (1100 ℃) und die Haltezeit (3 h) angegeben. Bei den mikrostrukturierten Substraten wird an der zweiten Stelle, direkt hinter MS die Bezeichnung für die Mikrostrukturierung eingefügt: z. B. 5-5-3 bedeutet, dass die Kanalbreite 500 µm, die Kanaltiefe 500 µm und die Stegbreite 300 µm beträgt. An der letzten Stelle ist immer eine fortlaufende Probennummer, entsprechend dem jeweiligen Verfahren, angegeben.

3.1 Metallsubstrate

Die Substrate, welche als Basis für die Pd-Membran dienen, wurden mittels Foliengießen hergestellt. Dabei wurde eine Dicke von 1 mm, eine Porosität von ca. 30 % und eine Bearbeitungsgröße von mindestens 50x50 mm^2 verwendet, wie durch die Anwendung gefordert. Um dies zu erfüllen, war eine Reihe von Versuchen notwendig. Zuerst wurde die Schlickerzusammensetzung angepasst und rheologisch dem Foliengießen angepasst. Hier spielte die geforderte Foliendicke eine entscheidende Rolle bei der Einstellung der Schlickereigenschaften und der Prozessparameter. Nach Optimierung der Parameter wurde eine fehlerfreie Folie vergossen und wärmebehandelt. Eine Sinterungsstudie deutete deutliche Probleme dar, die mit der Einstellung der Porosität in Zusammenhang mit der Unterbindung der Substratkrümmung verbunden sind. Zusätzlich wurden Mikrostrukturierungsversuche an ungesinterten Substraten am IMVT, KIT durchgeführt. Paralell liefen die Versuche an der IFAM, Fraunhofer Dresden einem Substrat mit Kanalstruktur in Siebdruckver-

fahren aufzubauen. Nach erfolgreicher Präparation der Substrate wurden die Laserschweißtests am IMVT, KIT in Karlsruhe realisiert. Die Weißlichttopografie diente zur Analyse der Schweißnaht und zum Aufzeigen von damit verbundenen potentiellen Herausforderungen bei der Beschichtung mit einer 8YSZ–Interdiffusionsbarriere. Hierfür wurden abrasive Verarbeitungsmethoden, wie z. B. das Sandstrahlen, verwendet.

3.1.1 Werkstoffe

In der Arbeit wurden drei hochlegierte Stähle verwendet. Tab. 3.1 zeigt die qualitative und quantitative Zusammensetzung der ausgewählten Legierungen. Nur im Fall des porösen Crofer22APU Substrats wurde die Herstellung durch Foliengießen am IEK–1 durchgeführt. Die Beschreibung der Herstellung der Folien und der Wärmebehandlung befindet sich in der Kap. 3.1.4. Aus der hergestellten Folie wurden Proben mit einem Durchmesser von 15 mm mit dem Laser ausgeschnitten. Weitere Proben wurden kommerziell erworben.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung von drei Stählen; Vergleich der Legierungselemente von ausgelagerten Substraten.

	Cr	Fe	Ni	Mo	Si	Ti	Y	Al	Mn
Substrat					**wt. %**				
Crofer22APU	21,5	76,3	0,07	-	0,15	0,028	-	0,015	0,48
316L	16,4	69,3	10,7	2,47	0,55	-	-	0,042	1,01
ITM26	26 Cr, Ti, Mo, Y_2O_3								

3.1.2 Kommerzielle Substrate

Beim Referenzstahl des Typs Crofer22APU mit der Werkstoffnummer 1.4760 handelt sich um eine Legierung, die einem Cr–Anteil von bis zu 22 % hat. Es wurde ursprünglich für Bipolarplatten in Hochtemperatur–Brennstoffzellen entwickelt. Die Betriebsbedingungen solchen Brennstoffzelle sind dem Bedingungen einer Wasserstoffmodul angeglichen. Dies prädestiniert Crofer22APU für den Einsatz als Trägermaterial. Versuchsmaterial als 1 mm dicke Blech wurde von der Fa. ThyssenKrupp VDM GmbH, Werdohl, Deutschland geliefert.

Bei einen weiteren Stahl 1.4404 (ANSI 316L) handelt sich um einen austenitischen Stahl, der eine gute Säurebeständigkeit aufweist. Das poröse Substrat wurde mit einem Durchmesser von 39 mm und einer Dicke von 2 mm von der Fa. GKN Sinter Metals Filters GmbH, Radevormwald, Deutschland geliefert.

Der dritte Werkstoff ist eine ITM26 Legierung, der Fa. Plansee Group Service GmbH, Reutte, Österreich. Sie wurde für den Einsatz in Hochtemperatur–Brennstoffzellen entwickelt. Hier wurde der Cr–Anteil bis auf 26 % erhöht und zusätzlich Mo, Ti und Y zulegiert.

Abb. 3.1 zeigt die Substrate vor den Auslagerungstest im Braunkohle Kraftwerk der RWE Power AG in Niederaußem, Deutschland.

Abbildung 3.1: Substrate für die Auslagerung im Rauchgaskanal des Braunkohle befeuerten Kraftwerks von RWE in Niederaußem: a) 1.4760 (Crofer22APU), b) 1.4404 (316L), c) ITM26 Plansee.

3.1.3 Herstellung von metallischen Substraten durch Foliengießen

Die Anforderungen an die porösen metallischen Substrate sind wie folgt: eine Dicke von ca. 1 mm, eine Größe bis zu 100 x 150 mm^2 und eine Porosität von ca. 30 %. Aus diesen Anforderungen für den Betrieb wurde die Herstellungsroute abgeleitet und entsprechende Versuchsparameter der Anlagen und die Herstellung des Schlicker festgelegt.

In der Arbeit wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um den Schlicker an die Foliengussparameter anzupassen. Dafür wurden zuerst Versuche auf der Versuchsfoliengießbank durchgeführt und später wurde das Reproduzierbarkeit auf großen Anlage SAMA verifiziert. In der Arbeit wurde dies zwei mal wiederholt.

Schlickerherstellung

Bevor die Gießversuche statt gefunden haben, wurde ein Metallschlicker angesetzt. Für diesen Zweck wurden Ethanol, Movital PVB 75H (Kuraray Europe GmbH, Hattersheim am Main, Deutschland), der Plastifizierer CARBOWAX™ Polyethylene Glycol (PEG) 400 (Fa. The Dow Chemical Company, Midland, USA) und das Koaleszenzmittel Solusolv®2075, (Fa. Solutia Inc., St. Louis, USA) in einer PP

Kunststoffflasche gemischt. Zirkonoxid–Mahlkugel (Fa. Tosoh Corporation, Tokyo, Japan) mit einem Durchmesser von 5 mm wurden hinzugefügt. Die Mischung wurde anschließend bei 72 U/min über 48 h getaumelt. Im nächsten Schritt wurde das Metallpulver aus Crofer22APU (Charge 15778–5 der Fa. H.C. Starck GmbH, Goslar, Deutschland) mit einer geometrischen Mittelpartikelgröße von 13,09 µm zugefügt. Um eine gleichmäßige Verteilung der Partikel zu erreichen, wurde die aufbereitete Suspension 48 h mit einer Geschwindigkeit von 42 U/min getaumelt. Kurz vor dem Vergießen wurden die Mahlkugeln abgesiebt und der Schlicker bei einem Unterdruck von 200 mbar 10 min lang entgast.

Das Lösungsmittel wird zum Auflösen aller Komponenten, also Binder, Plastifizierer und Koaleszenzmittel und zum Benetzen der Metallpulver mit diesen Komponenten verwendet. Durch das Lösungsmittel wird auch die Viskosität vorgegeben, die eine entscheidende Rolle beim Vergießen spielt. Die Menge des Lösungsmittels entscheidet über die Fließcharakteristik und die Trocknungszeit. Der Binder unterstützt den Herstellungsprozess. Er ermöglicht den Zusammenhalt der Partikel während der Weiterverarbeitung der gegossenen Folie bis hin zum Sinterungsprozess [137]. PEG 400 ist ein Plastifizierer, der einer fertigen Folie plastische Eigenschaften verleiht und eine problemlose Handhabung jener ermöglicht. Durch den Zusatz des Koaleszenzmittels (Filmbildehilfsmittels), Solusolv 2075 zum Schlicker wird die Gesamtmenge an flüchtigen organischen Verbindungen reduziert. Daher verbessern sich die Trocknungseigenschaften der Folie nach dem Vergießen.

Tab. 3.2 zeigt die Zusammensetzung des Schlickers nach der Standardrezeptur und nach der Modifikationen für den Abguss von Folien für Substraten.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung des Schlicker–Standards (nach R. Kauert) und einem optimierten Schlicker.

Bestandteile	Hersteller	Standard		Optimiert	
		Gew. %	Einwaage [g]	Gew. %	Einwaage [g]
Lösungsmittel	Ethanol	9,48	53,58	10,00	56,4
Binder	Movital B75H	0,98	5,53	0,99	5,64
Plastifizierer	CARBOWAX™ PEG 400	0,61	2,49	0,60	2,3
Koaleszenzmittel	Solusolv 2075	0,44	2,49	0,40	2,3
Pulver	Crofer22APU H.C. Starck	88,49	500	88,01	500
Summe		100	565,05	100	567,65

Die Standard–Rezeptur wurde im Rahmen der ersten Gießversuche auf der klei-

nen Foliengießbank geändert. Grund war eine zu niedrige Viskosität, die den Abguss von einer 1 mm dicken Folie nicht ermöglichte. Daher wurde der Anteil an Lösungsmittel (Ethanol) um 5 % reduziert. Dadurch gelang der Abguss auf der kleinen Anlage. Beim Übertragen des Prozesses auf die große Anlage wurden trotz gelungenem Abguss, einige Fehler sowohl auf der Oberfläche als auch auf der Folienseite, gefunden. Diese hatten die Form von offenen Kratern und Lunkern. Die Ursache liegt bei den in dem Schlicker eingeschlossenen Luftblasen. Ihren Anwesenheit, vor allem folienseitig, wurde als erheblicher Störfaktor beim Beschichten beobachtet und musste durch Weiterentwicklung der Suspension eliminiert werden. Um diese negativen Effekte zu vermeiden, wurden prozessrelevante Schlickereigenschaften untersucht und eine verbesserte Zusammensetzung und sowie bessere Prozessparameter entwickelt.

Die wichtigste dieser Eigenschaften ist die Viskosität, die in Zusammenhang mit der Oberflächenspannung einen entscheidenden Einfluss auf das Entgasen des Schlickers hat. Zu hohe Werte dieser beiden Schlickerparameter erschweren die Entfernung der Luftblasen, sowohl vor Vergießen als auch diesen, die nachträglich in den Prozess beim Nachfühlen der Vorratsbehälter der Gießanlage zugeführt werden. Bei einer zu hohen Viskosität dauert das Entgasen sehr lange. Lange Entgasungszeiten führen zur Verflüchtigung des Lösungsmittels (in diesem Fall des Ethanols) und erhöhen zusätzlich die Viskosität. Um einen entsprechenden Fließcharakter und die wirksame Entgasung des Schlickers zu gewährleisten, wird die Viskosität variiert. Die Viskosität des in dieser Arbeit verwendeten Schlickers, hängt von der Art des Binders, dem Pulver–Massenanteil, dem Lösungsmittelanteil und der Art und der Menge des eingesetzten Plastifizierers ab. Die Ausgangssuspension wurde im April 2013 auf SAMA vergossen. Diese Suspension hatte alle Bestandteile in gleicher menge, Ethanolanteil 5 % höher als im Standard.

Die Modifikation der rheologischen Eigenschaften des Schlickers wird vorgenommen, um den Schlicker blasenfrei abgießen zu können. Dafür wird die Viskosität variiert und eine optimierte Zusammensetzung des Schlickers ermittelt. Ausgehend von der Zusammensetzung des letzten Abgusses auf der großen Anlage wurde der Ethanolanteil um 5 % erhöht. Die Zugabe von Ethanol führte zu einem verbesserten Fließverhalten des Schlickers und zur Senkung der Oberflächenspannung von 20,4 Pas (erster Abguss auf der großen Gießbank) auf 20,1 Pas (Endrezeptur) bei einer Scherrate von 1,8/s. Die Modifikation des Anteils des Lösungsmittels wurde beim Abguss auf der großen Anlage verifiziert.

Foliengießen (Versuchsfoliengießbank)

In den nächsten Schritt erfolgte das Foliengießen auf der Versuchsfoliengießbank. Dafür wurde die Rackelhöhe auf 1,8 mm eingestellt. Die Abziehgeschwindigkeit betrug 100 Einheiten auf dem Zähler der Anlage (entspricht ca. 220 mm/min). Vergossen wurde der Schlicker auf der Polyesterfolie Cronar 412 (Fa. DuPont Teijin

Films™, Hopewell, USA).

Foliengießen (SAMA)

Im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit und die hohe Qualität der Substrate wurden Gießversuche auf der Foliengießbank FAG500 (Fa. Sama Maschinenbau GmbH, Weissenstadt, Deutschland) durchgeführt. Davor wurde, der in Kapitel 3.1.3 beschriebene Versuch auf der kleinen Foliengießbank durchgeführt und die notwendige Parameter bestimmt. Für den Abguss wurde die modifizierte Variante des Schlickers aus 1.4760 Crofer22APU Pulver hergestellt, siehe Tab. 3.2.

Tabelle 3.3: Croffer22APU Schlickergussparameter für SAMA–Foliengießbank

Parameter	Wert
Gießgeschwindigkeit [mm/min]	200
Höhe vor Rakel [mm]	1,8
Höhe vor Doktorblade [mm]	2,2
Abgussbreite [mm]	350
Enddicke [mm]	ca. 1,1

Für den Abguss wurden folgende Parameter eingestellt (siehe Tab. 3.3). Die Folie wurde mittels einem Rollschneider auf Maß zugeschnitten und für weitere Versuche verwendet.

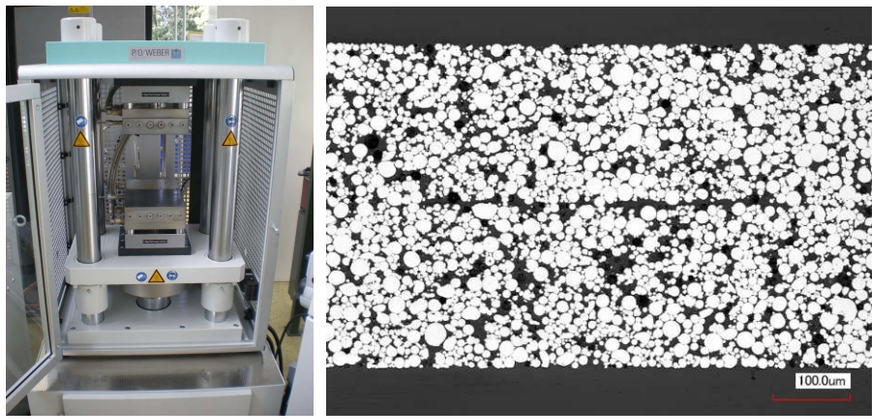
Laminieren

Eine Alternative zur Herstellung von 1 mm dicken Folien ist das Laminieren von zwei oder mehr dünnen Folien. Dazu werden Folien einer Dicke von 250 µm parallel aufeinandergelegt und unter zwei planaren Platten durch eine Warmpresse verpresst (siehe Abb. 3.2a).

Die Prozesstemperatur beim Laminieren betrug 85 °C. Diese liegt knapp über der Glasübergangstemperatur (74 °C [138]) des Binders. In dem Prozess wurde eine Enddicke von 500 µm eingestellt. Um die Qualität der Verbindung zu untersuchen, wurde ein Querschliff präpariert und unter dem konfokalen Lasermikroskop untersucht, siehe Abb. 3.2b.

Sinterstudie

Um das Sinterverhalten der aus Crofer22APU gegossenen Substrate zu bestimmen, und daraus resultierende Porosität wurden eine Sinterstudie durchgeführt. Dafür wurden Substrate mit einer Größe von 20x20 mm^2 und einer Dicke von 1 mm wärmebehandelt. Zuerst erfolgte die Ansinterung bei 900 °C mit einem Zwischenschritt



(a) (b)

Abbildung 3.2: a) Uniaxiale hydraulische Laborwarmpresse (Fa. Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden, Deutschland), b) Querschliff von zwei laminierten 1.4670 Crofer22APU–Folien nach dem Sintern bei 1000 ℃, 1h an Ar.

zur Entbinderung (600 ℃ /0,5 h). Die Aufheiz– und Abkühlrate betrug 5 K/min. Nach diesem Schritt wurden die Substrate erneut auf die Sinterunterlage gelegt und im Wärmebehandlungsofen bei folgenden Temperaturen unter Ar–Atmosphäre versintert: 1000 °C, 1050 ℃, 1100 ℃, 1110 ℃, 1120 ℃, 1130 ℃, 1140 ℃, 1150 ℃, 1200 ℃, 1250 ℃. Für die Behandlung wurde eine Aufheiz– und Abkühlrate von 5 K/min ausgewählt (siehe Abb. 3.3). Die Haltezeit betrug jeweils 3h. Der Tiegel wurde von oben mit einem Ti–Getter–Blech abgedeckt.

Entbinderung und Sinterung

Die metallischen Substraten wurden zweistufig wärmebehandelt. Zuerst erfolgt die Ansinterung inklusive der Entfernung des Binders. Abb. 3.3 gibt den Verlauf der Wärmebehandelung wieder. Die Folie wurde für diesen Zweck auf einer Unterlage aus Al_2O_3, Keralpor 99 (Fa. KERAFOL–Keramische Folien GmbH, Eschenbach i. d. Opf., Deutschland) mit einer Dicke von 1 mm ausgelegt.

Das Ansintern wurde in Ar–Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Während des 1. Aufheizzyklus auf 600 ℃ (mit einer Aufheizrate von 2K/min) wurde der Binder ausgebrannt. Nach Erreichen der Ansintertemperatur von 900 ℃ wurde das Substrat auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach besaßen die angesinterten Folien eine ausreichende Stabilität, um sie schräg, unter einem 80° Winkel zwischen Al_2O_3 zu

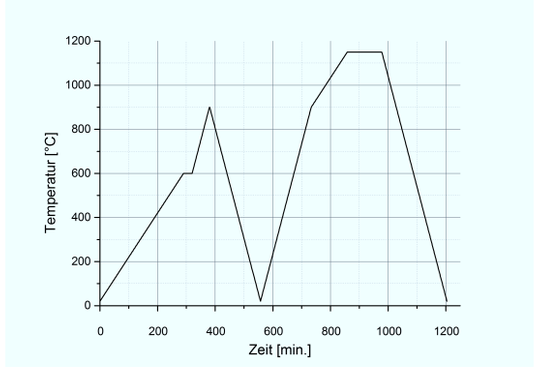


Abbildung 3.3: Entbinderungs– und Sinterungsprofil

stapeln. Durch diese Anordnung kann der Verzug beim Sintern stark verringert werden. Die Sintertemperatur betrug 1150 °C. Die Aufheiz– und Abkühlrate jeweils 5 K/min, die Sinterzeit 1 h.

Mikrostrukturierung der metallischen Substrate

Um die Gase in dem Modul besser zu–/abführen zu können, ist neben der Porosität der Folie auch eine Kanalstruktur von Vorteil. Bei diesem Design, strömt das Gas durch die Mikrokanäle zur Membran. Durch die Mikrostrukturierung wird die Benetzung der Membran mit Flüssigkeit verringert und die vom Gas anzuströmende Membranfläche und somit die Trennleistung maximiert [139].

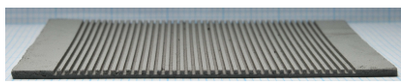
Institut für Mikroverfahrenstechnik IMVT, KIT Karlsruhe

In dem Ansatz, der am IMVT realisiert wurde, wurde die Mikrostrukturierung durch das Mikrofräsverfahren in die ungesinterten Folien eingebracht. Für diesen Zweck wurden verschiedene Stegbreiten, bzw. Kanaltiefen verwendet. Als Substrat diente die am IEK–1 gegossene, 1 mm dicke Folie aus 1.4760 Crofer22APU. Tabelle 3.4 zeigt die Prozessparameter, die für die Mikrostrukturierung der Folie ausgewählt wurden. Bei der Probe MS-5-5-3-50x50-1150-2-2 wurde die Stegbreite auf 300 µm reduziert. Bei den Proben MS-5-3-3-50x50-1150-2-3 und MS-5-3-3-50x50-1150-2-4 wurde zusätzlich die Kanaltiefe auf 300 µm verkleinert.

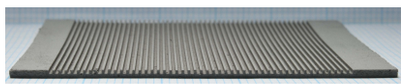
Abb. 3.4 zeigt die drei unterschiedlichen Mikrostrukturierungsvarianten an den hergestellten 1.4760 Crofer22APU–Folien. Die Qualität der Substrate wurde anhand der Weißlichttopographie durch durch Oberflächenaufnahmen optisch kontrolliert.

Tabelle 3.4: Variante der Mikrostrukturierung von 1.4760 Crofer22APU Folien.

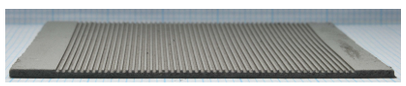
Probennummer	Kanal		Steg
	Breite	Tiefe	Breite
MS-5-5-5-50x50-1150-2-1	500	500	500
MS-5-5-3-50x50-1150-2-2	500	500	300
MS-5-3-3-50x50-1150-2-3	500	300	300
MS-5-3-3-50x50-1150-2-4	500	300	300



(a)



(b)



(c)

Abbildung 3.4: Vergleich der Mikrostrukturierung der 1.4760 Crofer22APU–Folien: a) MS-5-5-5-50x50-1150-2-1, b) MS-5-5-3-50x50-1150-2-2, c) MS-5-3-3-50x50-1150-2-3 im ungesinterten Zustand

Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM, Dresden

Als Alternative zum Mikrofräsen wurde die Mikrostrukturierung mittels Schablonen Siebdruck eingebracht. In Zusammenarbeit mit IFAM wurde metallischer Siebdruck durchgeführt.

In der ersten Phase wurde ein geeigneter Druckpasten-System auf Basis der Stahlpulver 1.4539 (904L) der Fa. Sandvik Osprey Ltd., Batch 13D0003, d_{50}=9,8 µm, 93,5 % < 22 µm hergestellt. Die Pulver wurde zu einer Paste nach der Zugabe von weiteren Komponenten verarbeitet. Die entsprechende Zusammensetzung der Druckpaste ist in die Tabelle 3.5 dargestellt.

Die Beladung der Paste mit Metallpartikeln betrug ca. 77 %, wobei der Anteil an die organischen Bestandteilen bei ca. 3% lag. Dieser geringe Anteil an Organik war notwendig, um im späteren Verlauf die Wärmebehandlungsparameter an die 1.4539 Spezifikation anpassen zu können.

Tabelle 3.5: Zusammensetzung der Siebdruckpasten

Material	Gewichtsanteil [%]
Metallpulver 1.4539	77
Binder	0,6
Entschäumer	0,35
Netzmittel	0,6
Weichmacher	0,35
Rheologiemodifizierer	1,1
Wasser	20
Gesamt	100
Organischer Anteil	3

Nach diesem Schritt wurde eine Maske mit einem CAD–Programm generiert, die hergestellt wurde. Mit den CAD–Vorlagen konnte im Anschluss die Erstellung der benötigten Drucksieb– Layout erfolgen (siehe Abb. 3.5). Da die Bauteile aus zwei Ebenen bestehen sollten, des Flowfield– und der Grundplattenebene, mussten zwei aufeinander abgestimmte Drucklayouts erstellt werden. Die Bauteilabmaße betrugen außen 75x75 mm^2 und beim Flowfield 50x50 mm^2, mit einem Kanalabstand von 500 µm.

Abbildung 3.5: Layout vom Flowfield für Siebdrucken von mikrostrukturierten Substraten

Im weiteren Schritt wurden Druckversuche durchgeführt und nach Trocknung die Wärmebehandlung der Substrate vollzogen. Nach Eingang und Prüfung der erstellten Drucksiebe konnte der eigentliche Bauteildruck vorbereitet und durchgeführt

werden. Hierfür wurden größere Ansätze der in Projektphase 1 ermittelten Druckpaste hergestellt und zum Teil zwischengelagert. Die Bauteildrucke wurden dann mit der 3D–Siebdruckanlage entsprechend der möglichen Druckparameter durchgeführt.

Bei den Drucken wurden 16 Musterproben in vier Drucken erstellt, welche nach Analyse der Grünbauteilmasse folgenden Bauhöhen zu verzeichnen haben:

1. Druck: Platte ca. 220 µm, Flowfield ca. 470 µm
2. Druck: Platte ca. 260 µm, Flowfield ca. 840 µm
3. Druck: Platte ca. 850 µm, Flowfield ca. 280 µm
4. Druck: Platte ca. 820 µm, Flowfield ca. 310 µm

3.1.4 Fertigung der metallischen Trägerstruktur des Membranreaktors

Geometrie des Fensterblechs und des porösen Inlays

Abb. 3.6 zeigt die in der Arbeit realisierten Geometrien. Der Fokus lag auf der Beschichtung und Validierung der kleinsten Proben mit einer Dimensionen von 35x48 mm^2 und einem porösen Interlay von 7x20 mm^2.

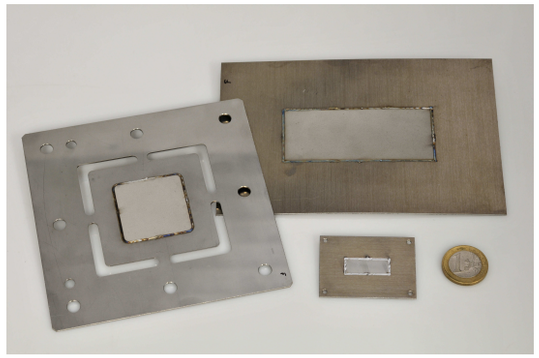


Abbildung 3.6: Geometrie der Testmodule für die Beschichtung mit 8YSZ und mit der Pd–Membran im Auftrag vom IMVT, KIT Karlsruhe.

Details dieser und weiterer Geometrien sind Abb. 3.7 zu entnehmen.

Zuschneiden des porösen Inlays und Laserschweißen

Die hergestellten Substrate wurden am IMVT, KIT in Karlsruhe weiter verarbeitet. Dort wurden sie mithilfe von einem Laserstrahl auf Maß zugeschnitten und in ein vorgefertigtes Fensterblech aus 1.4760 Crofer22APU Stahl eingeschweißt. Die Dicke

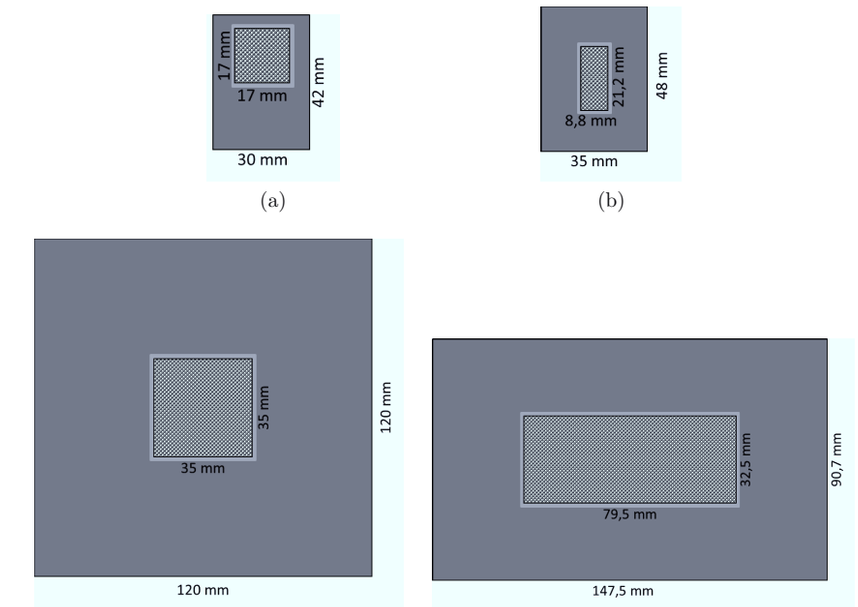


Abbildung 3.7: Darstellung der in der Arbeit für die Beschichtung verwendeten Substratgeometrien: a) Testmodul für Beschichtungsversuche b) Testmodul für Enhancer, c) Modul für den Reaktor nach Dr. Haas-Santo, d) Enhancer Modul.

des Fensterblechs beträgt ca. 1010 µm. Das Substrat hat eine Dicke von ca. 1100 µm. Es wurden diverse Geometrien realisiert (Länge x Breite von Substratfläche) 39x39 mm^2, 17x17 mm^2, 20x7 mm^2 und 70x30 mm^2 (siehe Abb. 3.7). Die Fensterbleche wurden auf einem TruLaser Cell 3010 mit einem TruDisk 3001–Scheibenlaser (3kW max. Leistung, 100 µm Lichtleitfaser) gefertigt. Die Schweißoptik hat den Fokus bei f = 150 mm die entspricht dem Wert der Kollimation, d. h., das Abbildungsverhältnis beträgt 1:1.

Die Rahmengeometrie mit den Aussparungen entstand aufgrund der Verzugsproblematik beim Schweißen. Der Verzug entsteht immer als Folge eines Temperaturfeldes, das je nach Schweißparametern und Spalt variiert. So wird bei der Konturschließung die Ausdehnung bzw. Kontraktion behindert. Insbesondere beim CW („continuous wave“)–Schweißen, das in der Arbeit angewendet wird, gibt es am Nahtanfang einen Aufwurf (thermische Ausdehnung) und am Ende, beim Zusammenbrechen des Keyholes, welches den Tiefschweißeffekt ermöglicht, eine Ein-

fallstelle. Darum wird die Naht nicht am gleichen Punkt geschlossen, sondern meist etwas überlappend. Das Naht–Ende wird mit der Einfallstelle außerhalb der Kontur in einen unkritischen Bereich gelegt.

Abbildung 3.8: Verlauf der Schweißnaht um die porösen Substrate (IMVT, KIT Karlsruhe).

Sowohl die Fensterbleche als auch das poröse Inlay bestehen aus Crofer22APU ein ferritischer Edelstahl (kubisch raumzentriert =>krz). Sie unterscheiden sich in der Porosität, die beim porösen Substrat ca. 30 % beträgt. Die Porosität führt dazu, dass die Wärmeleitfähigkeit vom Fenster (25 W/(m·K)) höher ist als die des porösen Substrats. Die Wärmeleitfähigkeit beeinflusst direkt das Temperaturfeld. Bei hoher Wärmeleitfähigkeit muss die Leistung extrem erhöht werden, um überhaupt Material aufzuschmelzen.

Tabelle 3.6 zeigt die Parameter, die für das Ausschneiden und das Schweißen von den Fensterblechen mit dem Trägermaterial verwendet wurden.

Die Abb. 3.8 zeigt den Verlauf der Schweißnaht um den porösen Substrat herum.

Tabelle 3.6: Laserbearbeitungsparameter für Crofer22APU

Schneideparameter für das 1 mm Crofer22APU Blech	Schweißparameter bei gepulstem Laser
P = 850 W (cw) v = 9 m/min Düsenabstand = 0,8mm Fokuslage = -1,1 mm Gasstrahldruck p = 13 bar	P Peak = 3 kW P Average = 225 W f = 50 Hz tp = 15 ms v = 1 m/min Fokuslage = +5 mm

Aufrauen der Schweißnaht durch Sandstrahlen

Um die Schweißnaht und die umliegende Oberfläche möglichst flach und rau zu halten, wurde mittels Sandstrahlen die Oberfläche modifiziert. Dafür wurde das poröse Substrat komplett mit einem Maskierungstape Scotch® High Temperature Masking Tape 2836 (Fa. 3M™, St. Paul, USA) abgedeckt. Dieses Vorgehen stellte sicher, dass die offene Porosität des porösen Inlays beim Sandstrahlen erhalten bleibt.

Als Medium wurde ein F36 Edelkorund (weißer Korund), Partikeldurchmesser 425–600 µm, und scharfkantiges Korn verwendet. Der applizierte Strahldruck betrug 1,5 bar.

Die Bestrahlung mit dem Sandgut führte zur Glättung des Schweißnahtbereichs. Die erhöhte Rauigkeit, bei gleichzeitiger Verringerung der Welligkeit der Oberfläche der Schweißnaht, trug positiv zur Erhöhung der Adhäsion der 8YSZ–Schicht bei. Als Resultat wurde die Rissbildung der Difussionsbarriere 8YSZ im Schweißnahtbereich gestoppt.

3.2 Applikation der keramischen Zwischenschicht aus 8YSZ

Um die Funktion der später applizierten Pd–Membran gewährleisten zu können, wurde eine Zwischenschicht aus 8YSZ auf der Crofer22APU– Legierung aufgetragen. Diese führte zur Gradierung der Porengröße und diente als Diffusionsbarriere zwischen Substrat und Pd–Funktionsschicht. Diese Zwischenschicht wird in nasschemischen Verfahren durch Eintauchen in eine Suspension erzeugt. Um eine fehlerfreie Beschichtung des Substrats zu garantieren, muss diese Suspension entsprechende Eigenschaften aufweisen. Die Viskosität und die Trocknungseigenschaften sind entscheidend. Ferner muss Suspension auf einem mikrostrukturierten und auf dem, im Fensterblech eingeschweißten Substrat aufgetragen werden. Eine besondere Herausforderung ist die fehlerfreie Beschichtung der Schweißnaht.

3.2.1 Ausgangspulver

Für die Herstellung der Suspension wurde ein 8YSZ–Pulver verwendet. Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) ist ein keramischer Ionenleiter, bestehend aus Zirkonoxid, das mit Yttrium (Y_2O_3), Calcium (CaO) oder Magnesium (MgO) stabilisiert wurde [140]. Die Zugabe von Y_2O_3 zu $Zr0_2$ führt zur Änderung der ionischen Leitfähigkeit. Die Häufigkeit der Sauerstoffleerstellen nimmt mit steigendem Yttrium–Gehalt zu, bis ein Maximalwert erreicht wird [140]. Dieser liegt bei einer Konzentration von 16 Gew. %. Dies entspricht 8 Mol %. Die Kurzschreibweise lauter daher 8YSZ. Dieses Pulver, TOSOH ZIRCONIA TZ-8Y (Lot No. Z802994P, 12.2013), wurde ohne zusätzlichen Bearbeitungsschritt verwendet. Folgende charakteristische Partikelgrößenverteilungswerte wurden erreicht: d_{10} (0,49 µm), d_{50} (0,66 µm), d_{90} (0,88 µm) (vgl. Abb. 3.9)

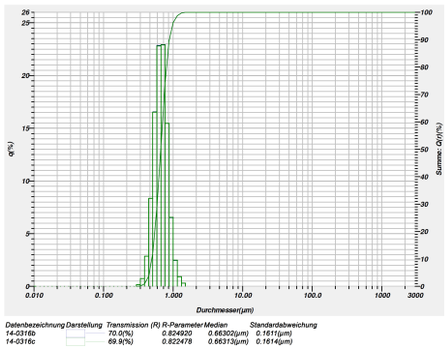


Abbildung 3.9: Partikelgrößenverteilung des TOSOH ZIRCONIA Pulver TZ–8Y (Lot No. Z802994P, 12.2013), analysiert mit der Fraunhofer–Theorie.

Der Einsatz dieses Werkstoffs als intermetallische Diffusionsbariere für die Pd–Membran wurden getroffen, denn auch in SOFC wird dieses Material bereits eingesetzt. In der Festelektrolyt–Brennstoffzelle wurde 8YSZ als Membran, die den Brennstoff und die Luft voneinander trennt, verwendet [140].

3.2.2 Tauchbeschichtung mit 8YSZ Suspensionen

Suspensionherstellung

Für die Beschichtung der eingeschweißten Substrate wurde die Suspension TSD1a3 verwendet. Die weiteren Varianten sind im Ergebnisteil präsentiert (Kap. 4.2.1). Diese Suspension erwies sich nach Reihe von rheologischen Versuchen als für die Tauchbeschichtung besonders geeignet. Die Tauchsuspension TSD1a3 besteht wie

die anderen, am Institut entwickelten Tauchsuspensionen, aus einer Vorsuspension und einer Binderlösung. Durch das Aufteilen auf zwei Lösungen, war es möglich die feinen 8YSZ–Partikel in der niedrigviskosen Vorsuspension aufzulösen und vollständig mit Dispergierer zu benetzen. Die hochviskose Binderlösung wird nach Zugabe zur Vorsuspension mit dem Lösungsmittel dazu führen, dass die 8YSZ–Partikel in der Suspension gebunden werden. Tauch–D1a besteht aus der Vorsuspension VST1a und der Binderlösung, auf Basis von Ethylcellulose BLT1a. Die Vorsuspension VST1a besteht wiederum aus dem Pulver (TOSOH ZIRCONIA Pulver TZ–8Y (Lot No. Z802994P, 12.2013)), einem Dispergierer (FX 9086 Nuosperse, der Fa. Elementis GmbH, Köln, Deutschland (Lot No. 1023P32421, 12.06.2014)) und einem Lösungsmittel (DBE® (Dibasic Ester) (Lot No. BE13110028, 04.06.2014)–LEMRO Chemieprodukte KG, Grevenbroich, Deutschland). Tabelle 3.7 fast die Einwaagen der Suspensionkomponenten zusammen.

Tabelle 3.7: Zusammensetzung der Vorsuspension VST1a (nach Dr. R. Mücke) und der optimierten VS-TSD1a3.

Bestandteile	Hersteller	Standard		Optimiert (TSD1a3)	
		Gew. %	Einwaage [g]	Gew. %	Einwaage [g]
Pulver	TZ–8Y Tosoh	51	276,5	48	276,5
Dispergierer	Nuosperse FX 9086	1	6,6	3	17,5
Lösungsmittel	DBE LEMRO	48	260,5	49	286,5
SUMME VST1a/VS-TSD1a3		79	543,6	80	580,5

Tabelle 3.8: Mischungsverhältnis der Komponenten in der Vorsuspension VS-TSD1a3.

Michverhältnis der Komponenten	[%]
Binder/Pulver	8,0
Pulver/TSD1a3	38,0
Pulver/VS-TSD1a3	48,0
Binder/VS-TSD1a3	3,8
Dispergierer/Pulver	3,0

Für die Binderlösung BL-TSD1a3 wurde der Binder Ethylcellulose (Viskosität 10 cPs, 5 % in Toluol/Ethanol 80:20(lit.), CAS.–Nr. 9004-57-3 (Fa. Sigma–Aldrich,

Saint Louis, USA (Batch 06621HH)) zusammen mit dem Lösungsmittel DBE® ((Dibasic Esters) (Lot No. BE13110028, 04.06.2014)–LEMRO Chemieprodukte KG, Grevenbroich, Deutschland) verwendet. Die Konzentration des Binders in Lösungsmittel betrug 15%. Die Zusammensetzung der Binderlösung ist in Tabelle 3.9 wiedergegeben.

Tabelle 3.9: Zusammensetzung der BLT1a (nach Dr. R. Mücke) und der BL-TSD1a3 (Binder/BL-TSD1a3 %).

Bestandteile	Hersteller	Standard		TSD1a3	
		Gew. %	Einwaage [g]	Gew. %	Einwaage [g]
Binder	Ethylcelulose Sigma Aldrich	15	22,1	15	22,1
Lösungsmittel	DBE LEMRO	75	125,2	75	125,2
Summe BLT1a/BL-TSD1a3		21	147,5	20	147,5

Die Binderlösung BL–TSD1a3 wurde in einer 500 ml Duran-Glas Flasche aufbereitet. Nach Einwaage des Lösungsmittels wurde ein Magnetrührstab (oval aus PTFE 15x34 mm^2) für die gleichmäßige Verteilung des Binders im Lösungsmittel zugefügt. Am Ende, wurde die Flasche auf einer Heizplatte für 2 h bei einer Temperatur von 60 ℃ gehalten, um den Binder vollständig aufzulösen.

Anschließend wurde Binderlösung BL-TSD1a3 in die Vorsuspension VS-TSD1a3 eingewogen. Das Mischungsverhältnis betrug 1:3,69. Danach wurden der Entlüfter TEGO-AIREX (Fa. Evonik Industries AG, Essen, Deutschland (Lot No. PA01508631, 05.03.2014) und die Mahlkugeln (d = 10 mm / d = 5 mm, jeweils 250 g) hinzugefügt und die Suspension 24 h lang auf der Rollbank homogenisiert. Die Konzentration des Entlüfters (erfahrungsgemäß tendiert die Suspension dazu mit dem Ethylcellulose–Binder zu schäumen) wurde von 0,5 % auf die maximal vom Hersteller empfohlenen 1 % erhöht. Danach wurden die Kugeln ausgesiebt und die Eigenschaften der Tauchsuspension optisch und rheologisch untersucht. Tabelle 3.10 zeigt die Einwaagen bei der Herstellung der Tauchsuspension TSD1a3.

Tabelle 3.10: Zusammensetzung der TSD1a3.

Komponente	Einwaage [g]
Vorsuspension VS-TSD1a3+BL-TSD1a3	727,9
Entlüfter Tego Airex 931	7,3
Summe in TSD1a3	735,2

Tabelle 3.11: Mischungsverhältnis der Komponenten der TSD1a3.

Mischungsverhältnis	[%]
Dispergierer/TSD1a3	2,4
Lösungsmittel/TSD1a3	56,6
Entlüfter/TSD1a3	1,0

Tauchbeschichtung

Die Tauchbeschichtung (engl. Dip–Coating) beruhrt auf dem vertikalen bzw. horizontalen Eintauchen der Proben in die Suspension bei einer bestimmten Geschwindigkeit. Bevor die Probe aus der Suspension gezogen wird, kann eine Haltezeit eingestellt werden, um das Substrat besser mit der Suspension zu benetzen und um, die mit dem Eintauchen entstehenden Blasen zu vermeiden. Danach wurde das Substrat mit einer bestimmten Geschwindigkeit aus der Suspension gezogen. Die Ausziehgeschwindigkeit ist für die Schichtdicke verantwortlich: Je langsamer das Substrat gezogen wird, desto dünner wird die Beschichtung. Vor der Tauchbeschichtung wurde der Bereich, um die Schweißnaht (2,5 mm außer dem Schweißnaht und Unterseite) mit Maskierungstape (Scotch High Temperature Masking Tape 2836, der Fa. 3M™, St. Paul, USA) abgedeckt. Anschließend wurde die Tauchbeschichtung unter Zuhilfenahme des vertical Dip–Coaters (KSV Nima KSV DX–2S–500, Fa. KSV Instruments Ltd., Espoo, Finland) durchgeführt. Nach dem Einklemmen des Substrats in des Aufnahme des Dip–Coaters wurde das Substrat mit einer Geschwindigkeit von 1000 mm/min in die Suspension eingetaucht. Nach 10 s Haltezeit wurde das Substrat mit einer Geschwindigkeit von 25 mm/min aus der Suspension gezogen. Die beschichteten Substrate auf einem Tuch abgelegt (zum Ablaufen) und schließlich in den Trockenschrank gebracht. Dort wurde bei einer Temperatur von 60 °C das Lösungsmittel verdampft (16 h, 10 % relativ Feuchte).

Sinterung der 8YSZ–Schicht

Die beschichteten Substrate wurden im weiteren Schritt wärmebehandelt. Die Aufheizrate betrug 5 K/min bis zur Entbinderungstemperatur von 600 °C. Dabei wurde eine Ar–Spülung im Vakuumbetrieb (300 mbar) des Ofens durchgeführt. Nach 30 min Haltezeit wurde die Temperatur mit einer Aufheizrate von 5 K/min bis auf 1100 °C erhöht. Die Haltedauer betrug 180 min. Danach wurden die Substrate mit 5 K/min bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die Substrate vor Ofenverunreinigungen zu schützen, wurden sie mit einem VDM® Aluchrom YHf W.–Nr. 1.4767 Blech (Fa. ThyssenKrupp VDM GmbH, Werdohl, Deutschland) abgedeckt. Aufgrund der Vergleichsweise geringen Porengröße ($< 4{,}6 \pm 0{,}1$ µm) des bei 1150 °C gesinterten Substrats ist eine einmalige 8YSZ–Beschichtung (Tosoh TZ–8Y, geome-

trische Partikelgröße = 0,66 µm) ausreichend, um die für die Pd–Membran notwendige Abstufung der Porosität und Porengröße zu erreichen. Die Herstellungsroute für diese 8YSZ–Schichten wird im folgenden beschrieben.

3.3 Herstellung der Wasserstoffmembran

In dieser Arbeit erfolgte die Auftragung der Pd–Membran auf das poröse metallische mit 8YSZ beschichtete Substrat in zwei Schritten. Zuerst wurde eine dünne Pd–Folie angeschweißt, und danach wurde darauf eine 5 µm dicke Pd–Schicht durch eine chemisches Verfahren abgeschieden.

3.3.1 Anschweißen der Pd–Folie (IMVT, KIT Karlsruhe)

Die Pd–Folie mit einer Dicke von 12,5 µm und einer Größe von 100x100 mm^2 wurde von der Fa. Goodfellow GmbH, Bad Nauheim, Deutschland geliefert. Aus dieser Folie wurde mit einer Schere eine kleinere Folie mit einer Fläche von ca. 35x48 mm^2 ausgeschnitten. Parallel dazu wurde aus einem Crofer22APU–Blech (Dicke 300 µm) eine Öffnung mit einer Größe von 17x30 mm^2 mit dem Laser ausgeschnitten (siehe Abb. 3.10). Danach wurde das Substrat, die Pd–Folie und das Crofer22APU–Blech aufeinander gelegt und mit dem Laser zusammengeschweißt. Die Schweißnaht wurde zwischen einer Breite von 23 und 27 mm und einer Länge von 36 und 40 mm gelegt (siehe Abb. 3.10). Für das Anschweißen wurde der Laser Automat TruLaser Cell 3010 (Fa. Trumph GmbH+Co. KG, Ditzingen, Deutschland) mit einer Leistung von 900 W, einer Vorschubgeschwindigkeit von v=6 m/min und einem Fokus von F=2 mm betrieben.

3.3.2 Electroless–Plating–Verfahren (ELP) des Pd–Membranschichten (RSE–Milano)

Eine alternative Herstellung der Pd–Membran erfolgte über die Abscheidung der Pd–Membran auf den porösen Crofer22APU Substraten (Durchmesser d=15 bzw. 39 mm). Diese wurden davor mit einer Diffusionsbarriere–Schicht aus 8YSZ beschichtet.

Die Abscheidung der Pd–Funktionsschicht mittels ELP erfolgte an der Ricerca Sul Sistema Energetico, RSE S.p.A., Mailand, Italien in einem zweistufigen Verfahren. Zuerst wurde das Substrat einer Aktivierung unterzogen (siehe Abbildung 3.11). Dazu wurde das Substrat in eine $PdCl_2$–Lösung (0,1 g/l in 0,2 M HCl) oder alternativ in eine $NaBH_4$–Lösung (0,1 M) getaucht. Dies wurde so oft wiederholt, bis die Oberfläche gleichmäßig mit Pd–Keimen bedeckt war. Dieser Zustand war erreicht, wenn die Oberfläche des Substrats einheitlich dunkelbraun gefärbt. Die auf

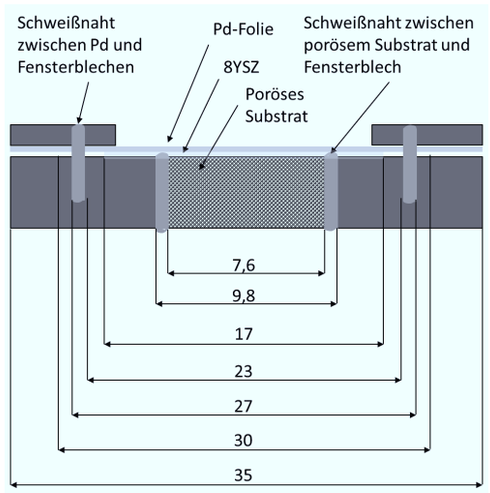


Abbildung 3.10: Querschnitt des Testmoduls mit angeschweißter Pd–Folie (Geometrie nach Angaben von IMVT, KIT Karlsruhe).

der Oberfläche entstandenen Keime katalysieren die Abscheidung von Pd während des ELP Prozesses.

Nach dem Aktivierungsprozess wurden die Substrate mit deionisiertem Wasser gespült, getrocknet und gewogen. Die derart vorbereiteten Substrate wurden dann dem zweiten Beschichtungsschritt unterzogen.

Die Pd–Beschichtung fand in einem aus drei Komponenten bestehenden Bad statt: $PdCl_2$ (3,6g/l); $EDTANa_2$ (76 g/l) und NH_3 30 % (50 % v/v). Das Volumen des Bades wird wie folgt berechnet: Bei einer Probe mit einem Durchmesser von 39 mm beträgt die Beschichtungsfläche ca. 12 cm^2, dies entspricht einem Volumen von ca. 40 cm^3.

Anschließend wird das Reduktionsmittel Hydrazin (1M N_2H_4) zum Bad hinzugefügt. In dem auf 40 °C aufgewärmten Bad erfolgte die Reaktion 3.1.

$$2Pd(NH_3)_4^{2+} + N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow 2Pd + 8NH_3 + N_2 + 4H_2O \qquad (3.1)$$

Nach dem Vorwärmen der Substrate in der Lösung (30 min) wurden 1 ml Hydrazin zugemischt. Die zweite und die nachfolgende Zugaben von Hydrazin erfolgten in einem 1h–Abstand. Die Anzahl der Zugaben wurde anhand optischer Beobachtungen der Pd–Ausscheidungen im Bad festgelegt. Die Beschichtungsreaktion wurde abgebrochen, sobald wenn sich das Bad plötzlich braun verfärbte. In diesem Moment übersteigt die Konzentration von Hydrazin in der Lösung die Reaktionsmöglichkeiten (siehe Reaktion 3.1), sodass sich das Pd nicht mehr auf der Probe,

Abbildung 3.11: Mit 8YSZ beschichtete Crofer22APU–Substrate nach dem Aktivierungsschritt (RSE–Milano).

sondern im Gefäß abscheidet.

3.4 Charakterisierungsmethoden

Analysemethoden für die Ausgangspulver

3.4.1 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung der Pulver wurde mit dem Partikelgrößenmessgerät HORIBA LA–950V2 (Fa. Retsch Technology GmbH, Haan, Deutschland) über das Prinzip der Laserbeugung bestimmt. An unterschiedlich großen Partikeln wird der Laserstrahl unterschiedlich stark gebeugt. Bei der Laserbeugung werden die Partikelgrößenverteilungen berechnet, indem das Streumuster einer Probe mit einem angemessenen optischen Modell verglichen wird [141]. Die Streuung nimmt mit abnehmendem Partikeldurchmesser zu.

Für die Messung wurde das Pulver in Ethanol dispergiert und in den Strahlengang des Lasers eingebracht. Die entstehenden Beugungsmuster und –intensitäten wurden detektiert und unter der Annahme ideal sphärischer Partikel ausgewertet. Zur Auswertung wurde eine Streulichtanalyse gemäß der Fraunhofernäherung verwendet. Diese geht von der Annahme aus, dass die gemessenen Partikel undurchsichtig sind und dass die Partikel das Licht in engen Winkeln streuen [141]. Bei dem verwendeten Analysegerät wurden folgende Lichtquellen benutzt: 650 nm Laserdiode, 5 mW und 405 nm LED, 3 mW [142].

Als Ergebnis erhält man den prozentualen Anteil der einzelnen Größenfraktionen des Pulvers. Eine häufig verwendete Größe ist der mittlere Partikeldurchmesser, der D_{50}. Dieser gibt die Partikelgröße an, bei der 50 Vol.-% des Pulvers kleiner und 50 Vol.-% größer sind. Der Messbereich des Geräts beträgt 0,01 µm bis 3000 µm.

Analysemethoden für die Substrate

3.4.2 Porositätbestimmung

Optisch

Die Bestimmung der Porosität mit optischen Methode erfordert die metallographische Präparation von Probenquerschliffen. Nach der Präparation wurden die Lichtmikroskopaufnahmen der Proben angefertigt. Alle Aufnahmen wurden mit einer Vergrößerung von 50x gemacht. Die Bilder wurden dann mittels der Software Analysis Pro ausgewertet. Durch die Einstellung der Schwellenwerte wurde die Fläche der Poren farblich markiert. Das Verhältnis dieser Fläche zur Gesamtfläche des Bildes wurde in Porosität [%] ausgegeben.

Archimedes

Für die Bestimmung der Porosität mittels Archimedes Methode ist es notwendig, die Dichte des Materials in Bezug auf das betrachtete Volumen aufzuschlüsseln. Die theoretische Dichte (engl. true density) ρ_T bezeichnet die Dichte des Materials ohne Hohlräume. Wenn die Hohlräume berücksichtigt werden, ist die Rohdichte ρ_D (engl. dry/bulk density) gemeint. Die theoretische Dichte ist immer größer als die Rohdichte $\rho_T > \rho_D$. Für die Berechnung der Porosität nach der Archimedes Methode ist die Angabe der Dichte der Flüssigkeit ρ_{H_2O} (destillierter Wasser oder Ethanol) bei der Messtemperatur notwendig. Das Prinzip des Archimedes Methode beruht darauf, dass ein poröser Körper eine definierte Massenzunahme erfährt, wenn seine von außen zugänglichen Poren mit Flüssigkeit gefüllt werden. Ebenso ändert sich der Auftrieb bezogen auf die theoretische Dichte des Materials, wenn geschlossene Poren vorhanden sind. Um die Porosität errechnen zu können, werden die Trockenmasse m_1 (W_{dry}), die Auftriebsmasse m_2 (W_{sub}) und die Feuchtmasse m_3 (W_{sat}) mit einer Präzisionswaage ermittelt. Folgende Schritte wurden beim Messen der Porosität mittels Archimedes Methode durchgeführt:

1. Wiegen der Probe an Luft (W_{dry})
2. Wiegen der, mit einer Flüssigkeit bekannter Dichte infiltrierten, Probe. Es werden nur offene Poren mit einer maximalen Größe bis 200 µm infiltriert. Bei größeren Poren sind die Kapillarkräfte zu klein, um das Infiltrationsfluid in den Poren zu halten (W_{sat}). An der Probenkörperoberfläche stehende Tropfen werden vorsichtig abgestreift, um die Messung nicht zu verfälschen
3. Eintauchen der Probe in die gleiche Flüssigkeit und anschließendes Wiegen. Hier wird die Auftriebskraft vermessen (W_{sub})
4. Das Gesamtvolumen der Poren ist die Differenz zwischen W_{sat} und W_{sub} geteilt durch die Dichte der Flüssigkeit
5. Die Porosität (ρ) ist der Unterschied zwischen theoretischen Dichte ρ_T und Rohdichte ρ_D geteilt durch die theoretische Dichte ρ_T (Gleichung 3.2) .

$$\Pi = \frac{\rho_{\mathrm{T}} - \rho_{\mathrm{D}}}{\rho_{\mathrm{T}}} \cdot 100 \tag{3.2}$$

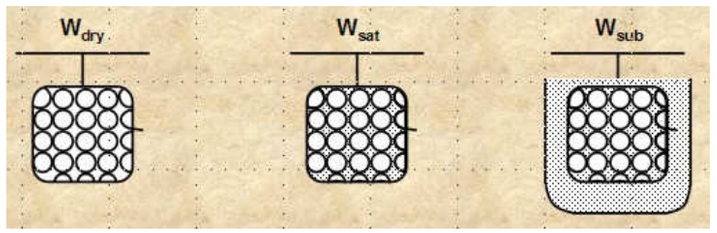


Abbildung 3.12: Grafische Darstellung der gemessen Gewichte bei der Archimedes Methode [143]

Die Rohdichte ρ_D ergibt sich aus der Formel:

$$\rho_{\mathrm{D}} = \frac{\mathrm{W}_{\mathrm{dry}}}{\mathrm{W}_{\mathrm{sat}} - \mathrm{W}_{\mathrm{sub}}} \cdot \rho_{\mathrm{H_2O}} \tag{3.3}$$

Mit dieser Methode ist es möglich die offene Porosität nach DIN EN 623 Teil 2 zu bestimmen. Die offene Porosität (Π_0) errechnet sich folgendermaßen:

$$\Pi_0 = \frac{\mathrm{W}_{\mathrm{sat}} - \mathrm{W}_{\mathrm{dry}}}{\mathrm{W}_{\mathrm{sat}} - \mathrm{W}_{\mathrm{sub}}} \cdot 100 \tag{3.4}$$

Die geschlossene Porosität (Π_G) wird anhand des oben berechneten offenen Porosität bestimmt:

$$\Pi_{\mathrm{G}} = \Pi - \Pi_0 \tag{3.5}$$

Quecksilberporosimetrie

Bei dieser Methode wird das Volumen und die Größe der Makro– und Mesoporen in den porösen Substraten bestimmt. Zum Messen wird die Eigenschaft des Quecksilbers (Hg) genutzt, dass es im flüssigen Zustand die meisten Werkstoffe nicht benetzt. Diese Eigenschaft führt dazu, dass Hg beim Anlegen eines Drucks in offene Poren penetriert und ein direkter Zusammenhang zwischen dem angelegten Druck und Porengröße besteht. Der Porenradius ist hierbei umgekehrt proportional zum applizierten Druck. Für die Auswertung nach der Washburn Gleichung (siehe Gl. 3.6 [144]) gilt die Annahme, dass die Poren eine zylindrische Form haben und dass sich das Material mit steigendem Druck nicht verformt.

$$p = \frac{-2\gamma\cos\theta}{r} \tag{3.6}$$

Dabei ist p der Druck, r der Porenradius, γ die Oberflächenspannung des Quecksilbers und θ der Benetzungswinkel.

Das Volumen an Quecksilber, das bei dem angelegten Druck in die Poren des Materials penetriert, gibt Aufschluss über die Porenvolumenverteilung als Funktion des Porenradius. Um die Porosität des Werkstoffs zu bestimmen, wird der Massenunterschied zwischen dem Gewicht des Hg und dem Gewichts der Hg infiltrierten Probe in die Dichte umgerechnet und daraus die Porosität bestimmt.

3.4.3 Porengrößenverteilung nach DIN ISO 4003 (Bubble–Point–Test)

Der Gasblasentest dient zur Bestimmung des Durchmessers der größten Pore. Der zu charakterisierende poröse Körper wird hierzu in eine Flüssigkeit getaucht, deren Oberflächenspannung niedrig und bekannt ist (Isopropanol). Danach wird die zu prüfende Probe einseitig mit Luft beaufschlagt und der Druck gesteigert, bis die erste Blase erscheint. Dieser Druck wird als „Bubble-Point"–Druck bezeichnet [145].

Unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung und des zum Öffnen der ersten Pore notwendigen Drucks kann die größte Pore, unter der Annahme kreisförmiger Poren, nach Gleichung 3.7 berechnet werden.

$$\mathrm{d_x} = \frac{4 \cdot \delta \cdot \cos\phi}{\Delta \mathrm{p}} \tag{3.7}$$

wobei: $\mathrm{d_x}$ der Porendurchmesser [m], δ die Oberflächenspannung [N/m], $\cos\phi$ der Benetzungswinkel [-] und Δp die Druckdifferenz an der Membran in [Pa] ist.

Der Durchmesser $\mathrm{d_x}$ bezeichnet eine kreisrunde Pore, deren Umfang gleich dem, der realen irregulär geformten Pore ist. Im Fall der einheitlich hier betrachteten foliengegossenen Substrate wird nach der Sinterung nicht die einzelne Pore, sondern die Porenverteilung analysiert. Die Messung dieser Verteilung fand mittels einem Messgerät statt das auf dem „Bubble-Point"–Prinzip (ASTM E 1294) basiert (siehe Abb. 3.13).

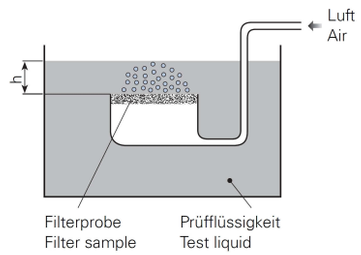


Abbildung 3.13: Gasblasentest [145]

Zur Messung wurde Isopropanol und eine Flüssigkeitssäule von 10 mm verwendet. Der Prüfdurchmesser des Substrats betrug 20 mm. Für die Messung wurden poröse Substrate zur Verfügung gestellt (siehe Tabelle 4.10).

Durchflussmessung

Um die Durchlässigkeit für Gas von porösen Substraten zu bestimmen wurde eine Durchflussmessung durchgeführt. Die Durchflussrate der hergestellten Substrate ist eines der Qualitätsmerkmale jener und wichtig für die spätere Anwendung als Trägerwerkstoff für die Pd–Membran. Für die Messung wurden die Substrate aus Crofer22APU, mit einem Durchmesser von 39 mm und einer Dicke von 1 mm (SST-d39-1100-2-18 und SST-d39-1100-2-19–1100 ℃) (SST-d39-1100-2-16 und SST-d39-1100-2-17–1150 ℃) ausgewählt. Dann wurden sie in einen Standardprobenhalter eingebaut und mit Stickstoff unter variierendem Prüfdruck getestet. Da dieser Halter für Proben mit einer Dicke von 2 mm ausgelegt ist, wurde zusätzlich ein Teflondichtungsring mit eine Dicke von ca. 1 mm eingelegt.

Von der Feedseite wurde die Stickstoffleitung (N_2) angeschossen. Der Druck wurde mit einem Gasregler und einem Wika Manometer eingestellt. Abschließend wurde gewartet, bevor ein konstanter Gasfluss eingestellt wurde. Am Ausgang wurde die durchschnittliche Durchflussrate mit einen Durchflussmesser DryCal DC–2 (Fa. BIOS International) ermittelt. Aufgenommen wurden zwei Werte der VAvg (volume average flow), der volumetrische Mittelwert ohne Normierung und der SAvg (standard average flow), der volumetrische Mittelwert mit Normierung. Die Normbedingungen wurden auf eine Temperatur von 0 ℃ und einen Druck von 1013,3 bar absolut nach DIN 1343 festgelegt. Die Messunsicherheit des Gerätes beträgt 1,4 %.

Analysemethoden für die Suspension und die Beschichtung

3.4.4 Durchflussmessung am mit 8YSZ beschichteten Substrat

Die Charakterisierung der in Kooperation zwischen dem IEK–1 und dem IMVT, KIT Karlsruhe, hergestellten Testmodule erfolgte bei dem Kooperationspartner in Karlsruhe. Die Funktionstests wurden an den modellgestützten Pd-Membranen (Testmodule) in einem Probenhalter aus 1.4980 (Valbruna AN 5/Alloy 286, einer Eisen–Nickel–Chrom–Legierung) durchgeführt. Dieser besteht aus 4 Anschlüssen, zwei von der Feed– und zwei von der Permeatseite (siehe Abb. 3.14).

Die Testmodule mit der Interdiffusionsbarriere aus 8YSZ wurden in den Halter eingebaut (siehe Abb. 3.15). Die Abdichtung des Moduls erfolgte durch unter Verwendung von Grafit (CHEMOTHERM SPE (verstärkt mit Edelstahlgitter) Stärke = 2 mm, Fa. Victor Reinz, Neu-Ulm) und einer vorbestimmten Geometrie. Die Abdichtung erfolgte durch Zusammenschrauben von zwei Halterhälften mit 6 Schrauben und einer Montagevorspannkraft von ca. 8 Nm. Die Dichtigkeit wurde geprüft,

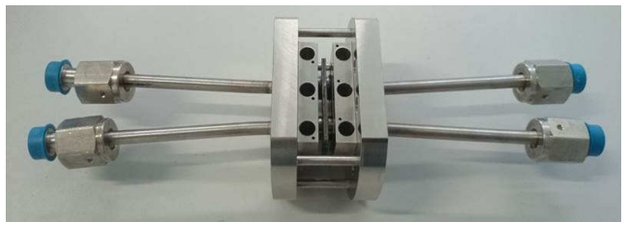
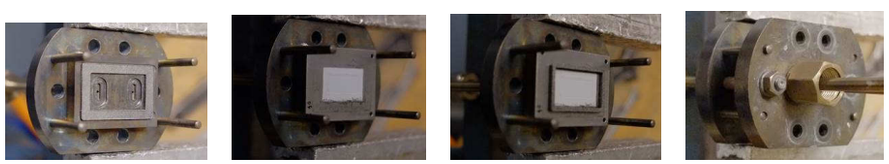


Abbildung 3.14: Probenhalter für getragene Testsmembranmodule

indem der Durchfluss vom einem Mass Flow Controller (MFC) (Blasensäule oder Mass Flow-Meters) ermittelt wurde.



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 3.15: a) Unterer Teil des Probenhalters mit Graphitdichtung b) Testmodul aus Crofer22APU mit der 8YSZ-Schicht c) Graphitdichtung auf der 8YSZ-Schicht, d) verschlossener Halter (IMVT, KIT Karlsruhe).

In Abb. 3.16 ist der Halter mit dem Testmodul und den Graphitdichtungen dargestellt. Die Messung der Durchflussrate wurde mit einer Apparatur durchgeführt, die in Abb. 3.17 schematisch gezeigt ist.

Links im Diagramm ist der Massendurchflussregler (MFC) abgebildet. Dieser wird durch eine Spannung angesteuert und er regelt den Gasvolumenstrom, der durch den Halter geführt wird. Der maximale Volumenstrom in dieser Anlage beträgt 9 l/min. Die Messung wird in diesem Fall für Stickstoff bei Raumtemperatur durchgeführt. Auf der Ausgangsseite des Reaktors führt die Leitung P–4 das Gas zum 3–Wege–Ventil und weiter zum Gaseingang des MFC. Das Permeat fließt durch die Leitung P–5 weiter und kann durch das Ventil V–1 beeinflusst werden. Wenn das Ventil V–1 geschlossen ist, geht das Retentat erst über das Ventil V–3 und dann über die Leitung P–8 direkt zur Blasensäule. Umgekehrt fließt das Permeat bei geschlossenem Ventil V–3 zur Blasensäule. Die an der Leitung P–6 angeschlossene Blasensäule dient zur Kontrolle des Gasdurchflusses durch die Membran. Die Kontrolle des Flusses erfolgt durch die Erfassung der Zeit, die erforderlich ist, damit die Blase in der Säule auf eine bestimmte Höhe aufsteigt. Die Zeit wird mit

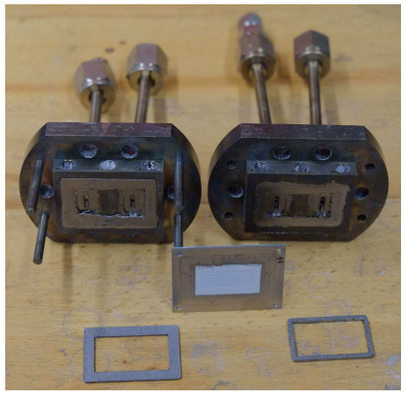


Abbildung 3.16: Probenhalter für getragene Testsmembranmodule

der Stoppuhr gemessen. Eine Gasanalyse des Permeats/Retentats erfolgt mittels Gaschromatografie.

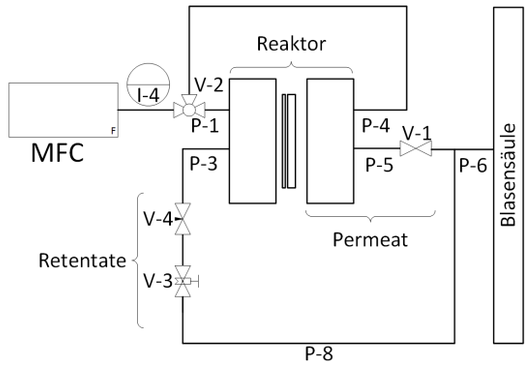


Abbildung 3.17: Schema des Membranprüfstands am IMVT, KIT in Karlsruhe

Bevor die Messung gestartet wurde, fand der Dichtigkeitstest des Reaktors mit einer eingebauten Membran statt. Gemessen wurde von beiden Seiten des Testmoduls. Zuerst wurde das Gas über P–1 und P–3 auf die Blasensäule geleitet. Danach fand ein zweiter Test statt. Das Gas wurde über ein 3–Wege–Ventil P–4 über P–5 zur Blasensäule weitergeleitet. Anschließend fand die Permeanzmessung (Π_n) statt. Die Permeanz–Messungen der erster Reihe (Π_1) sind diejenigen, bei denen die 8YSZ-Beschichtung auf der Retentat-abgewandten Seite ist. Hier wurde das Gas über die Leitung P–1 und P–5 geleitet. Die Permeanz–Messungen der zweiter Reihe

(Π_2) sind diejenigen, bei denen die 8YSZ–Beschichtung auf der Permeat–Seite ist. In diesem Fall wurde das Gas über die Leitungen P–4 und P–3 geführt. Nach der Permeanz-Messungen der ersten (Π_1) und zweiten Reihe(Π_2) wurde der Reaktor mit einer eingebauten Membran erneut auf die Dichtigkeit überprüft. Dabei wurde das oben beschriebene Verfahren verwendet.

Einfluss der Sintertemperatur und der Schichtdicke (8YSZ)

Verglichen wurden der Einfluss der:

1. Sintertemperatur bei konstanter Schichtdicke (Ausziehgeschwindigkeit bei der Tauchbeschichtung) und
2. unterschiedlichen Schichtdicken (variierende Ausziehgeschwindigkeit) auf die Testmodule (noch ohne Pd–Membran).

Tabelle 4.11, Seite 126 gibt einen Überblick über die Proben, die Sintertemperatur, die Ausziehgeschwindigkeit und die daraus resultierenden Schichtdicken. Die Berechnung der Permeanzen Π_1 und Π_2 basiert auf zwei Messungen bei einem Druckunterschied von 5 bar. Der Durchfluss von Stickstoff N_2 wurde anhand der Formel 3.8 und die Permeanz anhand der Formel 3.9 berechnet:

$$\dot{n}_{N_2} = \frac{P_{\text{Permeatseite}} \cdot \dot{V}}{RT} [\frac{\text{mol}}{\text{s}}] \tag{3.8}$$

wobei $\dot{n}_{N_2}$ der Durchfluss des Stickstoffs, $P_{\text{Permeatseite}}$ der Gasdruck der Permeatseite, $\dot{V}$ der Volumenstrom des Gases und RT die Gaskonstante und die Temperatur ist.

$$\Pi = \frac{\dot{n}_{N_2}}{A_{\text{Membranfläche}} \cdot \Delta P} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}] \tag{3.9}$$

wobei Π die Permeanz, $\dot{n}_{N_2}$ der Durchfluss des Stickstoffs, $A_{\text{Membranfläche}}$ die Messfläche der Membran und ΔP die Gasdruckdifferenz zwischen Vorder– und Rückseite der Membran.

3.4.5 Rheologische Eigenschaften des Schlickers

Die Schlickereigenschaften haben einen großen Einfluss auf die spätere Eigenschaften der gegossenen nicht wärmebehandelten Folien und auf die Substrateigenschaften nach der Wärmebehandlung [146,147]. Die Eigenschaften des Schlickers wurden mit dem Rheometer Physica MCR301 (Fa. Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) bestimmt. Als Messsystem Es wurde der Messzylinder CC27 mit Einfachspalt (Fa. Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) verwendet.

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ wird beim Foliengießen durch die Gießgeschwindigkeit $\nu_x(h)$ sowie

die Spalthöhe zwischen Probe und Doctor-Blade h bestimmt [148, 149].

$$\dot{\gamma} = \frac{\nu_{\mathrm{x}}(h)}{h} \tag{3.10}$$

Für die in den Versuchen verwendeten Gießgeschwindigkeiten von 200 bis 250 mm/min und die verwendete Spalthöhe an der Gießrakel von 1,9 mm treten nur geringe Scherraten im Bereich von 1 bis 10 s^{-1} auf.

Zur Optimierung der Schlickerzusammensetzung wurden weitere Versuche an vollständig aufbereiteten Schlickern durchgeführt. Das Messsystem wurde dabei beibehalten, das Messprogramm jedoch angepasst. Nach Vorscherung des Gießschlicker bei einer Scherrate von 25 s^{-1} mit anschließender Pause von 30 s wurde die dynamische Viskosität der Schlicker im Bereich von 0,01 s^{-1} bis 100 s^{-1} mit zehn Messpunkten und einer entsprechenden Schrittgröße (jeweils um 0,01; 0,02; 0,03...[s^{-1}]; dann 0,1; 0,2; 0,3...[s^{-1}]) gemessen. Die Vorscherung ist notwendig, um für alle gemessenen Schlicker einen identischen Ausgangszustand herzustellen. Der Messzylinder CC27 (Fa. Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) ist mit einer Temperaturregelung ausgestattet, sodass die Messungen bei einer konstanten Temperatur von 20 °C durchgeführt werden konnten.

3.4.6 Rheologische Eigenschaften der Suspension

Die Kontrolle der physikalischen Eigenschaften der Beschichtungssuspension wurde mit rheologischen Messungen realisiert. Bei der Messung wird das Fließverhalten der Suspensionen ermittelt und anschließend grafisch dargestellt. Das Fließverhalten wird durch die Fließkurve oder die Viskositätskurve charakterisiert. Die Fließkurve veranschaulicht die Abhängigkeit der Schubspannung τ von der Scherrate $\dot{\gamma}$ und die Viskositätskurve zeigt, wie die Viskosität η von der Scherrate $\dot{\gamma}$ abhängt [150].

Das Fließverhalten von Suspensionen unter prozesstypischen Bedingungen kann bestimmten Scherraten zugeordnet werden [150, 151]. Im Fall der Tauchbeschichtung ist der Bereich zwischen 10^0 [s^{-1}] und 10^2 [s^{-1}] relevant [152–154].

Für die Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften der Suspensionen wurde ein Messsystem mit einer Betriebsart nach der Searle–Methode verwendet. Bei diesem System rotiert der Messkörper und der Messbecher steht still. Im Fall der niederviskosen Flüssigkeiten muss aber, bei hohen Drehzahlen auf das Auftreten vom Taylorwirbel, geachtet werden [155]. Die Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften wurde mit dem Gerät Anton Physica MCR 301 (Fa. Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) durchgeführt. Als Messsystemen wurde die Kegel–Platte CP25–1 (Fa. Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) verwendet.

Das Messsystem mit der Kegel–Platte, basierend auf der ISO–Norm 3219, besteht aus dem Messkörper mit kegelförmiger Oberfläche und der feststehenden ebenen Platte. Die geometrischen Maße des Kegels sind durch den Kegelradius R und den Kegelwinkel α definiert. Im Fall des Anton–Paar Messystems, das für die Mes-

sung verwendet wurde, wird zusätzlich der Abstand a zwischen der abgerundeten Kegelspitze und der Platte angegeben. Dieser wird so eingestellt, dass die virtuelle Kegelspitze genau in einem einzigen Punkt auf der Platte auftreffen würde. Entsprechend betragen die Maße R=12,435 mm, α=1,019° und a=51 µm.

Die Viskositätsmessung basierte auf dem Rotationsprinzip. Mit den Rotationsmessungen werden Informationen über das Materialverhalten bei großen Deformationen wie z. B. beim Pumpen, beim Rühren oder beim Streichen gewonnen. Eine Fließkurve (Scherratenrampe) wurde bei Rotation mit Scherraten aufgenommen. Weiterhin wurde ein Relaxationsversuch, (Messung mit Deformationsvorgabe $(\dot{\gamma}, \eta, \phi, \gamma)$) durchgeführt. Bei der Scherratenrampe werden die Fließeigenschaften einer Flüssigkeit gemessen. Die Ergebnisse sind Fließ- und Viskositätskurven. Es wird eine logarithmische Scherratenrampe bei konstanter Temperatur vorgegeben. Die Messpunktdauer bei kleinen Scherraten wird entsprechend dem Kehrwert der jeweiligen Scherrate gewählt [156].

Bei einem Rotationsversuch wird eine konstante Deformation sprungartig aufgegeben und über eine gewisse Zeit gehalten. Die dafür notwendige Schubspannung wird gemessen. Dieser Versuch gibt Auskunft über das viskoelastische Verhalten eines Materials. Die Daten können auch zur Berechnung des Relaxationszeitspektrums verwendet werden, aus dem, die Molmassenverteilung, berechnet werden kann [156]. Die Molmassenverteilung ist die Verteilung bestehender Molekülkettenlängen in einem Polymer (hier die des Binders). Dieser Wert beeinflusst die mechanischen Kennwerte des polymeren Binders [157].

Um den Verlauf der Viskositätskurven zu kontrollieren, wird ein weiterer Messversuch durchgeführt. Das Sprungversuch (Relaxationsversuch) gibt Auskunft darüber, wie sich das viskoelastische (VE–) Verhalten über einen Deformationssprung gestalten wird. Bei diesem Versuch wird die Scherung schrittweise appliziert, um eine direkte Deformation der Flüssigkeit zu erreichen. Dabei wird der Schubspannungsabfall bei konstanter Scherung aufgenommen. Eine Schubspannungs-Relaxationskurve ist vor allem für die mehrmals belasteten Flüssigkeiten besonders geeignet. Anhand dieser Kurve ist es möglich vorherzusagen, ob sich die Spannung während der Anwendung (Dip–Coating) abbauen kann. Eine zu große Schubspannung kann die Struktur der Suspension irreversible zerstören [158].

In dem Sprungversuch werden folgender Scherraten nacheinander aufgenommen: 0,1 s^{-1} (45 s–>45 Messpunkte); 100 s^{-1} (10 s–>10 Messpunkte); 0,1 s^{-1} (1200 s–>600 Messpunkte).

Die Viskosität bei konstanter Scherung wurde im Schergeschwindigkeitsbereich von 0,1-100 [s^{-1}] bestimmt. Es wurden stets 10 Punkte pro Dekade gemessen. Dieses Verfahren wird im Folgenden als „Sweep" bezeichnet. Es kann mit zunehmenden (0,1-100 [s^{-1}]) oder abnehmenden (100-0,1 [s^{-1}]) Schergeschwindigkeiten durchgeführt werden. Hierbei wurde bei jeder Schergeschwindigkeit zunächst für 10 s, geschert (Anlaufzeit), um eine konstante Schergeschwindigkeit zu gewährleisten. Anschließend wurden bei einer Messzeit von 10 s die Werte aufgenommen und

gemittelt. Je kürzer die Anlauf- und Messzeiten sind, desto geringer sind die zeitabhängigen Effekte auf das Messergebnis. Eine gewisse Messdauer ist allerdings von Nöten um verlässliche Messwerte zu erhalten [159].

3.4.7 Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel der Tauchsuspension TSD1a3 mit dem porösen Substrat und mit dem Crofer22APU–Blech wurde mit dem Kontaktwinkelmessgerät (Fa. DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt) gemessen. Dieses videogestützte optische Kontaktwinkelmessgerät, OCA 20, ist ein vielseitiges Messinstrument für die Kontaktwinkelmessung und die Tropfenkonturanalyse [160].

Die Positionierung des Substrats erfolgte auf einem Probentisch mit drei Bewegungsachsen, die über eine Präzisionsmechanik justierbar sind. Anschließend wurde mit einer 100 µl Pipette (Ultratip greiner bio-one ITEM Nr. 685295 mit einer Spitzenbreite bei Austritt von ϕ $0{,}4_0^{+0{,}05}$ µm) ein Tropfen auf dem Substrat aufgesetzt. Der fallende Tropfen wurde mit einem lichtstarken Messobjektiv mit 6–fachem Zoom, einer stufenlosen Innenfokussierung und einstellbarem Beobachtungswinkel in Verbindung mit einem Videomesssystem mit USB–Kamera (Auflösung 768x576 Pixel (maximal 123 Bilder/s) aufgenommen. Die Bildverzerrung liegt unter 0,05 %. Die Beleuchtung des Tropfens wurde durch eine spezielle LED–Beleuchtung mit softwaregesteuerter Intensität realisiert. Zur Auswertung der Kontaktwinkel wurde ein der Softwaremodule SCA 20 (Fa. DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Deutschland) verwendet.

Ein Kontaktwinkel beschreibt das Benetzungsverhalten eines Festkörpers mit einem Winkel zwischen einem Tropfen und der Oberfläche des Festkörpers [161]. Der Winkel ist derjenige zwischen der Tangente an den Tropfen im Dreiphasenpunkt und der Festkörperoberfläche [162]. Die Bestimmung der Winkel wurde nach dem Einstellen des Gleichgewichts der Tropfen mit der Kontaktfläche des Substrats durchgeführt.

Analysemethoden für Sinterung

3.4.8 Dilatometrie

Mit Hilfe der Dilatometrie wurden der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient vom 1.4760 (Crofer22APU) Stahl, der als Substratmaterial eingesetzt wurde, sowie die Sinterschwindung vom TZ–8Y–Tosoh Keramikpulver bestimmt. Hierzu wurde ein Pressling mit einer Handpresse bei 199 MPa verdichtet. Der Durchmesser von 0,5 g verpresstem Pulver betrug 8 mm.

Um eine an das Metallsubstrat angepasste Wärmebehandlungstemperatur zu finden, wurde mit einem Dilatometer (NETZSCH DIL 402 C) das Sinterungsverhalten untersucht. Für diesen Zweck wurden drei Proben gefertigt. Es wurden 0,5 g Pulver

(Tosoh TZ–8Y (Z802994P)) mit einer Partikelgröße von 0,6 µm abgewogen und mit einem Tropfen Glycerin gemischt. Gesintert wurde entsprechend bei 1000, 1050 und 1100 ℃, bei einer Heiz– und Abkühlrate von 5 K/min und einer Haltezeit von 3 h. Für 8YSZ wurde eine Dichte von d = 5,9 g/cm^3 (Tosoh) angenommen.

Hierbei wird zwischen dem differenziellen und dem technischen Ausdehnungskoeffizienten unterschieden. Beim differenziellen Ausdehnungskoeffizienten wird α durch Integration von $\mathrm{d}L/\mathrm{d}\,T$ bestimmt [163].

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \int \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}\,T} \tag{3.11}$$

Der technische Ausdehnungskoeffizient wird dagegen bestimmt, indem die Ausgangslänge l_0 sowie die Ausgangstemperatur T_0 jeweils von der aktuellen Länge bzw. Temperatur subtrahiert werden [163].

$$\alpha = \alpha_L = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}\,T} \tag{3.12}$$

Dilatometrie TG/DTA

Um das Sinterverhalten von hergestellten Substraten zu bestimmen, wird zuerst die Charakterisierung der Entbinderung mittels Thermogravimetrie (TG) und Differential-Thermoanalyse (DTA) durchgeführt.

Das Messprinzip der DTA basiert auf dem Vergleich zwischen der Temperatur der Proben und der eines inerten Referenzmaterials (α-Al_2O_3), bei einem definierten Temperaturprogramm. Die Temperatur beider Materialien bleibt identisch bis zum Eintreten eines thermisch verursachten Vorgangs wie bspw. dem Schmelzübergang, der Zersetzung oder der Änderung der Kristallstruktur [164]. In diesem Moment wird eine Temperaturdifferenz in Abhängigkeit eines endothermen oder exothermen Prozesses registriert. Eine abfallende Temperatur deutet auf einen Energieaufnehmenden Prozess hin. Demgegenüber zeigt eine steigende Temperatur abgegebene Energie an.

In der TG–Messmethode wird die Massenänderung eines Stoffes in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen. Die Probe wird mit einem vorgegebenem Profil thermisch behandelt. Ab einer bestimmten Temperatur werden organische Stoffe zersetz und die Probenmasse nimmt ab. Diese Temperatur ist von der Heizrate, der Messatmosphäre und der Beschaffenheit des Stoffs abhängig [165].

Die TG/DTA Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurden mithilfe eines Geräts der Fa. Netsch (Typ STA 409) durchgeführt.

Für die Bestimmung des Sinterverhaltens wird eine thermoanalytische Messmethode, die Dilatometrie, verwendet. Bei dieser Methode werden thermisch induzierte Dimensionsänderungen eines Werkstoffs erfasst [166, 167]. Für die Untersuchung wird eine lose Pulverschüttung verwendet.

Analyse der Phasenzusammensetzung der Topographie, der Mikrostruktur und der chem. Zusammensetzung

3.4.9 Weißlichttopograph–Cyberscan

Die Charakterisierung der Ebenheit, Krümmung und Rauigkeit des Substrats, der Schweißnaht, des Blechs und der Beschichtungen erfolgte mit dem Weißlichttopografen CT 350T (Fa. cyberTECHNOLOGIES GmbH, Eching–Dietersheim, Deutschland).

Die Rauheitswerte, die mittlere Rauheit R_A und die gemittelte Rautiefe R_Z, wurden für die Oberflächencharakterisierung verwendet. Dafür wurde ein P–CHR–1000 Sensor der cyberTECHNOLOGIES GmbH mit einer maximalen Auflösung von 0,0035 µm in z–Richtung und einer Auflösung von 20 µm in x und y–Richtung genutzt.

Die Ebenheit und Krümmung wurden mit dem P–CHR–3000 Sensor der cyberTECHNOLOGIES GmbH mit einer maximalen Auflösung von 0,01 µm in z–Richtung, und einer Auflösung von 50 µm in x and y–Richtung aufgenommen.

3.4.10 Lichtmikroskopie/REM/EDX

Die Mikrostrukturanalyse wurde je nach Entwicklungsstufe der Membran ausgewählt. In der Phase der Entwicklung des Substratmaterials wurde vorwiegend die Lichtmikroskopie angewandt. Die Analyse erfolgte mit einem Lichtmikroskop des Typ Olympus PMG3 (Fa. Olympus Corporation, Tokyo, Japan). Die Bilderzeugung dieses Mikroskops basiert auf dem Prinzip der inversen Auflichtmikroskopie. Die Digitalisierung der Bilder erfolgte durch eine Kamera des Typ Jenoptik ProgRes 3008 (Fa. Jenoptik Carl Zeiss Jena GmbH, Jena, Deutschland). Zusätzlich wurde das konfokale Lasermikroskop Typ VK–9710K (Fa. Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland) zur Analyse der Bruchflächen laminierten Substrate verwendet.

Darüber hinaus wurde die Analyse der Oberflächen und Querschnitte durch die Untersuchung mit zwei Rasterelektronenmikroskopen ergänzt.

Die Proben für die Mikroskopie wurden in Harz eingebettet. Dafür wurde Epoxidharz, Araldit DBF gehärtet mit Aradur HY 951, der Fa. Huntsman International LLC, Salt Lake City, USA verwendet. Weiterhin wurden die Querschliffe geschliffen, poliert und für die Rasterelektronenmikroskopie zusätzlich mit einem Kupferband versehen, und mit Gold oder Platin besputtert. Die Untersuchung der beschichteten Substrate fand nach der Querschliffpräparation auf dem gleichen Konfokalmikroskop statt.

Zur Analyse wurde je nach Probenmaterial ein REM–Mikroskop ausgewählt. Das Hitachi REM, (Typ TM 3000, Fa. Hitachi High–Technologies Corporation, Tokyo,

Japan) diente der Analyse der Pd–Membran und der Suche nach Oberflächendefekten auf der Beschichtung.

Die Korrosionsproben wurden mit dem Zeiss Ultra55 (FEG–REM) (Fa. Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) mit EDX–Einheit (X–Max 80 mm^2) INCAEnergy 400 (Fa. Oxford Instruments plc, Oxfordshire OX13 5QX, Großbritannien) analysiert.

3.4.11 Röntgendiffraktometrie XRD

Die Pulverdiffraktometrie dient der Bestimmung von Kristallstrukturen polykristalliner Materialien. In der Arbeit wurde diese Messmethode für die Analyse der Ablagerungen auf der Oberfläche der Substrate nach der Auslagerung im Rauchgaskanal der REAPlus Anlage im Block K des RWE–Niederaußem–Braunkohle–Kraftwerks genutzt.

Die Substrate (d=ϕ39 mm wurden mit Plastilin an den Probenhalter angebracht und ins XRD Gerät eingebaut. Die Substratoberfläche wurde durch eine Kippbewegung des Halters in der Mitte auf einem Durchmesser von 20 mm vermessen. Auf die Oberfläche des Substrats wurde die monochromatische Cu–K_α–Strahlung mit einer Wellenlänge von γ=1,5418 $\AA$ gesendet. Die Röntgenstrahlung interagierte mit der Probe und wurde durch einen Detektor aufgenommen. Aus der Analyse der detektierten Strahlung wurde die Phasenzusammensetzung ermittelt. Die Röntgenstrahlung wurde beim Bestrahlen der Probe an den Atomen des Kristallgitters der Probe gebeugt. Wenn die Voraussetzung der Braggschen Gleichung (Gl. 3.13) erfüllt wird, kommt es zu konstruktiver Interferenz und der Reflektierung der Röntgenstrahlung [168].

$$n \cdot \gamma = 2 \cdot d \cdot \sin\alpha \tag{3.13}$$

Wenn der Gangunterschied zweier Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge γ einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge γ entspricht, wird eine konstruktive Interferenz beobachtet. Die Wellenlänge γ wird dabei an zwei Netzebenen mit dem Abstand d unter dem Winkel θ reflektiert. Als Resultat wird eine maximale Verstärkung der reflektierten Strahlung erreicht. Das Kristallgitter der Probe hat daher direkten Einfluss auf das resultierende Reflexmuster, das zusätzlich vom Einfallswinkel θ und dem Abstand der Atome im Kristallgitter abhängt. Die Zuordnung der erhaltenen Reflexmuster zu bestimmten Kristallphasen erfolgte durch den Abgleich mit Referenzdaten aus Auswertungsdatenbank.

Die Analyse der Auslagerungsproben wurde mit dem Röntgendiffraktometer D4 mit Bragg–Bretano–Anordung (Fa. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland) durchgeführt. Der untersuchte Bereich lag zwischen 20°2θ und 90°2θ mit einer Schrittweite von 0,02°2θ. Die Auswertung der Diffraktogramme wurde mit der Software HighScore Plus (Fa. PANalytical B.V., Niederlande) durchgeführt.

3.4.12 Chemische Analyse

ICP-OES, ICP-MS

Die Elementanalyse wurde am Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik (ZEA–3) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung wurde mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie bestimmt. Untersucht wurden die verwendeten Stahllegierungen, sowie das Rauchgaspermeat und –kondensat vor und nach der Auslagerung im Autoklaven.

Die Elementanalyse wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP–OES) und mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (ICP–MS) durchgeführt. Die ICP–OES–Analyse wurde zur Identifikation von Elemente in den Ablagerungen, die in PTFE–Container gefunden wurden. Die ICP–MS diente der Analyse der Kondensatproben.

Für die ICP–OES Messungen wurde ein Thermo Scientific iCAP7600 Spektrometer (Spektrometer mit Echelle–Optik und CID–Halbleiterdetektor, axiale und radiale Betrachtung, Wellenlängenbereich: 166–847 nm (Fa. Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) verwendet. Für die ICP–MS–Analyse, wurde ein Quadrupol–ICP–MS Agilent 7500 ce mit Oktapolstoßzelle (Fa. Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, USA) verwendet.

3.5 Funktionsnachweis der Membranen

3.5.1 Durchflussmessung an Pd–Membranen

Bevor die Membran–Permeationstests mit H_2 durchgeführt wurden, fand der Dichtheitstest statt. Die Pd–Membran wurde in dem Modul mit einer Grafitdichtungen eingebaut. Nach Anschluss der Leitungen wurde N_2 bei 400 °C zugegeben (Aufheizrate von 5K/min). Die Druckdifferenz zwischen beiden Seiten der Pd–Membran wurde stets erhöht und für folgende Druckdifferenzwerte aufgenommen: 0, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 und 20 bar. Dieser Test dazu zu überprüfen der Charakterisierung, ob die Schweißnähte, sowohl zwischen dem porösem Crofer22APU und dem Blech als auch zwischen Crofer22APU Blech und der Pd–Membran gasdicht sind.

Nach diesem Test wurde H_2 durch die Leitungen eingeschleust. In 10–minütigen Zeitabständen wurde der Druck jeweils um 2 bar erhöht. Die Messung begann bei einem Druck von 3 bar. Der höchste Druck lag bei 22 bar. Parallel wurde der Fluss des Permeats aufgenommen. Die Messung wurde ebenfalls für abfallende Drücke durchgeführt.

Nach dem Permeationstest wurde die Pd–Membran erneut auf Dichtigkeit getestet. Diesmal wurde die Membran auf 500 °C mit einer Heizrate von 5 K/min und ein Druckansteig auf 20 bar durchgeführt.

3.5.2 Stabilitätstests im Kraftwerk

Beim metallgestützten Membrankonzepten ist die Langzeitstabilität der Substrate unter Betriebsbedingungen für den servicefreien Betrieb sehr wichtig. Um die Langzeitstabilität der metallischen Substrate im Rauchgaskanal mit einer guten Genauigkeit vorherzusagen, ist eine Reihe von Tests notwendig. Diese sollten sowohl unter Realbedingungen als auch unter an die Realität angenäherten Bedingungen im Labor stattfinden.

Die Analyse begann mit der Auslagerung im Kraftwerk und dem Auffangen des Rauchgaskondensats. Anhand der Analyse des Rauchgaskondensats wurde entschieden, die Auslagerung in H_2SO_4 und einer Sol–Gel–Lösung durchzuführen. Weiterhin wurden die Versuche in dem Rauchgaskondensat (pH=4) unter erhöhter Temperatur und Druck im Autoklaven realisiert. Parallel wurden in zwei Autoklaven jeweils zwei Substrate (d=15 mm) über 14 Tage bei 140 °C und 3,6 bar Druck ausgelagert. Ein Substrat war porös, das andere ein Blech. Ergänzend zu den Messungen wurden Stromdichte–Potential–Kurven für die Substrate in Rauchgaskondensat aufgenommen. Die Substrate wurden mit dem REM, der ICP–OES/MS, XRD, dem Potenzialmesser (pH–Wert), der Pyknometrie und dem Weisslichttopograph analysiert. Die Abb. 3.18 stellt ein Überblick über die verwendeten Tests und Charakterisierungsmethoden, dar.

Auslagerungsort

Die Auslagerungsversuche wurden im Rauchgaskanal (Testanlage) eines mit Braunkohle befeuerten Kraftwerks (RWE Power AG) in Niederaußem durchgeführt. Das RWE Niederaußem Kraftwerk besteht aus 9 Blöcken. Die Tests fanden in Block K des Braunkohlekraftwerks mit optimierter Anlagentechnik (BoA–Einheit) statt. Die Leistung des BoA erreicht 944 MW. Das entspricht einer Effizienz bis zu 43 %. Staub, SO_2 und NO_x–Emissionen wurden um 30 % reduziert [169]. Ein Teil der im Jahr 2003 gebauten BoA–Einheit ist das „Innovationszentrum Kohle“, in dem alle Forschungsprojekte zum Thema „Reduktion von CO_2–Emissionen” durchgeführt wurden [169]. Zum Zentrum gehört auch der Schwefel–Hochleistungswäscher REAplus inklusive einem Nasselektrofilter für die Entstaubung. Die Wäsche arbeitet im Bypass–Modus mit einer viel größeren Entschwefelungsanlage des BoA–Einheit.

Position des Teststands im Kraftwerk

Dir Auslagerungsversuche wurden in dem Rauchgaskanal durchgeführt. Die Entnahmestelle befindet sich direkt hinter dem Hochleistungswäscher REAplus (Abb. 3.19). An dieser Stelle sollte das Rauchgas bereits von Schwefel gereinigt sein.

Das Rauchgas bestand an dieser Stelle aus: 78 Mol-% N_2, 14–15 Mol-% CO_2 und 6–7 Mol-% O_2 im Verhältnis zum trockenen Rauchgas. Je nach Testbetrieb der

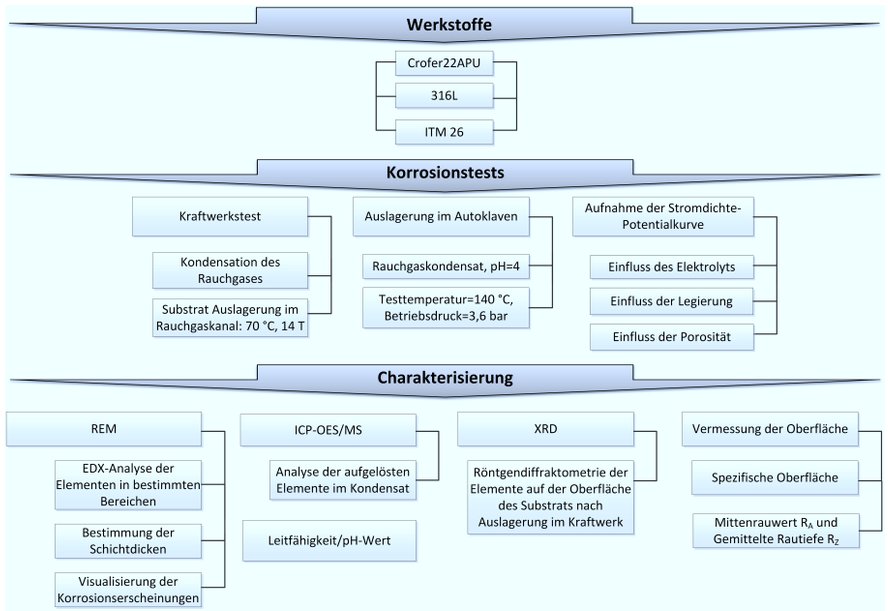


Abbildung 3.18: Vorgehensweise und Charakterisierungsmethoden bei der Untersuchung des Korrosionsbeständigkeit im Rauchgaskanal und des Kondensats der metallischen Substrate.

Entschwefelungsanlage wurde eine erhöhte Konzentration von SO_2 im Rauchgas gemessen.

Probenhalter

Für den Einsatz des Prüfstands im Kraftwerk RWE Niederaußem wurde der in Abb. 3.20 gezeigte Probenhalter für den Prüfstand in der Werkstatt des IEK-1 gefertigt.

Die Länge des Probenhalters wurde an den Durchmesser des Rauchgaskanals angepasst und beträgt 680 mm von der Spitze bis zum Flansch. Der Durchmesser der Proben wurde auf den im Bereich der vollkeramischen Membranen üblichen Durchmesser von 39 mm angepasst [170]. Dieser Halter wurde aus 1.4571 (ASTM 316Ti) Stahl gefertigt. Um die hohe Beständigkeit des Halters gegen die Korrosionsbedingungen im Rauchgaskanal zu gewährleisten, wurde er elektropoliert. Der Halter (Abb. 3.21) kann bis 5 zu Substrate aufnehmen. Eingebaut wurde er an dem Flansch des Rauchgaskanals, der direkt an den Bypass–Kanal der REAplus Wäsche angebracht wurde [169].

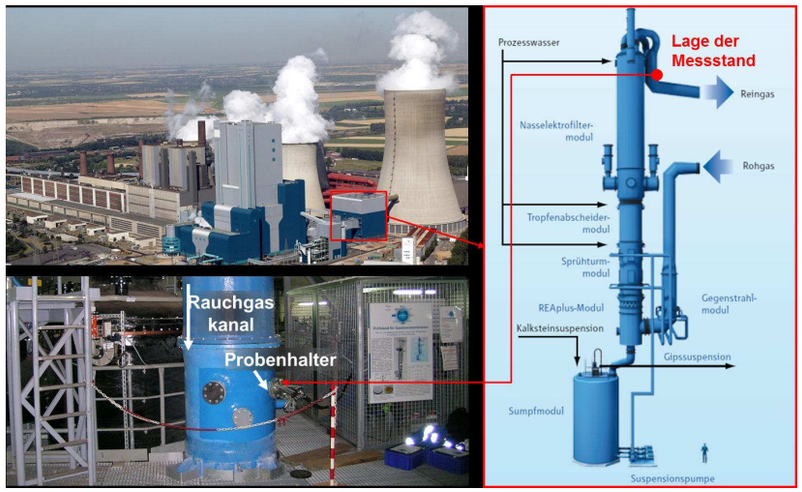


Abbildung 3.19: Positionierung der Messapparatur im Rauchgaskanal im RWE Braunkohlekraftwerk Niederaußem [RWE AG].

Drei von fünf verfügbaren Positionen im Halter (Nummer 3–5) wurden für die Auslagerung vorbestimmt. Zur Montage auf die Position (Nummer 3–5) wurden die Substrate mit einer LD–PE–Folie und einem O–Ring aus einem Fluoroelastomer (FKM) von dem metallischen Halter abgetrennt. Die Substrate wurden bei der Montage so ausgerichtet, dass die Oberfläche mit der kleineren Rauheit von der Seite des Rauchgas angeströmt wird. Von dieser Seite wurde zusätzlich ein zweiter O–Ring angebracht. Die Positionen Nummer 1 und 2 wurden mit Dummies aus PP maskiert und geschlossen während des Auslagerungsversuchs. Die effektive Auslagerungsfläche, die direkt auf den Rauchgasstrom ausgerichtet wurde mit einer PP–Abdeckung versehen. Die Fläche betrug 707 mm^2. Die Dauer des Auslagerungsversuchs wurde auf 336 h festgelegt.

Die Positionen Nummer 1 und 2 konnten während der Auslagerung zur Abscheidung des Kondensats genutzt werden. Im Fall des hier betrachteten Rauchgaskondensats wurde die Entnahme (siehe Abb. 3.19) von der ersten Position des Probenhalters vorgenommen. Die Abscheidungsanlage im Kraftwerk besteht neben dem Halter aus einem Kondensatabscheider, einem Nadelventil und einer Membranvakuumpumpe. Zur Abscheidung wurde das heranströmende Gas durch den Kühlblock auf ca. 2–5 °C abgekühlt und dadurch unter Taupunkt geführt und auskondensiert. Das nicht auskondiensierte Gas wurde zurück in die Rauchgasleitung abgeführt. Durch die Leistung der Vakuumpumpe und die Einstellung des Nadelventils kann das Rauchgasvolumen das von der Permeatseite strömt gesteuert wer-

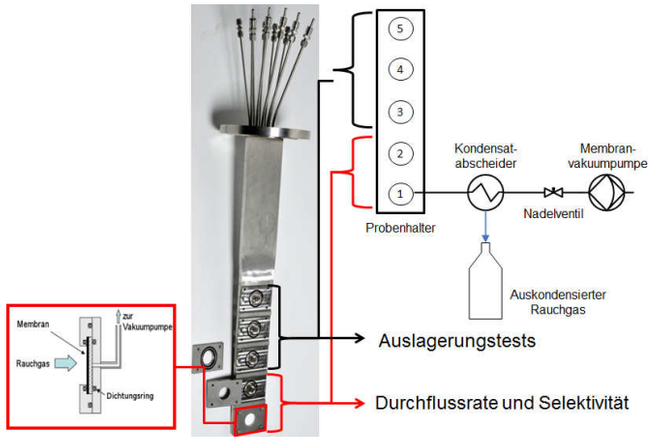


Abbildung 3.20: Aufbau des Messstands zur Entnahme des Rauchgaskondensats.

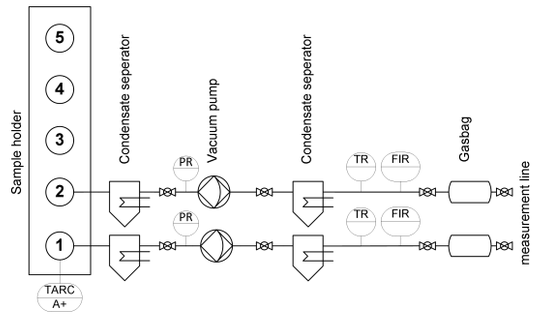


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung der Rauchgasmesseinheit.

den. Um Verunreinigungen aus dem Rauchgaskanal fernzuhalten, wurde ein Filter aus Plansee ITM 26 Stahl eingebaut. Das Innengehäuse des Kondensatabscheiders (Wärmetauscher) ist, genau wie der Probenhalter, aus einem austenitischen Stahl 1.4571 (316 Ti) hergestellt. Bei der Entnahme wurde eine Rauchgastemperatur von 68 °C gemessen. Das Gasvolumen bei diesen Bedingungen wurde auf ca. 100 NL/h mit einem Nadelventil gedrosselt, abgestimmt auf die Leistung des Kondensatabscheiders. Bei ca. 2 °C (Taupunkt des Gases) wurde die Kondensation durchgeführt.

Proben

Im Rahmen des vom BMWi geförderten Projekts METPORE II (Nanostrukturierte, metallgetragene Membranen für die Gastrennung in fossilen Kraftwerken, Lauf-

zeit 2011–2014) wurden Substratwerkstoffe für CO_2–selektive Gastrennmembranen im direkten Kontakt mit dem Rauchgas entwickelt. Für die Analyse der Korrosionsbeständigkeit im Rauchgaskanal wurden drei hochlegierte Stähle verwendet: 1.4404 (ASTM 316L), 1.4560 (Crofer22APU) und Plansee ITM26.

Die porösen Substrate 316L und Plansee ITM26 wurden zugekauft (GKN Sinter Metals Filters GmbH, Radevormwald, Deutschland und Plansee SE, Reutte, Österreich), Crofer22APU wurde am IEK–1 hergestellt. Die Porositäten, die geometrisch bestimmt wurden, lagen bei 26 %, 24 % and 35 %. Der Durchmesser der Substrate betrug 39 mm. Die Dicke lag bei 2 mm für 316L und 1 mm für Crofer22APU und Plansee ITM26. In Tabelle 3.1 wurde die Zusammensetzung der Werkstoffe gezeigt.

Für die Proben aus Crofer22APU Stahl wurde das Rahmenmaterial von der Fa. Outokumpu Nirosta GmbH, Krefeld, Deutschland geliefert und mit einem Laser auf Endgröße zugeschnitten. Die porösen Substraten wurden mit dem Foliengießen am IEK–1 hergestellt. Für diesen Zweck wurde das Pulver 1.4760 (kommerziell als Crofer22APU bezeichnet) von H.C Starck GmbH, Goslar, Deutschland verwendet. Er weist eine geometrische mittlere Partikelgröße von 13,09 µm aus. Die Folien wurden zuerst entbindert (bei 600 ℃ /30 min.) und anschließend angesintert (900 ℃). Die Aufheiz– und Abkühlrate betrug 5 K/min. Danach wurde das Substrat zwischen Kerafol 99 Platten angebracht und unter einem Winkel von ca. 80° bei 1150 ℃ über 2h in Ar gesintert. Nach diesem Schritt besaßen die Substrate eine Dicke von ca. 1 mm und eine Porosität von 25 %.

Die Plansee ITM26 Proben (sowohl dicht als auch porös) wurden von der Fa. Plansee Group Service GmbH, Reutte, Österreich zur Verfügung gestellt.

Die Proben aus 1.4404 Stahl (ASTM 316L) in Form von dichtem Material wurden am IEK–1 auf der HIP–Anlage hergestellt.

Auslagerungsbedingungen

Im Rauchgaskanal wurde ein Gasdruck von 5–15 mbar über Atmosphärendruck gemessen und eine Temperatur von 68 °C erreicht. Das Rauchgas ist an der Probenauslagerungsstelle zu 100 % mit Wasserdampf gesättigt.

3.5.3 Analyse des Kondensats bzw. des Permeats

Die Analyse des angesammelten Permeats und des Kondensats wurde am ZEA–3, Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt. Für diesen Zweck wurden die ICP–OES und die ICP–MS, die Leitfähigkeitsmessung und pH–Wertmessung genutzt. Genauere Angaben zu den Messmethoden sind Kap. 3.4.12, Seite 64 zu entnehmen.

3.5.4 Stabilitätstests im Labor

Auslagerung im Autoklaven

Die Auslagerung fand im Autoklaven statt. Diese haben Teflonbehälter im Inneren. Das untersuchste Material war ein dichtes und ein poröses Substrat mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Dicke von ca. 1 mm. Diese wurden in jeweils einen dafür vorgesehen Autoklaven reingelegt und der Behälter mit 50 ml Rauchgaskondensat gefüllt. Die Autoklaven bestehen aus 1.4761 (316 Ti) mit einem Volumen von 1 l. Die Kontrolle der Auslagerungsbedingungen wurde mit einem Manometer und einem Thermoelement (direkt am Autoklavverschluss angebracht) durchgeführt. Die Auslagerungstemperatur wurde durch die Einhausung des Autoklaven in einem Wärmebehandlungsofen erreicht.

Für jede der vorne genannten Legierung (1.4760; 1.4404; ITM26) wurde der Test für jeweils 14 Tage durchgeführt. In jeden Autoklaven wurden zwischen 40 und 50 g Kondensat eingewogen und eingefüllt. Die Proben wurden dann auf den Boden des PTFE–Behälters in das Kondensat abgelassen. Durch das Erhitzen der Behälter auf 140 °C wurde im Inneren ein Überdruck von 3,6 bar erreicht. Dadurch wurde ein beschleunigter Korrosionsvorgang simuliert.

Korrosionsmessungen an der RUB

Messmethode

Die Aufnahme der Stromdichte–Potential–Messkurven wurde am Lehrstuhl für Werkstofftechnik der Ruhr–Universität–Bochum, Bochum, Deutschland durchgeführt. Die Messungen fanden in Anlehnung an DIN 50918 statt und das Potential wurde mit einer Kalomel–Elektrode (Referenz– bzw. Bezugselektrode) gemessen [171, 172]. Sie besteht aus Quecksilber, Kalomel (Quecksilber–I–Chlorid, Hg_2Cl_2) und einer gesättigten Kaliumchloridlösung (KCl). Sie hat ein Potenzial von -244 mV gegenüber der Standardwasserstoffelektrode [173]. Dabei wird die Probe als Arbeitselektrode und ein 1 cm^2 großes Platinblech als Gegenelektrode genutzt. Beides wird in einen Elektrolyten getaucht. Um die Referenz– bzw. Bezugselektrode vor Verunreinigungen des Elektrolyten zu schützen, befindet sie sich in einem Zwischengefäß. Sie ist aber über eine Salzbrücke und die Hager–Luggin–Kapillare mit der Probenoberfläche verbunden [171]. In dieser Arbeit werden alle Potenziale mit Bezug auf die Kalomel–Elektrode angegeben. Abb. 3.22 zeigt den Versuchsaufbau.

Die Probe wurde vor den Versuchen von hinten mit einem Stahldraht kontaktiert und kalt in Epoxidharz eingebettet. Vor jedem Versuch wurde die Oberfläche des Substrats auf SiC–Schleifpapier (1000 er–Körnung) abgeschliffen, um eine vergleichbare Oberflächenbeschaffenheit zu gewährleisten. Der Spalt zwischen Einbettmasse und Probe wurden mit Nagellack per Hand versiegelt. Die Größe der resultierenden Probenfläche wurde mit der Bildanalyse bestimmt. Sie betrug

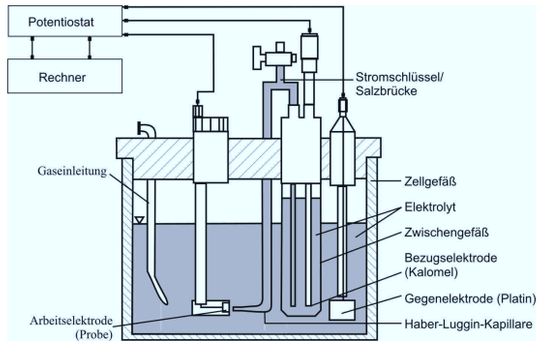


Abbildung 3.22: Korrosionszelle für die Untersuchungen nach DIN 50918, [171]

je nach Probe zwischen 0,3 und 0,9 cm^2. Dies ist der Art der Auftragung des Nagellacks geschuldet.

Messablauf

Der Versuchsablauf aller Stromdichte–Potential–Messungen verlief identisch. Die genaue Beschreibung befindet sich in der Doktorarbeit von Hr. Prof. Stephan Huth [171]. Die Oberfläche der Probe wurde zuerst für 1 Minute unter einer Spannung von -1244 mV kathodisiert. Dieser Schritt sollte das Entfernen von Oxidschichten gewährleisten. Damit wurden vergleichbare Ausgangsbedingungen für alle Messreihen und Proben geschaffen. Als nächstes wurde das Ruhepotential U_R bestimmt. Für diesen Zweck wurde die elektrische Verbindung zwischen Arbeits– und Gegenelektrode unterbrochen und das sich einstellende Potential gemessen [171]. Die Messung dauerte 30 Minuten. Danach wurde das Potential von 10 mV unter U_R, mit einer Steigung von 0,167 mV/s (b=10 mV/min) erhöht, und dabei die Stromstärke gemessen.

Die Stromdichte–Potential–Kurven sind Summenstromdichte–Potential–Kurven. Diese sind aus dem anodischen (Metall–Auflösung) und kathodischen (Reduktion von Wasserstoff–Ionen) Teilstromdichte–Potential–Kurven zusammengesetzt.

Unter Berücksichtigung der Probenfläche ergibt sich die Stromdichte i, die in den Stromdichte–Potenzialkurven gegen das Potenzial U aufgetragen wird.

Einfluss des Elektrolyts

Als Elektrolyt wurde eine 0,5–molare Schwefelsäure (H_2SO_4) und ein Permeat (am 11.12.2012 entnommen, pH–Wert pH=3,5–3,75, bzw. am 21.11.2012 entnommen, pH–Wert von pH=4,5–5), verwendet (siehe Tabelle 4.15). Die beiden Permeate

wurden vor der Vakuumpumpe direkt hinter dem Kondensatabscheider entnommen. Das Volumen wurde auf 350 ml begrenzt, um die Vergleichbarkeit mit einer begrenzten Menge an Rauchgaskondensat in zukünftigen Messungen zu gewährleisten. Um einen gleichmäßig niedrigen Sauerstoffgehalt in der Lösung sicherzustellen, wird es nach dem Versuchsaufbau und vor Beginn des Versuchs für 30 min über die eingezeichnete Gaseinleitung mit N_2-Gas gespült. Die Durchflussrate lag dabei bei etwa 2 l/min. Zum Messen bzw. Einstellen des Potenzials und der Stromstärke wurde ein Potentiostat des Typ VERTEX von der Firma Ivium Technologies B.V., zusammen mit der Software IVIUM Soft des gleichen Herstellers verwendet. Die Kurve wurde für das 1.4760 (Crofer22APU) Substrat aufgenommen.

Die Messung hatte das Ziel das generelle Korrosionsverhalten von Stahl im Permeat im Vergleich zu einem bekannten Elektrolyten zu analysieren.

Einfluss der Legierung

Um den Einfluss der Zusammensetzung des Stahls auf die Korrosionsbeständigkeit in einem bestimmten Kondensat zu untersuchen, wurde ein zweiter Test durchgeführt. Die Eigenschaften drei Stählen (Crofer22APU, 316L und ITM26), welche am 12.07.2013 aus dem Rauchgaskondensat (pH=6,6, s. Tabelle 4.15) entnommen wurden, wurde verglichen. Im Vergleich zu pH–Werten der Kondensaten, die für die Charakterisierung des Einflusses von Elektrolyt auf Substrat genommen wurden, beträgt die pH–wert relativ hohes Wert. Die Abweichung ist dem Testbetrieb der REA–Plus geschuldet, da an Tagen der Abnahme weniger Schwefeloxid in den Kanal geleitet wurde und das Kondensat daher eine "fast neutrale"pH–Wert aufweist.

Einfluss der Porosität

Zuletzt wurde die Messung der Porosität der drei Substratstähle durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

In Kap. 4.1 werden die Ergebnisse der Entwicklung des metallischen Substrats vorgestellt. Darauf aufbauend werden in Kap. 4.2 die Entwicklungsstufen der Beschichtungssuspenion gezeigt. Zusätzlich werden die Beschichtungsversuche und die Einstellung der Schichtdicke in Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften der Suspension, der Beschichtungsparameter sowie der Sinterbedingungen diskutiert.

In den weiteren zwei Kapiteln (4.3 und 4.4) werden die entwickelten Substrate unter Anwendungsbedingungen getestet. Zuerst wird die Abtrennung von Wasserstoff aus den Gasen durch das Substrat mit der Diffusionsbarriereschicht aus 8YSZ gezeigt. Danach wird die Eignung des Substrats als CO_2/N_2–selektive Membran für die Anwendung im Rauchgaskanal fossiler Kraftwerken im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit analysiert.

4.1 Metallsubstrate

4.1.1 Eigenschaften des Schlickers

Tabelle 4.1 fasst die Schlickeransätze zusammen, die untersucht wurden. Jeder Ansatz wurde nach dem Taumelmischen (42 U/min, 24h Ethanol+Binder+Mahlkugeln; 42 U/min; 24 h+Metallpulver; 42 U/min, 6h+Plastifizierer) von den Mahlkugel ausgesiebt. Danach lief er in einer Kunststoffflasche auf der Rollenbank mit einer Geschwindigkeit von 100 U/min und wurde anschließend über 10 min bei einem Vakuum von 200 mbar entgast. Zur Kontrolle der rheologischen Eigenschaften durchzuführen wurde mit einem Rheometer die Viskosität bestimmt.

Im ersten Schritt wurde die Ethanol–Menge erhöht (Variante 1 und 2). Wie erwartet sank die Viskosität. Nach dem Abguss war das Ergebnis sehr gut, die Zieldicke wurde erreicht, die Folie war blasenfrei, ohne Risse und mit einer glatten Oberfläche. Davon ausgehend wurden Versuche durchgeführt, um die Organik in dem Schlicker zu reduzieren, z. B. durch Verwendung eines Binders mit kürzeren Ketten. Variante 4, mit verändertem Binder (PVB45H), ergab einen niedrigviskosen Schlicker, der aber nach dem Abgießen viele Streifen auf das Oberfläche zeigte. Der vollständige Verzicht auf die Zugabe eines Plastifizierers führte sowohl bei dem PVB75H–Binder als auch bei dem PVB45H–Binder zu einer steifen und nach Austrocknen deformierten Folie (Variante 3 und 5). Der letzte Versuch, der Binderanteil

Tabelle 4.1: Schlickeransätze für blasenfreien Folien.

Variante	**Ethanol [g]**		**Binder [g]**			**PEG400 [g]**		**Solusolv [g]**		**Viskosität η bei $\dot{\gamma}$=1,8 s^{-1} [Pas]**	
0	10,0		75H	1,1		0,7		0,5		20,4	
1	10,7	↗	75H	1,1		0,7		0,5		18,5	↙
2	11,3	↗	75H	1,1		0,7		0,5		20,1	↙
3	10,8		75H	1,1		0,0	↘	0,0	↘	26,2	↗
4	10,7		45H	1,1		0,7		0,5		6,0	↙
5	10,7		45H	1,1		0,0	↘	0,0	↘	5,9	↙
6	10,7		75H	0,9	↘	0,4	↘	0,3	↘	14,3	↙
7	9,8	↘	45H	1,0	↘	0,3	↘	0,2	↘	7,5	↙

zu reduzieren, bzw. die Feststoffbeladung zu erhöhen, ergab zwar eine fast blasenfreie Folie, jedoch mit Wellen auf der Oberfläche. Tabelle 4.2 zeigt die Varianten und die erzielten Ergebnisse.

Anhand dieser Versuche wurde entschlossen, dass der Variante 2 am besten für die Übertragung auf die große SAMA–Gießbank geeignet ist.

4.1.2 Analyse der Gießfolie

Die Dickenverteilung der Folie wurde nach dem Abguss auf der SAMA Foliengießanlage untersucht. Abb. 4.1 zeigt das 3D–Bild der Folie. Die frontale Fläche beschreibt den Querschnitt der Folie am Ende des Abgusses. Die Punkte auf der x–Achse zwischen 1 und 21 wurden im Abstand von je 2 mm erfasst. Auf der y–Achse (Abgusslänge) wurden die Punkte in 30 mm Schritten erfasst. Auf der z–Achse ergibt sich die Dicke der Folie aufgetragen.

Der hier dargestellte Abguss mit einer Breite von 400 mm weist im mittleren Bereich (jeweils ca. 120 mm vom Rand) eine Dicke zwischen 1000 und 1200 µm auf. In der Mitte der Folie ist ein weiterer Bereich mit einer Breite von ca. 180 mm, in dem die Dicken bei 1150–1200 µm liegen. Innerhalb dieses Bereichs wurden zwei Peaks gemessen. Diese weisen auf Stellen mit einer Dicke von 1200–1250 µm hin. Die Dicke nimmt in den Randbereichen auf 1050–900 µm ab. Dies erschwert die Verwendung der Folie aus diesen Abschnitten.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Modifikation der Zusammensetzung des Schlickers.

Var.	Ansatz	Ergebnis
0	**Ausgangschlicker**	Glatte Oberfläche, sehr gute Qualität. Einige Stellen mit sichtbaren Blasen.
1	**Erhöhung des Lösungsmittel–Anteils**	Glatte Oberfläche, sehr gute Qualität. Einige Stellen mit sichtbaren Blasen.
2		Sehr gute Folie, flach ohne Blasen auf der Unterseite, stabil. Gewünschte Schichtdicke wurde problemlos eingestellt.
3	**Reduzierung des Plastifiziereranteils und Einsatz von anderen Bindern**	Folie ist deformiert, sehr brüchig, ihre Handhabung ist schwierig. Blasen sind vorhanden.
4		Folie ist dunkelfarbig, die Oberfläche ist gewellt und ungleichmäßig. Handhabung gut.
5		Folie ist deformiert, sehr brüchig, ihre Handhabung ist schwierig. Sichtbare Streifen auf der Oberfläche.
6	**Reduzierung des Binderanteils und Plastifiziereranteils**	Folie von guter Qualität. Einige Stellen mit sichtbaren Blasen. Auf der Oberfläche sind sichtbare Abgussstreifen.
7		Die Oberfläche weist an den Rändern eine hautähnliche Struktur auf. Folie reißt bei unaufmerksamer Handhabung.

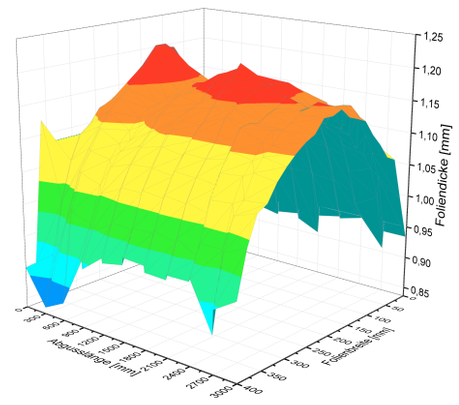


Abbildung 4.1: Topographie der gegossenen Folie aus Crofer22APU.

4.1.3 Laminierversuche von foliengegossenen Substraten

Die laminierte Folie zeigte nach dem Sintern einen Spalt, der an der Stelle des Zusammenlegens von beiden Folien (mit den Luftseiten zueinander) entstanden ist. Dieser Spalt stellt ein Risiko bei der Weiterverarbeitung der Folie dar. Beim Einschweißen in das Fensterblech oder unter Betriebslast kann es zur Delamination und zum totalen Versagen des Metallsubstrats im Wasserstoffreaktor kommen. Um ein gutes Laminat ohne sichtbare Grenzschicht zu erzeugen, sind weitere Laminierversuche erforderlich. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde entschieden, die Herstellung der 1 mm dicken Folie mit dem Foliengießen und nicht mit dem Laminieren zu realisieren.

4.1.4 Untersuchung des Sinterungsverhaltens

DTA/TG und Dilatometrie

Das Sinterverhalten ist vom Werkstoff, der Korngröße des verwendeten Metallpulvers und den Sinterparametern abhängig. Um die bevorzugten Wärmebehandlungsparameter zu bestimmen, wurde eine dilatometrische und thermogravimetrische Untersuchung des Bindersystems (organischer Anteil des Schlickers) und der Folie (nach Ausdampfen des Lösungsmittels aus dem Schlicker) durchgeführt. Die bevorzugte Entbinderungstemperatur des Bindersystems wurde in zwei Umgebungsatmosphären (Luft und Argon) bestimmt. Zu diesem Zweck wurden zwei Proben, zum einen aus dem Bindersystem, zum anderen aus dem angemischten Schlicker (Bindersystem+Metallpulver) mit einer Heizrate von 2 °C/min bis auf 1300 °C er-

hitzt. Die Kurven für den Binder sind in Abb. 4.2a und 4.2b und die für die Folie in Abb. 4.3a und Abb. 4.3b dargestellt.

Das Ergebnis zeigt den Einfluss der Ofenatmosphäre auf die Verbrennungscharakteristik der Binder. Der Massenverlust der Binder in Ar betrug ca. 22 %. Die Zersetzung war bei einer Temperatur von 500 °C (nach einer Messzeit von 80 min erreicht) beendet. In Luft betrug der Massenverlust des Binders über 97 %. Dieser Wert wurde nach einer Messzeit von 100 min bei einer Temperatur von 600 °C erreicht.

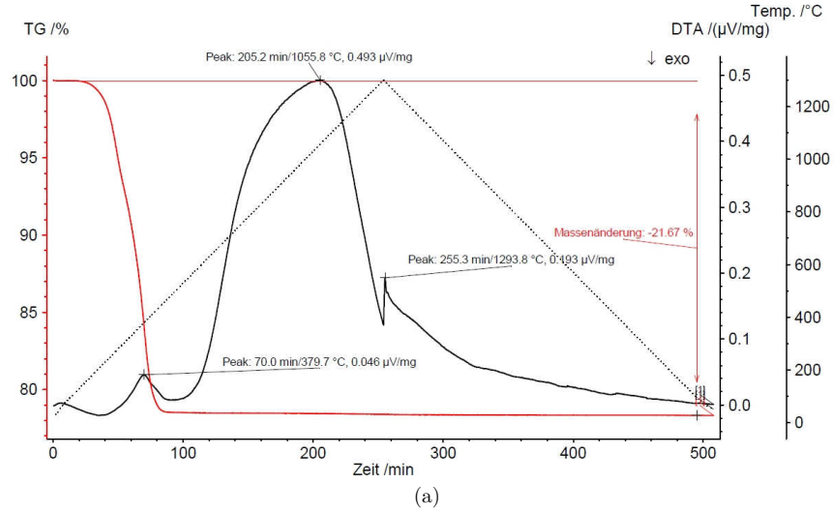
Bei der Folie waren die Massenverluste in beiden Fällen niedriger. In Ar betrug der Verlust weniger als 5 % bei einer Temperatur von 600 °C. Nach Erreichen des tiefsten Punktes stieg die Masse der Probe leicht an. Dies kann auf die Bildung einer Oxidschicht (aufgrund des Restsauerstoffgehalts in Ar (Qualität 5.0)) zurück geführt werden. Bei der Entbinderung in Luft erreichte der Massenverlust nach 75 min. den tiefsten Punkt mit 57 % bei einer Temperatur von 403,9 °C. Nach weiteren 100 min bei steigender Temperatur (2 °C/min) hat die Probe um 25 % an Masse zugenommen. Dies entspricht den Erwartungen und ist auf eine starke Oxidation zurückzuführen.

Die Kurve in Abb. 4.4 zeigt den Verlauf der Sinterungskurve bei der Dilatometermessung unter Vakuum. Beim Aufheizen kommt es zur Überlagerung der thermischen Dehnung und bei höheren Temperaturen zu einer einsetzenden Sinterung. Zuerst werden die Sinterhälse gebildet, die bereits bei Temperaturen von <1180 °C zu erwarten sind. Ab 1180 °C ist eine deutlich einsetzende Schwindung zu beobachten. Aufgrund von verstärkter Korngrenzen und Volumendiffusion, überwiegt die Schwindung ab 1180 °C gegenüber der thermischen Dehnung, die natürlich auch bei Temperatur >1180 °C noch auftritt. Anhand dieser Charakterisierung wurde entschieden, die Sintertemperatur in Sinterungsversuchen bei 1000–1200 °C zu validieren.

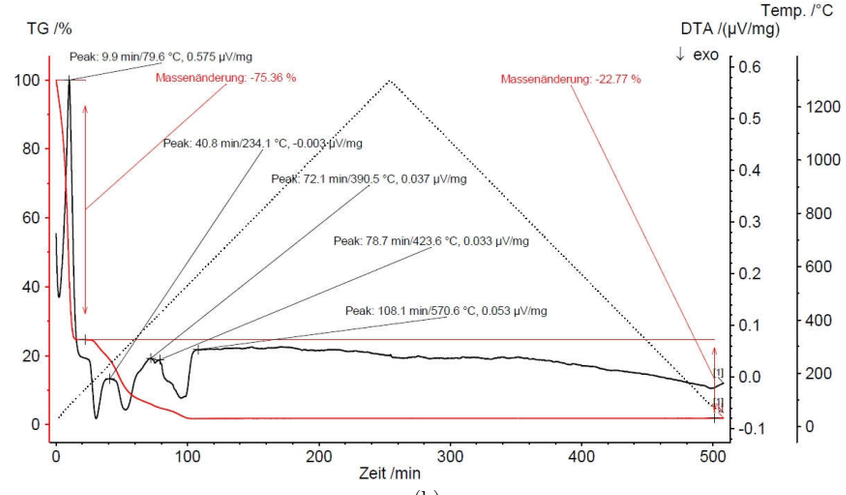
Bestimmung der Substratkrümmung

Die Krümmung der Substrate beim Sintern wurde mittels Weißlichttopographie gemessen. Hierfür wurden Substrate mit den Abmessungen 20 x 20 mm^2 und einer Dicke von 1 mm verwendet. Die durchgeführte Studie zeigt, dass die Substrate eine Tendenz zum Durchbiegen haben. Die Analyse der Bilder der Sinterstudie gab Aufschluss über die Verbiegung bzw. Krümmung der Proben. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abb. 4.5 dargestellt.

Die Anwendung von Sintertemperaturen zwischen 1100–1200 °C ist besonders kritisch in Bezug auf die auftretenden Krümmungen. Es wurde ein deutlicher Verzug der Substrate beobachtet. Diese Art der Verformung kann in erster Annäherung als Biegung aus der Mechanik beschrieben werden. Bei der Biegung (im mechanischen Sinn) treten Formänderungen auf, die durch die Winkeländerungen α und β sowie die Durchbiegungen f der Stabachse (hier der Substratachse) beschrieben werden

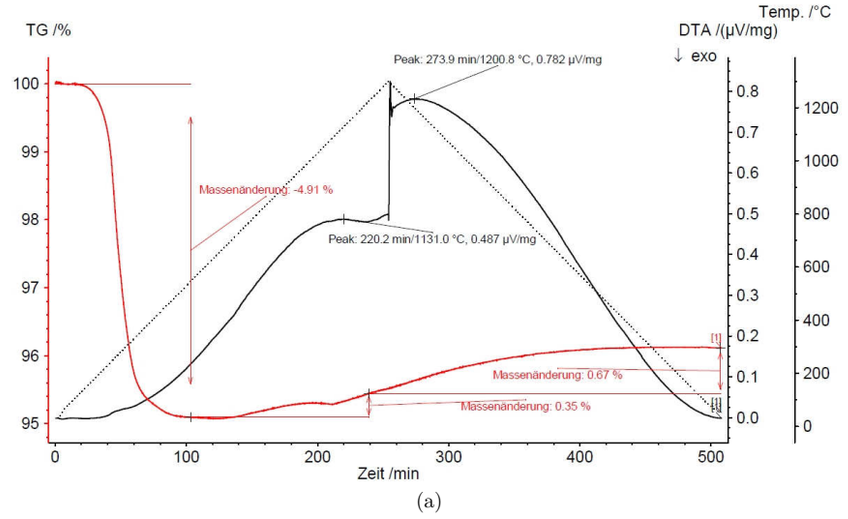


(a)

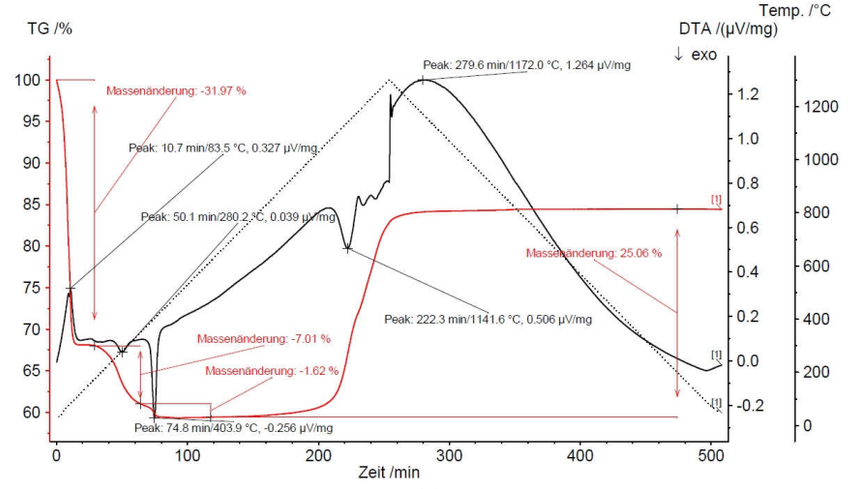


(b)

Abbildung 4.2: Entbinderungskurven vom Binder a) an Ar, b) an Luft.



(a)



(b)

Abbildung 4.3: Entbinderungskurven der Folie: a) an Ar, b) an Luft.

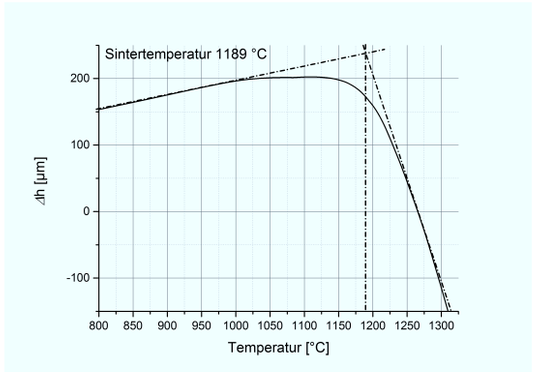


Abbildung 4.4: Sinterungsverhalten von Crofer22APU im Vakuum.

können (s. Abb. 4.6).

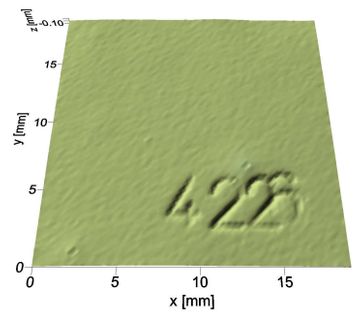
Die Kraft F wird im Fall der gesinterten Substrate durch die Unterschiede im Sinterungsverhalten zwischen der Unterseite und der Oberfläche des Substrats hervorgerufen. Von der Unterseite ist die Schwindung durch den Kontakt zur Sinterunterlage gehindert, (gegebenenfalls erfolgt eine leichte Anhaftung bzw. Reibung, die die Sinterschwindung behindert). Auf der Oberseite ist eine freie Schwindung möglich, vorwiegend an der Oberfläche, so dass die Durchbiegung nach oben erfolgt. Das bei hohen Temperaturen beobachtete Rückgang der Durchbiegung wird durch die Schwerkraft des Substrats verursacht. Ferner kann die Krümmung die Ursache des inhomogenen Sinterverhalten zwischen der Folien– und der Luftseite sein.

Diese Formänderungen hängen von der Krümmung der Biegelinie ab; also jener Linie, die die anfänglich gerade Stabachse eines Trägers unter Belastung annimmt. Bei größer werdendem Biegemoment wird auch die Krümmung größer, und entsprechend der dazugehörige Krümmungsradius ρ kleiner. Die Biegeachsen diagonal zur Probenfläche wurden für jedes Substrat, wie in Abb. 4.8a und Abb. 4.8b gezeigt, bestimmt.

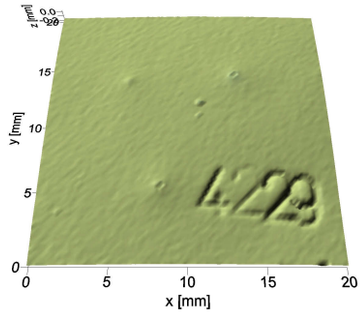
Das Ergebnis ist der Mittelwert des Krümmungsradiuses ρ. Als Maß für die Krümmung κ $[\frac{1}{m}]$ gilt der Kehrwert des Krümmungsradiuses:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \tag{4.1}$$

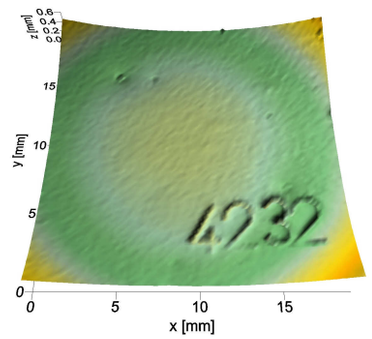
Der Zusammenhang der Krümmung und der steigenden Sintertemperatur ist in Abb. 4.9 dargestellt. Die höchste Krümmung liegt in dem Temperaturbereich vor, in dem die Pulverpartikel stark versintern. Abb. 4.8 zeigt die Substratkrümmung in Abhängigkeit von der Temperatur. Nach dem Anstieg der Krümmung bis zu einer Temperatur von 1150 ℃ ist bei höheren Temperaturen, ein deutlicher Abfall



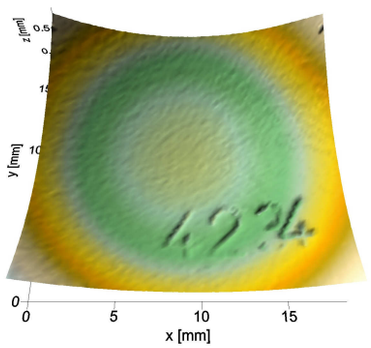
(a)



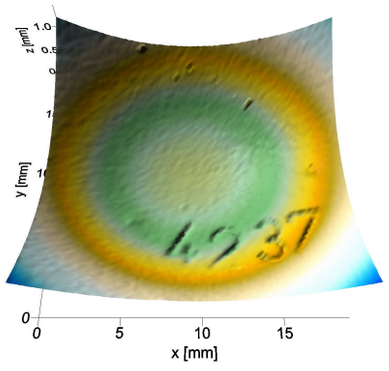
(b)



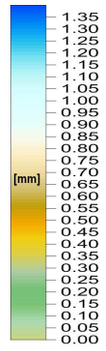
(c)



(d)



(e)



(f)

Abbildung 4.5: Probenverzug nach freien Sintern von foliengegossenen Crofer22APU Substraten bei Sintertemperaturen im Bereich von 1000 ℃ bis 1120 ℃, 3h in Ar: a) 1000 ℃, b) 1050 ℃, c) 1100 ℃, d) 1110 ℃, e) 1120 ℃, f) Skala.

Abbildung 4.6: Formänderungen der Substrataches mit den Winkeländerungen α und β und der Durchbiegung [174].

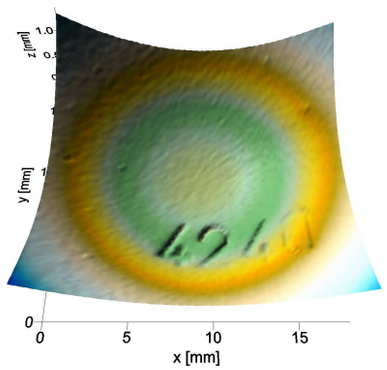
zu verzeichnen. Dieser kann dadurch erklärt werden, dass die Proben unter dem Eigengewicht bei Temperaturen > 1200 °C kriechen. Die Ränder der Proben liegen dann Auf Grund der Schwerkraft wieder flach auf dem Untergrund auf.

Bei der Herstellung der Substrate mit Foliengießen werden Unterschiede zwischen den Seiten beobachtet. Die Abgussseite (Luftseite) ist die Seite von der, das im gegossenen Schlicker enthaltene Ethanol entgasen kann. Auf Abb. 4.5 und 4.7 ist diese Seite dargestellt. Im Fall der Proben auf Abb. 4.5b, 4.5c sind Luftblasen sichtbar, die auf einen Gussfehler des ersten großen Abgusses auf der SAMA–Foliengießbank zurückzuführen sind. Im Laufe der Arbeit wurde dieser Fehler beseitigt.

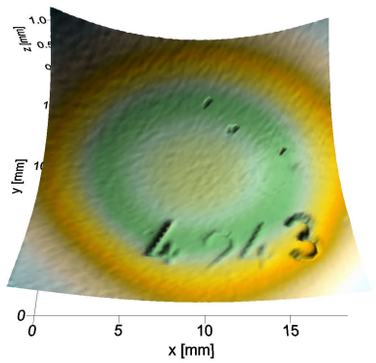
Die Unterseite (Folienseite), die im Kontakt zur Polyesterfolie, auf der gegossen wurde, steht, weist immer eine niedrigere Rauheit auf im Vergleich zur Luftseite. Darüber hinaus kommt es im Querschnitt der Folie zu einer inhomogenen Dichteverteilung. Daher fallen nach dem Abgießen die Partikel ab, die durch Komponenten des Schlickers nicht gehalten werden konnten. Die kleinen Partikeln wandern dabei zwischen die großen Partikel und verdichten daher die untere Seite der Folie. Neben dem Herstellungsverfahren könnte auch die Weiterverarbeitung der Folien, in diesem Fall das Zuschneiden, einen Einfluss auf das Sinterverhalten der Folien haben. Die Ursache dafür könnte die Verwendung von Schneidewerkzeugen sein, die die Folie durch Eindrücken der Schneidkante auseinander trennen. An diesen Stellen (Kanten) kommt es zur lokalen Verdichtung der Folie. Aus diesen Gründen wurden weitere Versuche durchgeführt, in denen die Proben vor dem Sintern umgedreht wurden, um den Einfluss des Foliengießens und des Zuschneidens zu kontrollieren. Das Substrat SST-20x20-1150-3-11 wurde mit weiteren Substraten bei 1120 °C gesintert und wies nach der optischen Kontrolle keine Unterschiede in der Krümmung auf.

Referenzsinterung

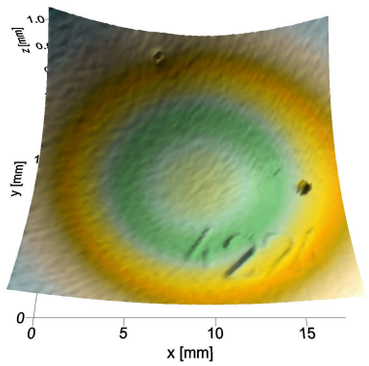
Um auch den Einfluss der Substratgröße auf den Verzug beim Sintern abzuschätzen, wurde das Substrat SST-75x75-1150-2-12 mit den Abmessungen 75x75 mm^2



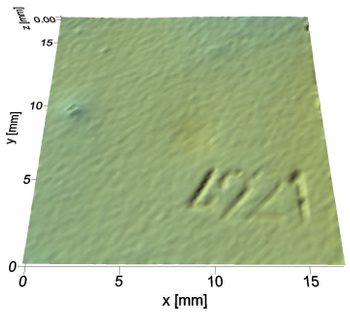
(a)



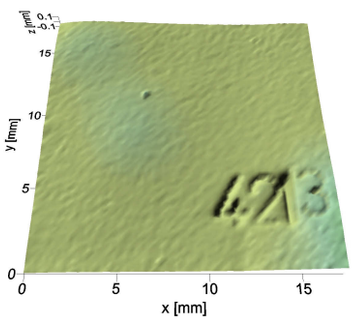
(b)



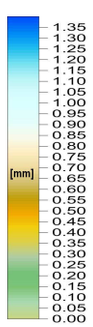
(c)



(d)

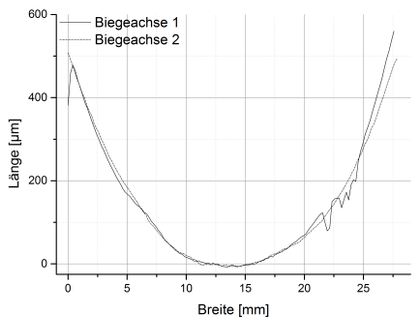


(e)



(f)

Abbildung 4.7: Probenverzug nach freiem Sintern von foliengegossenen Crofer22APU–Substraten bei Sintertemperaturen im Bereich von 1130 ℃ bis 1250 ℃, 3h in Ar: a) 1130 ℃, b) 1140 ℃, c) 1150 ℃, d) 1200 ℃, e) 1250 ℃, f) Skala.



(a) (b)

Abbildung 4.8: a) Biegeachsen für das Crofer22APU–Substrat SST-20x20-1100-3-3 (1100 ℃, 3h an Ar), b) Biegeradius für die Biegeachsen M1 und M2 des Crofer22APU Substrats SST-20x20-1100-3-3 (1100 ℃, 3h) bestimmt mit der Auswertungssoftware SPIP.

bei 1150 ℃, und einer Haltezeit von 2h frei versintert. Die Haltezeit wurde aus zwei Gründen verkürzt. Zum einem, wurde dadurch erhofft, dass es weniger thermisch induzierte Verzug des Substrats verringert werden. Zum anderen konnte die Porosität auf diese Weise erhöht werden. Das Substrat wurde bei diesem Versuch mittig auf einer Keralpor 99 Aluminiumoxidplatte (167x167 mm^2) gelegt. Um das Substrat vor Ablagerungen zu schützen, die durch Ofenverunreinigungen aus anderen Wärmebehandlungsvorgängen verursacht werden könnten, wurde es in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt. Der Tiegel mit dem freiliegende Substrat wurde mit einer pulvermetallurgisch hergestellten 2 mm dicken Titanplatte abgedeckt. Die Oberfläche des Substrats war aufgrund des Titan-Gettermaterials nach dem Sintern glänzend und wies keine verstärkte Oxidbildung auf. Trotz der guten Oberflächenqualität standen die Ecken des Substrats nach oben ab (Abb. 4.10). Die Kanten des Substrats standen zwischen 3 und 4,5 mm von der Sinterunterlage nach oben ab.

Unterbindung der Substratkrümmung

Neben der freien Sinterung ohne Abdeckung wurden drei weitere Aufbauten im Ofen ausprobiert, um die Krümmung zu unterbinden. Abb. 4.11 fasst die Versuchsaufbauten zusammen. Bei Aufbau Nummer 1 wurde das Substrat SST-75x75-1150-2-13 zwischen zwei Keralpor 99 Aluminiumoxidplatten in einem Winkel von ca. 80° positioniert. Nach Abstützung der Platten auf der Wand der Einhausung im

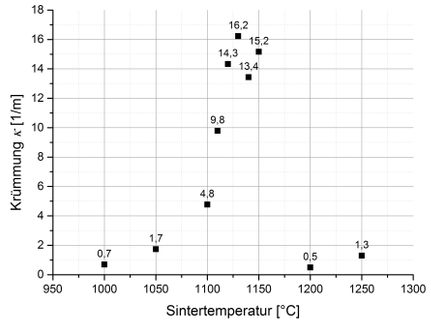


Abbildung 4.9: Krümmung κ des Crofer22APU Substrats in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

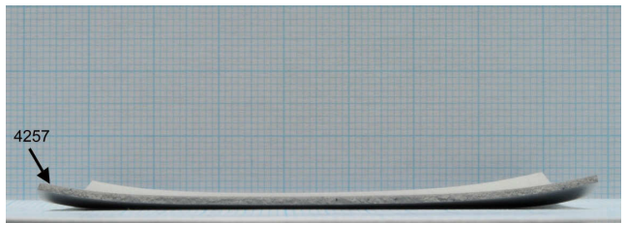


Abbildung 4.10: Frei gesintertes (1150 ℃, 2h an Ar) foliengegossenes Substrat SST-75x75-1150-2-12 aus Crofer22APU.

Sinterofen wurde der Sinterzyklus durchgefahren. Bei Variante 2 (Substrat SST-75x75-1150-2-14) wurde das Substrat mit einer Keralpor 99 Aluminiumoxidplatte mit einer Dicke von 1 mm abgedeckt. Die Platte hatte dieselben Abmessungen wie das Substrat (75x75 mm^2). Beim letzten Aufbau, Nummer 3, (Substrat SST-75x75-1150-2-15) wurde das Substrat mit einer Keralpor 99 Aluminiumoxidplatte mit Abstandshalter in der Höhe von 1,2 mm eingehaust.

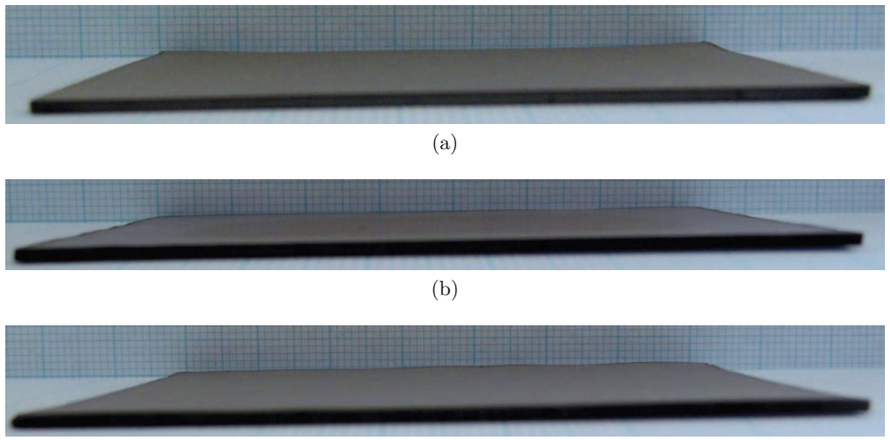
Alle Sinterversuche fanden bei den gleichen Sinterbedingungen statt: bis 900 ℃ wurde eine Aufheizrate von 5 K/min gewählt. Zwischen 900 und 1150 ℃ wurde eine Aufheizrate von 2 K/min eingestellt. Die Haltezeit bei dieser Sintertemperatur betrug 2 Stunden.

Sinterversuche mit aufgelegter Platte bzw. Abdeckung

Das Ergebnis der Sinterungen mit unterschidlichen Versuchsaufbauten ist in den Abb.4.12a, Abb. 4.12b und Abb. 4.12c gezeigt.

(a) (b) (c)

Abbildung 4.11: Position der Substrate im Sinterofen a) zwischen zwei Keramikplatten unter einem 80° Winkel, b) abgedeckt durch eine Keramikplatte, c) Einhausung mit keramischen Elementen ohne direkten Kontakt zur Abdichtung.



(a)

(b)

(c)

Abbildung 4.12: Substrate nach Sinterung bei 1150 °C, 3h in Ar, Aufbau: a) Nr. 1, b) Nr. 2, c) Nr. 3.

Das beste Ergebnis lieferte Aufbau Nr. 1, bei dem die Proben unter einem Winkel von 80° versintert wurden. Zwar wurde bei den Aufbauten 2 und 3 keine Abhebung der Kanten festgestellt, jedoch sind die Substrate in der Ebene stark verzogen. Anhand dieser Resultate wurden alle weiteren Substrate unter Verwendung des ersten Aufbaus versintert.

4.1.5 Porosität, Durchflussrate und Rauheit nach Wärmebehandlungsschritten

Folgende Anforderungen an die Substrate wurden vom Projektpartner KIT für den Einsatz im Wasserstoffreaktor gestellt: Porosität zwischen 20-30 %, mechanische Stabilität und hohe Durchflussraten (hohe offene Porosität). Die gestellten Anforderungen schließen sich teilweise aus. So erfordert eine gute mechanische Stabilität z. B. eine gute Versinterung und entsprechend eine vergleichsweise niedrigere Porosität. Die hohe offene Porosität ist auf der anderen Seite notwendig, um eine gute Durchflussrate zu erreichen.

Porosität

Zur Ermittlung Beurteilung der am besten geeigneten Sintertemperatur wurde die Porosität der Substrate mit drei verschiedenen Methoden bestimmt und untereinander verglichen (siehe Tab. 4.3).

Tabelle 4.3: Porosität von Crofer22APU (gesintert bei 1100 und 1150 ℃, 2h in Ar), analysiert mit drei unterschidlichen Verfahren.

Sintertemperatur [℃]	Porosität [%]		
	Geometrisch	Optisch	Archimedes
1100	37,1 ± 0,5	27,7 ± 0,5	34,2 ± 0
1150	31,2 ± 0,9	15,6 ± 0,5	19,7 ± 0,3

Durchflussrate

Im Anschluss wurden die Substrate hinsichtlich ihrer Durchflussrate für N_2 in Abhängigkeit der Sintertemperatur und des Gasdrucks charakterisiert. Für jeden Parametersatz wurde ein Durchschnittswert aus Messungen, das entspricht 10 Proben, ermittelt. Die verwendeten Substrate wiesen eine Porosität von 37,1 ± 0,5 % (1100 ℃) und 31,2 ± 0,9 % (1150 ℃) auf. Die Porosität wurde geometrisch bestimmt. Entsprechend ergeben sich bei niedrigeren Sintertemperaturen um ca. 30 % höhere

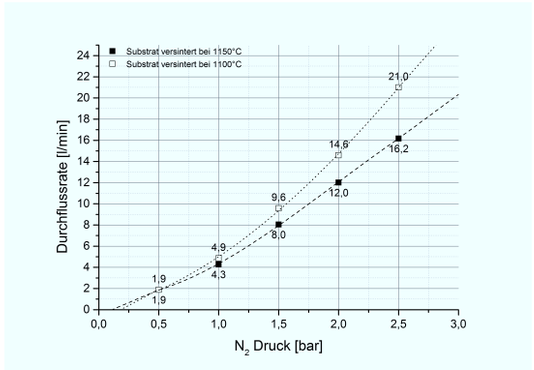
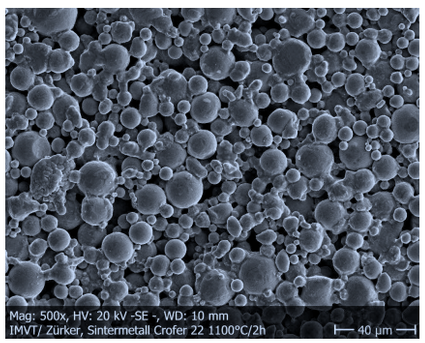


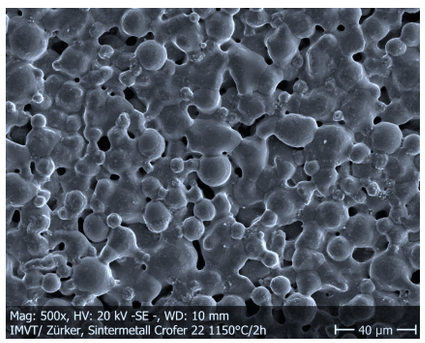
Abbildung 4.13: Durchflussraten für zwei Sintertemperaturen der Crofer22APU–Substrate.

Durchflussraten (Vergleich zwischen Proben SST-d39-1100-2-16+SST-d39-1100-2-17 und SST-d39-1100-2-18+SST-d39-1100-2-19). Die Unterschiede der Durchflussraten zwischen den bei 1100 °C und 1150 °C gesinterten Substraten sind bei Gasdrücken unter 2 bar gering. Das Gas, das befördert wird, passiert das Substrat ohne größeren Widerstand. Erst bei einem N_2–Druck (3,64 Å Molekülgröße) größer als 2 bar hängen die Durchflussraten stärker von der Porosität der Proben ab. Die Ergebnisse der Messung sind in Abb. 4.13 gezeigt.

Zusätzlich zu der Messung der Durchflussraten wurden am KIT REM–Bilder der Substratoberflächen aufgenommen (Abb. 4.14).



(a)



(b)

Abbildung 4.14: Substrate nach Sinterung bei: a) 1100 °C, 3h an Ar, a) 1150 °C, 3h an Ar (IMVT, KIT Karlsruhe).

Es ergeben sich deutliche Unterschiede im Bezug auf die Versinterung der Partikel bei einer Variation der Sintertemperatur von 1100 ℃ auf 1150 ℃. Die auf den Bildern gezeigte Porosität der Substrate ist im Einklang mit der geometrischen Dichtebestimmung und den erzielten Durchflussraten. Bei niedrigerer Sintertemperatur sind die Partikel nur schwach durch ihre Sinterhälse miteinander verbunden.

Auf diese Proben wurde die geometrische Messmethode für die Dichtebestimmung angewandt. Diese hat gute Ergebnisse geliefert und ist schnell durchzuführen.

Rauheit

Bei den Standardsubstraten (poröses Crofer22APU, gesintert bei 1150 ℃, 2h an Ar) wurde die mittlere Rauigkeit (R_A) von beiden Seiten gemessen. Der Mittelwert (52 Substrate) beträgt für die Luftseite (Abgussseite) 2,14 µm mit Standardabweichung von 0,07 µm. Für die Unterseite (Beschichtungsseite/Folienseite) betrug er entsprechend 1,67 µm mit einer Standardabweichung von 0,10 µm. Die Porosität der Substrate wurde geometrisch auf 26 bis 27 % bestimmt.

4.1.6 Sinterung der mikrostrukturierten Metallsubstrate

Mikrostrukturierungsversuche am IFAM

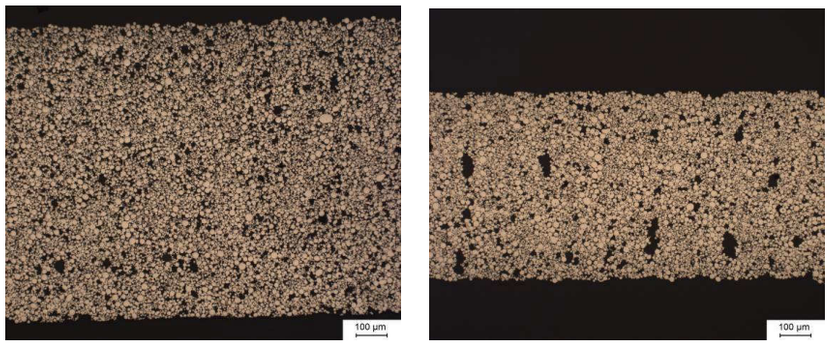
Beim Siebdruck wurden sporadisch kleine Druckfehler in den größeren Flächen wahrgenommen. Diese sind auf die langen Druckzeiten (ca. 1 Tag für 4 Bauteile) und die damit verbundene Trocknung der Pasten zurückzuführen. Neben den kleinen Fehlern in der Fläche konnten keine weiteren Qualitätseinbußen verzeichnet werden und der Druck der Bauteile konnte erfolgreich beendet werden.

Die Sinterparameter wurden von den auf Standardsubstraten durchgeführten Sinterstudien abgeleitet. Die Entbinderung wurde über 1,5 h an einer Ar/H_2 (95/5) Atmosphäre bei 720 ℃ durchgeführt. Anschließend fand die Sinterung an H_2 bei 1030 ℃ über 0,5 h statt. Die gedruckten Substrate nach der Sinterung sind in Abb. 4.15 zu sehen. Die erzielte Porosität betrug laut IFAM ca. 35 % (Mittelwert ohne Druckfehler) bzw. ca. 39 % (Mittelwert mit Druckfehler).

Die Unterschiede in der Größe der Bauteile sind auf die verschiedenen Druckversuche zurückzuführen. Die Systematik der Fehler lässt zum Teil einen Rückschluss auf das verwendete Siebgewebe zu und ist auf die sich verändernden Parameter der Paste über die Druckzeit zurückzuführen.

Mikrostrukturierungsversuche am IMVT, KIT

Um die Gase in dem Modul besser abführen zu können, ist neben der Porosität der Folie auch eine Kanalstruktur vorgesehen. Diese wird wie bereits früher erfolgt, durch ein Mikrofräsverfahren eingebracht. Für diesen Zweck wurden Mikrostruktu-



(a) (b)

Abbildung 4.15: Querschliffe eines gedruckten Substrat–Gefüges a) ohne Fehler, b) mit Fehlern (IFAM Dresden).

rierungsversuche am IMVT, KIT mit verschiedenen Stegbreiten, bzw. Kanaltiefen durchgeführt. Als Substrat diente die am IEK-1 gegossene, 1 mm Dicke Folie aus 1.4760 Crofer22APU Stahl aus dem „Ansatz 0“ (erster Abguss auf der SAMA Gießanlage, in 2013). Tabelle 4.4 zeigt die Prozessparameter, die für das Mikrostrukturieren der Folie gewählt wurden.

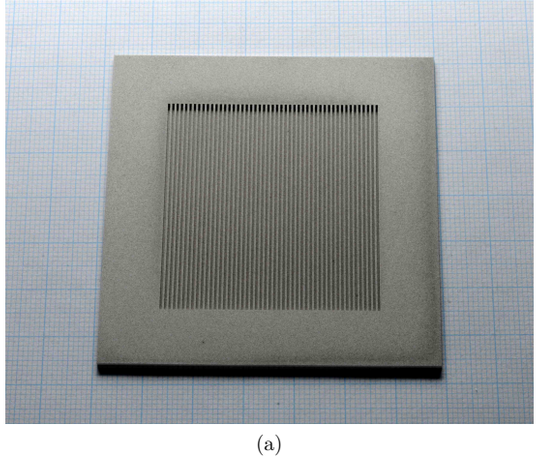
Tabelle 4.4: Varianten der Mikrostrukturierung von 1.4760 Crofer22APU Folien.

Probennummer	Kanal		Steg
	Breite [µm]	Tiefe [µm]	Breite [µm]
MS-5-5-5-50x50-1150-2-1	500	500	500
MS-5-5-3-50x50-1150-2-2	500	500	300
MS-5-3-3-50x50-1150-2-3	500	300	300

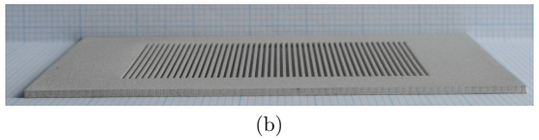
Bei der Probe MS-5-5-3-50x50-1150-2-2 wurde die Stegbreite auf 300 µm reduziert. Bei den Proben MS-5-3-3-50x50-1150-2-3 und MS-5-3-3-50x50-1150-2-4 wurde die Kanaltiefe zusätzlich auf 300 µm verkleinert. Abb. 4.17 zeigt die drei unterschiedlichen Mikrostrukturierungsvarianten aufgenommen mittels einem Weißlichtopograf (Cyberscan).

Die Bilder bestätigen eine sehr gute Qualität der Mikrostrukturierung. Nach der Charakterisierung werden die mikrostrukturierten Folien wärmebehandelt. Dieses fand in einem zweistufigen Wärmebehandlungsverfahren statt. Die Parameter sind in die Tab. 4.5 gezeigt.

Die Schrumpfung der mikrostrukturierten Substrate betrug nach dem Sintern im Bereich der Mikrostrukturierung zwischen 7 und 7,9 % (siehe Abb. 4.18)



(a)

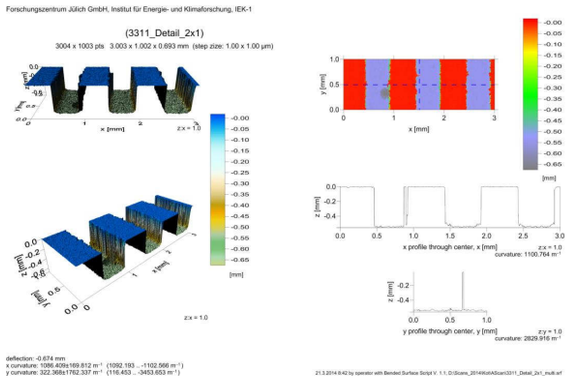


(b)

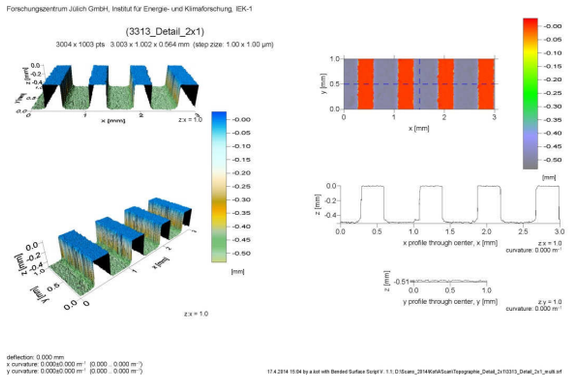
Abbildung 4.16: a) Mikrostrukturierte und b) siebgedruckte Substrate aus 904L Stahl.

Durch die Sinterung zwischen den Keralpor 99 Platten unter einem Winkel von ca 80° ist die Verzerrung der Substrate entstanden. Vor allem ist eine Schrumpfung in mittleren Bereich der Substrate sichtbar. Diese kommt durch die Einwirkung der Haltekräfte im Randbereich (oben und unten). Darüber hinaus erlitten die Substrate MS-5-3-3-50x50-1150-2-3 und MS-5-3-3-50x50-1150-2-4 eine stärkere Deformation. Ursache für den Verzug war eine Änderung des Versuchsaufbaus beim Sinterprozess. Durch die thermische Dehnung des Aufbaus im Ofen wurden die Keralpor99 Platten bewegt. Daher war der Anpressdruck der Platten auf die Substrate nicht gleichmäßig. Die Substrate rutschten zwischen die Keralpor Platten und erlitten eine Deformation. An der Lösung dieses Problems wird weiterhin gearbeitet. Die ersten Versuche wurden bereits durchgeführt und sind positiv verlaufen.

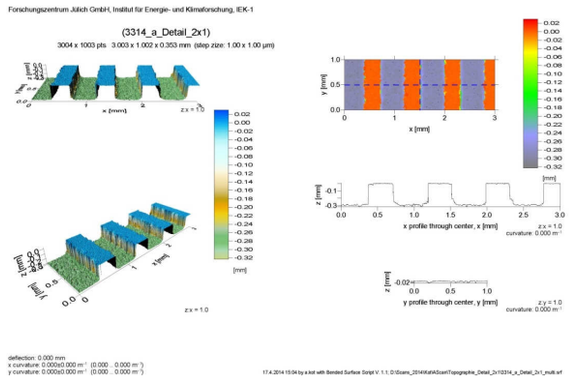
Trotz des beobachteten Verzugs der Substrate ändert sich die Kanalstruktur in der Mitte der Probe nicht. Die Lichtaufnahmen mit dem Cyberscan verdeutlichen diese Erkenntnis. Das Ergebnis der Analyse der Kanalstruktur ist auf den nachfolgenden Bilder gezeigt.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.17: Topographie der mikrostrukturierten Substrate im Grünenzustand a) MS-5-5-5-5-50x50-1150-2-1, b) MS-5-5-5-3-50x50-1150-2-2, c) MS-5-3-3-3-50x50-1150-2-3.

Tabelle 4.5: Sinterparameter für die Wärmebehandlung von mikrostrukturierten Substraten aus Crofer22APU.

Wärmebehandlung	Aufheizrate [K/min]	Entbindern/Sintern [°C]	Haltezeit [h]	Aufheizrate [K/min]	Ansintern/Sintern [°C]	Haltezeit [h]	Abkühlrate [K/min]
Entbindern (1 Stufe)	2	600	0,5	5	900	0	-5
Sintern (2 Stufe)	5	900	0	2	1150	2	-5

4.1.7 Einschweißen der Substrate in Fensterbleche

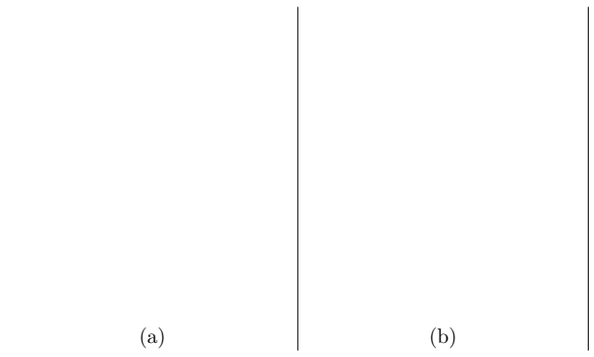
Abb. 4.19 zeigt das Fensterblech mit dem eingeschweißten Substrat. Die Schweißnaht ist einseitig verlegt. Dies ist auf dem linken Bild oben zu sehen ist. Die Aussparungen im Fensterblech rund um das Substrat dienen der Reduktion von thermischen Spannungen, die durch das Schweißen entstehen. Die Topografie des kompletten Bauteils sowie der Schweißnaht wurde mittels Cyberscan genauer untersucht. Die durch die Schweißnaht verursachten Höhenunterschiede werden im Folgenden diskutiert.

Abb. 4.20 zeigt wie die Schweißnaht aufgebracht wurde.

Im Abb. 4.21 ist der Verlauf der Schweißnaht zwischen den 2 Fensterblechen dargestellt. Die Linie entspricht einem Durchschnitt von 8 Linien. Diese gemittelte Linie zeigt den Verlauf der Schweißnaht, beginnend bei dem x=0 mm (links auf Abb. 4.21), d.h. der Stelle an der das Fensterblech befindet. Weiterhin verläuft die Linie mit steigendem x–Wert senkrecht zur Schweißnaht und erreicht bei einer Breite von ca. 1 mm den Endpunkt. Der tiefste Punkt der Schweißnaht liegt bei einer Tiefe von ca. 50 µm (TBM-D1a3-25-120x120-1100-3-13 unten und rechts, Abb. 4.22) und einer Schweißnahtprofillänge von ca. 0,4 mm. Es wurde auch beobachtet, dass die Kante des TBM-D1a3-25-120x120-1100-3-14 unten eine deutliche Abweichung in der Schweißnahtbreite und –höhe des angeschweißten Substrats aufweist. Dies kann auf eine Verbiegung des Materials in der Nähe der Schweißnaht hindeuten.

Das Verlauf der Schweißnaht ist in den weiteren Bereichen gleichmäßig , Abb. 4.22.

Zusätzlich wurde die Verbiegung des Fensterblechs bzw. Substrats mit der Weiß-



(a) (b) (c)

Abbildung 4.18: Vermessung der Schrumpfung am Beispiel des mikrostrukturierten Substrats MS-5-5-5-50x50-1150-2-1 a) im Grünzustand, b) Angesintert bei 900 ℃, c) versintert bei 1150 ℃, 2h an Ar). Die Schrumpfung der mikrostrukturierten Bereiche betrug nach dem Sintern 7,9 %.

lichttopographie vermessen. Die Abb. 4.23 und die 4.24 zeigen die Verbiegung des gesamten Substrats mit dem Fensterblech von beiden Seiten. Diese wurde durch das Schweißen hervorgerufen.

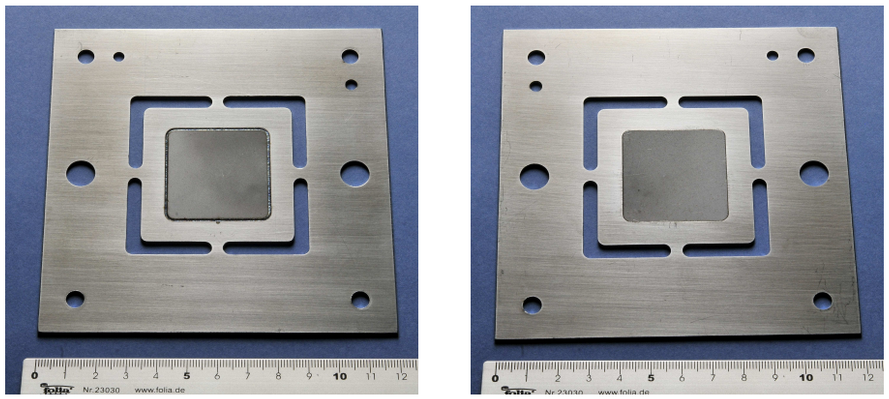
Die Profile rechts unten auf dem Bild zeigen die Topografie des Fensters nach dem Schweißen in x– und x–Richtung.

Anhand des Verlaufs der beiden Profile durch die Mitte der Probe wird der Querschnitt des Moduls beobachtet. Das Modul ist beim Laserschweißen einem hohen Energieeintrag ausgesetzt. Der Energieeintrag des Laserstrahls führt auf beiden Seiten der Schweißnaht zu einer signifikanter Deformation der verschweißten Komponenten (Crofer22APU Blech und Substrat). Bei Betrachtung der Unterseite ergibt sich eine entsprechender Verlauf in umgekehrter Weise. Die festgestellten Höhenunterschiede, die durch das Schweißen entstanden sind, müssen durch eine Zwischenschicht, basierend auf 8YSZ, porenfrei ausgeglichen werden. Nur eine fehlerfreie Zwischenschicht ermöglicht die korrekte Funktion des Reaktors. Aus diesem Grund liegt Schwerpunkt der Untersuchungen im nächsten Kapitel auf der Beschichtungsqualität.

4.2 Diffusionsbarriere aus 8YSZ

4.2.1 Optimierung der Tauchsuspension

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Beschaffung der Suspensionskomponenten für die Tauchsuspension D4 (Tauch–D4) und das Erreichen von reproduzierbaren rheo-



(a) (b)

Abbildung 4.19: Fensterblech mit eingeschweißtem Substrat: a) TBM-D1a3-25-120x120-1100-3-13 Oberansicht, b) TBM-D1a3-25-120x120-1100-3-13 Unteransicht.

Abbildung 4.20: Schweißnaht Anfang und Ende bei der TBM-D1a3-25-120x120-1100-3-14.

logischen Eigenschaften wurde nach einer alternativen Suspension gesucht. Anhand der Ergebnisse der Vorarbeiten, die am IEK-1 von Dr. R. Mücke gemacht worden sind, wurde nach einer alternativen Formulierung gesucht. Im ersten Schritt wurden die Suspensionen eingegrenzt, die ein rheologisches Verhalten, ähnlich dem der Tauch–D4 zeigten. Ursprünglich wurden diese Suspensionen entwickelt, um die Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode in Form eines Elektrolyts durch Beschichten auf metallischen Kollektorplatten in Brennstoffzellen transportieren. Neben den rheologischen Eigenschaften war bei der Auswahl der alternativen Formulierung auch die Verfügbarkeit der Herstellungskomponenten und deren hohe Qualität wichtig. Das rheologische Verhalten der alternativen Formulierung ist in Abb. 4.25 zu sehen. Für die Tauchbeschichtung ist der Viskositätbereich bei Scherraten von $\dot{\gamma}$ 1–100 s^{-1} relevant [153]. Nach der Analyse der Fließkurven und der Viskosität wurden folgende Suspensionen in die näheren Auswahl gewählt: Tauch4, Tauch–B2 und Tauch–D1 (bzw. Version a der Tauch–D1). Eine Scherrate von 10 s^{-1} ist im Bezug auf die Tauchbeschichtung als Zielwert gewählt worden.

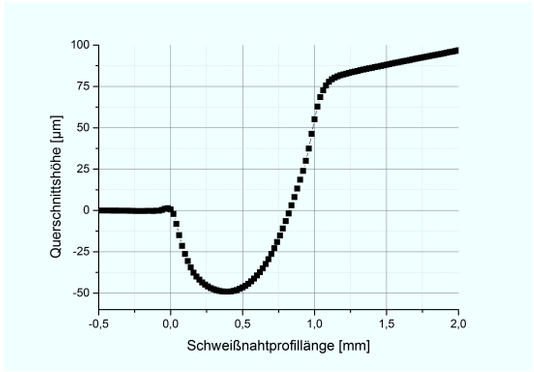


Abbildung 4.21: Querprofil der Schweißnaht zwischen Fensterblech (links) und Substrat (rechts) aus Crofer22APU, ein Mittelwert für 2 Module (8 Messlinien).

Tabelle 4.6: Komponenten der Tauchsuspensionen.

Bestandteile	Suspensionen			
	Tauch–D4	Tauch4	Tauch–B2	Tauch-D1a
Binder	Mowital LP–BX860	Aldrich EC 10cps	Mowital LP–BX860	Aldrich EC 10cps
Lösungsmittel	DBE	DBE	BCA	DBE
Dispergierer	FX9086	FA196	FX9086	FX9086
Entlüfter	Tego Airex931			

Tab. 4.6 zeigt die Bestandteile der Suspensionen. Als Binder wurde neben der Mowital LP–BX860 (Fa. Kuraray Europe GmbH, Hattersheim am Main, Deutschland) auch Ethylcellulose (Fa. Sigma–Aldrich, Saint Louis, USA) genutzt. Als Lösungsmittel überwiegt Dibasic Esters (Fa. LEMRO Chemieprodukte KG, Grevenbroich, Deutschland). Bei der Suspension wurde das BUTYL CELLOSOLVE™ ACETATE SOLVENT (BCA) (Fa. Dow Chemical Company, Midland, USA) verwendet. Als Dispergierer wurde Nuosperse FX9086 und bei der Suspension 2, Nuosperse FA196 (Fa. Elementis GmbH, Köln, Deutschland) eingesetzt. Bei allen Varianten wurde der gleiche Entlüfter, Tego Airex 931 (Fa. Evonik Industries AG, Essen, Deutschland) benutzt.

Suspension 1 (Tauch4) zeigt im Bereich der niedrigeren Scherraten <0,4 s^{-1} ein sehr niedrigviskoses Verhalten. Daher kann diese Suspension nicht verwendet werden. Suspension 2 (Tauch–B2) weist zwar eine leicht höhere Viskosität auf als die Suspension Tauch–D4, ist aber auf Grund der notwendigen Binder schwer zu reproduzieren. Suspension 3 (Tauch–D1a), basierend auf der Binder–Ethylcellulose,

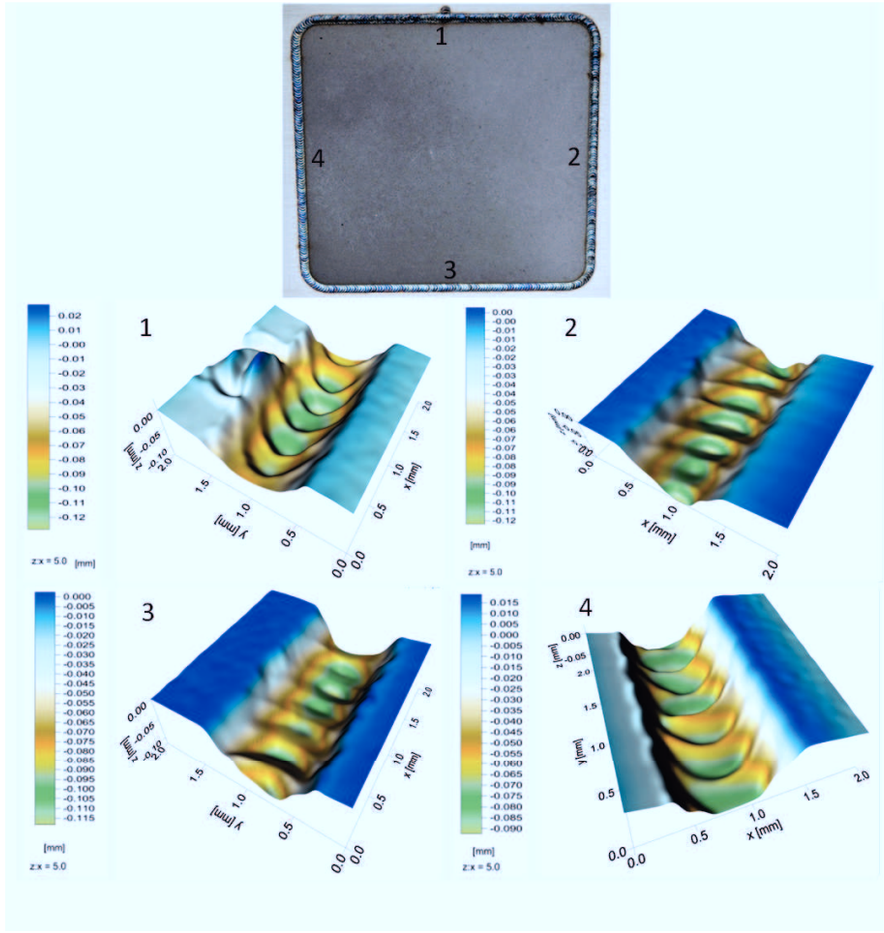


Abbildung 4.22: Einseitige Schweißnaht am Fensterblech TBM-D1a3-25-120x120-1100-3-13, Oberansicht.

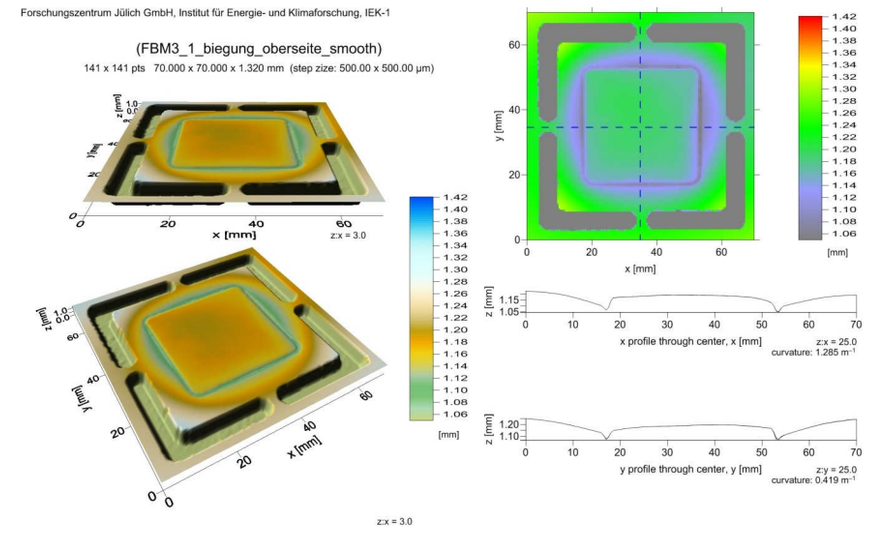


Abbildung 4.23: Topografie der Verbiegung des einseitig eingeschweißten Fensterblechs aus Crofer22APU TBM-D1a3-25-120x120-1100-3-13 Oberseite.

wurde bevorzugt. Grund ist ein unkomplizierters Bindersystem. Leider wurde mit der vorhandenen Zusammensetzung kein optimaler Viskositätverlauf erreicht. Die Anpassung der Suspension an die Anwendung wird im Weiteren der Arbeit erläutert.

Modifikation der alternativen Tauchsuspension

Bereits beim Verarbeiten der Ausgangssuspension (Tauch–D1a) zeigte sich die hohe Viskosität an „Honig ähnlichem“ Fließverhalten. Dieses Verhalten wurde mit dem Rheometer Physika MSC 301 festgestellt. Abb. 4.26 zeigt das Fließverhalten der Suspension Tauch–D1a im Vergleich mit der Suspension Tauch–D4. Mit Hilfe der oben durchgeführten Analyse wurde die Anpassung der Suspension notwendig. Als Ziel wurde die Annäherung ihrer rheologischen Eigenschaften an jene der Tauch–D4–Suspension vorgenommen. Für die Tauchsuspension Tauch–D4 waren die Viskositätswerte folgende: bei Messung mit steigenden Scherraten η=0,79 Pas bei γ=10^1 und bei fallenden Scherraten η=0,86 Pas.

Um die Suspension für die Tauchbeschichtung nutzen zu können, wurde die Zusammensetzung der Suspension modifiziert. Der Herstellungsablauf ist in Abb. 4.27 gezeigt.

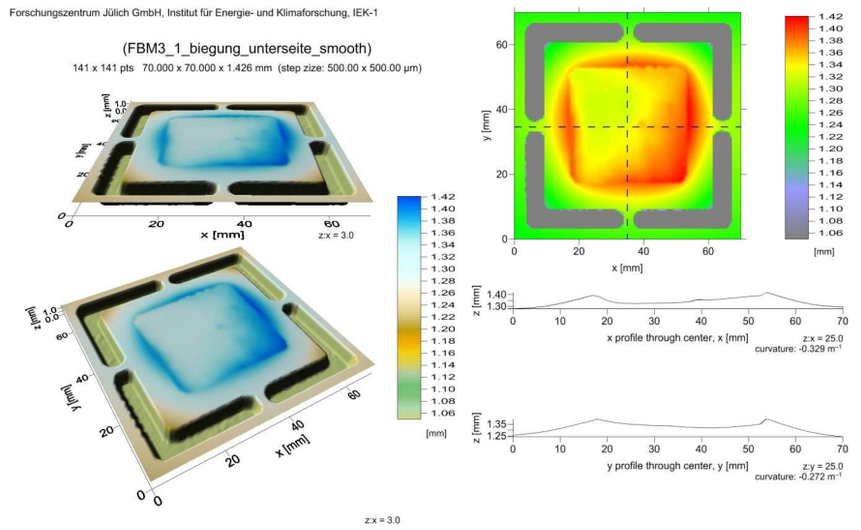


Abbildung 4.24: Topografie der Verbiegung des einseitig eingeschweißten Fensterblechs aus Crofer22APU TBM-D1a3-25-120x120-1100-3-13 Unterseite.

Die Viskosität der Suspension kann durch die Erhöhung der Anteile von Dispergier– bzw. Lösungsmittel gesenkt werden. Hierfür wurden unterschiedliche Zusammensetzungen der Suspension untersucht (siehe Tab. 4.7). Der Anteil des Binders in der Binderlösung (22,1 g Ethylcellulose+125,3 g Lösungsmittel) blieb bei allen Varianten unverändert. Alle Modifikationen betreffen ausschließlich der Vorsuspension 8YSZ5. Dabei wurde das Verhältnis der Dispergierer zu Vorsuspension (D/8YSZ5) und dem Lösungsmittel zu 8YSZ5 (L/8YSZ5) als Steuergröße, die entscheidend für das Fließverhalten der Suspension ist, modifiziert. Somit konnten die Verhältnisse unabhängig von der Menge der Bestandteile in der Vorsuspension konstant gehalten und der Einfluss der jeweiligen Bestandteile aus rheologischem Verhalten in der untersuchten Kombination ausgeschlossen werden.

Die Modifikation der Vorsuspension startete mit der Änderung des Dispergiermittelgehalts (TSD1a1). Das Verhältnis der Dispergiermittel in der Vorsuspension wurde von 1,2 % bis auf 2 % erhöht. Im TSD1a2 wurde der Lösungsmittelanteil um 10 % erhöht (von 47,9 % bis auf 50,3 %). TSD1a3 ist die Verbindung von TSD1a1 und 5. Hier wurde sowohl der Anteil des Dispergierers auf 2 % als auch die Menge des Lösungsmittels um 10 % erhöht. Bei dieser Zusammensetzung konnten Wechselwirkungen zwischen Dispergierer und Lösungsmittel aufgezeigt werden. TSD1a4 basiert auf der TSD1a3, mit dem Unterschied, dass die Zugabe vom Lösungsmittel

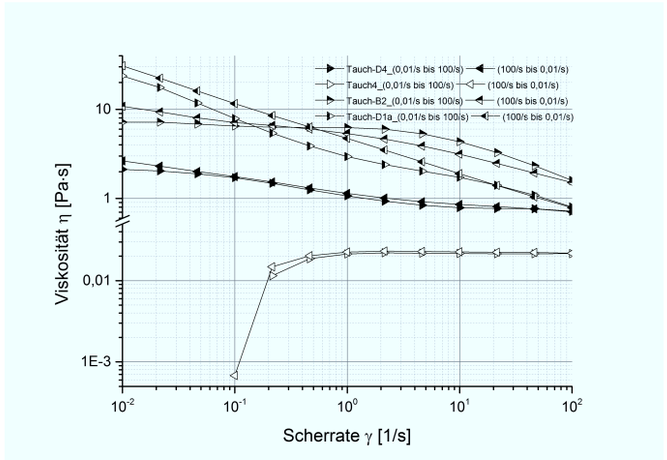


Abbildung 4.25: Fließkurve der alternativen Suspensionen, Messdaten nach Dr. R. Mücke.

statt auf 10 % auf 5 % begrenzt wurde. TSD1a5 entspricht der Zugabe von über 110 % Lösungsmittel. Bei einem so hohen Anteil an Lösungsmittel sollte die Stabilität der Suspension beurteilt werden. In der TSD1a6 wurde der Dispergierer–Anteil auf 3,5 % gesteigert (fast doppelt so viel wie bei der Basis Vorsuspension 8YSZ5). In TSD1a7 wurde nur der Anteil vom Lösungsmittel um 35 % erhöht. Die Ergebnisse der Modifikationen wurden in den rheologischen Untersuchungen aufgenommen und in Beschichtungsversuchen quantifiziert.

Abbildung 4.28 zeigt die Fließkurven für Tauch–D1a und für die folgenden drei modifizierten Varianten: TSD1a1, TSD1a2 und TSD1a3. Der Verlauf der Kurven TSD1a1, TSD1a2 ist der Ausgangssuspension Tauch–D1a angeglichen. Erst TSD1a3 zeigt bei niedrigeren Scherraten einen flacheren Verlauf. Dabei ist die Viskosität in diesem Fall deutlich niedriger (vor allem im Bearbeitungsfenster der Tauchbeschichtung) und sehr nah an der Viskosität der Tauch–D4)(Scherrate von 10 s^{-1}), $\eta_{\nearrow}$=1,15 Pas und $\eta_{\searrow}$=1,29 Pas. TSD1a1 (erhöhte Dispergiereranteile) zeigt auch die Senkung der Viskosität. Die gegenseitige Wirkung wurde für die TSD1a2 (Lösungsmittel–Erhöhung von 10 %) erreicht.

Unter den weiteren Varianten wurde das beste Resultat im Fall der TSD1a6 erzielt (siehe 4.29). Hier ist der Fließkurvenverlauf am gleichmäßigsten und die Ausgangsparameter der Suspension werden am wenigsten verändert. Die Viskosität beträgt $\eta_{\nearrow}$=1,02 Pas und $\eta_{\searrow}$=1,1 Pas. Im Fall der TSD1a7 wurde eine große Menge (um 35 % mehr) Lösungsmittel hinzugefügt. Dies hat negative Effekte beim Trocknen hervorgerufen. Außerden sank die Stabilität der Suspension. Um dies zu

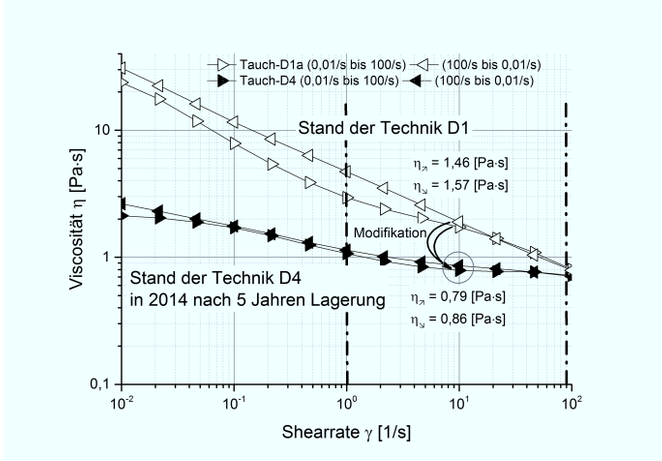


Abbildung 4.26: Viskosität der Tauch–D1a im Vergleich zu Tauch-D4 Suspension.

zeigen, wird im Kap. 4.2.2 die Taucheignung der Suspensionen TSD1a3, TSD1a4, TSD1a6 und TSD1a7 verglichen.

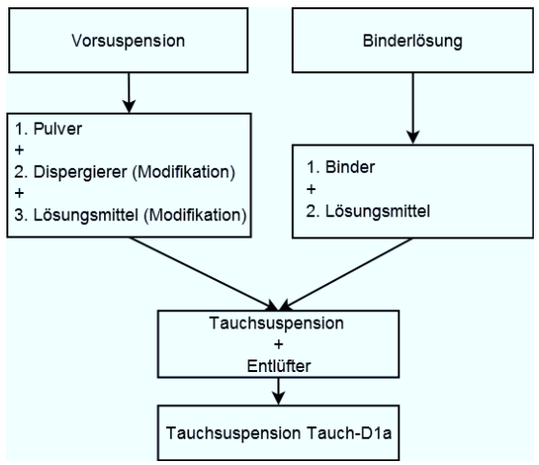


Abbildung 4.27: Herstellungsablauf der Tauchsuspension Tauch–D1a mit markierten Modifikationskomponenten.

Tabelle 4.7: Modifikationen des Vorsuspension 8YSZ5.

	Pulver TZ-8Y [g]	Dispergierer (Nuosperse 9086) [g]	D/8YSZ5 [Gew. %]	Lösungsmittel (DBE) [g]	L/8YSZ5 [%]
Basis	276,5	6,6	1,2	260,5	47,9
TSD1a1	276,5	10,9	2	260,5	47,5
TSD1a2	276,5	6,6	1,2	286,5	50,3 (↗ 10%)
TSD1a3	276,5	10,9	1,2	286,5	49,9 (↗ 10%)
TSD1a4	276,5	10,9	1,2	273,2	48,8 (↗ 5%)
TSD1a5	276,5	6,6	1,2	547	65,9 (↗ 110%)
TSD1a6	276,5	19	3,5	260,5	46,9
TSD1a7	276,5	10,9	2	351,7	55,0 (↗ 35%)

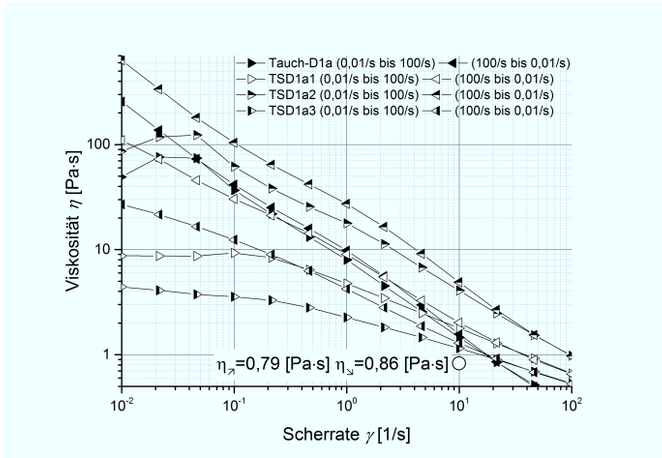


Abbildung 4.28: Fließkurve für die TSD1a1, TSD1a2 und TSD1a3 (siehe Beschreibung im Text).

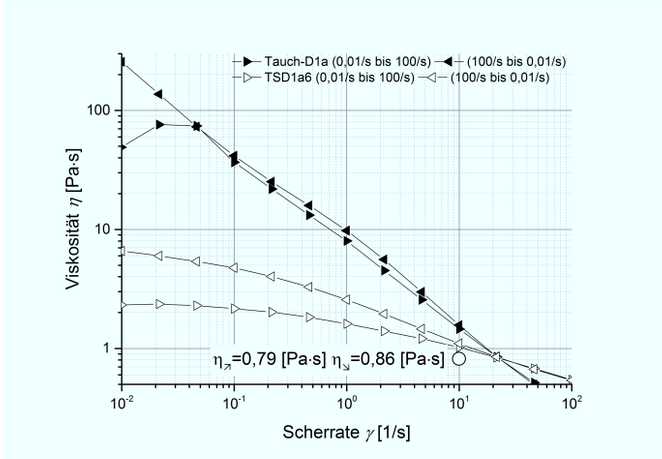
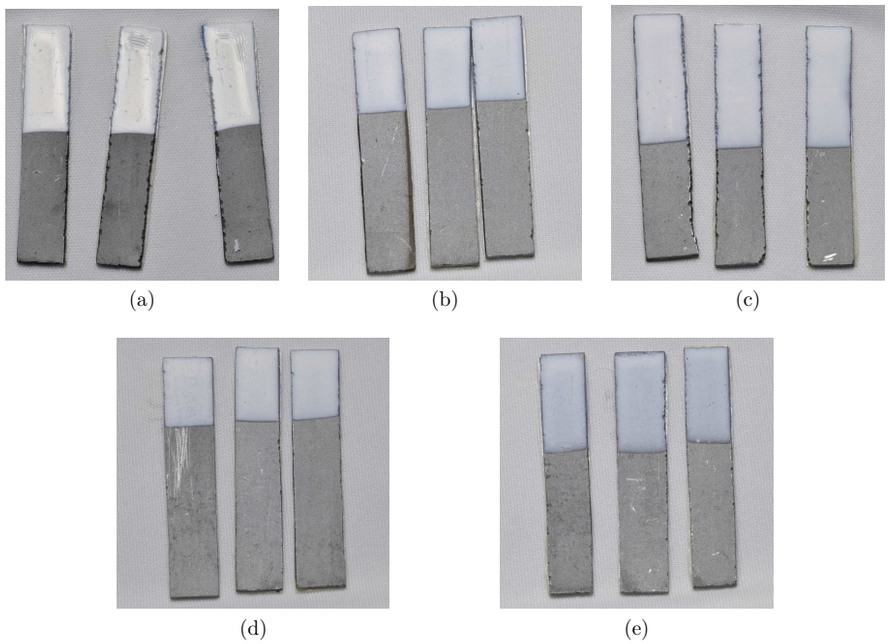


Abbildung 4.29: Fließkurve für die TSD1a6 (siehe Beschreibung im Text).

4.2.2 Vorversuche zum Beschichtungs– und Sinterverhalten

Für die Durchführung der Tauchbeschichtungsversuchen wurden 15 Substratstreifen mit einer Abmessung von 8x47 mm^2 mit einer Dicke von 1 mm verwendet. Um Rückstände auf den Substraten zu entfernen, wurden die Substrate zuvor mit Ethanol gespült und bei 50 °C getrocknet. Die Luftseite wurde dann mit 3M™ 2836 Scotch Papier-Klebeband maskiert. Die Eintauchgeschwindigkeit der Substrate wurde auf 1000 mm/min und die Austauchgeschwindigkeit auf 25 mm/min festgelegt. Die Haltezeit im getauchten Zustand war 5 s. Nach dem Beschichten wurden Fotoaufnahmen gemacht, um die Qualität und mögliche Unterschiede der Schichten optisch darzustellen. Abb. 4.30 zeigt alle fünf Beschichtungsversuche. Bei TSD1a7 wurde aufgrund der niedrigeren Viskosität eine Schichtdicke erreicht, die kleiner als bei TSD1a3, TSD1a5 oder TSD1a6 war. Alle Beschichtungen waren fehlerfrei und zeigen eine gute Haftung auf dem Substrat.



(a) (b) (c)

(d) (e)

Abbildung 4.30: Tauchbeschichtung des Crofer22APU–Substrats mit: a) Basis, b) TSD1a3, c) TSD1a4, d) TSD1a6, e) TSD1a7, Eintauchen mit 1000 mm/min, Haltezeit 5 s, Austauchen mit 25 mm/min.

Die beschichteten Substrate wurden anschließend wärmebehandelt. Die Aufheiz-

rate betrug 5 K/min bis zu einer Entbinderungstemperatur von 600 °C. Beim Aufheizen (um die organischen Rückstände der Suspension zu entfernen) wurde eine Ar–Spülung im Vakuumbetrieb (300 mbar) des Ofens durchgeführt. Somit wurden die Substrate unter Vakuum entbindert und zusätzlich (um die Oxidation zu vermeiden) mit Ar–Strom gespült. Nach 30 min. Haltezeit wurde die Temperatur mit einer Aufheizrate von 5 K/min bis auf 1100 °C erhöht. Die Haltedauer betrug bei dieser Temperatur 3 h, danach wurden die Substrate bis auf Raumtemperatur mit 5 K/min abgekühlt. Um die Substrate vor Ofenverunreinigungen zu schützen, wurden sie mit einem Ti–Getter abgedeckt. Abbildung 4.31 zeigt die Substrate nach der Wärmebehandlung.

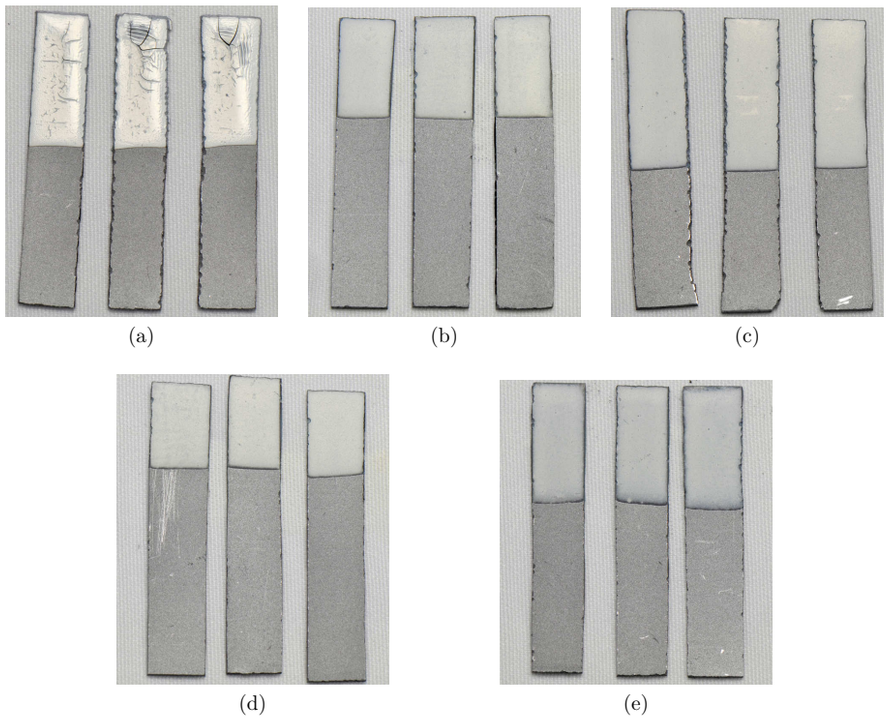
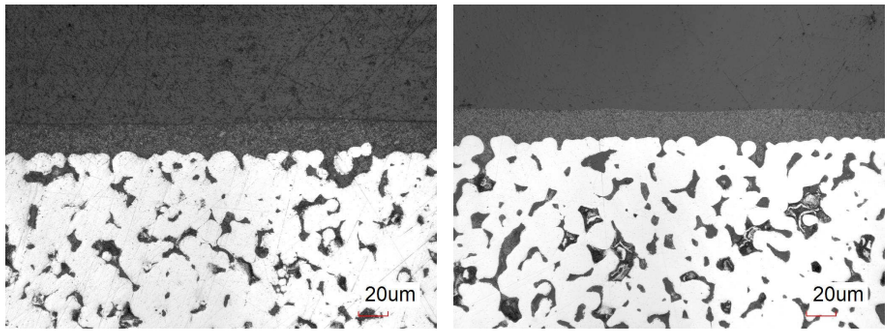


Abbildung 4.31: Bei 1100 °C (3 h in Vakuum) wärmebehandelte Crofer22APU–Substrate mit: a) Tauch–D1a, b) TSD1a3, c) TSD1a4, d) TSD1a6, e) TSD1a7.

Die optische Analyse der Substrate bestätigt die schon bei der rheologischen Messung und den Beschichtungsversuchen festgestellten Schwierigkeiten beim Tauchen

mit der Ausgangssuspension Tauch–D1a (Abb. 4.31a). Diese sind einer zu hohen Viskosität geschuldet. Die Tauchbeschichtungen mit den Varianten der Suspension D1a, zeigen in allen Fällen gute Schichtqualitäten. Die Schichtdicken der einzelnen Varianten wurde danach an Querschliffen unter dem Lasermikroskop gemessen.

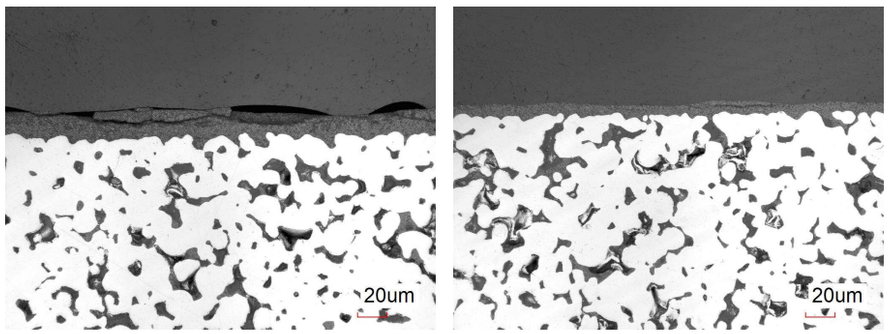
Unter den tauchbeschichteten Substraten lieferten die Beschichtungen mit TSD1a3 und TSD1a4 die beste Qualität. Bei diesen Varianten wurde sowohl der Anteil des Dispergierers (beide Fälle bis auf 2 %), als auch die Menge des Lösungsmittels um 10 % bzw. 5 % erhöht. Abb. 4.32 zeigt die entsprechenden Querschliffe. Die Schichtdicke lag im Bereich von 22 bis 23 µm.



(a) (b)

Abbildung 4.32: Mit 8YSZ tauchbeschichtete Substrate aus Crofer22APU mit: a) TB-D1a3-25-10x40-1100-3-7, TSD1a3, b) TB-D1a4-25-10x40-1100-3-8, TSD1a4.

Bei der TSD1a6 (die Menge an Dispergierer wurde auf 3% erhöht) und besonders der TSD1a7 (hier wurde neben der auf 3% erhöhten Menge an Dispergierer der Lösungsmittel–Anteil um 35% gesteigert) sind nach dem Sintern viele Trocknungsrisse parallel oder senkrecht in der Schicht zu erkennen. Auch die erzeugte Schichtdicke (19 µm bzw. 6 µm) entspricht nicht den Anforderungen an die Diffusionsbarierre (Ziel: 30 µm). Abb. 4.33 zeigt beide Querschliffe.



(a) (b)

Abbildung 4.33: Crofer22APU–Substrate mit 8YSZ: a) TSD1a6 (TB-D1a6-25-10x40-1100-3-5) b) TSD1a7 (TB-D1a7-25-10x40-1100-3-6).

4.2.3 Detallierte Beschichtungsstudie mit der Suspension TSD1a3

Rheologische Eigenschaften der Tauchsuspension TSD1a3

Die rheologischen Eigenschaften der verwendeten Tauchsuspension TSD1a3 entsprechen einem viskoelastischen Verhalten. Bei scherverdünnendem Fließverhalten (Messung zwischen 10^{-2} bis 10^{2} s^{-1} werden die Makromoleküle des Binders (Ethylcellulose oder PVB) sowohl in Scher– als auch in Schergradient–Richtung ausgerichtet [155]. Daher werden die primären und sekundären Bindungen isotherm und reversibel gebrochen [175]. Unter primären Bindungen werden homo–und heteropolare Bindungen verstanden. Sekundäre Bindungen vereinen hingegen die van der Waals–Bindungen, die Dipolbindung und die Wasserstoffbrückenbindung unter sich. Zum Brechen sekundärer Bindungen wird weniger Energie benötigt [176]. Dabei ausstrecken die Moleküle teilweise und der Fließwiderstand sinkt. Darüber hinaus werden die Partikel–Cluster und –Aggregate, die in der Suspension ursprünglich vorhanden sind, durch Scheren zerstört. Die spezifischen Mechanismen, die für dieses rheologische Verhalten verantwortlich sind, bestehen u.a. aus dem Strukturbrechen durch hydrodynamische Effekte. Dabei wird die Rate der Partikel–Dissoziation größer als die Rate ihrer Assoziation. Zusätzlich kommt es auf Grund der hydrodynamischen Kräfte zur Verminderung oder Entfernung des absorbierten Films (aufgequollene Schicht), der die Partikel umgibt [175]. Umgekehrt verknäueln die Makromoleküle bei fallender Scherrate (kleinere Schubspannungen) wieder und der Widerstand steigt an. In der Messung zeigt sich eine Viskositätszunahme bei abnehmender Scherbelastung.

In Abb. 4.34 zeigt sich bei niedriger Scherrate $<9 \cdot 10^{-1}$ s^{-1} zuerst ein Anstieg der Viskosität. In diesem Bereich, dem sogenannten low–shear–Bereich (bei den meisten Polymeren beträgt diese Grenze max. 10^{0} s^{-1}, treten bei der analysierten Suspension zwei Phänomene auf:

1. Ein Teil der Moleküle wird orientiert, bzw. entschlauft: als Resultat sinkt die Viskosität.
2. Einige Makromoleküle, die bereits orientiert und entschlauft sind, knäueln zurück und verschlaufen wieder. Grund dafür ist das viskoelastische Verhalten des Polymers, das bei niedrigen Scherraten und Schubspannungswerten aktiv wird. In diesem Fall steigt die Viskosität an.

Bei steigender Scherrate $>9 \cdot 10^{-1}$ s^{-1} geht die Suspension in den Fließbereich über (siehe Abb. 4.34). Hier überwiegen die Entschlaufungen gegenüber der Rückverschlaufungen. Das scherverdünnende Verhalten wird ab diesem Wert bestimmend.

Eine weitere Erhöhung der Scherrate würde zum high–shear–Bereich führen, in dem die Mehrheit der Moleküle in entschlauftem Zustand vorliegt. Dabei wird der

Abbildung 4.34: Fließkurve für TSD1a3 gemessen mit dem Kegel–Platte Messsystem.

Fließwiderstand minimal und kann nicht weiter sinken. Die Messung wurde aufgrund der für das Dip–Coating Verfahren üblichen Scherrate bei einem Wert von 10^2 s^{-1} abgebrochen, so dass der high–sheer Bereich nicht erreicht wurde. Ferner kann es bei hoher Scherrate $>10^2$ s^{-1} bereits zur Degradation des Polymers kommen. Die Polymerketten neigen dann zur Teilung in einzelne Bruchstücke. Als Resultat wird die chemische Struktur des Polymers zerstört.

Eine weitere Messung mit gleicher Scherrate wurde mit einem Doppelspalt–Messsystem gemessen, siehe Abb. 4.35. Dafür wurden nacheinander fünf Kurven erfasst. In beiden Abbildungen ist ein abweichender Verlauf der ersten Messung gegenüber den nachfolgenden Messungen zu sehen, wie ein Vergleich zwischen Abb. 4.34 und 4.35 zeigt.

Neben den oben beschriebenen Phänomenen, die in Zusammenhang mit den Suspensionsbestandteilen stehen, können auch die Messbedingungen einen erheblichen Einfluss auf das Endergebnis haben. Die niedrigere Viskosität im Bereich einer Scherrate zwischen 10^{-2} s^{-1} und 10^0 s^{-1} für die erste Kurve kann vielleich auf einen Anlaufeffekt zurück geführt werden. Dieser Effekt entsteht, wenn die Messdauer für eine bestimmte Scherrate zu kurz ausgewählt wird.

In der Regel sollte die Dauer der Erfassung einer Messpunktdauer der Reziprokwert der Scherrrate sein. Bei einer Scherrate von 10^{-2} s^{-1} sollte die Messpunktdauer somit (1/0,01) 100 s betragen. Die Standardmesspunktdauer am IEK-1 betrug derzeit 15 s. Der Messgerätehersteller empfiehlt die Einstellung einer Verweilzeit von mindestens 30 s. Die Messparameter wurden entsprechend verändert und die Messung durchgeführt.

Die Messung des Schersprungs erfolgte wie folgt (siehe Abb. 4.36): Zunächst

Abbildung 4.35: Fließkurve für TSD1a3 gemessen mit dem Doppelspalt– Messsystem.

wurde der Suspension eine konstante Verformungsgeschwindigkeit 0,1 s^{-1} aufgezwungen, bei der ein konstanter, zu dieser Verformungsgeschwindigkeit gehörender Viskositätswert eingestellt wurde. Dann wurde die Verformungsgeschwindigkeit sprunghaft auf 100 s^{-1} erhöht und wieder konstant gehalten. Die Suspension reagiert dabei zu Beginn mit einem unmittelbaren Abfall der Viskosität. Dieses Phänomen nennt man „undershoot“ (rapider Abfall der Viskosität). Danach steigt die Viskosität auf einen niedrigeren (zur neuen Verformungsgeschwindigkeit gehörenden Wert) leicht an. Dies entspricht dem thixotropen Verhalten des Materials [177]. Abschließend wurde die Scherrate wieder auf 0,1 s^{-1} abgesenkt und ein „overshoot“ beobachtet.

Die Kurve (Abb. 4.36) zeigt, dass die Viskosität bei einer konstanten Scherrate mit zunehmender Messdauer steigen wird und nach einer gewissen Dauer das Vorscherniveau erreicht wird. Im Ausgangszustand betrug die Viskostität η=2,1 Pa·s. Am Ende der Vorscherung $\dot{\gamma}$=0,1 s^{-1} lag sie bei η=8,9 Pa·s. Die Scherung $\dot{\gamma}$=100 s^{-1} führte zu einem Abfall der Viskosität bis zu einem Wert von η=0,8 Pa·s. Nach 30 s stabilisierte sich die Suspension bei η=0,9 Pa·s. Nach dieser Belastung wurden die Molekülketten des Polymers ausgerichtet und plastisch deformiert. Danach wurde die Scherrate auf 0,1 s^{-1} gesenkt. Die Viskosität stieg durch die Relaxation von η=5,9 Pa·s bis auf η=8,4 Pa·s. Die Viskosität ist niedrigerer als am Anfang der Messung. Diese Messung hat gezeigt, dass die Tauchsuspension TSD1a3 bei Belastung z.B. durch das Tauchbeschichten, schnell zur Ausgangsviskosität regeneriert und nach kurzer Zeit eine stabile Viskosität erreicht. Die TSD1a3 erfüllt damit die Voraussetzungen für das Tauchbeschichten der Substrate und zeichnet sich durch

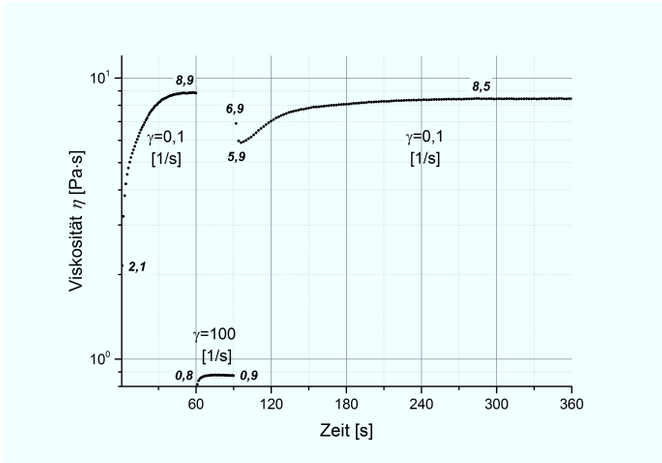


Abbildung 4.36: Relaxationskurve als Resultat des Schersprungversuchs der TSD1a3 gemessen mit dem Kegel–Platte–Messsystem.

eine sehr gute Qualität aus.

Langzeitverhalten der TSD1a3 Suspension

Zusätzlich wurde eine Stabilitätsanalyse der Suspension in einem längeren Zeitraum von 66 Tagen durchgeführt. Zuerst wurde im Verlauf von zwei Wochen mittels einem Rheometer mit Kegel–Platte Messsystem täglich eine Fließkurve aufgenommen. Dann wurde die Messung für die nächsten 2 Wochen an jedem 2 Tag durchgeführt. Danach wurde der Abstand für weitere 6 Wochen auf eine Messung pro Woche festgelegt. An den einzelnen Tagen wurden jeweils 3 Fließkurven aufgenommen. Aus den Kurven wurden für eine Scherrate von 10 s^{-1} (siehe 4.37) Langzeitkurven geplotet. Die Viskositätswerte am Messtag wurden als Mittelwert von allen Messungen in dem Messzeitraum für eine steigende und fallende Scherrate aufgezeichnet.

Nach dem 18–tägigen Viskositätsanstieg, unabhängig von der Scherrate, hat die Viskosität das Maximum erreicht und fing ab diesem Punkt wieder zu sinken.

Für den steilen Anstieg war wahrscheinlich das Quellen der Binder (Ethylcellulose) verantwortlich. Die Messung hat gezeigt, dass die rheologischen Eigenschaften in den ersten 30 Tagen nach Herstellung der Suspension leicht schwanken. Daher wird empfohlen, die Suspension erst nach dieser Zeit zu verwenden, um die reproduzierbaren Ergebnisse zu erzielen.

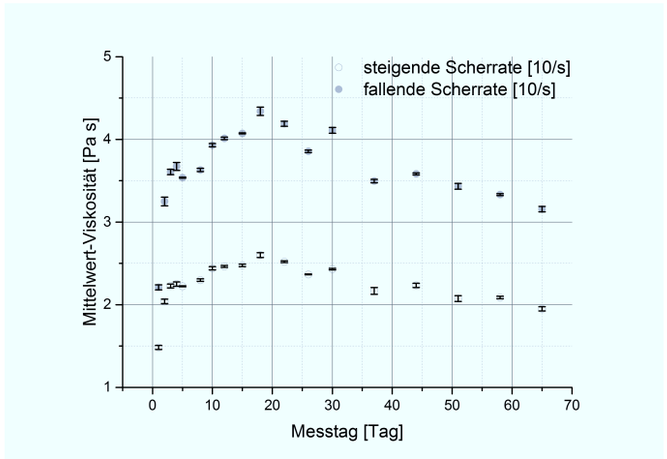


Abbildung 4.37: Langzeitverhalten der TSD1a3 Suspension gemessen mit dem Kegel-Platte Messsystem; Ergebnisse der Messungen mit steigender und fallender Scherrate von 10 s^{-1}.

Beschichtungsparameter und Schichtdicke

Die Tauchbeschichtung wurde zuerst auf porösen Substraten aus Crofer22APU durchgeführt. Anhand dieser Versuche wurden die Beschichtungsparameter für die Test Membranmodule (TM) abgeleitet. Im Fokus standen die Untersuchung der Bildung der Tropfkanten und deren Verlauf auf dem Modul (Schweißnaht, Blech und poröses Substrat) beim Ziehen aus der Suspension. Der Zusammenhang zwischen der Porosität, Rauheit, Ausziehgeschwindigkeit und den rheologischen Eigenschaften der Suspension wurde analysiert.

Für die Versuche wurden vier gleiche Substrate (durch Foliengießen hergestellt und bei 1150 ℃, 2h in Ar wärmebehandelt) ausgewählt. Die Dicke der Substrate beträgt ca. 1000 µm, die Breite ca. 38 mm und die Länge 140 mm. Folgende Ausziehgeschwindigkeiten wurden analysiert: 6,25; 12,5; 25 und 50 mm/min. Viskosität der TSD1a3 bei einer Scherrate von $\dot{\gamma}=10^1$ s^{-1} betrug 4,3 Pa·s. Die Tab. 4.8 fasst die Porosität und Tauchparameter zusammen. Die Rauheit der Beschichtungsoberfläche betrug R_A= 1,6 µm.

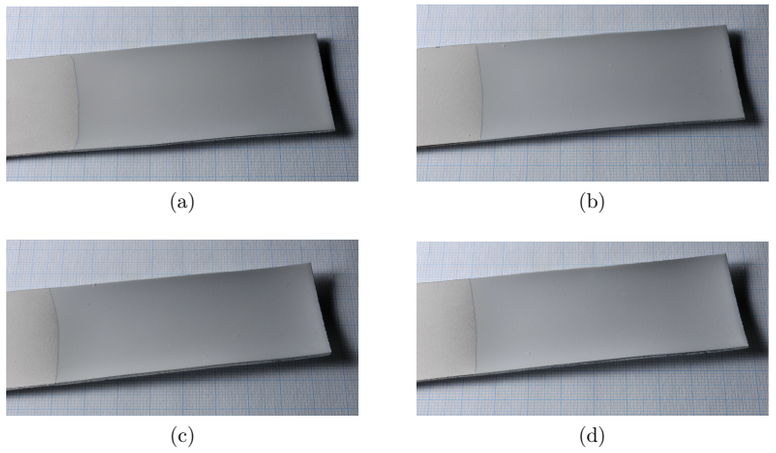
Nach der Beschichtung wurden die Substrate 16 h lang im Trockenschrank getrocknet und anschließend im Sinterungsofen bei 1100 ℃, 3 h lang in Ar wärmebehandelt. Diese Temperatur wurde von früheren Arbeiten von O. Büchler (IEK–1) übernommen. Die Substrate nach der Sinterung sind in Abb. 4.38 zu sehen. Die optische Kontrolle ergab eine gleichmäßige Schicht ohne sichtbaren Beschichtungsfehler. Bei allen Substraten wurde an der Stelle der Beschichtung eine Krümmung

Tabelle 4.8: Charakteristik der Substrate für Testbeschichtung mit TSD1a3.

Proben	Porosität [%]	Eintauchgeschw. [mm/min]	Ausziehgeschw. [mm/min]
TB-D1a3-6.25-38x140-1100-3-1	32,2	1000	6,25
TB-D1a3-12.5-38x140-1100-3-2	27,0	1000	12,5
TB-D1a3-25-38x140-1100-3-3	28,5	1000	25
TB-D1a3-50-38x140-1100-3-4	27,3	1000	50

festgestellt. Die Ursache für dieses Phänomen kann das bei dem Versintern von 8YSZ auftretende Schrumpfen der Schicht sein. Bei der Temperatur von 1100 ℃ nahm die Kriechfestigkeit des Substratmaterials–Crofer22APU ab und das Substrat wurde mechanisch instabil. Die im 8YSZ entstehenden Sinterungsspannungen gingen auf das Substrat über und führten zur Verformung des Substrats.

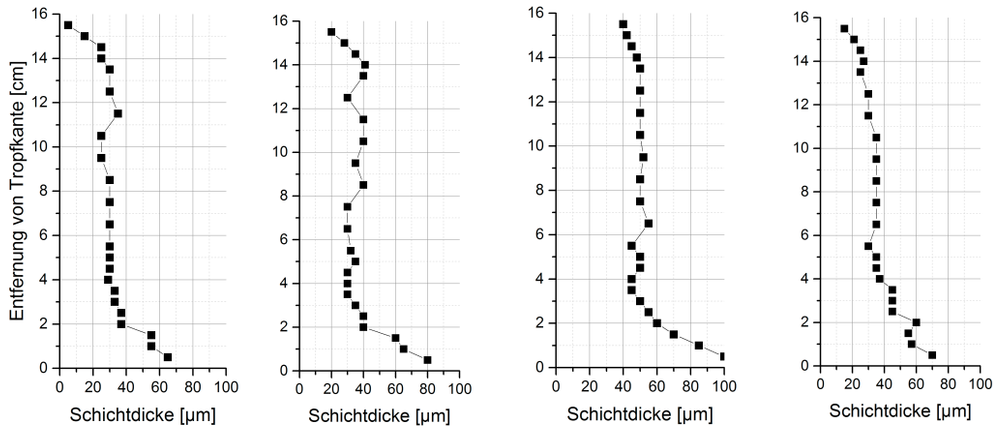
Die Qualitätskontrolle bestand aus der Messung der Schichtdicke mit einer Mikrometerschraube, die mit einer speziellen Messspitze mit einem Radius von 1,7 mm ausgestattet wurde. Diese Maßnahme sollte dazu führen, dass die Biegung des Substrats im Querschnitt die Ergebnisse möglichst wenig verfälscht.



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 4.38: Poröse Substrate nach der Beschichtung mit TSD1a3 und Sinterung bei 1100 ℃: a) TB-D1a3-6.25-38x140-1100-3-1 b) TB-D1a3-12.5-38x140-1100-3-2 c) TB-D1a3-25-38x140-1100-3-3 d) TB-D1a3-50-38x140-1100-3-4.

Die Resultate der Messung sind in Abb. 4.39 gezeigt.



(a) (b) (c) (d) (e)

Abbildung 4.39: a) Messpunkte auf dem Substrat; Verlauf der Tropfkante auf dem porösen Substrat, bei der Ausziehgeschwindigkeit von: b) 6,25 mm/s, c) 12,5 mm/s, d) 25 mm/s, e) 50 mm/s, und gesintert bei 1100 ℃, 3h an Ar.

Links wurden die Messpunkte auf dem Substrat aufgetragen. Rechts wurden vier Tropfkantenverläufe für untersuchte Ausziehgeschwindigkeiten gezeigt. Unabhängig von der Ausziehgeschwindigkeit wird für alle Tauchbeschichtungen ein charakteristischer Verlauf beobachtet. Die größte Schichtdicke entsteht an der Stelle, wo das Substrat am längsten im Kontakt mit der Suspension ist und nach Auszug die Tropfkante vorzüglich gebildet wird. Unabhängig von der Ausziehgeschwindigkeit wurde ein Tropfkantenbereich von 4 mm von der unteren Seite des Substrats ertannt. Im oberen Bereich der Beschichtung sinkt die Dicke auf eine Länge von ca. 4 mm und stabilisiert sich anschließend. Die erfasste Schichtdicke im mittleren Bereich betrug entsprechend (beginnend von 6,25 mm/min bis auf 50 mm/min): 29 µm, 35 µm, 50 µm, 33 µm. Bei allen Substraten sank ab einer Entfernung von 140 mm von der unteren Substratkante (ca. 3 mm von oberer Beschichtungskante) die Schichtdicke signifikant ab. Dieser Verlauf ist besonders für die Beschichtung von Modulen zur Wasserstoffabtrennung kritisch, da eine homogene Schichtdicke erforderlich ist. Aus diesem Grund wurde neben der notwendigen Maskierung auch an Methoden gearbeitet, um die Tropfkante möglichst weit (um ca. 4 mm) außerhalb des porösen eingeschweißten Substrats zu legen. Anhand dieser Ergebnisse und der optischen Analyse der Schichten nach der Wärmebehandlung wurde entschieden, die Ausziehgeschwindigkeit von 25 mm/min für weitere Versuche beizubehalten.

Kontaktwinkel

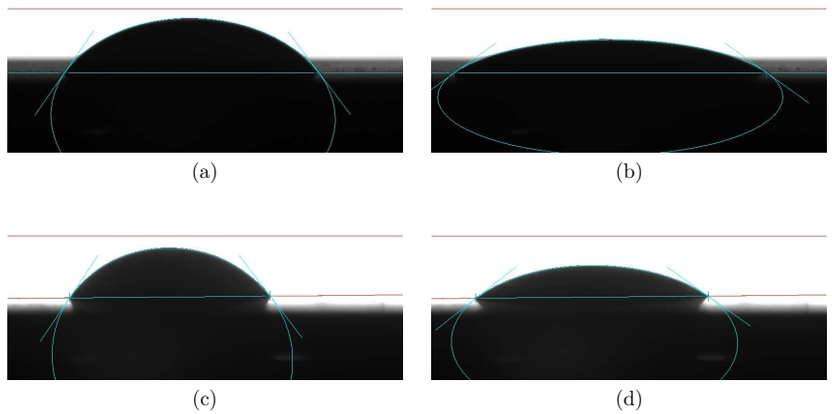
Der Kontaktwinkel wurde für beide Oberflächenqualitäten der Testmodule gemessen. Beide Oberflächen werden durch eine unterschiedliche Rauheit charakterisiert. In dem Fall des porösen Substrats betrug die mittlere Rauheit R_A von 1,62±0,03 µm. Eine Blechoberfläche weist eine R_A von 0,29±0,01 µm auf.

Kontaktwinkel zwischen porösem Crofer22APU Substrat und TSD1a3

Der erreichte Kontaktwinkel nach Absetzung des Tropfens betrug von der linken Seite der Tropfen 55,2° und von den rechten Seite 52,9°. Nach Einstellung des Gleichgewichts zwischen Suspension und Substrat sank der Kontaktwinkel links auf 35,4° und rechts auf 35,6°. Die Abb. 4.40 zeigt die beide Tropfen auf dem Substrat. Die zeitliche Differenz zwischen den beiden Aufnahmen betrug 2 min.

Kontaktwinkel zwischen Crofer22APU Blech und TSD1a3

Die Messung der Kontaktwinkel auf dem Crofer22APU Blech brachte sehr angeglichene Werte. Der Winkel sofort nach Absetzen der Tropfen war nahezu identisch zu porösem Substrat. Von linker Seite betrug er 55,3° und von rechter Seite 52,8°. Nach Einstellung des Gleichgewichts sinkte er links auf 37,5° und rechts auf 35,7°. Die Abb. 4.40 zeigt die beiden Tropfen auf dem Substrat.



(a) (b) (c) (d)

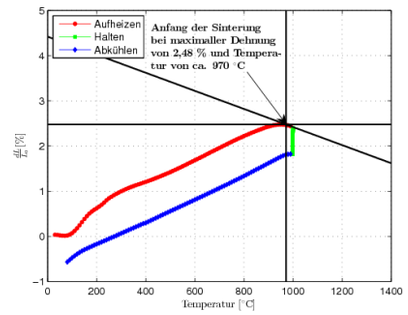
Abbildung 4.40: Kontaktwinkel eines Tropfens der TSD1a3 Suspension nach Absetzen auf die Oberfläche des porösen Crofer 22 APU Substrats: a) sofort nach Absetzen b) nach Erreichen des Gleichgewichts auf der Blech-Oberfläche c) sofort nach Absetzen d) nach Erreichen des Gleichgewichts.

Die gemessenen Werte des Kontaktwinkels deuten auf ein von Oberflächen unabhängiges Benetzen der Crofer22APU durch Tauchsuspension TSD1a3 hin. Das Verhalten der Suspension ist von der Polarität der Komponenten abhängig, und die rheologischen Eigenschaften der Suspension sind für den Kontaktwinkel verantwortlich. Diese Eigenschaften prädestinierten diese Suspension zum Beschichten von porösem Substrat und Blech. Trotz dieser guten Eigenschaften könnten die Oberflächen, wie die Schweißnaht problematisch sein, da dort zusätzlich das Problem der geometrischen Konformität kommt.

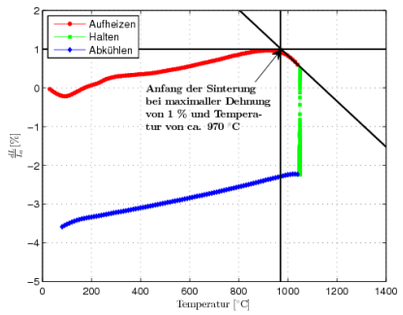
Sinterstudie am Pellets

Um das Sinterverhalten von 8YSZ genauer zu analysieren, wurden die Dilatometerkurven der Tosoh TZ–8Y aufgenommen. Die Abb. 4.41 zeigt das Sinterungsverhalten (Schrumpf) von den 8YSZ in Abhängigkeit von drei Sintertemperaturen: 1000 ℃, 1050 ℃ und 1100 ℃.

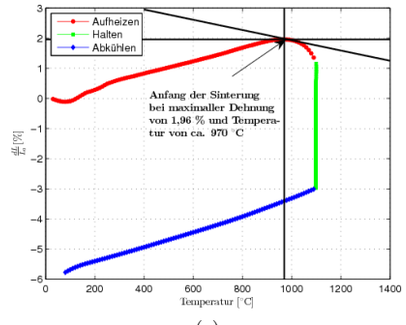
Bei einer Aufheizrate von 5 K/min setzt die Sinterung bei ca. 970 ℃ an. Durch den Wärmeintrag unterliegen die Presslinge einer Dehnung zwischen 1 bis 2,48 %, bevor die Schrumpfung einsetzt. Bei den gewählten Sintertemperaturen 1000 ℃, 1050 ℃ und 1100 ℃ wurde eine Schwindung von von 0,7 %; 2,7 % bis 4,1 % beobachtet. Insgesamt betrug der Schrumpfung nach Durchlaufen der Haltezeit und



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.41: Längenänderungen der Presslinge aus 8YSZ in Abhängigkeit der Wärmebehandlungstemperatur: a) 1000 ℃, b) 1050 ℃, c) 1100 ℃, 2 h in Ar.

dem Abkühlen ca. 0,6 %; 3,5 % und 5,8 %.

Durchbiegung der Metallsubstrate nach Beschichten und Wärmebehandlung der 8YSZ Schicht

Bei den Substraten mit Diffusionsbarriereschicht, die nicht durch Laserschweißen verarbeitet wurden und frei gesintert wurden, kam es zur Durchbiegung. Die Problematik der Durchbiegung beim Sintern von Crofer22APU wurde bereits in Kapitel 4.1 dargestellt. Für die Versuche wurden Substrate verwendet, die bei 1150 ℃ für 2 h an Ar unter Benutzung des Versuchaufbaus von Abb. 4.11a gesintert und anschließend mit einen Laser auf einen Durchmesser von 39 mm geschnitten wurden. Die Tabelle 4.9 präsentiert die Messergebnisse. Die Abbildung 4.42a zeigt ein

unbeschichtetes Substrat.

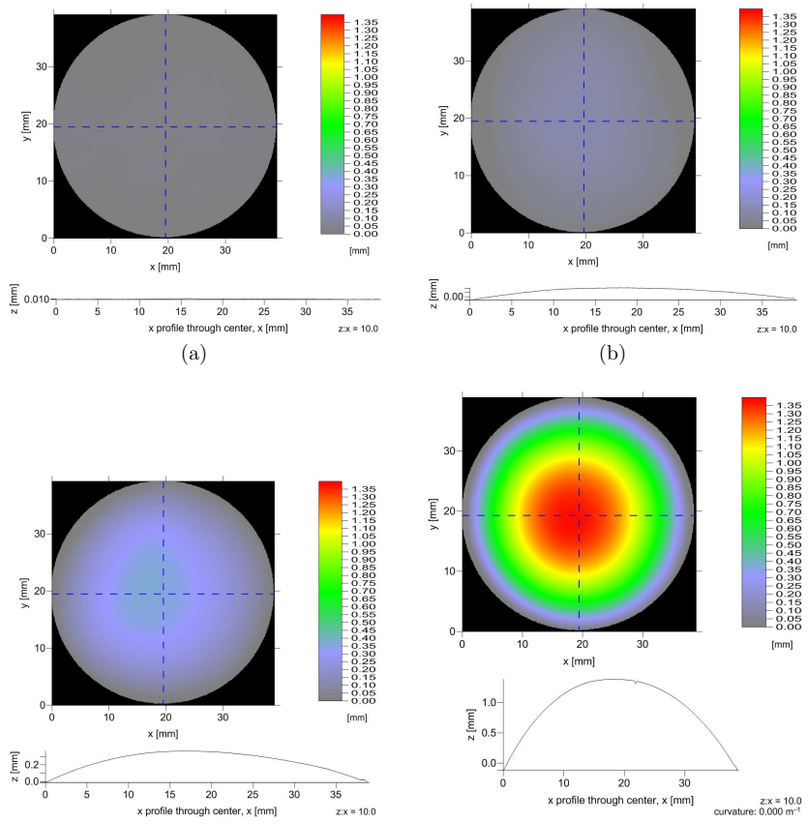
Tabelle 4.9: Durchbiegungsradius für beschichtete Substrate.

Probe	Sintertemp. [℃]	Kreissehne [mm]	Segmenthöhe [mm]	Radius [mm]
TB-d39-9	ohne Schicht	-	-	-
TB-D1a3-25-d39-1000-3-10	1000	39	0,11	19,96
TB-D1a3-25-d39-1050-3-11	1050	39	0,36	68,45
TB-D1a3-25-d39-1100-3-12	1100	39	1,35	258,91

Die Durchbiegung erscheint im Fall der beschichteten Substrate bereits ab Sintertemperatur von 1000 ℃. In der Abb. 4.42 ist die Beschichtung von unten aufgetragen, so ist auf den Analysebildern die unbeschichtete Seite sichtbar. Bei dieser Sintertemperatur beträgt der Krümmungsradius ca. 20 mm (siehe die Abb. 4.42b). Die Ursache für die Durchbiegung ist mit dem Versinterungsverhalten der Tosoh TZ–8Y Partikel, die bereits bei der Temperatur von 970 ℃ anfangen zu versintern, verbunden. Bei der Sintertemperatur von 1050 ℃ (50 ℃, die niedriger als die Wärmebehandlungstemperatur von Crofer–Substrat ist, (Crofer22APU unterliegt starken Verformung bei dieser Temp.) wurde ein Krümmungsradius von 68,45 mm verzeichnet (siehe Abb. 4.42c. Die Erhöhung der Sintertemperatur bis auf 1100 ℃ führte zu einer erheblichen Durchbiegung und Erreichen eines Radius von 258,91 mm (siehe Abb. 4.42d). Nach der Sinterung kamen die Proben konvex, mit den Rändern nach oben gewölbt. Für die Analyse wurden dann die Substrate um 180° umgedreht (die konkave Wölbung), um die Durchbiegung mittels Weißlichttopografmesser erfassen zu können.

Anhand der Ergebnisse der durchgeführten Sinterungstudie und Analyse mittels Weißlichtopograph wurde entschieden, die Sinterung des 8YSZ Beschichtung auf dem vorgesinterten Crofer22APU–Substrat bei einer Temperatur von 1000 ℃, 3 h in Ar durchzuführen. Eine noch niedrigere Sintertemperatur (<1000 ℃) war ungenügend, um die ausreichende Haftung der 8YSZ–Schicht sicherzustellen. Ferner war es bei den bereits beschichteten Substraten (wie bei den Substraten ohne Beschichtung) nicht mehr möglich den erfolgreich angewendete 'Bügelverfahren' zur Verhinderung der Ausdehnung in der z–Achse anzuwenden.

Beim Wärmebehandeln von metallischen Substraten mit keramischer Schicht findet die Theorie des nichtlinearen Kriechverhaltens ihren Einklang. Die hohe Deformation des Substrats in Form der Wölbung entsteht während Sintern von Crofer22APU–Substrats. Dies geschieht sowohl beim ersten Sintern als auch bei zweiten und ist stark von der Sintertemperatur abhängig. Die in dem Substrat durch Schrumpf induzierte Spannungen können reduziert werden, indem das Substrat einer Durchbiegung unterliegt, bzw. ein symmetrischer Aufbau angewendet



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 4.42: Durchbiegungsanalyse eines Crofer22APU Substrats: a) unbeschichtetet, b) nach Beschichten mit TSD1a3 Suspension und Sinterung bei einer Temperatur von 1000 ℃, 3 h in Ar, c) nach Beschichten mit TSD1a3 Suspension und Sinterung bei einer Temperatur von 1050 ℃, 3 h in Ar, d) nach Beschichten mit TSD1a3 Suspension und Sinterung bei einer Temperatur von 1100 ℃, 3 h in Ar.

wird [178]. Dies ist möglich, wenn das Substrat ein ähnliches E-Modul wie die keramische Schicht aufweist. Diese Art der geometrischen Rahmenbedingungen hat Einfluss auf das Verdichtungsverhalten [178].

Schichtdicke in Abhängigkeit der Wärmebehandlungsparameter

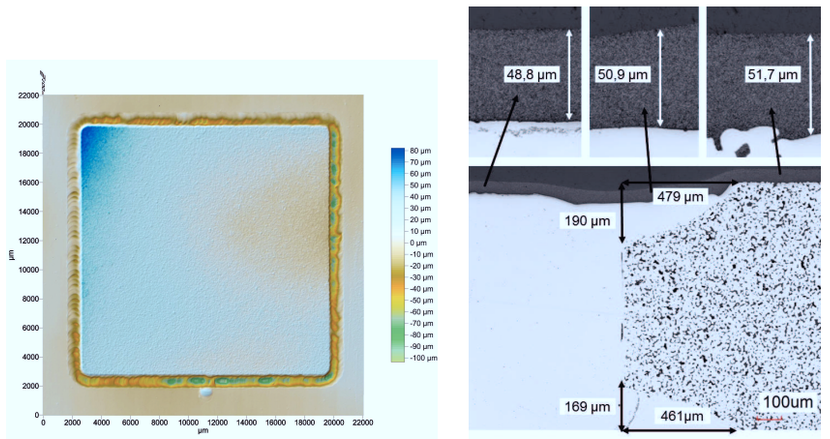
Die Schichteigenschaften (Adhäsion und Porosität der erzeugten Schichten) werden durch eine gezielte Wärmebehandlung angepasst. Für diesen Zweck werden die Test–Membranmodule nach der Tauchbeschichtung mit 8YSZ bei zwei Sintertemperaturen, 1000 ℃ und bei 1100 ℃ gesintert. In beiden Fällen dauerte die Sinterung 3h lang. Die Ofenatmosphäre wurde unter Vakuum mit einer Ar–Spülung eingestellt. Die Sintertemperatur hat nicht nur Einfluss auf die Adhäsion der Schicht auf dem Modul (bei höherer Temperatur ist der Schrumpf der 8YSZ stärker und die Porosität niedriger), sondern auch bei veränderter Porosität von eingeschweißtem porösem Substrat, das beim Versintern der 8YSZ ein zweites Mal eine Temperatur über 1100 ℃ aufheizt und dadurch der Erhöhung der Dichte und gleichzeitig der Senkung der Porosität unterliegt. Dieser Parameter ist vor allem aus Sicht der Permeabilität entscheidend.

Sintern bei 1000 ℃

Bei der Sintertemperatur von 1000 ℃ wurden die Pulverpartikel der 8YSZ wenig verdichtet. Durch leichtere Versinterung ist die Schichtdicke entsprechend dicker geblieben. Es fand eine kleinere Verdichtung der 8YSZ bezogen auf die Sinterung bei 1100 ℃ statt, somit blieb die Porosität höher. Die Abb. 4.43a zeigt die Topografie des Substrats nach dem Sintern.

Auf dem Bild sind keine Beschichtungsfehler sichtbar. Um die Qualität der Beschichtung genauer untersuchen zu können, wurden die Querschliffe präpariert und unter dem Lasermikroskop untersucht (siehe 4.43b). Die Bilder zeigen eine doppelseitige Schweißnaht. Die Qualität der Schweißnaht ist sehr gut, somit konnte eine dichte Verbindung gewährleistet werden. Rechts auf dem Bild 4.43b ist das poröse Substrat zu sehen. Die Schweißnaht erreicht eine Einfalltiefe in der y–Achse von 190 µm und geht um 479 µm in der x–Achse (Oben auf dem Querschliffbild) ins poröse Substrat hinein. Bei der Schweißnaht betrachtet von unten, betrug die Einflusszone der Schweißnaht entsprechend 169 µm und 461 µm. Die Ergebnisse entsprechen einem Mittelwert gemessen für vier Querschiffe samt Standardabweichung.

Das Schmelzen von porösem Substrat beim Lasern führt zur Entstehung von einer Vertiefung mit Unebenheiten, die beim Beschichten überbrückt werden müssen. Die Dicke der 8YSZ–Schicht auf dem Modul variiert, je nachdem auf welcher Oberfläche sie aufgetragen wurde. Auf den Modulen werden drei Oberflächen mit unterschiedlicher Rauheit und Porosität erkannt.



(a) (b)

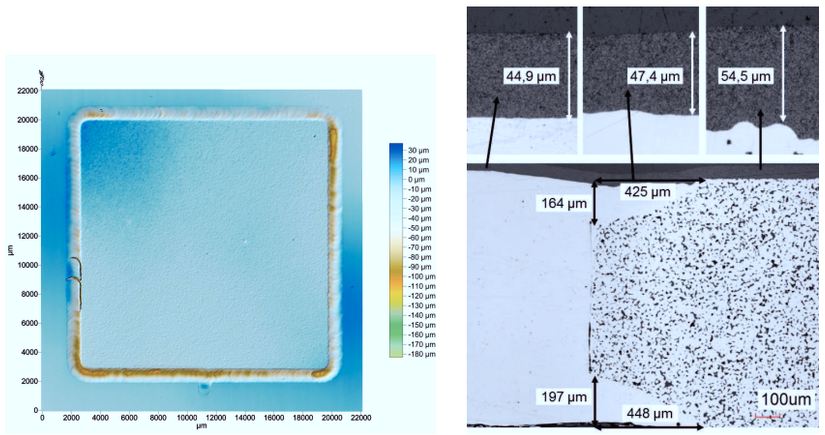
Abbildung 4.43: a) Aufnahme mit dem Weißlichtopograph von eingeschweißtem Substrat nach Beschichtung mit Suspension TSD1a3, 1000 ℃, 3 h in Ar b) Querschliff und die Schichtdicke an drei Stellen (v.l.n.r) Blech, Schweißnaht und Substrat.

Bei einer Sintertemperatur von 1000 ℃ betrugen die Schichtdicken für die Suspension TSD1a3: Blech $48,8 \pm 0,6$ µm, Schweißnaht $50,9 \pm 3,2$ µm, und am porösen Substrat $51,7 \pm 1,5$ µm. Die ziemlich hohe Viskosität der TSD1a3 Suspension, trägt dazu bei, dass die Schichtdicke unabhängig von der Oberfläche relativ gleichmäßig ausfällt.

Sintern bei 1100 ℃

Eine weitere Variante bei der Schichtentwicklung war die Erhöhung der Sintertemperatur auf 1100 ℃. Dabei treten in erster Linie im Vergleich zur Wärmebehandlung bei 1000 ℃ höhere Spannungen durch die höhere Schwindung bei 1100 ℃ auf. Die Abbildung 4.44a zeigt die Oberfläche des Substrats direkt nach dem Sintern. Links auf dem Bild sind im Schweißnahtbereich Risse und Abplatzungen der Beschichtung zu sehen.

Das Abplatzen der 8YSZ–Schicht wurde durch die überschrittene thermische Spannung und geometrische Gegebenheiten verursacht. Aufgrund der Modulgeometrie (3 Oberflächen mit Höhenunterschieden) wurde eine ungleichmäßige Schichtdicke im Bereich der Schweißnaht beim Tauchbeschichten erzeugt. Die während des Schweißens erzeugte Vertiefung verstärkte zusätzlich die thermische Belastung beim Sintern. Ein weiteres Problem ist die schlechte Adhäsion. Die glatte Oberfläche der



(a) (b)

Abbildung 4.44: a) Aufnahme mit dem Weißlichtopograph von eingeschweißtem Substrat nach Beschichtung mit Suspension TSD1a3 1100 ℃, b) Querschliff und die Schichtdicke an drei Stellen (v.l.n.r) Blech, Schweißnaht und Substrat.

Schweißnaht verhindert die Verbindung von 8YSZ zu Stahl. Die Abb. 4.44b zeigt den Querschliff des Substrats nach Beschichten und Sintern bei 1100 ℃. Die höhere Sintertemperatur führte zu einer besseren Versinterung des 8YSZ. Die Dicke der Schicht ist bei den verglichenen Proben im gleichen Bereich. Diese betrug an der Stelle des Bleches $44,9 \pm 0,5$ µm, an der Schweißnaht $47,4 \pm 4,2$ µm und am Substrat $54,5 \pm 1,1$ µm. Die Schweißnaht erreicht eine Einfalltiefe in der y–Achse von 164 µm und geht um 425 µm in der x–Achse (oben auf dem Querschliffbild) ins poröse Substrat hinein. Bei der Schweißnaht betrachtet von unten, betrug die Einflusszone der Schweißnaht entsprechend: 197 µm und 448 µm. Die Ergebnisse sind ein Mittelwert, gemessen für vier Querschiffe samt Standardabweichung.

Porengrößenverteilung nach DIN ISO 4003 (Bubble-Point-Test)

Die größten Poren und deren Verteilung für poröses Crofer22APU und mit 8YSZ beschichteten Substrate wurden im Bubble Point Test ermittelt. Die Bestimmung der größten Pore bei sehr feinen Filtern ist genauer als mit dem Porometer. Das Ergebnis der Messung wurde in der Tabelle 4.10 dargestellt.

Die größte Blase wurde für poröses Crofer22APU gemessen. Dieses ist auf die Partikelgröße des Pulvers zurückzuführen. Die Tauchbeschichtung mit 8YSZ–Suspension erzeugte die Reduzierung der Porengröße. Bei allen Proben wurde die

Tabelle 4.10: Verteilung der Porengröße von porösen Crofer22APU Substrate.

Substrat	Porengröße [µm]				
	1. Blase	2. Blase	3. Blase	4. Blase	5. Blase
Crofer22APU	4,6±0,1				
Crofer22APU + 8YSZ 1000 °C	2,0±0,2	1,8±0,5	1,5±0,4	1,4±0,5	1,5±0,1
Crofer22APU + 8YSZ 1050 °C	2,6±0,6	1,9±0,2	1,8±0,1	1,5±0,3	1,3±0,1
Crofer22APU + 8YSZ 1100 °C	2,6±0,5	2,3±0,5	2,2±0,5	2,1±0,3	2,1±0,3

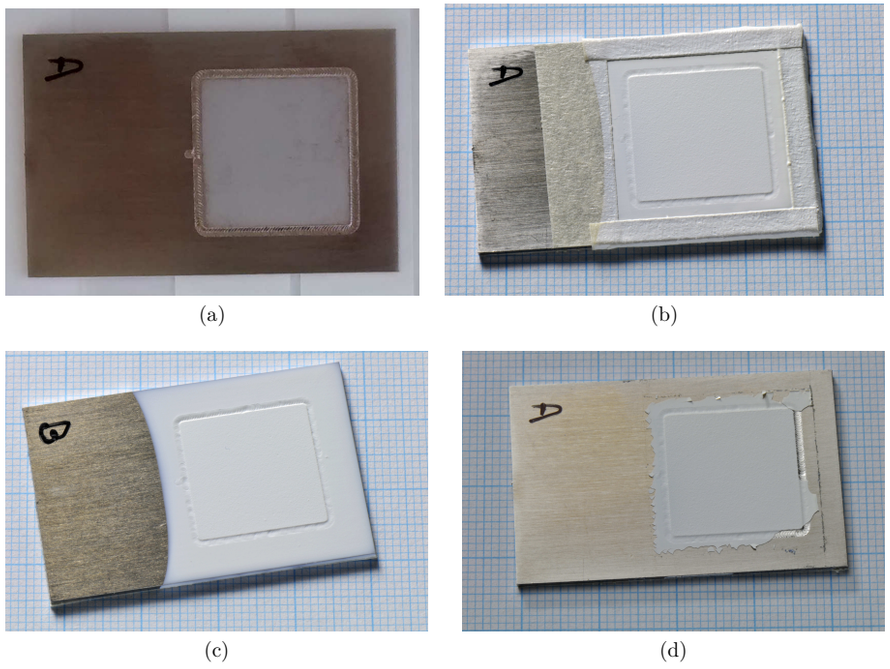
Tendenz beobachtet, dass mit steigender Sintertemperatur eine größere Porengröße erzeugt wird. Dieser Effekt wurde auch bei nacheinander gemessenen Blasen bestätigt. Grund für dieses Verhalten ist das sinterungsbediengte Schmelzen von kleinen TZ–8Y Partikeln während des Sinterungsvorgangs und der Entstehung von größeren Gebilden.

Die Messungen der Porengrößenverteilung an den Crofer22APU ohne Beschichtung verliefen gut. An den Substraten mit 8YSZ Beschichtung war es nicht möglich die Porengröße zu ermitteln. Grund dafür ist ein unzureichender Prüfdruck, der max. 11 bar (entspricht ca. 0,01 µm) beträgt. Dieser reicht nicht aus, um die Prüfflüssigkeit komplett aus der Probe zu entfernen. Ein höherer Prüfdruck war nicht möglich bzw. eine Prüfflüssigkeit mit niedrigeren Oberflächenspannung als 15,9 Dynes/cm war nicht verfügbar.

4.2.4 Übertragung auf Test–Membranmodule (TM) mit Schweißnaht

Die Beschichtung von TM wurde anhand der in Vorversuchen ermittelten Beschichtungsparameter durchgeführt. Die Ausziehgeschwindigkeit für die Beschichtungen mit der Suspension TSD1a3 wurde auf 25 mm/min festgelegt. Um das Substrat herum wurde beidseitig eine Schweißnaht mit einer Breite von 800 µm und einer Einfalltiefe von ca. 40 µm, von der Blechoberfläche angeschaut, angebracht. Die Maskierung erfolgte mit 3M™ 2836 Scotch Papier–Klebeband. Die Abb. 4.45a zeigt die TM vor dem Beschichten.

Die Beschichtung beider Testmodule fand wie im Fall der großen Substrate unter Reinraumbedingungen, Luftreinheitsklasse nach US Federal Standard 209E beträgt M4.5 (1000) statt. Nach dem Tauchbeschichten wurden die Proben 16 h lang in einem Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Auf der Abbildung 4.45 sind die Proben nach diesem Schritt zu sehen.



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 4.45: Kleine Testmodule aus Crofer 22 APU mit eingeschweißtem porösem Substrat vor Tauchbeschichtung: a) TBM-38x42-1, b) TBM-D1a3-25-38x42-1100-3-1, c) TBM-D1a3-25-38x42-1100-3-2, d) Kleines Testmodul nach Abzug des Maskierungstapes.

Im Fall der Probe TBM-D1a3-25-38x42-1100-3-1 auf der Abb. 4.45b wird noch zusätzlich das Maskierungstape abgezogen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.45d gezeigt. Die Adhäsion in Bereich der Schweißnaht war unzureichend, beim Abziehen des Maskierungstapes ist es zur Schichtabplatzung gekommen. Es wurde versucht, das Abziehen sofort nach dem Tauchbeschichten und vor dem Trocknen der Suspension durchzuführen. Dieser Schritt war zwar erfolgreich, jedoch kam es nach dem Sintern zur Entstehung von Rissen im Bereich der Schweißnaht. Eine Abhilfe schaffte Sandstrahlen der Schweißnaht und des umgebenden Bleches, wodurch die Haftung der Schicht signifikant verbessert wurde.

Durchbiegung der im Blechmaterial eingeschweißten porösen Substrate (Testmodule)

Bei den in das Fensterblech eingeschweißten porösen Substraten sieht die Durchbiegung anders aus. Durch die Schweißnaht wurden die Spannungen weiter an das Blech weitergeleitet. Dieses weist eine deutlich höhere Biegefestigkeit als die porösen Substrate auf. Dadurch werden die wärmebehandlungsinduzierten Spannungen durch Blechmaterial aufgefangen und die Durchbiegung des porösen Substrats verhindert. Die Bestätigung dafür wurde in Sinterungsversuchen an beschichteten Testmodulen bewiesen, siehe die Abbildung 4.46.

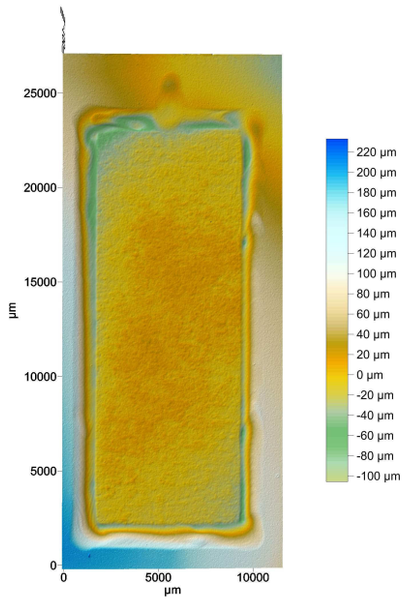


Abbildung 4.46: Ein im Bereich der Schweißnaht sandgestrahltes Testmodul, dip coated mit einer Ausziehgeschwindigkeit von 25 mm/min und gesintert bei einer Temperatur von 1100 °C, 3 h in Ar.

Abhängigkeit der Permeanz von Sintertemperatur und Schichtdicke

Die Messung der Schichtdicke wurde mittels einer Mikrometerschraube nach der Wärmebehandlung durchgeführt. Der Messfehler der Mikrometerschraube (Fa. Mitutoyo, Japan) die für die Messung genutzt wurde, beträgt ±2 µm. Die Messung wurde immer an der gleichen Stelle in der Mitte der Proben durchgeführt. Die

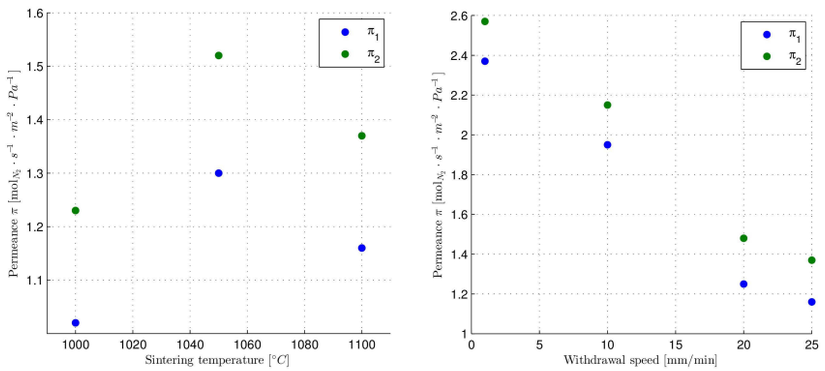
Tabelle 4.11: Permeanz der Testmodule mit unterschiedlichen Herstellungshistorie, gemessen bei 5 bar Druckdifferenz an der IMVT, KIT Karlsruhe.

Probe	Zieh-geschw. [mm/min]	Sinterungs-temperatur [℃]	Schicht-dicke [µm]	Π_1 $[mol \cdot Pa^{-1} \cdot s^1 \cdot m^{-2}]$	Π_2 $[mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1}]$
TBM-D1a3-25-38x42-1100-3-6	25	1000	22,0	1,02E-05	1,23E-05
TBM-D1a3-25-38x42-1100-3-7	25	1050	21,0	1,30E-05	1,52E-05
TBM-D1a3-25-38x42-1100-3-8	25	1100	20,0	1,16E-05	1,37E-05
TBM-D1a3-25-38x42-1100-3-9	10	1100	12,0	1,95E-05	2,15E-05
TBM-D1a3-25-38x42-1100-3-10	1	1100	1,0	2,37E-05	2,57E-05
TBM-D1a3-25-38x42-1100-3-11	20	1100	16,5	1,25E-05	1,48E-05

Messwerte haben einen Orientierungscharakter und in keinem Fall sollten sie als Absolutwerte verstanden werden. Der Kontrollparameter für die Schichtdicke ist die Ausziehgeschwindigkeit, da diese die Schichtdicke steuert und für die Reproduzierbarkeit verantwortlich ist. Ergebnisse der Messung sind in der Tab. 4.11 dargestellt.

Bei der Analyse der Permeanz in Abhängigkeit der Sintertemperatur wurden die höchsten Werte für das Testmodul, das bei 1050 ℃ gesintert wurde, erreicht. Die Permeanz in diesem Fall betrug $1,30 \cdot 10^{-5}$ und $1,52 \cdot 10^{-5} [mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1}]$. Der Unterschied in Schichtdicken zwischen 3 Sintertemperaturen ist zu vernachlässigen. Die höchste Wert bei 1050 ℃ kann daran liegen, dass bereits gebildete Sinterhälse durch Schrumpfung eine Porenstruktur gebildet hatten, die zur erhöhten Permeanz geführt hatte. Bei der Temperatur von 1000 ℃ sind die Poren für die Permeanz von N_2 zu klein und bereits bei 1100 ℃ ist die Struktur besser versintert und dadurch der Widerstand für N_2 höher. Um es zu verifizieren sind weitere Permeanzmessungen mit REM–Analyse der Struktur erforderlich. Die grafische Darstellung der Ergebnisse ist auf der Abb. 4.47a gezeigt.

Die Abhängigkeit der Permeanz der Testmodule von der Schichtdicke ist in der Abbildung 4.47b gezeigt. Die Erhöhung der Ausziehgeschwindigkeit führte zu dickeren 8YSZ Schichten. Eine dickere Diffusionsbarriere führte entsprechend zu einem höheren Gaswiederstand und somit einer kleineren Permeanz.



(a) (b)

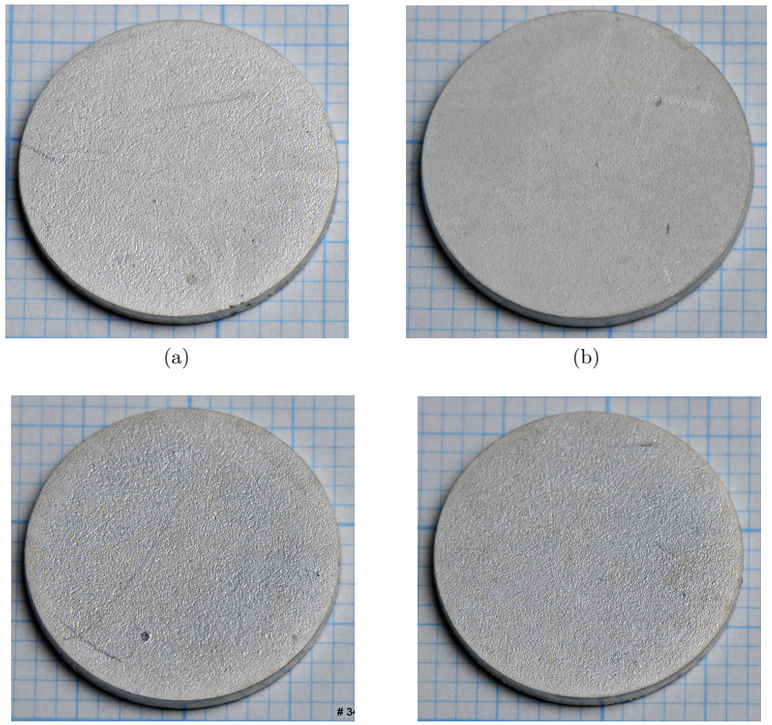
Abbildung 4.47: Permeanz von Stickstoff durch das Testmodul mit 8YSZ–Schicht bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von: a) Sintertemperatur der Testmodule, b) der Schichtdicke der Testmodule (Sintertemp. 1100 ℃, 3h in Ar).

4.3 Membran Funktionsschicht

4.3.1 Electrolessplated Pd–Membran

Parallel zu Membranherstellung am IMVT, KIT Karlsruhe wurden die Pd–Membranen auf mit 8YSZ beschichteten porösen Crofer22APU Substraten mittels Electroless Plating (ELP) bei Forschungspartner von Ricerca sul Sistema Energetico–RSE S.p.A.(RSE) in Mailand, Italien abgeschieden. Fertige Membranen, basierend auf einem Crofer22APU Substrat mit einem Durchmesser von 15 mm, gesintert bei 1150 ℃, 2 h in Ar, einer 8YSZ–Schicht, gesintert bei 1050 ℃, 3 h in Ar und Pd–Membranschicht siehe Abb. 4.48 wurden einer Fehleranalyse unterzogen. Im Falle der Proben PdM-D1a3-25-d15-1100-3-1, Pd–Dicke von 30 µm (Abb. 4.48a) und PdM-D1a3-25-d15-1100-3-2, Pd–Dicke von 34,6 µm (Abb. 4.48b) wurde die Aktivierung mittels $SnCl_2$ erzeugt. Bei weiteren Proben, PdM-D1a3-25-d15-1100-3-3, Pd–Dicke von 17,6 µm (Abb. 4.48c) und PdM-D1a3-25-d15-1100-3-5, Pd–Dicke von 17,6 µm (Abb. 4.48d) wurde der $NaBH_4$ zu Aktivierung verwendet. Ergänzend, wurden nach der Auftragung der Pd–Membran kleine Defekte auf den Proben aus der Abb. 4.48b und der Abb. 4.48c festgestellt.

Wie im Kapitel 3.3.2 erwähnt bricht die Pd–Abscheidung abrupt ab, wenn sich die Lösung braun verfärbt. Eine der Ursachen für dieses Verhalten kann die ionische Kraft der Lösung sein. Wenn der Pd–Komplex mit EDTA und NH_3 nicht mehr stabil



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 4.48: Pd-Membranen abgeschieden mittels ELP-Verfahren an der RSE, Milano (beschreibung im Text).

ist, werden die Pd^{2+}–Ionen in der Lösung freigesetzt und reagieren mit Hydrazin. Dabei entstehen freie Pd–Partikel, die dann als Pd–Ausscheidung am Boden des Reagenzglases zu finden sind.

Charakterisierung von electrolessplated Pd–Membranen

Für die Analyse wurden vier Membranen ausgewählt. Die Tabelle 4.12 zeigt die Bezeichnung und beschichtungsrelevanten Charakteristika der Membranen. Nach der optischen Kontrolle von gelieferten Membranen wurde eine Dichtheitsprüfung mit He durchgeführt.

Nach diesem Schritt wurden optisch die Stellen auf der Oberfläche der Pd–Membran ausgesucht, die einen Defekt aufweisen und anschließend unter REM

Tabelle 4.12: Pd-Membranen beschichtungsrelevante Parameter.

Substrat	Porosität [%]	Schichtdicke 8YSZ [µm]	Schichtdicke Pd [µm]	Dichtheit mit He [mbar l/s]	Dichtheit mit He [mol/(s·m²·Pa)]	Info
PdM-D1a3-25-d15-1100-3-1	26,8	20	30,0	2,24E-04	9,87E-10	
PdM-D1a3-25-d15-1100-3-2	27,1	7	34,6	5,90E-03	2,60E-08	Defekt
PdM-D1a3-25-d15-1100-3-3	27,0	26	17,6	1,29E-03	5,68E-09	Defekt
PdM-D1a3-25-d15-1100-3-4	26,1	15	17,6	3,90E-04	1,72E-09	

analysiert. Die Oberfläche des Defekts und ein Querschliff der Membran PdM-D1a3-25-d15-1100-3-2 wurde ausgewertet.

Zuerst wurde die obere Stelle aus der Abb. 4.49 analysiert. Im obigen Teil der Absenkung auf die Oberfläche wurde an drei Punkten eine EDX Analyse durchgeführt (Bild 1, und Analysierte Stellen: A, B, C). Neben Pd wurde an dieser Stelle eine signifikant erhöhte Menge an Si, Al, Fe und O detektiert. Die gefundenen Elemente sind dem Grundmaterial des Substrats zuzuordnen und deuten auf eine fehlerhafte Beschichtung mit 8YSZ an dieser Stelle hin. Ferner an dieser Stelle wurden auch die Ca, Na, Mg detektiert, die bei dem Beschichtungsprozess eingedrungen sind. Als Resultat verhindert die fehlende Diffusionsbarriere eine fehlerfreie Abscheidung des Pd und führt zu Erhöhung der Leckrate der Membran.

Die Analyse der zweiten Fehlstelle führte zum gleichen Ergebnis. Die fehlerhafte Beschichtung der Defektstellen des Substrats führte zwangsläufig zu einer erhöhten Leckrate. Diese zwei entdeckten Fehler auf dem porösen Crofer22APU Substrat wurden bei der Tauchbeschichtung optisch erkannt und absichtlich für weiteres Beschichten vorgesehen. Ziel war es zu bestätigen, ob Fehler dieser Art durch die Tauchbeschichtung eliminiert werden können. Leider ist es nicht möglich mit 8YSZ solche Fehler auf dem Substrat zu bedecken. Wie die Erkenntnis zeigt, sollte zukünftig bei der Auswahl des Substrats solche herstellungsbedingte Defekte genau beachtet werden. Eine aufwendige Qualitätskontrolle des Substrats ist der richtige Weg, um solche Fehler zu vermeiden.

Die Abb. 4.48b stellt ein mit Palladium beschichtetes Substrat vor. Das REM–Bild der Oberfläche ist in der Abb. 4.50 gezeigt. Zu erkennen ist eine dicht abgeschiedene Schicht aus Palladium mit einer ausgeprägten perlenartigen Struktur. Zwischen den einzelnen Pd–Körnern ist eine Grenzfläche zu erkennen. Die tiefer liegenden Pd–Partikel sind dichter aufeinander gepackt und bilden eine kompaktere

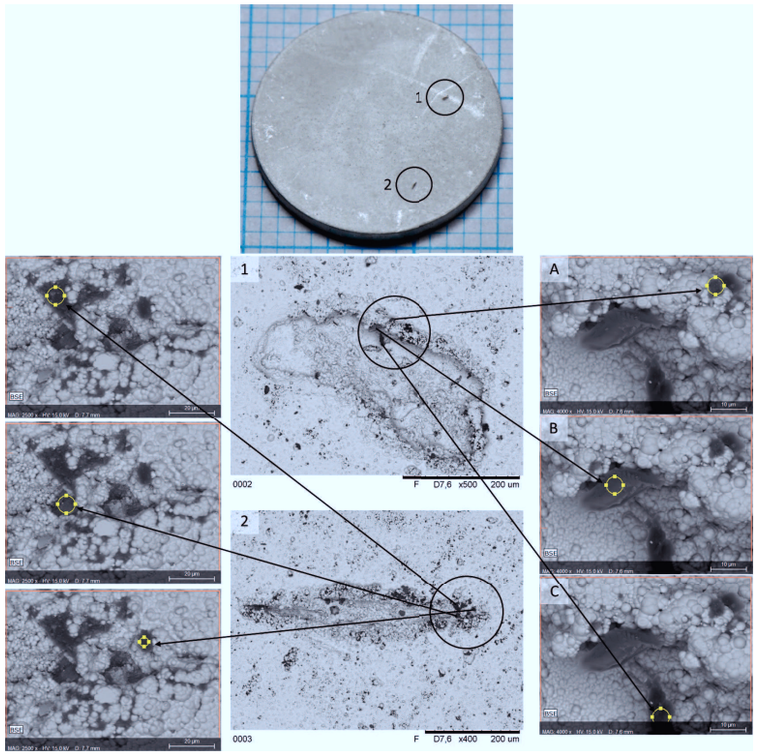


Abbildung 4.49: REM–Aufnahme von zwei Defektstellen der Pd–ebran PdM-D1a3-25-d15-1100-3-2.

Struktur. Die Größe der Körner liegt im Bereich von 1,5 µm bis 5 µm.

Diese Partikel haben nach der Analyse mit Rasterelektronenmikroskop eine Größe im Bereich von ca. 2 µm, siehe die Abb. 4.50. Um die Qualität der Beschichtung und die Interaktion zwischen nachfolgenden Prozessen zu untersuchen, wurde eine Analyse der Querschliffe durchgeführt. Die Abb. 4.51 zeigt den Membranaufbau. Unten ist ein poröses Crofer22APU Substrat mit einer Dicke von ca. 1000 µm, dann folgt eine Tosoh TZ-8Y Diffusionsbarriereschicht mit einer Dicke von ca. 30 µm. Oben wurde eine Pd-Funktionsschicht mittels ELP aufgetragen. Diese hat eine Dicke zwischen 3 und 5 µm.

Eine genauere Beobachtung der Grenzfläche zwischen Diffusionsbarriereschicht und Substrat im Materialkontrastbild ließ an einigen Stellen eine weiße metallische Verfärbung erkennen. In Abb. 4.52a ist eine derartige Stelle gezeigt, an der ein EDX–Spektrum aufgenommen wurde.

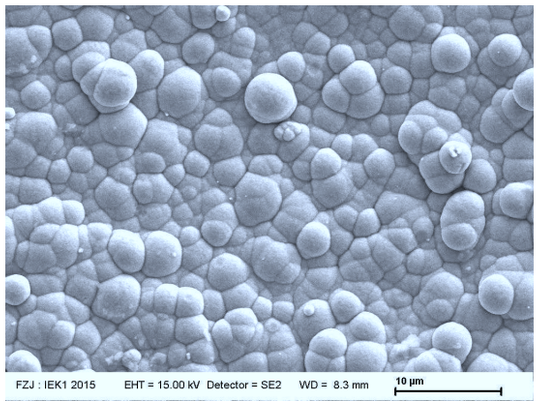


Abbildung 4.50: Ein REM–Bild der Pd–Mebran abgeschieden auf dem Substrat PdM-D1a3-25-d15-1100-3-6.

Das EDX–Spektrum dieser Stelle ist ebenfalls in Abb. 4.52 gezeigt. Die Spektren 2 (4.52c) und 3 (4.52d) zeigen ein Analyse des Crofer22APU–Grundmaterials. Dem gegenübergestellt ist das Spektrum 1 (4.52b). Hier wurden neben 8YSZ auch die Spuren von eindiffundiertem Pd an der Grenzfläche zum Metallsubstrat detektiert.

Das Pd, das an dieser Stelle gefunden wurde, stammt aus dem Abscheidungsprozess für die Pd–Beschichtung. Der Prozess, der ohne zusätzliche Stromzuführung von außen und nur durch chemisch induzierten Elektronenfluss angeregt wird, begünstigt die Abscheidung auf Stellen (Oberflächen), die elektrisch leitend sind. Da der Prozess nasschemisch durchgeführt wird, konnten die Pd–Ionen offensichtlich durch die poröse 8YSZ Diffusionsbarriere bis auf die Oberfläche des Crofer22APU–Substrats eindiffundieren.

Zusätzlich wurde eine Spektralanalyse der 8YSZ–Schicht durchgeführt, um eine mögliche Pd–Abscheidung inerhalb der 8YSZ–Schicht zu untersuchen. Die Abb. 4.53 präsentiert 4 aufgenommene Spektren. Neben Spektrum 1 4.53c, die Pd–Membran analysiert, wurde mit Entfernung von Pd–Schicht die sinkende Konzentration von Pd in 8YSZ detektiert (siehe Spektrum 4.53d). Um die Unterschiede in der detektierten Menge des Pd im Querschnitt des Substrats aufzuzeigen, wurde ein Spektrenvergleich aufgezeichnet (siehe Abb. 4.53b). Wie erwartet wurden die höchsten Mengen von Pd beim Spektrum 2 detektiert und in der Tiefe von 15 µm (gesehen von Pd–Schicht) wurden nur Spuren von Pd gefunden (Spektrum 4).

Die Evaluierung der Grenzfläche der aufgetragenen Pd–Schicht zu der 8YSZ–Schicht wurde anhand der Abb. 4.53a realisiert. Die Verbindung zu unterliegender 8YSZ–Barriereschicht ist aufgrund der durch paar Präparation induzierten Fehlstellen korrekt.

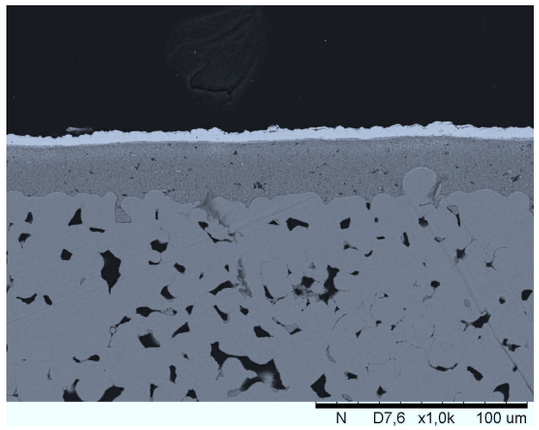


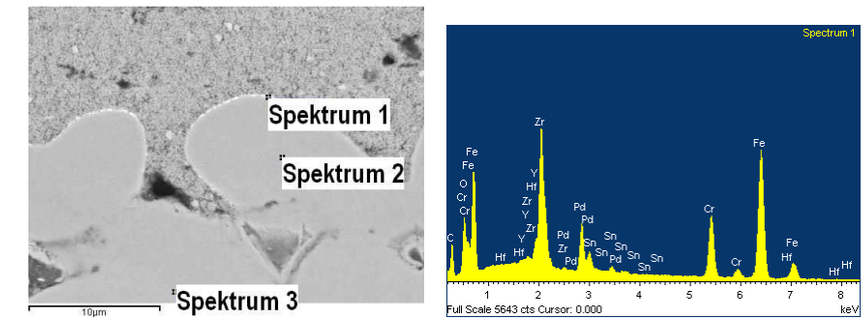
Abbildung 4.51: Querschliff der Pd–Membran (Pd/8YSZ/Crofer22APU) REM–Bild mit Schichtengradierung.

Übertragung auf Standardgröße

Anhand der Vorversuche mit kleinen Proben mit einem Durchmesser von 15 mm wurden die Standardsubstrate (39 mm Durchmesser) mit dem gleichen Parameter mit 8YSZ–Schicht beschichtet, bei 1050 ℃, 3 h in Ar versintert und mittels ELP Pd–Membran abgeschieden.

Zuerst wurde die Beschichtung der Substrate PdM-D1a3-25-d39-1050-3-6 und PdM-D1a3-25-d39-1050-3-7 mit Pd durchgeführt. Die optische Analyse der Schicht ergab ein unbefriedigendes Ergebnis. Der Grund dafür könnte die Benutzung eines Ultraschallbades für die Reinigung der Substrate zwischen den Pd–Beschichtungsvorgängen sein. Diese Reinigung von Lösungsbestandteilen-Reagenten wurde in einem Ultraschallbad durchgeführt. Weitere Substrate, die mit Pd beschichtet wurden, sind PdM-D1a3-25-d39-1050-3-8 und PdM-D1a3-25-d39-1050-3-9. Die Beschichtung fand in einer Glasschale in vertikaler Position statt (siehe Abb. 4.54). Diese Probenanordnung wurde gewählt, um die Abscheidung von Pd in die Lösung zu vermeiden und gezielt auf dem Substrat zu erreichen. Die Lösung war $PdCl_2$/EDTA mit Zugabe des Reagents N_2H_4 zur Aktivierung des Beschichtungsprozesses. Diesmal wurde die Reinigung anstatt mittels eines Ultrachalbades, unter fließendem Wasser (30 min.) und 2– bis 3– mal Eintauchen in deionisiertes Wasser vorgenommen. Anschließend wurden die Substrate mit Aceton gereinigt, um den Kleber von Maskierungstape (Rückseite) zu entfernen.

Nach 10 Beschichtungsdurchgängen und bei einer abgeschätzten Pd-Schichtdicke von ca. 10 µm wurde ein Dichtheitstest mit He durchgeführt. Der erreichte Wert betrug ca. 10^{-7} [mol/(s·m²·Pa)] bei einem Druckunterschied von 4,5–5 bar. Um die



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 4.52: Grenzfläche Crofer22APU/8YSZ und Spektren: a) REM-Bild mit markierten Analysestellen, b) Spektrum 1, c) Spektrum 2, d) Spektrum 3.

Dichtheit zu steigern, wurde entschieden, eine weitere Beschichtung auf dem Substrat durchzuführen. Diese wurde so lange vorgenommen, bis eine Schichtdicke von 25 µm erreicht wurde (ermittelt aus Gewicht des Substrats). Eine erneute Dichtheitsmessung ergab ein Leckrate von 10^{-9} [mol/(s·m²·Pa)]. Die Sichichtdicke wurde in RSE aus dem Gewicht nach Umrechnung des verbrauchten Pd und der Relevanzwerte ermittelt. Aufgrund des ausgewählten Schichtdicke–Messprinzips von Partner in RSE, weichen die Werte von den Werten, die mittels REM–Mikroskop bestimmt wurden ab. Eine mögliche Ursache könnten die Klebstoffreste, die in Poren des Substrats eingedrungen sind, sein. Die beschichteten Proben sind in der Abb. 4.55 gezeigt. Die erreichte Qualität der Pd-Schicht ist sehr gut.

So präparierte Membranen wurden anschließend bei Partner, RSE in Mailand auf die Gasdichtigkeit untersucht.

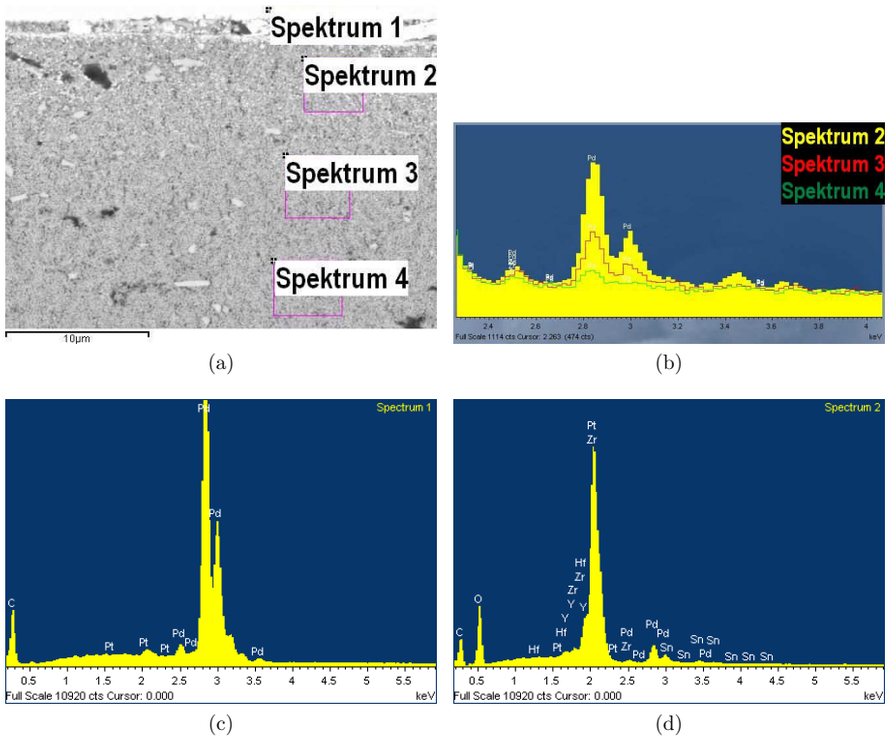


Abbildung 4.53: REM–Bild mit Spektren von Pd-Membran und unterliegender 8YSZ Diffusionsbarriere: a) REM–Bild mit markierten Spektren, b) Spektrenvergleich, c) Spektrum 1, d) Spektrum 2.

Permeationsmessung

Tabelle 4.13 zeigt die erreichte He–Permeanz der Substrate nach Pd-Abscheidung.

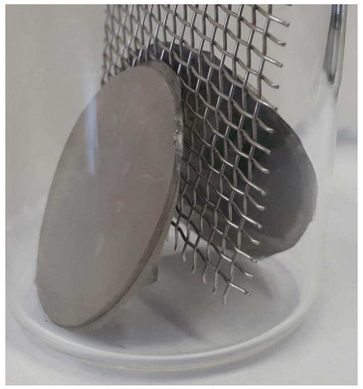


Abbildung 4.54: Positionierung der Substrate PdM-D1a3-25-d39-1050-3-8 und PdM-D1a3-25-d39-1050-3-9 beim ELP Beschichten, RSE, Mailand.

Tabelle 4.13: Ergebnisse der He–Permeation durch die Pd–Membran.

Substrat	Pd–Schichtdicke [µm]	Druckdifferenz [mbar]	Dichtheit (He) [mol/(s·m²·Pa)]
PdM-D1a3-25-d39-1050-3-8	25	1785	5.48E-09
PdM-D1a3-25-d39-1050-3-6	13	4790	5.39E-06
PdM-D1a3-25-d39-1050-3-7	4	4780	8.62E-06
PdM-D1a3-25-d39-1050-3-9	28	5205	3.01E-09

Abbildung 4.55: Mit Pd beschichtete Substrate PdM-D1a3-25-d39-1050-3-8 (links) und PdM-D1a3-25-d39-1050-3-9 (rechts) mittels ELP, RSE, Mailand.

4.3.2 Folien basierte Pd–Membran

Durchfluss von H_2 durch das Testmodul mit angeschweißter Pd–Folie

Die Abb. 4.56 zeigt die Membran nach den durchgeführten Permeationstests. Die Anwendung von einem Betriebsdruck über 20 bar hat dazu geführt, dass die Pd–Folie sehr dicht an die Struktur angepresst wurde. Da die Pd–Membran fest an die darunterliegende Struktur angepresst ist (thermisch-mechanische Verformung des Pd und mechanische Abdichtung mit 8YSZ–Schicht), wurde angenommen, dass die H_2–Permeation der zur Verfügung stehenden Fläche der Sintermetallflächen entspricht.

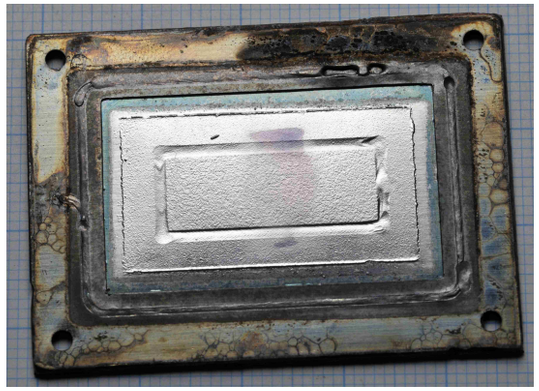
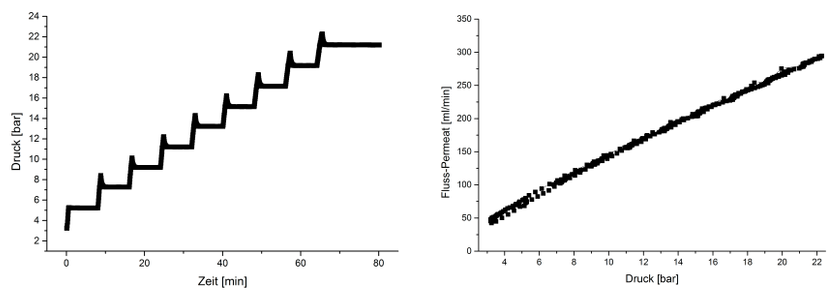


Abbildung 4.56: Bildaufnahme vom Testmodul nach mehreren Permeationstests.



(a) (b)

Abbildung 4.57: Wasserstoffffluss durch ein eingeschweißtes Testmodul mit Pd–Membran bei 400 ℃: a) Druckanstiegskurve, b) Durchfluss.

Schon bei einer Betriebstemperatur von 400 ℃ wurden sehr hohe Flüsse erzielt. Das Minimum betrug 42,479 ml/min und wurde bei 3,25 bar Druckdifferenz erzielt. Ein Maximum von 294,517 ml/min wurde bei einem Druck von 22,28 bar erreicht. Unter Berücksichtigung der Sintermetallfläche von 6,8 mm x 20,5 mm wurde eine 1,5 bis 3 fache Verbesserung gegenüber der Messungen früherer Arbeiten erzielt [179]. In der zitierten Arbeit von Tim Böltken wurden die Pd–Membranen mit geätzten Lochblechen aus Edelstahl (1.4301) unterstützt, die eine Dicke von 50 µm aufwiesen. Die Löcher wiesen einen Durchmesser von 140 µm auf und hatten einen Abstand von 80 µm zueinander.

Dichtheitstests an der Pd–Membran

Zur Ermittlung der Gasdichtigkeit wurde die Membran mit einem N_2–Gasdruck beaufschlagt. Die Versuche wurden bei 400 ℃ und 550 ℃ durchgeführt. In Abb. 4.58 ist der N_2–Fluss durch die Pd–Membran in Abhängigkeit des Drucks bei 400 ℃ gezeigt. Im Rahmen der Messgenauigkeit wurde bis zum maximalen Druck von 20 bar kein signifikanter Stickstoffdurchfluss nachgewiesen. Somit konnte bewiesen werden, dass der Membranreaktor bei dieser Temperatur funktionsfähig ist und die entsprechende Schweißnähte gasdicht sind.

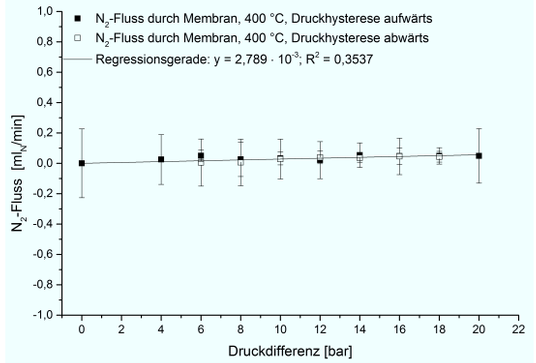


Abbildung 4.58: Dichtheitstest der Pd–Membran mit Stickstoff bei 400 ℃, Messung am IMVT, KIT in Karlsruhe.

Die starke Anpressung der Pd-Membran an das Testmodul führte dazu, dass in der Membran bei einer weiteren Temperaturerhöhung von 400 ℃ bis auf 550 ℃ mit 5 K/min Risse auftreten. Das Modul wurde immer bei einem Differenzdruck von 0 bar auf die Messtemperatur gebracht und dann getestet. Die Abb. 4.59 stellt den Fluss durch die gerissene Membran dar.

Bei 550 ℃ und einem Differenzdruck von 14 bar sind die ersten Risse entstanden. Der Stickstofffluss steigt nach der Defektbildung linear mit dem Druck an und wird

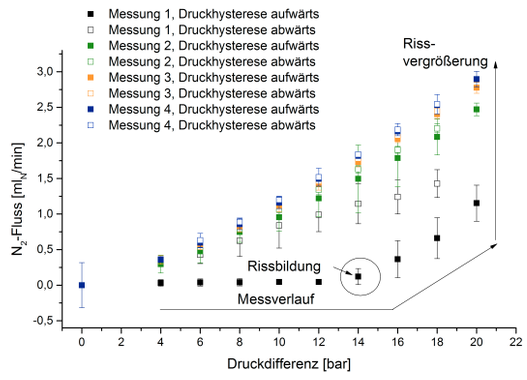


Abbildung 4.59: Dichtheitstest der Pd–Membran mit Stickstoff bei 550 °C, Messung am IMVT, KIT in Karlsruhe.

mit zunehmender Zahl an Messzyklen größer. Der N_2–Fluss durch die Membran erreicht dann einen Maximalwert von 3 ml/min bei 20 bar Druckdifferenz.

4.4 Anwendungsfall CO_2 selektiver Membranen in fossil befeuerten Kraftwerken

Die im Rahmen der Arbeit entwickelten metallischen Substrate könnten aufgrund der Schweißeigenschaften als CO_2–selektiven Membranen im Rauchgaskanal in fossil befeuerten Kraftwerken eingesetzt werden. Im weiteren Teil der Arbeit wird die Eignung in der Hinsicht auf die Korrosionsbeständigkeit genauer untersucht. Neben der Auslagerungsversuche unter Realbedingungen im Rauchgaskanal wurden die Substrate mit Blechmaterial im Labor in Autoklaven getestet. Ein beschleunigter Auslagerungsversuch im Rauchgaskondensat sollte die Korrosionsbeständigkeit verifizieren. Anschließend wurden die Stromdichte–Potential–Kurven aufgenommen, um den Einfluss des Elektrolyts, Legierung und Porosität hinsichtlich der Anwendung von drei Legierungen (Crofer22APU, 316L und Plansee ITM) abzuschätzen.

4.4.1 Herstellungsbedingte Neigung zur Korrosion von pulvergesinterten Stählen

In hoch legierten Stählen, die in einem pulvermetallurgischen Verfahren hergestellt wurden, liegt eine durch das Processing verursachte Porosität vor. Diese verschlechtert in der Regel die Korrosionsbeständigkeit der Stähle [180]. Die Poren, abhängig von ihrer Größe und Geometrie führen zu verstärkter Korrosion aufgrund der

Bildung von Lokal–Elementen (engl. concentration cell corrosion) [181, 182]. Die Dynamik dieser Korrosion hängt vom Konzentrationsgradient (u.a. reduzierte Sauerstoffgehalte) der Korrosionslösung in den Poren und dem umgebenden Medium ab [183].

Darüber hinaus ist die dem Angriff ausgesetzte Oberfläche der porösen Substrate deutlich größer als bei nicht-porösen Metallen. Dies macht sich in Korrosionstests in einem erhöhten Wert des Korrosionsstromes $I_{\text{corr-pol}}$ bemerkbar. Die Korrosion setzt von der Oberfläche an. Ferner wirken die Poren für Elektrolyte als geschlossene Porosität [184]. Die für den Angriff bestehende Oberfläche hängt von der Art der Porosität und Flächenspannung der Elektrolyte ab.

4.4.2 Auslagerung im Rauchgaskanal

Der Probenhalter wurde am Ende des Rauchgasrohres, hinter dem Nasselektrofiltermoduls platziert. In der Rauchgasatmosphäre herrschen Temperaturen bis zu ca. 70 ℃. Die Rauchgaszusammensetzung nach Auskondensation ist aus der Tabelle 4.15 zu entnehmen.

Die Substrate wurden nach 14 Tagen Auslagerung ausgebaut und dokumentiert (siehe die Abb. 4.60). Nach dem optischen Erscheinungsbild kann die Stärke des Angriffs auf die untersuchten Stähle wie folgt angeordnet werden: Crofer22APU>316L>Plansee ITM26. Um die Korrosion qualitativ untersuchen zu können, wurde eine REM–Analyse in Verbindung mit EDX durchgeführt.

Abbildung 4.60: Substrate nach Auslagerung im Rauchgaskanal von Braunkohle befeuertem Kraftwerk von RWE Niederaußem, 14 Tage bei 68 ℃ und 100 % rel. Feuchte: a) 1.4760 Crofer22APU, b) 1.4404 316L, c) ITM26 Plansee.

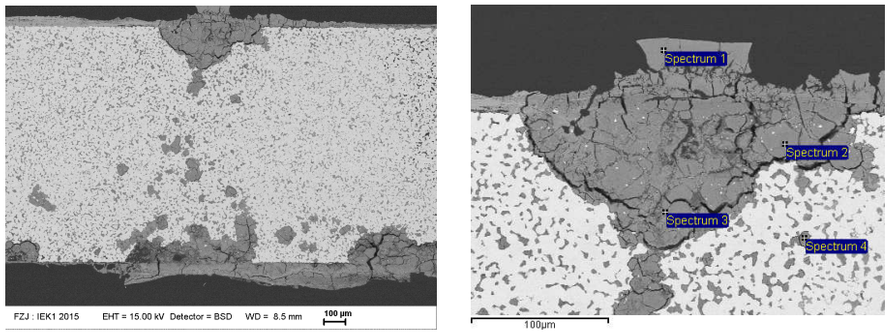
Für die Mikroskopie wurden drei Arten der Proben vorbereitet. Jedes Substrat mit einem Durchmesser von ϕ=39 mm wurde mittels einer Diamantdrahtsäge in 4 Teile getrennt. Darum wurden die Streifen mit jeweils ca. 10 mm Breite wie folgt präpariert:

- Querschliff,
- Sprödbruchfläche,
- Aufsicht auf die korrodierte Oberfläche.

REM–Analyse vom Querschliff

Crofer22APU

Die Abb. 4.61a zeigt den Querschliff des Substrats nach 14 Tagen Auslagerung. Durch den Querschnitt der Probe wird ein starker Korrosionsangriff beobachtet. Eine genauere Analyse von Korrosion von oben auf dem Bild wurde durchgeführt (siehe Abb. 4.61b).

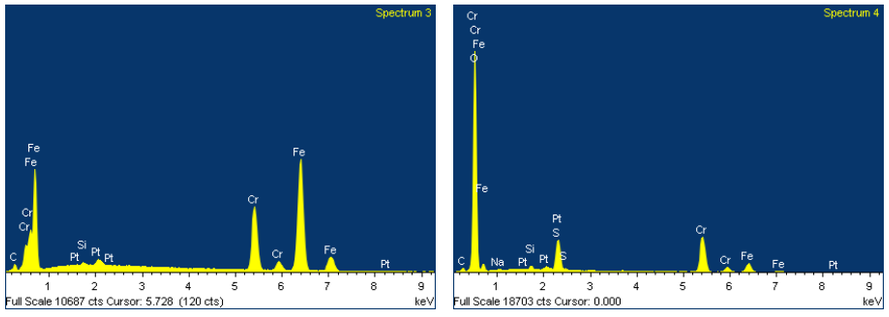


(a) (b)

Abbildung 4.61: Starke Korrosionseingriff durch den Querschliff des Crofer22AU Substrats: a) REM-Bild (Anströmseite von oben), b) REM-Bild mit den Messpunkten der EDX-Analyse.

Die jeweiligen 2 Spektren sind in Abb. 4.62 dargestellt. Die Spektren zeigen eindeutig eine starke Oxidation des Crofers und Bildung von Fe– und Cr–Oxiden. In den Poren (Abb. 4.62b) werden neben erwähnten Oxiden auch Sulfide beobachtet.

Der Querschnitt des Substrats im Bereich der Anströmseite (Abb. 4.63a) zeigt eine starke Bildung von Korrosionsprodukten auf der Oberfläche des Substrats. Die gebildete Schicht weist eine Dicke von ca. 100 µm und eine aufgelockerte Morphologie mit teilweiser Schichtstruktur auf. An der Grenzfläche zwischen dem Crofer22APU Substrat und der Oxidschicht ist ein Korrosionseingriff des Grundmaterials zu sehen. An dieser Stelle nehmen die Partikel eine abgeflachte, bzw. spitze Form an (gewöhnlich werden die Partikel nach Wärmebehandlung rund). Auch im Inneren des Substrats sind deutlich ausgeprägte Korrosionsprodukte zu beobachten. Eine spektrale Analyse in Abb. 4.63 zeigt die Zusammensetzung der Oxidschicht.



(a) (b)

Abbildung 4.62: Crofer22APU, Spektren von Korrosionsstelle aus der Abb. 4.61b: a) Spektrum 3, b) Spektrum 4.

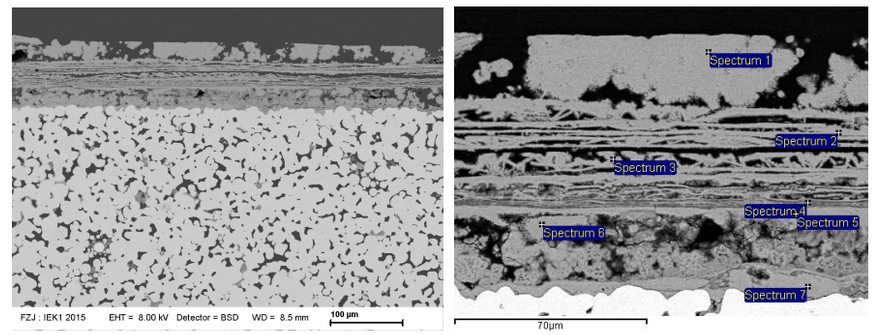
In allen Spektren ist eine Verbindung von Fe–, Cr–, Mn– mit Sauerstoff in Form von Oxiden zu sehen. An dieser Stelle ist eine starke Diffusion von Legierungselementen in die Korrosionsschicht zu sehen. Eine Analyse der Poren direkt unter der Oxidschicht ist in Abb. 4.64 dargestellt.

Auch im Inneren des Substrats fand eine starke Oxidation statt. Außer der abweichenden Anwesenheit des Si in Poren, die in der Asche aus dem Rauchgas zu finden ist, bzw. aus der Präparation kommt, wurden vorwiegend Fe– und Cr–Oxide analysiert. Eine qualitative Analyse des Spektrums 4 (Abb. 4.64b) auf den Gehalt an Fe und Cr zeigte, dass an dieser Stelle eine Anreicherung des Chroms (von 21,5 % bis auf 23,98 %) und eine leichte Anreicherung von Eisen (von 76,3 % bis auf 75,5 %) auftritt. Dies kann auf die Diffusion des Cr in die Oxidschicht und Bildung von Schutzoxiden auf der Oberfläche der Poren hindeuten.

Eine vergrößerte Aufnahme der Poren in die Mitte des Querschliffs ist in Abb. 4.64c dargestellt. Um die Partikel herum und auf den naheliegenden Partikeln ist eine nadelartige Schicht entstanden. Die EDX–Analyse an dieser Stelle (Abb. 4.64d) ergab die Diffusion von Legierungselementen aus dem Crofer22APU Stahl in die Oxidschicht.

Die Analyse der Zusammensetzung des Grundmaterials in der Nähe der Oxidationsstelle erbrachte wie im Fall des Spektrums 4 eine Cr Anreicherung (bis auf 23,64 %) und Abreicherung von Fe auf 74,96 %.

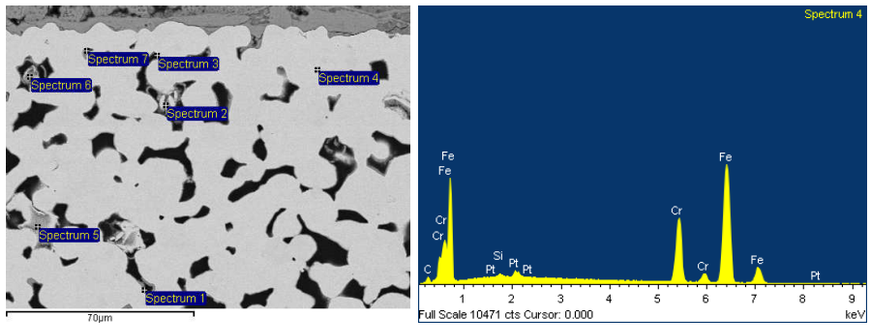
Um den Korrosionsangriff von unterer Seite des Substrats zu quantifizieren, wurde eine Spektralanalyse des unteren Teil des Substrats durchgeführt (Abb. 4.64e). Wie in den Poren, sowohl im oberen Teil des Querschnitts als auch im unteren, wurden die gleichen Elemente nachgewiesen. Die Abb. 4.64f zeigt das Spektrum 2 aus der Oxidschicht in den Poren.



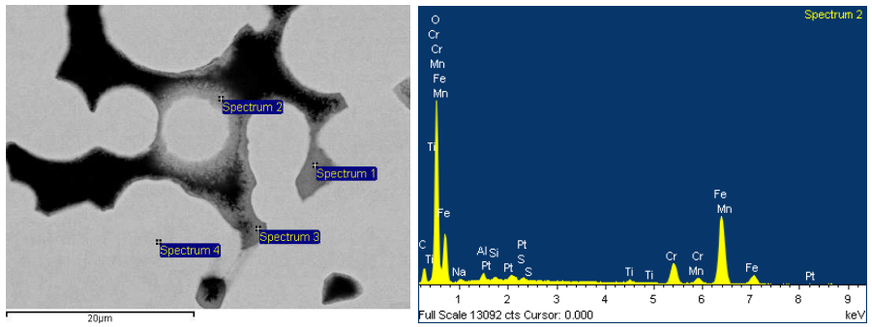
(a) (b)

(c) (d)

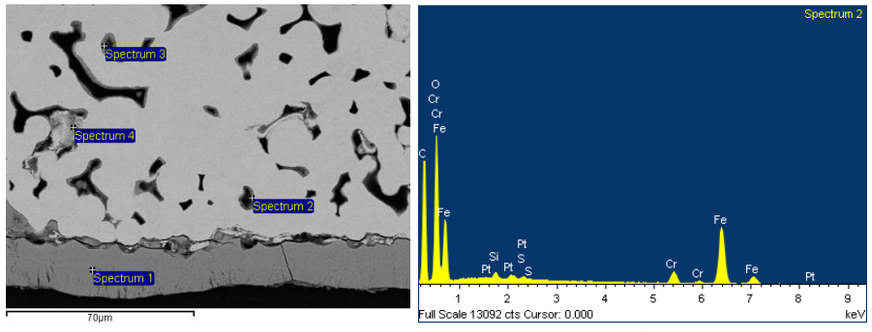
Abbildung 4.63: Oxidschicht auf Crofer22APU Substrat: a) REM–Bild, b) REM–Bild mit markierten Stellen. EDX–Analyse der Oxidschicht: c) Spektrum 4, d) Spektrum 7.



(a) (b)



(c) (d)

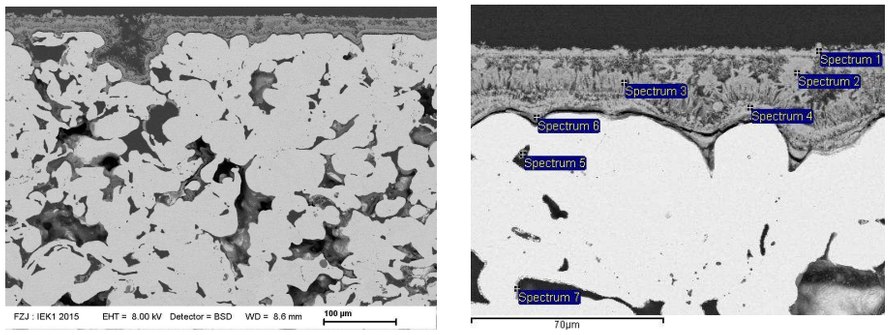


(e) (f)

Abbildung 4.64: Oxidschicht auf Crofer22APU Substrat: a) REM–Bild mit indizierten Stellen, b) Spektrum 4; in den Poren: c) REM–Bild mit indizierten Stellen, d) Spektrum 2; sowie von unterer Seite: e) REM–Bild mit indizierten Stellen, f) Spektrum 2.

316L

Die zweite Analyse wurde für das Substrat aus 316L Stahl gemacht. Die Morphologie der Oxidschicht ist in Abb. 4.65a gezeigt. Die Dicke der Oxidschicht auf der Oberfläche beträgt ca. 25 µm, aber die Oxidbildung setzt sich auch in mehreren Porenlagen tief in das Volumen des Substrats fort.



(a) (b)

Abbildung 4.65: EDX Analyse der Korrosionsprodukte auf dem 316L Substrat: a) REM–Bild Übersicht, b) REM–Bild mit markierten Stellen der EDX–Analyse.

Eine deutliche Darstellung der Oxidschicht zeigt Abb. 4.65b. Die Analyse begann mit der Aufnahme der EDX–Spektren der Oxidschicht. Dort konnten vier Bereiche mit unterschiedlicher Morphologie gefunden und miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse der EDX–Analyse sind in der Abb. 4.66 zusammengefasst.

Das Ergebnis weist auf die Bildung von Korrosionsprodukten sehr ähnlicher Art an allen analysierten Stellen hin. Es sind in Oxidschicht und in Poren nadelartige Gebilde aus Eisenoxid entstanden. Im Spektrum 5 (Abb. 4.66b) wurden die Elemente aus Grundlegierung (316L), wie Fe, Cr, Ni, Zn, Mn aufgespürt. Spektrum 6 (Abb. 4.66c), die in den Poren aufgenommen wurde, zeigt zusätzlich Spuren von Si, die auch in der Asche des Rauchgases zu finden ist. Anhand der Abb. 4.65a wurde zusätzlich eine Spektralanalyse der Gefüge bis tief ins Substratinnere, beginnend von der äußeren Oxidschicht (siehe Abb. 4.67a), gemacht.

Das zugehörige EDX–Spektrum ist in Abb. 4.67b dargestellt. Die Analyse ergab eine Zusammensetzung der Elemente: Si–2 %; Cr–19,6 %; Fe–47,12 %; Ni–24,23 %; Cu–1,87 % und Mo–5,17 %. Die Gefügezusammensetzung blieb entlang des Querschnitts an drei Aufnahmestellen (Spektren) unverändert. Im Vergleich zur Ausgangszusammensetzung des 316L Stahls (Si–0,55 %; Cr–16,4 %; Fe–69,3 %; Ni–10,7 %; Cu–0,11 %; Mo–2,47 %), wurde an einer, ca. 100 µm von Oxidschicht

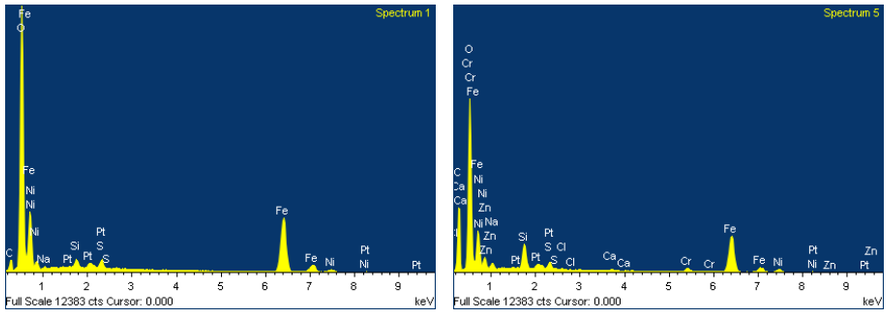


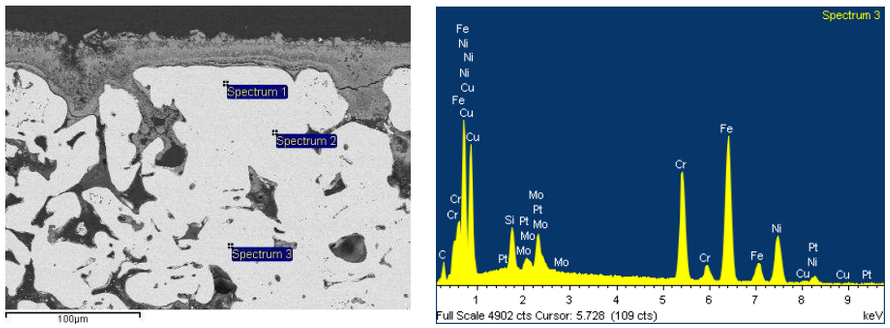
Abbildung 4.66: 316L, Querschliff der Korrosionsstelle: a) Spektrum 1, b) Spektrum 5, b) Spektrum 6, d) Spektrum 7.

im Inneren des Substrats entfernter Stelle, neben den erhöhten Gehalten an Si, Cr, Ni, Cu, Mo, ein starker Abbau des Fe aus der Legierung beobachtet. Die Senkung von Eisengehalt von 69,3 % auf 47,12 % und die starke Oxidschichtbildung (25 µm) nach Auslagerung im Rauchgaskanal sind miteinander direkt verknüpft.

Um den Korrosionsangriff im inneren des Substrats genauer zu analysieren, wurde in der Mitte des Substratquerschnitts (ca. 1 mm von Anströmseite) eine weitere EDX–Analyse durchgeführt. Die Abb. 4.68a zeigt den Ort der Messung.

In den Poren (Abb. 4.68b) des EDX–Spektrums wurden vorwiegend die Fe–, Ni–, Cr–Oxide und teilweise kleine Mengen von Chloriden dieser Elemente festgestellt. Neben der starken Oxidbildung auf der Oberfläche des Substrats, drang das Korrosionsmedium tief in das Material ein und verursachte auch dort Oxidbildung und Materialkorrosion.

Zuletzt wurde auch die dem Rauchgas abgewandte Unterseite (Abb. 4.68c) des Substrats dokumentiert. Auch an dieser Stelle wurden Korrosionsprodukte



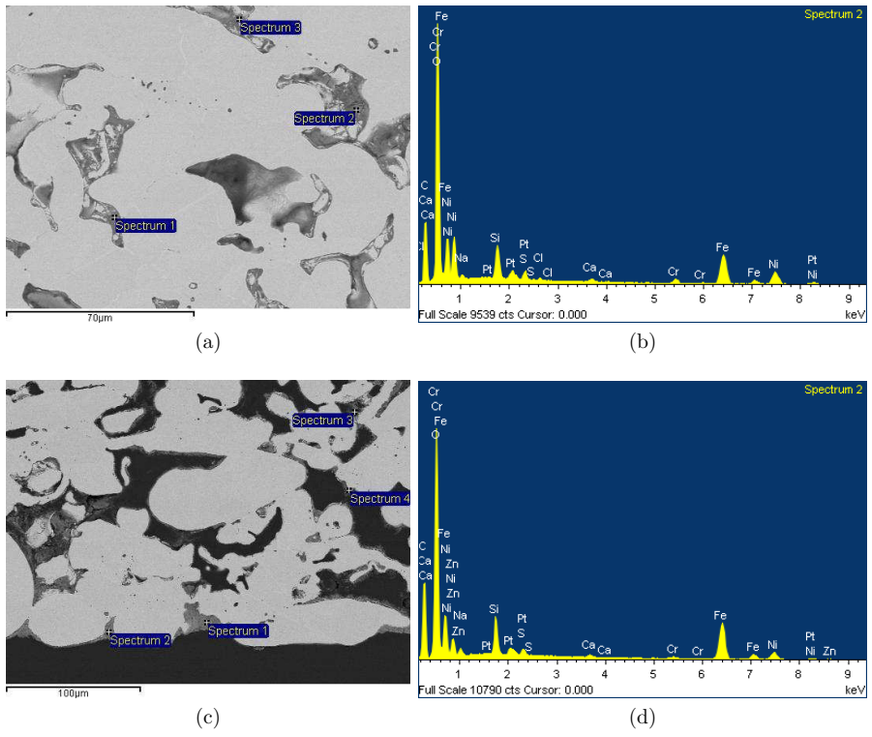
(a) (b)

Abbildung 4.67: Spektralanalyse der Gefüge in der Oberflächennähe von der 316L Substrat: a) REM-Bild mit markierten Stellen, b) Spektrum 3.

gefunden. Die EDX–Analyse von gebildeten Oxiden ist in Abb. 4.68b gezeigt. An allen Messpunkten wurden Fe–, Ni– und Cr–Oxide detektiert, als Beispiel hierfür zeigt die Abb. 4.68d das Spektrum 2.

Zusammenfassung

Bei der 316L konnte die Bildung von Oxiden nahezu unabhängig der ausgesuchten Stelle auf dem Substrat festgestellt werden. Der stärkste Korrosionsangriff fand an der Rauchgas-Anströmseite statt. Hier wurde eine dicke Oxidschicht von ca. 25 µm detektiert und analysiert. Ähnliche Korrosionsformen wurden auch direkt unter der Oberfläche des Grundmaterials in den Poren detektiert. Eine Analyse sowohl in der Mitte des Substrats als auch im unterem Bereich brachte ein nahezu gleiches Ergebnis hinsichtlich der Korrosionsprodukte. Unabhängig von ausgesuchter Stelle auf den Querschliff des Substrats wurden diverse Oxide, die aus den Elementen des Grundmaterials gebildet wurden, detektiert. Zum Befund gehören Fe–, Cr–, Ni– bzw. Mn–Oxide, stellenweise Sulfide und Chloride. Die Oxidation nach 14 Tagen Auslagerung im Rauchgaskanal ist deutlich fortgeschritten und die Einwirkung auf das Gefüge erheblich.



(a) (b)

(c) (d)

Abbildung 4.68: 316L, Querschliff der Korrosionsstelle in der Mitte des Substrats: a) REM–Bild, b) Spektrum 2; unten im Substrat: c) REM–Bild mit indizierten Stellen, d) Spektrum 2.

Plansee ITM26

Die Analyse des Querschliffs vom Plansee ITM26 Substrat brachte im Vergleich zum 316L und Crofer22APU Substrat keinen eindeutig nachweisbaren Korrosionsangriff auf. Die Abb. 4.69 zeigt den Querschnitt durch das 1 mm dicke Substrat. Die sichtbare Ablagerungen in Poren in der Mitte des Substrats und an einigen Stellen oben stammen aus der mikrografischen Präparation. Diese könnten auch aus Restaschepartikeln bestehen.

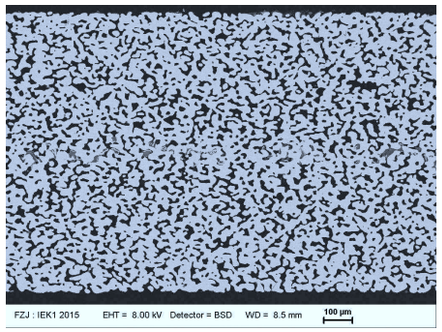


Abbildung 4.69: Querschliff des Plansee ITM26 Substrats nach Auslagerung im Rauchgaskanal, 14 Tage, 70 °C, rel. Feuchte von 100 %.

REM–Analyse der Oberfläche

Crofer22APU

In ähnlicher Weise wurde auch die Oberfläche des in Rauchgas ausgelagerten Crofer22APU Substrats mittels EDX analysiert. Die Position der drei analysierten Bereiche sind in Abb. 4.70 gezeigt. Abb. 4.72 zeigt die Analyseergebnisse der Stelle 1.

Spektrum 1 (4.72a) weist erneut auf eine Ausbildung von Gipskristallen hin. Weiterhin wurden an dieser Stelle vermehrt Fe– und Cr– Oxide sowie Sulfate gemessen. Das 2 und 3 Spektrum (siehe 4.72b) zeigt erneut eine starke Fe– und Cr– Oxidbildung. Diese Ergebnisse deuten auf eine gleichmäßige Verteilung der gebildeten Korrosionsprodukte auf der Oberfläche hin, da keine großen Materialkontraste im Bild zu sehen sind.

Das Ergebnis der Analyse der zweiten Stelle ist in Abb. 4.74 zu sehen. Die Spektralanalyse der nadelartigen Strukturen (Abb. 4.74a) bestätigte das Vorkommen von Eisensulfaten, Fe– und Cr–Oxiden auf der Oberfläche. Spektrum 2 (Abb. 4.74b)

Abbildung 4.70: Substrat aus Crofer22APU Stahl nach Auslagerung im Rauchgaskanal, 14 Tage, 70 °C, rel. Feuchte von 100 %.

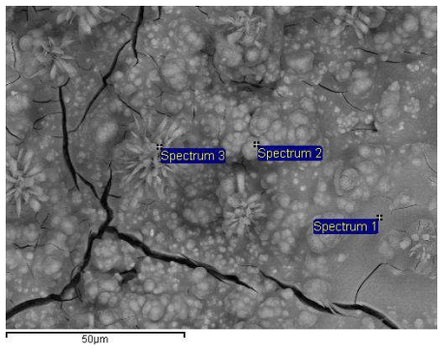
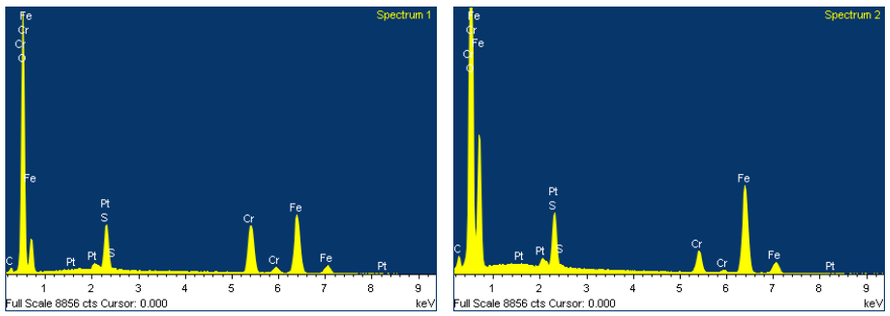


Abbildung 4.71: Crofer22APU Substrat, REM–Bild der Stelle 1 mit markierten Spektren.

zeigt die Elemente eines nicht genauer identifizierten Schmutzpartikels. Auch in Spektrum 3 wurde ein identisches Ergebnis wie in Spektrum 1 erhalten.

Die Stelle 3 auf dem Substrat ist in Abb. 4.75a dargestellt. Alle Spektren auf dem Substrat deuten auf Fe– und Mn–Verbindungen mit Sauerstoff hin.

Zusammenfassend wurden auch bei dem Crofer22APU–Substrat Ablagerungen in Form von Gipskristallen und Nadeln festgestellt. Auf der Oberfläche ist außerdem eine Oxidschicht, bestehend aus Fe, Cr bzw. Mn und Schwefelverbindungen mit genannten Elementen entstanden.



(a) (b)

Abbildung 4.72: Crofer22APU Substrat–EDX der Stelle 1 Crofer22APU: a) Spektrum 1, b) Spektrum 2.

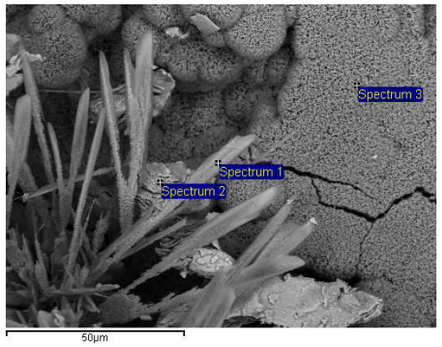
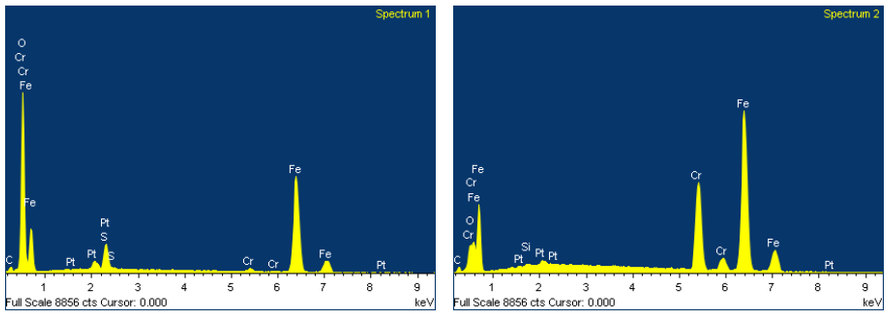
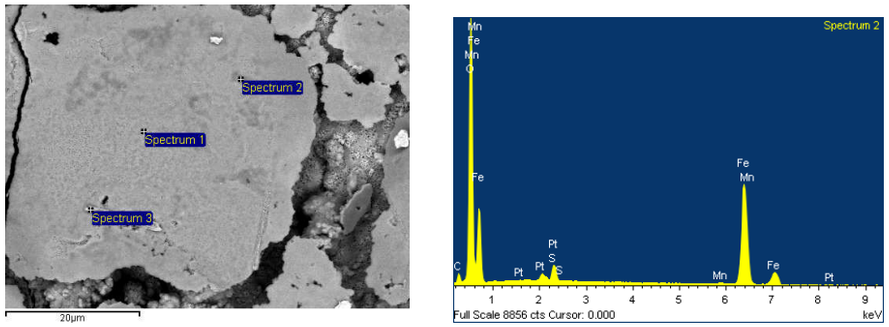


Abbildung 4.73: Crofer22APU Substrat, Stelle 2; REM–Bild mit markierten Spektren.



(a) (b)

Abbildung 4.74: Crofer22APU Substrat-EDX der Stelle 2: a) Spektrum 1, b) Spektrum 2.



(a) (b)

Abbildung 4.75: Crofer22APU Substrat-EDX der Stelle 3: a) REM-Bild mit markierten Spektren, b) Spektrum 2.

316L

Auf der Oberfläche des 316L Substrats wurden 3 Stellen morphologisch unterschiedlich ausgesucht und genauer analysiert. Abb. 4.76 zeigt das Substrat nach Auslagerung an markierten Analysestellen.

Abbildung 4.76: Substrat aus 316L Stahl nach Auslagerung im Rauchgaskanal, 14 Tage, 70 ℃, rel. Feuchte von 100 %.

Die Analyse der ersten Stelle ist in Abb. 4.77a zu sehen. An dieser Stelle wurden 5 Spektren aufgenommen, deren Ergebnis in Abb. 4.77 gezeigt ist.

Das Spektrum 1 (Abb. 4.77b) zeigt die Ablagerungen, die aus den Elementen im Rauchgas auf der Oberfläche des Metallsubstrats entstanden sind. Vor allem werden die Verbindungen von Sulfid mit Calcium detektiert, die auf die Entstehung von Gips $Ca[SO_4]\cdot 2H_2O$ auf der Substratoberfläche hindeuten. An der Stelle, wo Spektrum 2 (Abb. 4.77c) aufgenommen wurde, ergibt das EDX–Spektrum die Zusammensetzung des Grundmaterials. Die weiteren Spektren 4, 5 und 6 (Abb. 4.77d) deuten auf eine starke Bildung von Fe– und Cr–Oxiden auf der Oberfläche des Metalls hin. Ferner kann der detektierte Schwefel einen Einfluss auf die beobachtete starke Nasskorrosion haben.

Die Analyse an der zweiten Stelle in der Mitte des Substrats (markiert in Abb. 4.76 als Stelle 2) wird in Abb. 4.78a gezeigt. Das EDX–Spektrum der nadelförmigen Ablagerungen ist in Abb. 4.78b gezeigt. Beide EDX–Spektren sind nahezu identisch (exemplarisch gezeigt ist das Spektrum 1) und deuten darauf hin, dass die auf der Oberfläche gebildeten Strukturen, aus Eisen–Chrom-Oxiden und Sulfiden bestehen.

Auch die Analyse der dritten Stelle brachte ähnliche Ergebnisse. Die Abb. 4.79a zeigt die REM–Aufnahme. Auch an dieser Stelle befindet sich im Bereich des Spektrums 1 eine Gips–Ablagerung (sehe Abb. 4.79b). Spektrum 2, 3 und 4 (Abb. 4.79c) ist sehr ähnlich dem Spektrum, das auf der Stelle 1 festgestellt wurde.

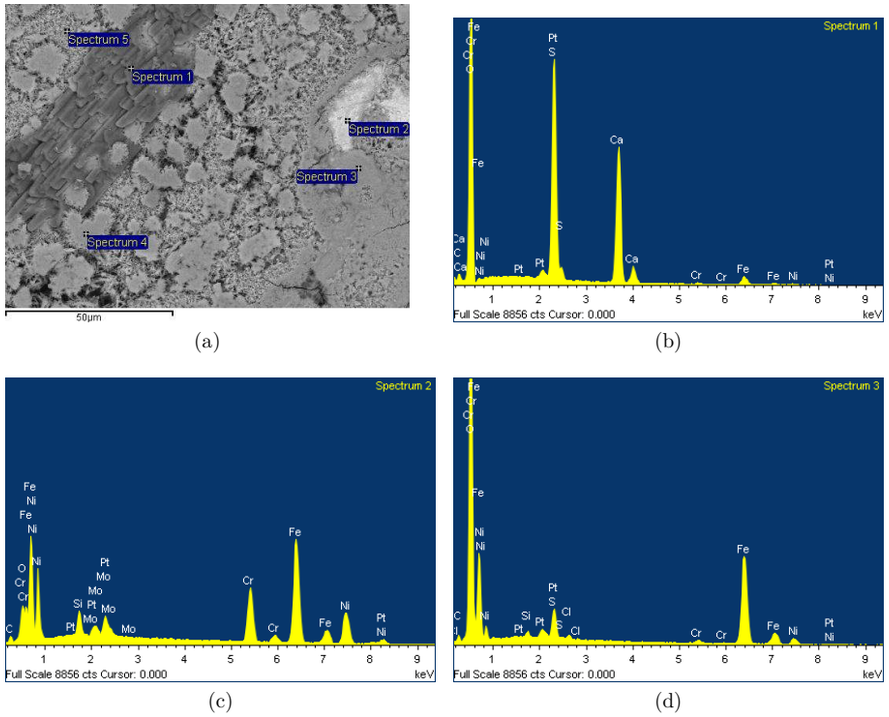
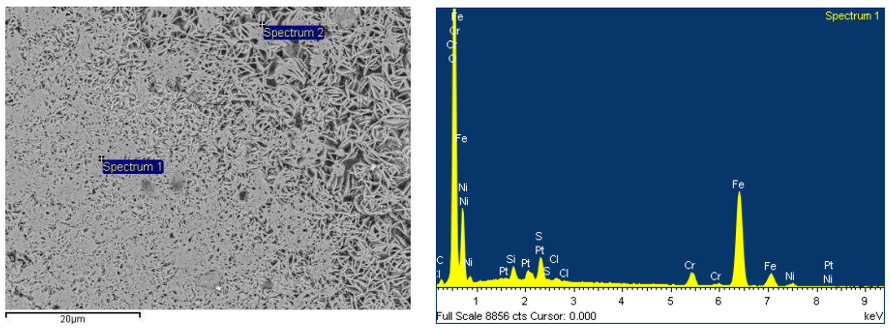
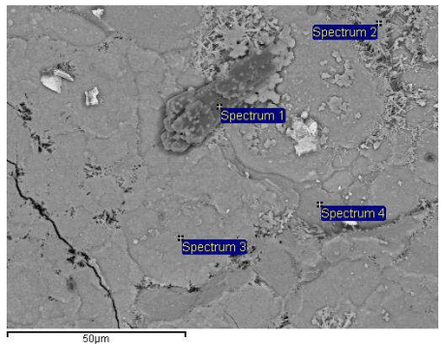


Abbildung 4.77: 316L Substrat–Elementenanalyse der Stelle 1: a) REM–Bild, b) Spektrum 1, c) Spektrum 2, d) Spektrum 3.

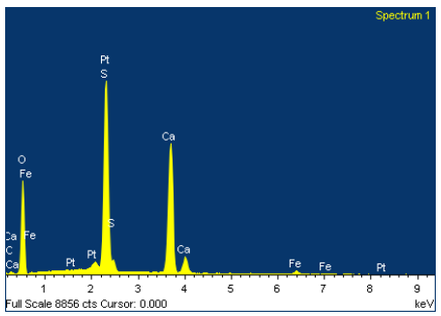


(a) (b)

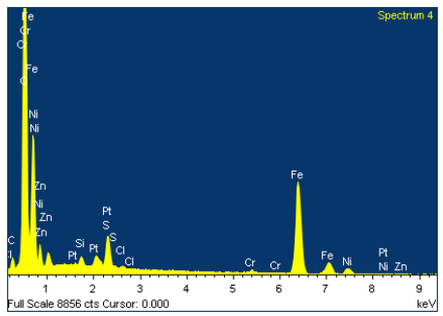
Abbildung 4.78: 316L Substrat–EDX Analyse der Stelle 2: a) REM–Bild mit markierten Spektren, b) Spektrum 1.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.79: 316L Substrat–EDX der Stelle: a) REM–Bild, b) Spektrum 1, c) Spektrum 4.

ITM26

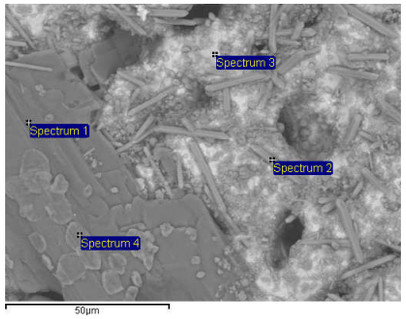
Das Plansee ITM–Substrat (siehe 4.80) weist mit Abstand die geringste Schädigung durch Korrosion auf der Oberfläche auf. Am äußeren Rand des Substrats (Stelle 2 und 3) sind Ablagerungen zu sehen, die sich während der Auslagerung auf der Oberfläche gebildet haben.

Abbildung 4.80: Substrat aus Plansee ITM26 nach Auslagerung in Rauchgaskanal, 14 Tage, 70 °C, rel. Feuchte von 100 %.

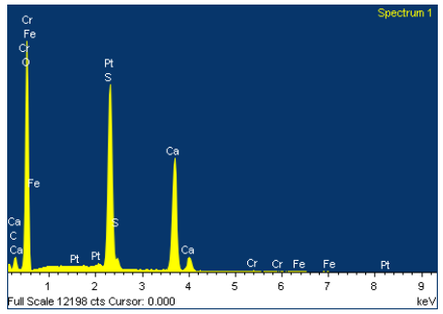
An der ersten Stelle (Abb. 4.81a, Stelle 1) wurden 4 Spektren aufgenommen, die in Abb. 4.81 gezeigt sind. Die Spektren 1 (Abb. 4.81b), 2 (Abb. 4.81c) und 4 weisen auf die Bildung von Gipskristallen hin, die auf der Oberfläche gewachsen sind. Dieses Ergebnis wird auch durch geringen Materialkontrast im Rückstrahlelektronenbild (Abb. 4.81a) bestätigt. Das Spektrum 2 (Abb. 4.81c) der analysierten Nadel zeigt neben Gipsformation auch die Spuren von Na und Y. Yttrium ist ein Getter von Schwefel und diffundiert aus dem Plansee ITM26 Substrat auf der Oberfläche aus. Das Spektrum 3 (Abb. 4.81d) deutet auf die Bildung Fe–, Cr– und Ti–Oxide auf der Oberfläche des Substrats hin.

Die Analyse der zweiten Stelle ist in Abb. 4.82 dargestellt. In Abbildung sind sehr viele kleine Nadelformationen zu sehen. Diese bestehen vermutlich wiederum aus Calciumsulfat, teilweise mit Spuren von Y bzw. Yttriumsulfaten (siehe das Spektrum auf Abb. 4.83a und Abb. 4.83b). Das Y stammt offensichtlich aus der Metallsubstrat, das Y_2O_3–Dispersionspartikel enthält. Weitere Stellen auf dem Substrat zeigen die Entstehung von Eisen–Chrom Verbindungen (4.83c) auf.

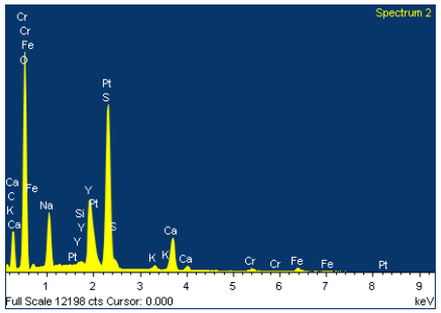
Der letzte Bereich, der am Rand der Probe analysiert wurde, ist in Abb. 4.84 gezeigt. Bei den Spektren 1 und 2 wurden nadelartige Formen mit Schwefel gefunden (4.84b). Schwefel kommt in diesem Fall, wie schon früher festgestellt, in Verbindung mit Ca, Y, Cr, Mg und Ti. Die Spektren 3 und 4 bringen ein ähnliches Ergebnis, die Intensität der elementspezifischen Peaks ist jedoch geringer.



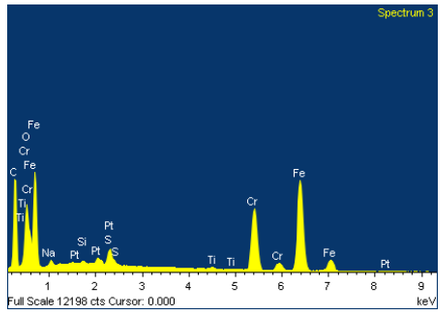
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4.81: Plansee ITM Substrat–EDX der Stelle 1: a) REM-Bild mit markierten Spektren, b) Spektrum 1, c) Spektrum 2, d) Spektrum 3.

Das letzte Spektrum 5 (siehe 4.84d) deutet auf eine Stelle mit geringer Oxidation hin.

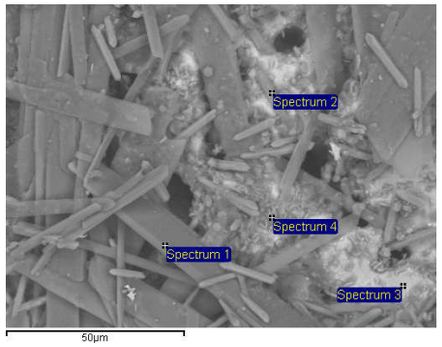
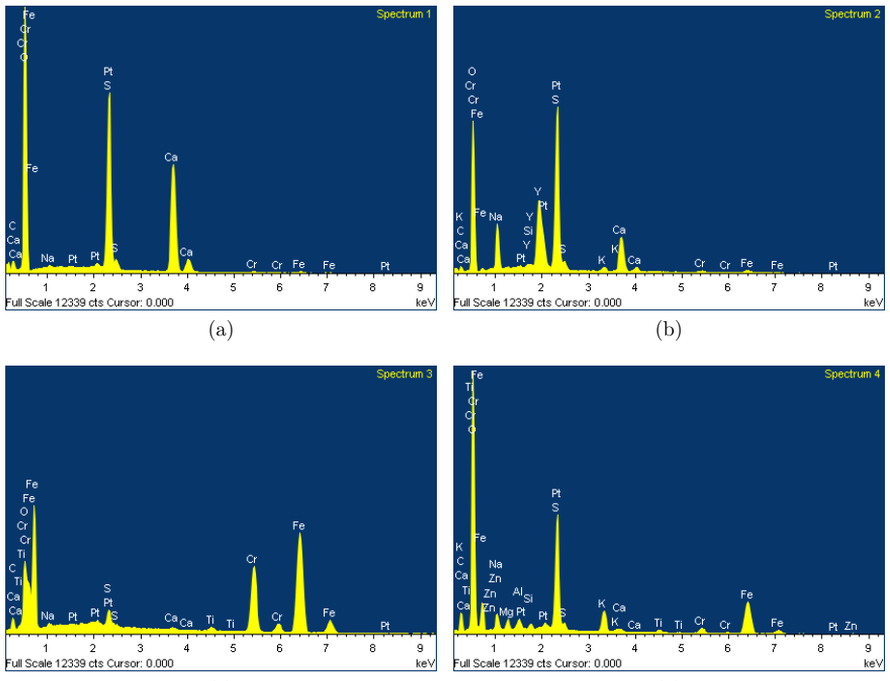


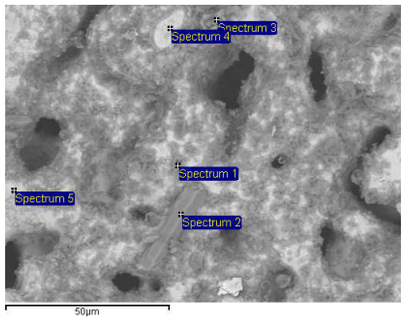
Abbildung 4.82: Plansee ITM Substrat–Elementenanalyse der Stelle 2.



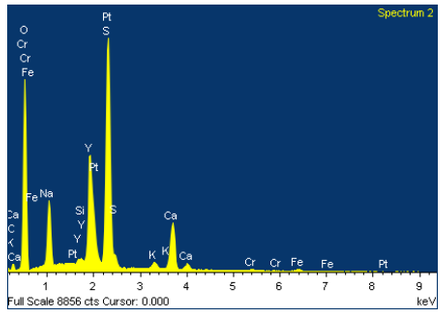
(a) (b)

(c) (d)

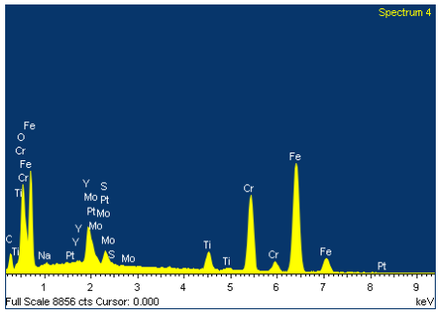
Abbildung 4.83: Plansee ITM26, Stelle 2: a) Spektrum 1, b) Spektrum 2, c) Spektrum 3, d) Spektrum 4.



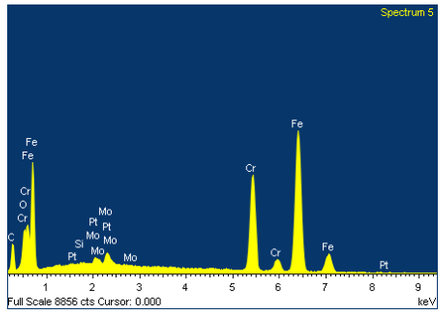
(a)



(b)



(c)

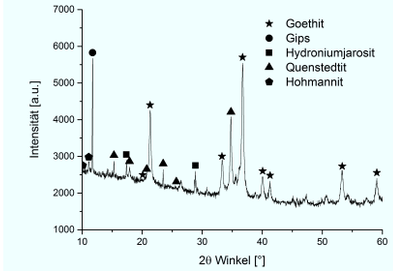


(d)

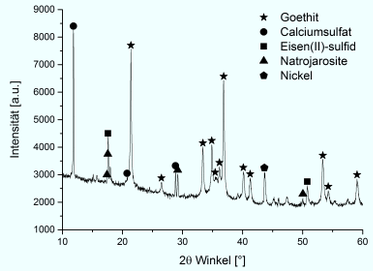
Abbildung 4.84: Plansee ITM Substrat–EDX der Stelle 3: a) REM–Bild mit markierten Spektren, b) Spektrum 2, c) Spektrum 4, d) Spektrum 5.

XRD

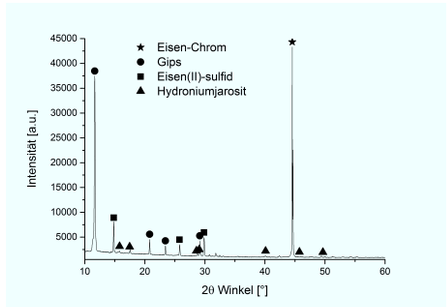
Die Oberfläche der Substrate wurden sofort nach Entnahme aus dem Rauchgaskanal mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Die Abb. 4.85 zeigt die Diffraktogramme für die Crofer22APU, 316L und Plansee ITM26 Substrate nach der Auslagerung (siehe die Abb. 4.60).



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.85: XRD von: a) Crofer22APU porös, b) 316L porös, c) Plansee ITM26 porös.

Auf dem Crofer22APU–Substrat (Abb. 4.85a) wurden neben Goethit und Calciumsulfat (Gips), Hydronium-Jarosit, Quenstedtit und Hohmannit detektiert. Das Diffraktogramm des 316L Substrats ist in Abb. 4.85b dargestellt. Die Peaks deute auf die Anwesenheit von Geothit, Calciumsulfat (Gips), Eisen(II)–sulfid, Natrojarosite und Nickel. Die auf dem Rand des Plansee ITM26 Substrats sichtbare Ablagerung wurde nur teilweise durch den XRD-Messkopf erfasst. Trotzdem zeigt das Diffraktogramm (4.85c) Eisen-Chrom Verbindungen, Calciumsulfat (Gips), Eisen(II)–sulfid und Hydroniumjarosit.

Gemeinsam bei allen Stahlsubstrate ist die Ablagerung von Calciumsulfat (Gips), die durch die Rauchgasentschwefelung verursacht wird. Eine weitere analysierte Ablagerung ist ein Sulfat–Jarosit, einmal als Hydronium–Eisen–Sulfat mit zusätzlichen Hydroxidionen (Crofer22APU und Plansee ITM26), bzw. Natrojarosit als Natrium–Eisen–Sulfat mit Natrium anstelle Hydronium (H_3O) mit einer chemischen Formel $NaFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$ bei 316L Stahlsubstrat. Jarosit wird durch die Verwitterung aus Eisensulfiden als typisches Sekundärmineral in blättriger Form gebildet. Das Goethit (Nadeleisenerz) auf der Oberfläche von 316L und Crofer22APU Substrat besitzt einen Eisen-Gehalt von bis zu 62 % und ist der Hauptbestandteil der Eisenoxide (Rost). Bei der Stahlprobe Plansee ITM26 wurde eine Eisen–Chrom Verbindung festgestellt, die auf eine Chromverarmung in den Oberflächen nahen Bereichen deuten kann. Da aber in Plansee ITM26 über 26 % Chrom als Legierungselement zugesetzt wird, hat die Verarmung eine unbedeutende Rolle und führt nicht dazu, dass die passivierende Wirkung des Chroms verloren geht. Weitere Ablagerungen, die auf der Metalloberfläche bei Auslagerung in Rauchgas detektiert wurden, bestehen aus Rostschichten (Metalloxide, Oxidhydrate, Sulfide, Chloride, Ammoniak und weitere ionische Verbindungen). Die Ursache für die Entstehung von Ablagerungen liegt an der Korrosion durch chemische und elektrochemische Reaktionen des Substratwerkstoffs mit übersättigtem Rauchgas. Die Produkte der Braunkohle Verbrennung NO_x und SO_2 gehen dabei in der feuchten Umgebung in Lösung über und führen zur Senkung des pH–Wertes des Kondensats und verstärken die Metallauflösung. Die entstandenen Schichten sind mit der Metalloberfläche fest verwachsen.

Die Auslagerung im Rauchgaskanal führte zu hohen Auflöseraten von Legierungselementen der untersuchten Substrate. Die Zusammensetzung des Rauchgaskondensats, bzw.-permeats mit vielen Ionen, die auch bei Säuren zu finden sind, hatte den Angriff auf die schützenden Oxidschichten, den hoch legierten Stählen als auch des Grundmetalls begünstigt.

Eine langzeitige Auslagerung in Säurengemischen führt zu dem Effekt, ähnlich des Überbeizens, d. h., es kommt zu erhöhter Elementenauflösung und als Folge zu Wasserstoffversprödung [185]. Die Versprödung bildet in sich selbst keine Gefahr für Stahloberflächen in Raumtemperatur [186]. Die Dissosationkonstante in Raumtemperatur ist hoch und beträgt 429,5 kJ/mol, wobei der Diffusionskoeffizient nur bei $1{,}5{\cdot}10^8$ liegt [186]. Jedoch wird der in der Betriebszeit in atomarer Form, adsorbierter Wasserstoff, von der Umgebung ins Gefüge eindringen und verursacht so eine Wechselwirkung zwischen Metall und Wasserstoff. Dieses Verhalten wird, wie in dem hier dargestellten Fall, durch Auslagerung in nasser Umgebung (übersättigtes Rauchgas mit saurem pH–Wert) verursacht. In Rauchgaskanalbedingungen erfolgt dann die folgende Reaktion [187]:

$$x\mathrm{Fe} + y\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{Fe}_x\mathrm{O}_y + 2y\mathrm{H}^+, \tag{4.2}$$

$$H^+ + e \rightarrow H_{(ads)} \tag{4.3}$$

Die Reaktion des Substrats mit übersättigtem Rauchgas verläuft nach der allgemeinen Gleichung [188]:

$$Me + 2HR \rightarrow MeR_2 + H_2 \uparrow \tag{4.4}$$

Bei dieser Reaktion stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Potential, das dem osmotischen Druck der gelösten Metallionen entspricht, und dem elektrolytischen Lösungspotential des Metalls ein. Das Lösungspotential entsteht durch das Bestreben eines Metalls, in Ionenform in Lösung entsprechend der Spannungsreihe zu gehen. Dieses Potential ist von der Temperatur und der Konzentration der Ionen in der Lösung abhängig.

$$E_M = E_{0M} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log\ c \tag{4.5}$$

Ein Metall kann von einer Säure unter Wasserstoffentwicklung nur aufgelöst werden, wenn sein Potential in der betreffenden Lösung negativer als das der Wasserstoffelektrode in derselben Lösung ist, [188]. Wasserstoff wird so leichter entwickelt, je konzentrierter die Lösung an H^+–Ionen ist. Dadurch wird das Potential des Wasserstoffs zur positiven Seite verschoben. Je negativer das Potential des Metalls ist (je unedler), desto geringer wird die Überspannung [189].

Die in Edelstahl befindlichen Legierungselemente tragen zur Herabsetzung der Überspannung bei und genauso zur Abscheidung von Wasserstoff. Ferner kommt es zur Bildung zwischen edlen und unedlen Bestandteilen auf der Oberfläche, zur Entstehung von Lokalelementen, bei denen das unedlere Teil als Anode aufgelöst wird [188].

4.4.3 Entnahme und Analyse des Rauchgaskondensats und Korrosionstests der Metallsubstrate in Rauchgaskondensat

Bedingungen in Rauchgaskanal

In den Zeiträumen der Kondensatentnahme (08.07–12.07.2013, 24.11–28.11.2014), wurden zusätzlich dazu gehörende Messdaten des Kraftwerksbetriebs (Temperatur, SO_2, NO_x–Gehalt gesammelt. Diese wurden von der RWE AG, Kraftwerk in Niederaußem, zur Verfügung gestellt. Die Temperaturmessung wurde direkt am Probenhalter durchgeführt. Tabelle 4.14 zeigt die Versuchsbedingungen.

Die Konzentration von SO_2 während der Kondensatentnahme erreichte einen maximalen Wert von 15 mg/Nm^3. Die geringe Konzentration von SO_2 ist ein Resultat des Betriebs der Entschwefelungsanlage REAplus. Bei konventioneller Rauchgasentschwefelung liegt der SO_2–Wert in der Größenordnung von 200 mg/Nm^3.

Tabelle 4.14: Rauchgasbedingungen während der Kondensatentnahme im RWE Niederaußem.

		08.07–12.07.2013	24.11–28.11.2014
Temperatur	[°C]	68,5±0,8	67,3 ± 0,8
SO_2	[mg/Nm³]	9±2	15 ± 3
NO_x	[mg/Nm³]	174±9	Sensor defekt

Analyse des Rauchgaskondensats

Die hohe relative Feuchte im Rauchgaskanal und die Verwendung eines Kondensatabscheiders im Prüfstand ermöglichte die Auskondensierung des Rauchgases in Form von wässeriger Lösung. Diese wurde dann auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. Die Ergebnisse der Analyse des gesammelten Kondensats sind in die Tabelle 4.15 dargestellt.

Die elektrische Leitfähigkeit des Kondensats gibt einen Hinweis auf den Ioneninhalt in der Lösung. Die Leitfähigkeit ist nicht spezifisch und informiert nur über die gesamte Konzentration der Ionen in der Lösung. Als Elektrolyt werden die Salze (z. B. Natriumchlorid und Magnesiumsulfat), Säuren (z. B. Salzsäure und Essigsäure) und Basen (z. B. Natriumhydroxid und Ammoniak) in der Literatur genannt [190].

Ein weiterer auf die Korrosionsbeständigkeit einflussnehmender Faktor ist der pH–Wert, der die Menge der aufgelösten Säurekomponenten wiedergibt. Bei den analysierten Kondensaten waren vorwiegend SO_2 and NO_x für den pH–Wert verantwortlich. Beim ersten Kondensat hat die Konzentration von SO_2 (44.4 g/ml) und bei dem zweiten genauso (5.8 g/ml) den stärksten Einfluss auf den niedrigen pH–Wert. Die abweichende Leitfähigkeit und pH–Werte sind dem unterschiedlichen Testbetrieb der REAplus Entschwefelungsanlage zuzuweisen.

Tabelle 4.15: Ergebnisse der Rauchgaskondensatanalyse für zwei Abnahmezeiträume: 08–12.07.2013 (Strom–Dichte–Potential) und 24.11–28.11.2014 (Auslagerung in Autoklaven).

	08–12.07.2013 (Stromdichte–Potential Kurven)	24.11–28.11.2014 (Autoklaven)
Conductivity [µS/cm]	237	66
pH-Value	6.6	3.9
Ions	**µg/ml**	
Fluoride F^-	0.14	0.06
Chloride Cl^-	5.78	0.10
Nitrite NO_2^-	10.7	1.10
Bromide Br^-	0.90	<0.03
Nitrate $NO3^-$	3.77	3.12
Phosphate PO_4^{3-}	<0.08	<0.08
Sulfate SO_4^{2-}	44.40	5.80
Ammonium NH_4^+	0.09	<0.06
Kations$^+$	**µg/l**	
Al	-	13.4
Mg	379	1.2
Cr	14.4	4,7
Fe	77	28
Mn	74	1.44
Cu	3.4	128
Co	-	0.121
Mo	-	<0.086
Ti	-	<0.055
Y	-	0.0019

Einfluss des Mediums auf das Korrosionsverhalten

Chloride wirken aggressiv auf die Edelstähle. Grund dafür sind die Chloridionen, die durch die passivierte Schicht durchdringen und eine Lochfraßkorrosion (eng. pitting) im Stahl verursachen. Lochfraßkorrosion wird in schwach sauren Lösungen gefördert. Der Grad der Lochfraß– und Spannungsrisskorrosion wird durch die Temperatur und Chloridkonzentration beeinflusst. Bei über 65 °C sollte zusätzlich die Spannungsrisskorrosion von austenitischen Edelstählen berücksichtigt werden. Um diese Art von Korrosion bei Temperaturen über 65 °C zu vermeiden, sollten die ferritischen Edelstähle mit kleinerem Nickelgehalt verwendet werden [191].

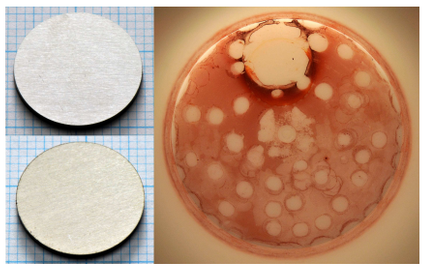
Spaltkorrosion (eng. crevice corrosion) von rostfreiem Stahl in Cl–haltigen Flüssigkeiten hängt von einer Reihe von miteinander verbundenen Faktoren ab. Erhöhte Cl–Konzentrationen begünstigen den korrosiven Angriff für unterschiedliche Kontaktgeometrien. Besonders empfindlich auf dieser Art der Korrosion sind die Spaltstellen, da sich dort die Chloride konzentrieren. An dieser Stelle kann der Stahl schon bei einer kleineren Konzentration angegriffen werden [191].

Die Porosität begrenzt die Korrosionsbeständigkeit von gesinterten rostfreien Stählen in chloridhaltiger Umgebung. Grund dafür ist der Sauerstoffmangel in den Poren. Die Kontrolle von Charakteristika wie Eisenkontamination, Kohlenstoff–, Stickstoff– und Sauerstoffgehalt, sowie Dichte der gesinterten Probe sind für die Korrosionsbeständigkeit notwendig. Diese Parameter werden vor und während der Sinterung eingestellt. Die richtige Auswahl von einer Sinteratmosphäre spielt hier eine besondere Rolle [191].

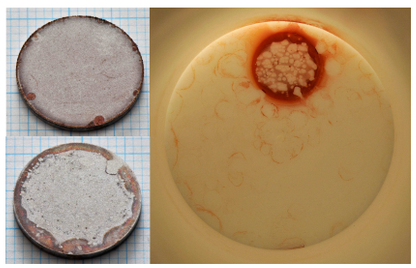
Auslagerung im Rauchgaskondensat (140 °C)

Der Betrieb der REAplus Anlage verläuft im Testmodus und aus diesem Grund konnten die Auslagerungsversuche nicht immer durchgeführt werden bzw. die Rauchgaszusammensetzung schwankte deutlich. Um die Korrosion im Rauchgaskanal systematisch in reproduzierbaren Bedingungen nachzustellen, wurden die beschleunigten Versuche in Autoklaven durgeführt. Nach 14 Tagen der Auslagerung im Autoklaven mit Rauchgaskondensat wurden die porösen Substrate und dichte Proben aus der gleichen Legierung ausgebaut und beidseitig fotografisch dokumentiert. Zusätzlich wurden die Ablagerungen im PTFE–Gefäß mit untersucht, wie rechts das jeweilige Bild zeigt. Die Abb. 4.86, gibt eine Übersicht der Substrate aus Crofer22APU, 316L und Plansee ITM26 und nach der Behandlung lässt sich als porös–dicht erkennen. Die Korrosionsprodukte sind gleichmäßig über den gesamten Boden verteilt.

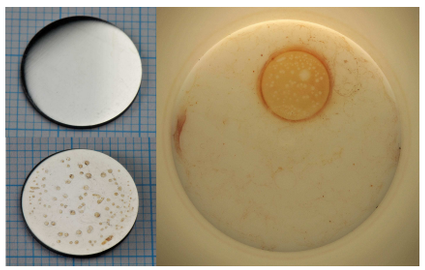
Die Sichtanalyse der Substrate und der Ablagerungen in Gefäßen ergab einen Unterschied in der Beständigkeit der jeweiligen Legierung gegenüber dem Rauchgaskondensat. Es wird deutlich, dass die porösen Substrate stärker Korrodieren als das entsprechende Bulk–Material. Die verringerte Korrosionsbeständigkeit ist so-



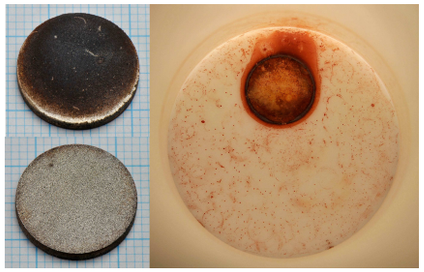
(a)



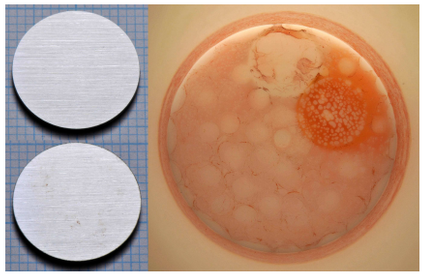
(b)



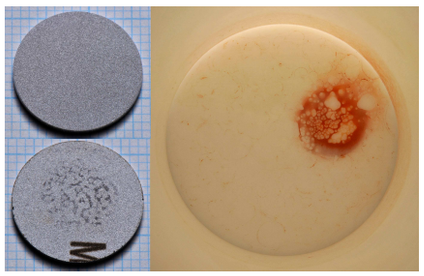
(c)



(d)



(e)



(f)

Abbildung 4.86: Substrate nach 14 Tagen Auslagerung in Autoklaven (links) und PTFE–Gefäß mit Ablagerungen (rechts): a) Crofer22APU, b) Crofer22APU porös, c) 316L, d) 316L porös, e) Plansee ITM26, f) Plansee ITM26 porös.

mit direkt der Porosität zuzuordnen, die während pulvermetallurgischen Prozessen entsteht [180]. Die Anwesenheit der Poren, ihre Größe und Geometrie, haben einen Einfluss auf die Ausbildung von Lokalelementen in den Porenkanälen [181, 182] und fördert den Korrosionsangriff. Weiterhin kann die Anwesenheit von Cl^-–Ionen in Rauchgaskondensat eine Lochfraßkorrosion auslösen [183]. Die Erscheinung von dieser Art der Korrosion wurde in früheren Auslagerungsversuchen im Rauchgaskanal auch am Probenhalter aus 1.4571 Stahl beobachtet. Ein weiterer Faktor, der zu einer höheren Korrosionsanfälligkeit der porösen Substrate führt, ist die durch die Porosität hervorgerufene deutlich höhere spezifische Oberfläche.

Die chemische Zusammensetzung des Kondensats wurde dann mittels ICP–OES und –MS untersucht. Die Ergebnisse der beiden Messmethoden ICP–OES (Kondensat) and ICP–MS (Ablagerungen in PTFE-Behälter) wurden zusammen ausgewertet. Die Ausgangszusammensetzung der untersuchten Legierungen findet sich in der Tabelle 3.1. Die Analyse wurde für die folgenden Elemente gemacht: Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Al, Co. Gezeigt werden die relevanten Ergebnisse der Legierungselemente wie Fe, Cr und Ni.

Ein Balkendiagramm 4.87 präsentiert für jedes Substrat (sowohl dicht als auch porös) das Gewicht des Eisens, das im Kondensat vor Auslagerung (immer der Wert von 1,26 µg) und danach gemessen wurde. Die aufgelöste Menge an diesem Legierungselement war höher im Fall der dichten Substrate als bei den porösen; Ausnahme ist das Plansee ITM26 Substrat. Hier wurde beim porösen Substrat der Gewichtsverlust am höchsten. Die höchste Auflöserate von Fe wurde bei dichtem Crofer22APU Substrat festgestellt (831,50 µg). Im Fall des 316L Substrats waren die Auflöseraten bei den dichten und porösen Proben ähnlich und entsprachen einem Wert von 298,51 µg und 263,29 µg.

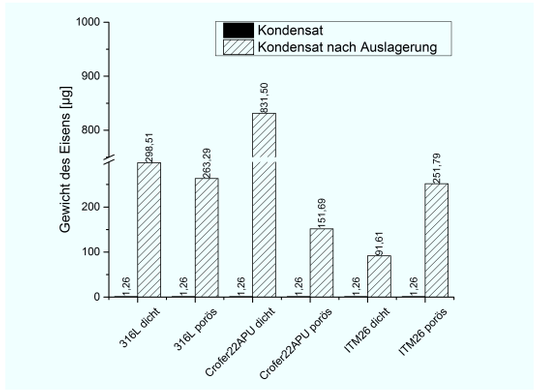


Abbildung 4.87: Eisen in Kondensat vor und nach 14 Tagen Auslagerung in Autoklaven (3,6 bar and 140 ℃).

Ein weiteres untersuchtes Element ist Chrom 4.88. Der Ausgangswert im Kondensat lag bei 0,21 µg. Nach Auslagerung erreichte das aufgelöste Chrom den höchsten Wert bei dichtem 316L Substat, 41,37 µg. Bei porösem 316L Stahl lag dieser Wert bei 0,11 µg, was eher in diesem Fall auf einen Messfehler deutet. Bei Crofer22APU waren die Werte (dicht und porös) hoch, entsprechend 30,96 µg und 17,5 µg. Am wenigsten wurde Cr bei dem Plansee ITM26 Substrat aufgelöst.

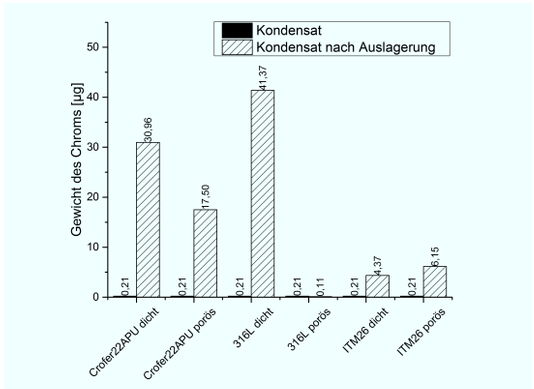


Abbildung 4.88: Chrom in Kondensat vor und nach 14 Tagen Auslagerung in Autoklaven (3,6 bar and 140 ℃).

Zuletzt wird das Kondensat im Bezug auf die Menge von Nickel analysiert. Der Blick auf die Menge im Rauchgaskondensat weist ein hohe Menge auf. Diese ist vermutlich auf den Analgenstahl (1.4539 904L) zurückzuführen. Vor allem bei austenitischem Stahl, 316L wurde eine hohe Menge an Ni, 52,92 µg im Kondensat gemessen. Bei porösem Substrat stieg dieser Wert auf 294,34 µg, was schon eine hohe Auflösung bedeutet. Bei den ferritischen Stählen, Crofer22APU und Plansee ITM26 sind die Auflösungsmengen von Ni eher im Messfehlerbereich, da beide Legierungen entsprechend nur 0,07 % und 0,17 % Nickel aufweisen.

Ionenanalyse in Rauchgaskondensat

Eine visuelle Darstellung der mittels ICP–OES and –MS gemessenen Ionen–Konzentrationen wurde in Abb. 4.90 gezeigt. Die höchste Konzentration wurde für das Fluorid, Chlorid, Nitrat, Sulfat und Ammonium bestimmt. Entsprechend wurde die höchste Konzentration an Sulfat in dem nach Auslagerung analysierten Kondensat festgestellt. Diese hat bereits in dem Sulfatkonzentration im Rauchgaskondensat seinen Ursprung.

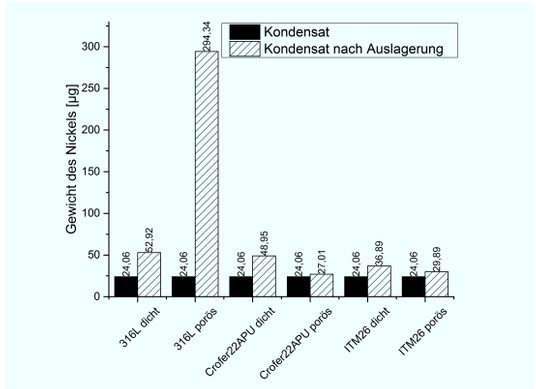


Abbildung 4.89: Nickel in Kondensat vor und nach 14 Tagen Auslagerung in Autoklaven (3,6 bar and 140 ℃).

Rauheit

Die mittlere Rauheit R_A und gemittelte Rautiefe R_Z wurden sowohl vor als auch nach der Auslagerung der Proben mittels eines Weißlichttopografen gemessen. Bei allen Substraten hat die Auslagerung zu einer Veränderung der Rauheit geführt. Tabelle 4.16 stellt die Resultate dar und zeigt in % die Änderung der Rauheiten.

Tabelle 4.16: Einfluss der Auslagerung in Rauchgaskondensat in Autoklaven auf mittlere Rauheit R_A [µm] und gemittelte Rautiefe R_Z [µm] von porösen Substrate.

Substrat	R_A [µm]		R_Z [µm]		Änderung R_A [%]		Änderung R_Z [%]	
	Oben	Unten	Oben	Unten	Oben	Unten	Oben	Unten
316L	6,40	5,32	64,98	62,99	-12%	-17%	13%	16%
Crofer22APU	2,08	1,67	18,18	17,76	-4%	-3%	-9%	-2%
ITM26	3,85	3,46	40,02	30,99	3%	-4%	21%	-3%

Links in der Tabelle sind beide Rauheitswerte dargestellt: R_A und R_Z, gemessen von beiden Seiten des Substrats: oben und unten. Rechts ist eine % Veränderung der Werte (vor Auslagerung und danach) berechnet. Das Substrat aus 316L zeigt die Senkung der R_A entsprechend um 12 und 17 %. Die R_Z zeigte ein umgekehrtes Verhalten, der Wert stieg entsprechend um 13 und 16 % an. Es kommt in diesem Fall zu zwei Effekten: Zuerst wurde das Material durch Korrosionseffekte mit zunehmender Abtragsrate abgetragen. Danach unterlag das Material der Glättung, was darauf hindeutet, dass Abtragsraten im Bereich hoher Rauigkeiten stärker sind.

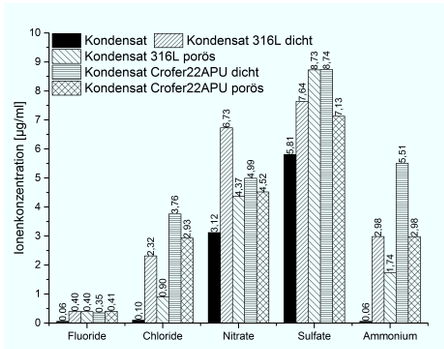


Abbildung 4.90: Ionen in Rauchgaskondensat nach Auslagerungsversuch in Autoklaven.

Im Fall der Crofer22APU, sind sowohl R_A als auch R_Z gesunken. Der glättende Effekt des Kondensats wurde mehr bei oberer Seite beobachtet. Grund ist eine höhere Anfangsrauheit. Die rauhere Seite war die Luftseite beim Foliengießen.

Zuletzt wurde bei Plansee ITM26 ein anderes Verhalten beobachtet. Die R_A und R_Z–Werte auf der Oberseite des Substrats sind angestiegen. Die Werte für die Unterseite des Substrats sind reduziert, d.h. die Unterseite wurde glatter.

R_A schwankt stark zwischen den Substratwerkstoffen. Die kleinste mittlere Rauheit wurde im Fall der Crofer22APU (oben 2,08 µm) beobachtet. Für Plansee ITM26 wurde eine R_A von 3,85 µm und bei 316L 6,40 µm ermittelt. Die Unterschiede sind auf die Partikelgrößenverteilung und Versinterung des Substrats zurückzuführen.

Der Unterschied in der gemittelten Rautiefe R_Z ist aus diesem Grund noch deutlicher. Entsprechend der oben genannten Reihenfolge wurden folgende Werte gemessen: 18,18 µm, 40,02 µm und 64,98 µm. Generell, je kleiner die R_A und R_Z Werte der Substrate von Auslagerung sind, desto geringer bleiben sie auch nach dem Test.

Neben der Auswahl der richtigen Stahlsorte für die Anwendung in Rauchgaskanal, spielt die Anpassung der offenen Porosität eine genauso wichtige Rolle, um eine hohe Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten [192, 193].

Stromdichte–Potential–Kurven

Einfluss des Elektrolyts

Ein weiterer Versuch, die Korrosion von Stahl in Rauchgasbedingungen zu verstehen, ist die Aufnahme von Stromdichte–Potential–Kurven. Diese Messung zeigt die Stromdichte, bei der das Potential in Verbindung mit einem Korrosionsmedi-

um erreicht wird, ab dem das Material anfängt sich aufzulösen. In Abb. 4.91 sind die gemessenen Stromdichte–Potential–Kurven von porösem Crofer22APU Substrat dargestellt. Die schwarze Kurve entspricht der Messung in 0,5 Mol Schwefelsäure (pH–Wert von 0,3). Diese Säure wird als Standardsäure laut DIN50918 verwendet. In diesem Elektrolyt wurde eine sehr hohe Passivierungsstromdichte von 6 mA/cm^2 bei einem Passivierungspotential U_{pass} von -200 mV/SHE beobachtet.

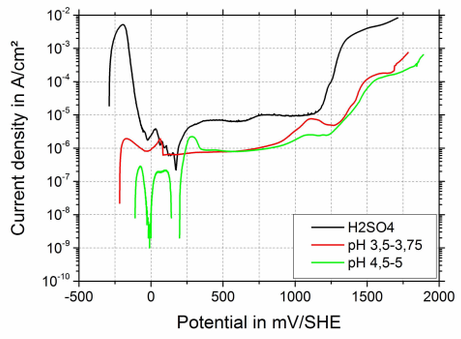


Abbildung 4.91: Vergleich der Polarisierungskurven von porösem Crofer22APU in Schwefelsäure (pH–Wert von 0,3) und Rauchgaspermeat mit zwei pH–Werten, entnommen entsprechend am 11.12.2012 und am 21.11.2012.

Nach Überschreiten des Passivierungspotentials folgte ein steiler Abfall der Stromdichte bis zum Erreichen der passiven Stromdichte i_p von 10 µA/cm². Der transpassive Bereich wurde bei einem Potential von 1100–1150 mV/SHE erreicht. Das schwankende Verhalten der Kurve zwischen 0 and 250 mV/SHE wird im Folgenden diskutiert.

Der Wechsel des Elektrolyts bis hin zu Rauchgaspermeat mit pH–Werten von 3,5–3,75 bzw. 4,5–5 hinterlässt drei Haupteffekte auf der Polarisationskurve (rot). Zuerst fiel der i_p bis auf 2 µA/cm². Dementsprechend konnte kein steiler Abfall in der Stromdichte verzeichnet werden. Eine i_p von 0,8 µA/cm² wurde erreicht. Ein zweiter Effekt ist eine beachtliche Verschiebung des Ruhepotentials (OCP). Gleichzeitig steigt das Passivierungspotential U_{pass} zu edleren Werten. Der dritte Effekt der roten Kurve ist eine Spitze, die bei einem Potential von 1120 mV/SHE und kurz vor dem transpassiven Bereich erscheint. Dieser beginnt nachfolgend bei Potentialen zwischen 1250–1300 mV/SHE. Eine weitere Steigerung des pH–Werts des Permeats, hat einen ähnlichen Effekt auf die Polarisationskurve (grün). Hier wurde eine verhältnismäßig kleinere Spitze vor dem transpassiven Bereich beobachtet. Das schwankende Verhalten der Kurve zwischen U_{pass} und Plateau wird in dem

nächsten Kapitel diskutiert.

Einlfuss der Legierung

In untersuchtem Rauchgaskondensat wurde kein Peak beobachtet, der auf eine Passivierung der Substrate hindeutet. Somit wurde auch in diesem Bereich keine aktive Metallauflösung beobachtet (siehe die Abb. 4.92).

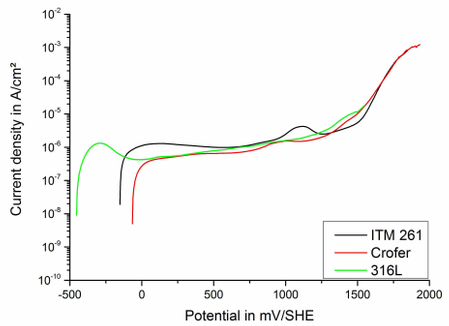


Abbildung 4.92: Polarisationskurve von dichten 316L, Crofer22APU und Plansee ITM26-Bulkmaterial in Rauchgaskondensat (pH–Wert von 6,6).

Beginnend vom Ruhepotential, wurde eine leichte Erhebung mit nachfolgendem sanften Abfall der Stromdichte und i_p erreicht. Das Ruhepotential für austenitischen 316L Stahl (grüne Kurve) wurde bei dem Wert von ca. -480 mV/SHE beobachtet. Im Fall der ferritischen Substraten Plansee ITM26 (schwarz) und Crofer22APU (rot) wurde das Ruhepotential erst bei edleren Werten aufgenommen, entsprechend -150 mV/SHE and -60 mV/SHE.

Die Passivierungsstromdichte von allen drei Stahlsorten ist in verwendetem Charakterisierungsmedium–Rauchgaspermeat vergleichbar. Sie erreichte die Werte zwischen 0,5 to 1 µA/cm². Der transpassive Bereich von Crofer22APU beginnt bei einem Potential von 1250 mV/SHE, bei Plansee ITM26 bei 1500 mV/SHE. Der Anfang vom transpassiven Bereich der 316L Stahl konnte in dem nach der Standardprozedur festgelegten Messbereich nicht festgestellt werden. Basierend auf Potential für Crofer22APU konnte der Anstieg für 316L abgeschätzt werden. Die Kurven der beiden ferritischen Stahlsorten zeigen die Erhebung kurz vor dem transpassiven Bereich. Für Plansee ITM26 startet er bei dem Potential von 1100 mV/SHE, für Crofer22APU von 1000 mV/SHE, was den Ergebnissen in Abb. 4.91 entspricht.

Angemerkt werden sollte, dass der passive Bereich, der Plansee ITM26 breiter als der von Crofer22APU ist. Der fängt erst bei edleren Potentialen (im Vergleich

zu den zwei weiteren Stahlsorten) an, was eine bessere Korrosionsbeständigkeit bedeutet.

Einfluss der Porosität

Die Abb. 4.93 präsentiert die Polarisationskurven für die drei metallischen Substrate mit offener Porosität, gemessen im gleichen Kondensat(siehe Kap. 4.4.3).

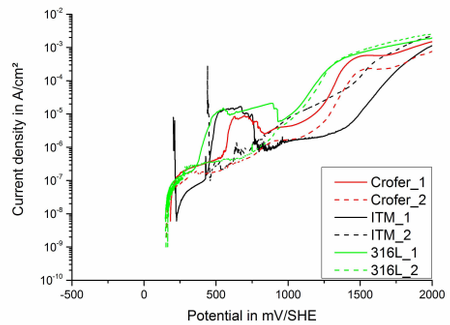


Abbildung 4.93: Polarisationskurven von porösen Substraten aus 316L, Crofer22APU und Plansee ITM26 in Rauchgaskondensat (pH–Wert von 6,6).

Die farbige Markierung deutet auf die Stahlsorte hin (siehe die Abb. 4.93). Von jeder Stahlsorte wurden jeweils 2 Substrate vermessen. In Abb. 4.93 unterscheiden sie sich als volle und als gestrichelte Linie. Der erste deutliche Anstieg auf der Kurve ist die Verschiebung des Ruhepotentials zu höheren Werten im Vergleich zu dem dichten Substrat. Dieses Verhalten tritt bei allen Substraten auf. Für die untersuchten Legierungen scheint das Ruhepotential im Fall des porösen Substrats unabhängig von der Stahlsorte zu sein. Das Ruhepotential wurde für alle drei Stahlsorten bei dem Potential von 200–250 mV/SHE bestimmt.

Eine weitere wichtige Charakteristik bei den porösen Substraten ist die Abwesenheit eines ausgeprägten Plateaus im Passivbereich. In allen Fällen ergibt sich mit steigendem Potential eine stetig steigende Stromdichte. Nur im Fall des porösen Substrats von Plansee ITM26, wird bei einem Potential von 1000–1500 mV/SHE ein Plateau beobachtet. Dieses erscheint erst kurz vor dem transpassiven Bereich. Plansee ITM26 war das einzige Substrat, das einen transpassiven Bereich bereits bei dem gleichen Potential wie ein dichtes Substrat aufweist.

Die Kurven zeigen weiterhin, dass der transpassive Bereich, in dem eine aktive Metallauflösung auftritt, bei deutlich weniger edlen Potentialen beginnt. Im Ver-

gleich zu dichten Substraten ist die Streuung der Werte, bei denen der transpassive Bereich einsetzt, deutlich ausgeprägter.

Zuletzt, zeigt sich ein auffallendes Verhalten, das der Polarisationskurve zu entnehmen ist, nämlich ein unregelmäßiger Verlauf im Bereich zwischen 300–1000 mV/SHE. Bei den durchgehenden Linien steigt in dem Bereich die Stromdichte um zwei Größenordnungen auf. Nach Erreichen von hohen Potentialen (>1000 mV/SHE) pendelt sich der Anstieg dann linear ein. Folglich wird ein kleines Plateau für Stromdichten von 10 µA/cm² beobachtet. Dieses Verhalten bei dem Potential zwischen 300–1000 mV/SHE wurde für die zweiten Proben (gestrichene Linien) nicht bestätigt. Vergleicht man die Kurven mit denen in Abb. 4.92, so wird in diesem Potentialbereich eine starke Schwankung der Stromdichte beobachtet. Diese Schwankung deutet auf den signifikanten Einfluss der Porosität hin.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Substratkonzepts mit einem metallischen Substrat und einer 8YSZ–Zwischenschicht für metallgestüzte Gastrennmembranen. Solche Membranen sind besonders attraktiv hinsichtlich ihrer Stabilität und der Fügetechnik. In der Arbeit wurden zwei potenzielle Anwendungen analysiert: a) als Trägerstruktur für eine Pd–Membran und b) als Trägerstruktur für CO_2/N_2 selektive SiO_2–Membranen. Die Umsetzung des ersten Konzepts wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) vom KIT in Karlsruhe durchgeführt. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit wurden Pd–Membranen als angeschweißte Folie appliziert. Parallel wurde die Kooperation mit dem Ricerca sul Sistema Energetico–RSE S.p.A. (RSE) in Mailand, Italien aufgebaut. Die Partner haben die Pd–Membranen mit der Electrolessplating–Methode auf die beschichteten Substrate aufgetragen.

Bei der Trägerstruktur für CO_2/N_2 selektive SiO_2–Membranen wurde an die Langzeitstabilität unter korrosiven Rauchgasbedingungen untersucht. Der Funktionsnachweis der eigentlichen Membranen erfolgte bereits in der Doktorarbeit von Jan Eiberger [1].

Die vorliegende Arbeit zeigt das Potential der metallgestützten Gastrennmembranen auf. In der Zusammenarbeit mit dem IMVT, KIT, Karlsruhe wurde ein modular aufgebauter Membranreaktor für Pd–Membran entwickelt, der als Trägerstruktur für die Pd–Membran, eine poröse Crofer22APU–Folie mit einer Porosität von mindestens 25 % aufweist. Die Eigenschaften des Substrats wurden hinsichtlich Geometrie und Dicke (1 mm) so ausgelegt, dass sie in ein Modul aus Crofer22APU Stahl integriert werden konnten. Das dazu notwendige Substrat wurde im Folien–Gießverfahren hergestellt. Im Rahmen der Arbeit wurde der Schlicker für das Foliengießen aus dem verfügbaren Hausrezept abgeleitet und an die Anforderungen angepasst. Darüber hinaus wurde eine Reihe von Sinterstudien durchgeführt. Trotz der erfolgreichen Optimierung der Sintertemperatur im Hinblick auf die Anforderungen des Modulbaus (Porosität: 25 %), stellte die sinterungsinduzierte Durchbiegung der Substrate eine weitere Herausforderung dar. Neben diesem Effekt führten auch Verunreinigungen des Sinterofens bzw. der Ofenatmosphäre zu Rückständen, die die Oberflächenqualität des Crofer22APU–Substrats beeinträchtigten. Die eingeführten Maßnahmen wie das „Bügeln" und die Verwendung von Gettermaterial während des Sinters führten zur Beseitigung der beiden Probleme. Als Resultat

wurden nach dem Sintern planare Substrate erhalten, die sich als geeignete Trägerstrukturen für nachfolgende Beschichtungen erwiesen.

Die auf diese Weise hergestellten Substrate wurden am KIT, Institut IMVT, in Karlsruhe mit einem Laser auf Substratgröße zugeschnitten und anschließend durch eine doppelseitige Schweißnaht in einen dichten Rahmen aus Crofer22APU eingeschweißt. Die Bildung der Schmelzphasen an der Grenzfläche dicht–porös führte zur Ausbildung einer nach innen gewellten Schweißnaht mit einer relativ glatten Oberfläche. Weiterhin kam es zu einem Verzug der gesamten Einheit. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde die Schweißnahtoberfläche durch Sandstrahlen mit Edelkorund angeraut. Das löst zwar nicht das Problem der eingefallenen Schweißnaht, dient aber der Verbesserung der Haftung der nachfolgend aufgebrachten 8YSZ–Schicht. Danach wurde eine Kontrolle des Schweißnahtbereichs sowie eine Messung der mittleren Rauheit und der mittleren Rautiefe mit Hilfe eines Weißlichttopografs durchgeführt.

Eine weitere wichtige Komponente der Wasserstoffmembran ist die Interdiffusionsbarriere. Diese ist im Konzept der metallgestützten Pd–Membran notwendig, um die Degradation von Palladium durch Diffusion von Legierungselementen aus dem Stahl in die Pd–Schicht sowie durch das Auftreten von Kontaktkorrosion zwischen Pd und Stahl im Betrieb zu verhindern. Anhand der durchgeführten Literaturrecherche und der Analyse der Herstellungsverfahren wurde das Tosoh TZ–8Y Pulver als Ausgangsmaterial und die Tauchbeschichtung für die Auftragung der Diffusionsbarriere angewandt. Das Beschichten begann mit der am Institut entwickelten Tauchsuspension Tauch–D4. Aufgrund von Schwierigkeiten mit der Reproduzierbarkeit wurde, basierend auf einer weiteren am Institut vorhandenen Rezeptur die Suspension Tauch–D1a als Alternative ausgewählt und für das Tauchbeschichten modifiziert. Dabei sind 6 Varianten angesetzt worden. Die Anpassung der Eigenschaften der Suspensionen wurde mittels rheologischen Messungen und Probebeschichtungen unterstützt. Als Referenz für die Modifizierung wurden die Viskosität der Suspension Tauch–D4 bei einer Scherrate von 10 s^{-1} betrachtet. Die Anforderungen seitens des Modulbaus, die an die 8YSZ–Schicht gestellt wurden, waren neben der angestrebten Dicke zwischen 15–30 µm die Porosität, die einen möglichst kleinen Widerstand für das durchströmende Gas darstellen sollte. Weiterhin sollte die Beschichtungsfläche entsprechend den Vorgaben des Projektpartners eingegrenzt werden. Für weitere Versuche wurde die neu entwickelte Tauchsuspension TSD1a3 ausgewählt und die Eigenschaften der Schicht durch die Herstellungsparameter, z. B. die Ausziehgeschwindigkeit und das Sintern angepasst. Die Eignung der 8YSZ–Schicht wurde in Durchflussmessungen mit N_2 kontrolliert.

Die in den dichtem Rahmen eingeschweißten und mit 8YSZ beschichteten Substrate wurden einheitlich bei 1050 ℃ für 3h im Vakuum gesintert. Wurde die 8YSZ–Beschichtung auf freitragende Crofer22APU–Substrate aufgetragen, musste die Sintertemperatur auf 1000 ℃ reduziert werden, um den Verzug beim Sintern gering zu halten.

Am IMVT wurden die eingeschweißten und mit 8YSZ beschichteten Substrate als Trägerstruktur für eine dünne Pd–Folie verwendet. Die 16 µm dünne Folie wurde am IMVT mittels Laserschweißen gefügt. Bei der Messung der Permeanz von H_2 durch diese Membranschicht zeigte sich eine sehr gute Membranstabilität. Es konnten Betriebsdrücke von 20 bar dauerhaft erreicht werden. Der Durchfluss betrug im 72h Betriebstest 300 ml/min.

Als zweiter Ansatz wurde die Pd–Membran mittels Electroless–Plating am RSE in Mailand, Italien aufgetragen. Die auf einem Substrat (d=15 mm) mit 8YSZ Schicht applizierte 5 µm–dicke Membranschicht zeigte eine niedrige Leckrate von 9,87E-10 [mol/(s·m^{2}Pa)]. Die Übertragung der Beschichtungstechnologie auf die Standardgröße (ϕ=39 mm) war erfolgreich. Bei Pd–Schichtdicken über 20 µm konnte eine He–Leckrate von 10^{-9} [mol/(s·m^{2}Pa)] erreicht werden. Eine Reduzierung der Schichtdicke auf 13 und 4 µm führte zu einer signifikanten Erhöhung der Leckrate in der Größenordnung von 10^{-6} [mol/sm^{2}Pa]. Die von dieser Membran erreichten Werte, sind für die Wasserstofftrennung ausreichend.

Wie oben erwähnt kann das in der Arbeit entwickelte metallische Substratkonzept auch für CO_2/N_2–selektive SiO_2–Membranen verwendet werden. Diese können die CO_2–Abtrennung aus dem Rauchgas fossiler Kraftwerke eingesetzt werden. Eine offene Frage des metallgestütztes Membrankonzepts im Kraftwerk ist die Langzeitstabilität des Metallsubstrats unter Kraftwerksbedingungen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb der Einsatz der eisenbasierten Substratwerkstoffe Crofer22APU, 316L und Plansee ITM unter Rauchgaskanalbedingungen analysiert. Eine REM–Bild–Analyse, ergänzt mit EDX–Spektralanalysen von den Oberflächen, den Querschliffen und Sprödbrüchen, hat die Aggressivität des Kondensats bzw. Rauchgases auf den Stahl verdeutlicht. Den stärkstes Angriff zeigte die Probe aus Crofer22APU–Stahl, gefolgt von 316L und Plansee ITM26. Auf allen Proben wurden Gipskristalle und Nadeln sowie Restaschepartikeln gefunden. Auf die Oberfläche von Substraten wurden verschiedene Schwefelverbindungen mit dem Grundmaterial detektiert.

Dank der Möglichkeit der Kondensatabscheidung aus dem Rauchgas war es fernerhin möglich, die Auslagerungsversuche in einem Autoklaven nachzustellen bzw. unter verschärften Bedingungen (Temperatur von 140 ℃, Druck von 3,6 bar) durchzuführen. Hier zeigte sich, dass poröse Substrate aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche deutlich anfälliger gegenüber Korrosionsangriffen als der jeweilige Bulkwerkstoff sind. Am stärksten wurde der 316L Stahl, gefolgt von Crofer22APU und Plansee ITM26 angegriffen. Zusätzlich wurde die Rauheit der Proben vor und nach der Auslagerung analysiert. Hier wurde nachgewiesen, dass die Abtragsraten für poröse Substrate mit hoher Rauheit stärker sind. Die größte Reduzierung der Rauheit wurde bei dem Substrat aus 316L Stahl (R_A von 5,32 bis 6,4 µm) festgestellt. Danach kam das ITM26 Substrat (R_A von 3,46 bis 3,85 µm) und Crofer22APU (R_A von 1,67 bis 2,08 µm).

Zusätzlich wurden in Zusammenarbeit mit dem Partner an der LWT, RUB Bo-

chum Aufnahmen der Stromdichte–Potential–Kurven der Substrate durchgeführt. Analysiert wurde der Einfluss des bei den Versuchen verwendeten Elektrolyts (0,5 molare Schwefelsäure und Rauchgaskondensat) auf das Korrosionsverhalten von Crofer22APU. Ein niedriger pH–Wert des Korrosionsmediums führte zur Senkung der Stromdichte und Verschiebung des Transpassiv–Bereichs zu höheren Potentialen. Das Substrat zeigt unter diesen Bedingungen erwartungsgemäß eine bessere Korrosionsbeständigkeit. Im Vergleich dazu wurden bei Bulk–Substratmaterialien im Rauchgaskondensat (pH–Wert=6,6) aufgrund des hohen pH–Wertes eine Passivierung der Substrate beobachtet. Dabei wurde das niedrigste Ruhepotential bei dem 316L Stahl (-480 mV/SHE), gefolgt vom Plansee ITM26 (-150 mV/SHE) und vom Crofer22APU (-60 mV/SHE) gemessen. Trotzdem war der passive Bereich des Plansee ITM26 Substrats breiter als der des Crofer22APU und daher war die Korrosionbeständigkeit höher. Anschließend wurde der Einfluss der Porosität auf die Passivierung und Auflösung im Rauchgaskondensat analysiert. Poröse Substrate weisen ein höheres Ruhepotential (200–250 mV/SHE) als das Bulk–Material auf. Bei porösen Substraten konnte auch ein konstanter Anstieg der Stromdichte mit steigendem Potential beobachtet werden. Die Abbildung eines Plateaus wurde nur bei dem Plansee ITM26 Substrat festgestellt. Bei porösen Substraten trat der transpassive Bereich (Metallauflösung findet statt) bei niedrigeren Potentialen als beim Bulk–Material auf.

Ausblick

Die Entwicklung von porösen metallischen Substraten aus einer Crofer22APU Legierung mit einer 8YSZ–Schicht stellt einen wichtigen Fortschritt für die Herstellung von stabilen Wasserstoffmembranen dar.

Anhand dieser Ergebnisse sollte in der nachfolgenden Arbeiten der Fokus auf der Analyse der Langzeitstabilität der aufgeschweißten Pd–Membran unter Betriebsbedingungen (IMVT, KIT, Karlsruhe) sowie der Charakterisierung und Kontrolle der Reproduzierbarkeit der ELP Pd–Membranen (RSE, Mailand) liegen. Ferner sollten die H_2–Permeanz Versuche im derzeitigen Design für weitere Proben und Versuchsbedingungen fortgesetzt werden. Diese Versuche sollten auch Auskunft über die Reproduzierbarkeit des Systems (Substrat+8YSZ+Pd–Folie) geben. Weiterhin sollten, basierend auf Ergebnissen der Arbeit die Erkenntnisse auf weiteren Modulgeometrien übertragen werden. Dabei wird die Auftragung von einer fehlerfreien 8YSZ–Schicht auf dem porösen Substrat und der Schweißnaht mittels Tauchbeschichten eine der wichtigsten Fragestellungen.

Im Fall der Pd–Membranen, die mittels ELP aufgetragen wurden, ist es in erster Linie erforderlich, die Reproduzierbarkeit der Schichten in Bezug auf Schichtdicke und He–Leckrate in Abhängigkeit von der Qualität der 8YSZ–Schicht nachzuweisen. Dafür und für die Klärung von weiteren Fragen, wird eine engere Zusammenarbeit mit den Partnern vom RSE in Mailand erforderlich.

Eine zweite Anwendung für das entwickelte poröse Substrat ist der Träger für SiO_2–Membran im Rauchgaskanal. Diese Anwendung erfordert eine genaue Analyse des Substratwerkstoffs. Aufgrund der Auslagerungsbedingungen ist eine Suche nach einer Legierung, die eine höhere Korrosionsbeständigkeit aufweist, notwendig. Ein alternativer Ansatz, die Langzeitstabilität der CO_2 Trennanlage sicherzustellen ist die gezielte Vorbehandlung des Rauchgases und die Senkung der Feuchte im Rauchgaskanal. Dabei sollte auch darauf geachtet werden, dass eine langfristige Funktion nur dann gewährleistet werden kann, wenn sich keine Ablagerungen aus dem Rauchgas auf der Membranoberfläche abscheiden. Im Fall der REAPlus Anlage könnten dazu weitere Filterstufen verwendet werden. Jedoch sollte dabei darauf geachtet werden, dass dies eine Verringerung des Wirkungsgrades der Anlage mit sich bringt.

Literaturverzeichnis

[1] Eiberger, Jan S.: Entwicklung von porösen Silica-Membranen zur CO_2-Abtrennung aus dem Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke. (2014)

[2] Sunarso, J ; Baumann, S ; Serra, JM ; Meulenberg, WA ; Liu, Shaomin ; Lin, YS ; Da Costa, JC D.: Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. In: *Journal of Membrane Science* 320 (2008), Nr. 1, S. 13–41

[3] Baumann, S ; Meulenberg, WA ; Buchkremer, HP: Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air. In: *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013), Nr. 7, S. 1251–1261

[4] Holt, Désirée van ; Forster, Emanuel ; Ivanova, Mariya E. ; Meulenberg, Wilhelm A. ; Müller, Michael ; Baumann, Stefan ; Vassen, Robert: Ceramic materials for H_2 transport membranes applicable for gas separation under coal-gasification-related conditions. In: *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014), Nr. 10, S. 2381–2389

[5] Escolástico, Sonia ; Ivanova, Mariya ; Solís, Cecilia ; Roitsch, Stefan ; Meulenberg, Wilhelm A. ; Serra, José M: Improvement of transport properties and hydrogen permeation of chemically-stable proton-conducting oxides based on the system BaZr 1-xy Y x M y O 3-δ. In: *Rsc Advances* 2 (2012), Nr. 11, S. 4932–4943

[6] Ivanova, Mariya E. ; Meulenberg, Wilhelm A. ; Palisaitis, Justinas ; Sebold, Doris ; Solís, Cecilia ; Ziegner, Mirko ; Serra, Jose M. ; Mayer, Joachim ; Hänsel, Michael ; Guillon, Olivier: Functional properties of La 0.99 X 0.01 Nb 0.99 Al 0.01 O 4- δ and La 0.99 X 0.01 Nb 0.99 Ti 0.01 O 4- δ proton conductors where X is an alkaline earth cation. In: *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015), Nr. 4, S. 1239–1253

[7] Brinkmann, Torsten ; Pohlmann, Jan ; Bram, Martin ; Zhao, Li ; Tota, Akos ; Escalona, Natividad J. ; Graaff, Marijke de ; Stolten, Detlef: Investigating the influence of the pressure distribution in a membrane module on the cascaded membrane system for post-combustion capture. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 39 (2015), S. 194–204

[8] Eiberger, Jan ; Wilkner, Kai ; Reetz, Corinna ; Sebold, Doris ; Jordan, Natividad ; Graaff, Marijke de ; Meulenberg, Wilhelm A. ; Stöver, Detlev ; Bram, Martin: Influence of coal power plant exhaust gas on the structure and performance of ceramic nanostructured gas separation membranes. In: *International journal of greenhouse gas control* 43 (2015), S. 46–56

[9] Pabby, A.K. ; Rizvi, S.S.H. ; Requena, A.M.S.: *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications, Second Edition*. Taylor & Francis, 2015 `https://books.google.de/books?id=0I29BwAAQBAJ`. – ISBN 9781466555587

[10] Melin, Thomas ; Rautenbach, Robert: *Membranverfahren-Grundlagen der Modulund Anlagenauslegung*. 2007

[11] Basile, Angelo ; Gallucci, Fausto ; Tosti, Silvano: Synthesis, characterization, and applications of palladium membranes. In: *Membrane science and technology* 13 (2008), S. 255–323

[12] Rautenbach, R.: *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Chemische Technik Verfahrenstechnik). `https://books.google.de/books?id=O2atBgAAQBAJ`. – ISBN 9783662086551

[13] Graham, T.: On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. (1866), S. pp. 401–420.

[14] Ohlrogge, Klaus ; Ebert, Katrin: *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*. John Wiley & Sons, 2012

[15] Bram, PD Dr. M.: *Funktionelle Schichtverbunde in der Energietechnik, Vorlesungsfolien, Institut für Werkstoffe, Lehrgebiet Pulvermetallurgie und Werkstoffverbunde, Ruhr–Universitä Bochum*. SS 2015. – 3. Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren–Teil I

[16] Shackelford, James F. ; Clode, Michael P.: Introduction to materials science for engineers. (2005)

[17] Koros, WJ ; Ma, YH ; Shimidzu, T: Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996). In: *Pure and Applied Chemistry* 68 (1996), Nr. 7, S. 1479–1489

[18] Freeman, B. ; Yampolskii, Y. ; Pinnau, I.: *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. Wiley, 2006 `https://books.google.de/books?id=Hc6ioeRc7p8C`. – ISBN 9780470029046

[19] Edlund, D.: *Methanol Fuel Cell Systems: Advancing Towards Commercialization*. Pan Stanford, 2011 https://books.google.de/books?id=7CBOeUYL4XwC. – ISBN 9789814241984

[20] Basile, A. ; Iulianelli, A. ; Longo, T. ; Liguori, S. ; De Falco, Marcello: Pd-based Selective Membrane State-of-the-Art. In: De De Falco, Marcello (Hrsg.) ; Marrelli, Luigi (Hrsg.) ; Iaquaniello, Gaetano (Hrsg.): *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes*. Springer London, 2011. – ISBN 978–0–85729–150–9, S. 21–55

[21] Basile, A. ; Di Paola, L. ; Hai, F. ; Piemonte, V.: *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*. Elsevier Science, 2015 (Woodhead Publishing Series in Energy). https://books.google.de/books?id=fEWdBAAAQBAJ. – ISBN 9781782422273

[22] Zhu, Xuefeng ; Yang, Weishen: Critical Factors Affecting Oxygen Permeation Through Dual-phase Membranes. In: *Inorganic, Polymeric and Composite Membranes: Structure, Function and Other Correlations* 14 (2011), S. 275

[23] Li, K.: *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. Wiley, 2007 (Ceramic Membranes for Separation and Reaction). https://books.google.de/books?id=wi_nr034yYkC. – ISBN 9780470319468

[24] Berg, G.B. van d. ; Smolders, C.A.: Diffusional phenomena in membrane separation processes. In: *Journal of Membrane Science* 73 (1992), Nr. 2-3, 103–118. http://doc.utwente.nl/10299/

[25] Ismail, Ahmad F. ; Rana, Dipak ; Matsuura, Takeshi ; Foley, Henry C.: *Carbon-based membranes for separation processes*. Springer Science & Business Media, 2011

[26] Koresh, Jacob E. ; Soffer, Abrah: The carbon molecular sieve membranes. General properties and the permeability of CH_4/H_2 mixture. In: *Separation science and technology* 22 (1987), Nr. 2-3, S. 973–982

[27] Scott, K. ; Hughes, R.: *Industrial Membrane Separation Technology*. Springer Netherlands, 2012 https://books.google.de/books?id=053uCAAAQBAJ. – ISBN 9789401106276

[28] Nath, Kaushik: *Membrane separation processes*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2008

[29] Ramachandran, Ram ; Menon, Raghu K.: An overview of industrial uses of hydrogen. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 23 (1998), Nr. 7, 593 - 598. http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.

1016/S0360-3199(97)00112-2. – DOI http://dx.doi.org/10.1016/S0360–3199(97)00112–2. – ISSN 0360–3199

[30] Sørensen, B.: *Hydrogen and Fuel Cells: Emerging Technologies and Applications*. Academic Press, 2012 (Hydrogen and Fuel Cells: Emerging Technologies and Applications). https://books.google.de/books?id=1YOZuVtTAxYC. – ISBN 9780123877093

[31] Group, Helmholtz-CAS Joint R.: Integrated catalytic technologies for efficient hydrogen production. (2015), 05. http://www.imvt.kit.edu/437.php

[32] Herring, J. S. ; O'Brien, James E. ; Stoots, Carl M. ; Hawkes, G.L. ; Hartvigsen, Joseph J. ; Shahnam, Mehrdad: Progress in high-temperature electrolysis for hydrogen production using planar {SOFC} technology. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007), Nr. 4, 440 - 450. http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.061. – DOI http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.061. – ISSN 0360–3199. – Path Forward to a Hydrogen Economy

[33] Pham, Anh T. ; Shudo, Toshio: Efficient hydrogen production from aqueous methanol in a proton exchange membrane electrolyzer with porous metal flow fields. In: *International Journal of Automotive Engineering* 3 (2012), Nr. 4, S. 125–130

[34] WindGas Hamburg, Power to G. Energy Storage S. Energy Storage: Membrane electrolysis for Power to Gas plants. (2015), 1. http://www.eon.com/content/dam/eon-com/ueber-uns/innovation/projects/EON_PP_WindGasHamburg_EnergyStorage_150127_EN.pdf. – Project profile

[35] Holladay, Jamie D. ; Hu, Jianli ; King, David L. ; Wang, Yong: An overview of hydrogen production technologies. In: *Catalysis Today* 139 (2009), Nr. 4, S. 244–260

[36] Armor, John N.: The multiple roles for catalysis in the production of H_2. In: *Applied Catalysis A: General* 176 (1999), Nr. 2, S. 159–176

[37] Hiller, Heinz ; Reimert, Rainer ; Marschner, Friedemann ; Renner, Hans-Joachim ; Boll, Walter ; Supp, Emil ; Brejc, Miron ; Liebner, Waldemar ; Schaub, Georg ; Hochgesand, Gerhard u. a.: Gas production. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (2006)

[38] Häussinger, Peter ; Lohmüller, Reiner ; Watson, Allan M.: Hydrogen. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (2000)

[39] Atkinson, Derek ; McDaniel, Jeff: Microchannel reactors in fueld production. (2010). http://wiki.gekgasifier.com/f/ptq_2q_microchannel_reactors.pdf

[40] Stöver, Detlev: *Gasseparationsmembranen für CO_2-freie fossile Kraftwerke*. http://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Downloads/PORTFOLIO_MEMBRAIN/DE/Archiv_Vollantrag_Dezember_2010.pdf?__blob=publicationFile. Version: 2010. – Antrag für ein Portfoliothema der Helmholtz-Zentren Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ) Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH (HZG) Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (HZB) Karlsruher Institut für Technologie (KIT) mit den Universitäten RWTH Aachen University (RWTH) Ruhr-Universität Bochum (RUB) University of Twente (UT) Universidad Politecnica de Valencia (UPV)

[41] CO_2 Abscheidung. (2013). http://www.eu.mhps.com/de/co2-abscheidung.html

[42] Milles, Uwe: Kohlendioxid abtrennen und lagern. (2007), Nr. 12/07, 1-4. http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Projekt-Infos/2007/Projekt-Info_12-2007/projekt_1207internet-x.pdf. – ISSN 0937–8367

[43] Yun, Samhun ; Oyama, S T.: Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review. In: *Journal of Membrane Science* 375 (2011), Nr. 1, S. 28–45

[44] Nam, Seung-Eun ; Lee, Kew-Ho: Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes: introduction of diffusion barrier. In: *Journal of Membrane Science* 192 (2001), Nr. 1, S. 177–185

[45] Mardilovich, Peter P. ; She, Ying ; Ma, Yi H. ; Rei, Min-Hon: Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support. In: *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal* 44 (1998), Nr. 2, S. 310

[46] Bientinesi, Matteo ; Petarca, Luigi ; Magona, Consorzio Polo T.: H_2 separation from gas mixtures through palladium membranes on metallic porous supports. In: *Chemical Engineering Transactions* 24 (2011), S. 763–768

[47] Tanaka, David A. P. (Hrsg.) ; Materials for Energy & Environment Department, Tecnalia Research & Innovation (Veranst.): *Preparation and characterization of palladium membranes for hydrogen separation*. Mikeletegi 2, Donostia-San Sebastian, E-20009, Spain : Universitat Politechnica de Valencia, 2013 . – ISBN 978-84-9048-111-0

[48] Askeland, Donald R.: The Science and Engineering of Materials,(1994). In: *Stanley Thornes, USA* (1994), S. 163–164

[49] Lide, David R.: *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2004

[50] Hu, Jinyan ; Lü, Zhe ; Chen, Kongfa ; Huang, Xiqiang ; Ai, Na ; Du, Xiaobo ; Fu, Chengwei ; Wang, Jiaming ; Su, Wenhui: Effect of composite pore-former on the fabrication and performance of anode-supported membranes for SOFCs. In: *Journal of Membrane Science* 318 (2008), Nr. 1, S. 445–451

[51] Espe, W. ; Knoll, M.: *Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik: Eigenschaften, Verarbeitung und Verwendungstechnik der Werkstoffe für Hochvakuumröhren und gasgefüllte Entladungsgefäße*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 https://books.google.de/books?id=YQ2oBgAAQBAJ. – ISBN 9783662247013

[52] Shelby, J.E.: *Introduction to Glass Science and Technology*. Royal Society of Chemistry, 2005 (RSC advancing the chemical sciences). https://books.google.de/books?id=ZeF_QLW6-xsC. – ISBN 9780854046393

[53] Gade, Sabina K. ; Thoen, Paul M. ; Way, J D.: Unsupported palladium alloy foil membranes fabricated by electroless plating. In: *Journal of Membrane Science* 316 (2008), Nr. 1, S. 112–118

[54] Shu, J ; Adnot, A ; Grandjean, BPA ; Kaliaguine, S: Structurally stable composite Pd-Ag alloy membranes: Introduction of a diffusion barrier. In: *Thin Solid Films* 286 (1996), Nr. 1, S. 72–79

[55] Zhang, Ke ; Gao, Huiyuan ; Rui, Zebao ; Liu, Peng ; Li, Yongdan ; Lin, YS: High-temperature stability of palladium membranes on porous metal supports with different intermediate layers. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), Nr. 4, S. 1880–1886

[56] Mardilovich, Ivan P. ; Engwall, Erik ; Ma, Yi H.: Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes. In: *Desalination* 144 (2002), Nr. 1, S. 85–89

[57] Guazzone, Federico: *Engineering of substrate surface for the synthesis of ultra-thin composite Pd and Pd-Cu membranes for H_2 Separation*, Worcester Polytechnic Institute, Diss., 2005

[58] Li, Anwu ; Grace, John R. ; Lim, C J.: Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate: Part I: Pre-treatment of porous stainless steel substrate. In: *Journal of membrane science* 298 (2007), Nr. 1, S. 175–181

[59] Yepes, D ; Cornaglia, LM ; Irusta, S ; Lombardo, EA: Different oxides used as diffusion barriers in composite hydrogen permeable membranes. In: *Journal of membrane science* 274 (2006), Nr. 1, S. 92–101

[60] Wang, D.a d. ; Tong, J.a ; Xu, H.b ; Matsumura, Y.a c.: Preparation of palladium membrane over porous stainless steel tube modified with zirconium oxide. In: *Catalysis Today* 93-95 (2004), 689-693. http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-4344640500&partnerID=40&md5=e7e2a155d05d9f916e1f4f8ded087cc6. – cited By (since 1996)73

[61] Ma, Y.H. ; Mardilovich, P.P. ; She, Y.: *Method for selectively separating hydrogen from hydrogen-producing reactants*. http://www.google.com/patents/US6152987. Version: November 28 2000. – US Patent 6,152,987

[62] Gao, H.a d. ; Lin, J.Y.S.a b c. ; Li, Y.a ; Zhang, B.a: Electroless plating synthesis, characterization and permeation properties of Pd-Cu membranes supported on ZrO_2 modified porous stainless steel. In: *Journal of Membrane Science* 265 (2005), Nr. 1-2, 142-152. http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-26444446043&partnerID=40&md5=be0f5e129d7ce2d577f5dd195db7d7e5. – cited By (since 1996)52

[63] Ma, Y.H. ; Akis, B.C. ; Ayturk, M.E. ; Guazzone, F. ; Engwall, E.E. ; Mardilovich, I.P.: Characterization of intermetallic diffusion barrier and alloy formation for Pd/Cu and Pd/Ag porous stainless steel composite membranes. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (2004), Nr. 12, 2936-2945. http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2642573633&partnerID=40&md5=b1490e065bd377a5736182200e314946. – cited By (since 1996)90

[64] Gao, Huiyuan ; Li, Yongdan ; Lin, Jerry Y. ; Zhang, Baoquan: Characterization of zirconia modified porous stainless steel supports for Pd membranes. In: *Journal of Porous Materials* 13 (2006), Nr. 3-4, S. 419–426

[65] Broglia, Maria ; Pinacci, Pietro ; Radaelli, Mariano ; Bottino, Andrea ; Capannelli, Gustavo ; Comite, Antonio ; Vanacore, Giuseppe ; Zani, Maurizio: Synthesis and characterization of Pd membranes on alumina-modified porous stainless steel supports. In: *Desalination* 245 (2009), Nr. 1, S. 508–515

[66] Nam, Seung-Eun ; Lee, Kew-Ho: A study on the palladium/nickel composite membrane by vacuum electrodeposition. In: *Journal of Membrane Science* 170 (2000), Nr. 1, S. 91–99

[67] Samingprai, Sutheerawat ; Tantayanon, Supawan ; Ma, Yi H.: Chromium oxide intermetallic diffusion barrier for palladium membrane supported on porous stainless steel. In: *Journal of Membrane Science* 347 (2010), Nr. 1, S. 8–16

[68] Pinacci, P ; Drago, F: Influence of the support on permeation of palladium composite membranes in presence of sweep gas. In: *Catalysis Today* 193 (2012), Nr. 1, S. 186–193

[69] Pinacci, P ; Broglia, M ; Valli, C ; Capannelli, G ; Comite, A: Evaluation of the water gas shift reaction in a palladium membrane reactor. In: *Catalysis Today* 156 (2010), Nr. 3, S. 165–172

[70] Huang, Yan ; Dittmeyer, Roland: Preparation of thin palladium membranes on a porous support with rough surface. In: *Journal of Membrane Science* 302 (2007), Nr. 1, S. 160–170

[71] Asthana, Rajiv ; Kumar, Ashok ; Dahotre, Narendra B.: *Materials processing and manufacturing science*. Butterworth-Heinemann, 2006

[72] Leylavergne, Maryse ; Chartier, Thierry ; Grimaud, Alain ; Fauchais, Pierre ; Für Schweisstechnik, Deutscher V. (Hrsg.) ; Coddet, Christian (Hrsg.) u. a.: *PTA Reclamation of cast iron and aluminium alloys substrate with NiCu film deposited by tape casting*. Bd. 2. Asm International, 1998

[73] Terpstra, Rinse A. ; Pex, PPAC ; Vries, Andre H.: *Ceramic processing*. Springer, 1995

[74] Angelo, PC ; Subramanian, Ramayyar: *Powder metallurgy: science, technology and applications*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2008

[75] Li, A. ; Liang, W. ; Hughes, R.: Characterisation and permeation of palladium/stainless steel composite membranes. In: *Journal of Membrane Science* 149 (1998), Nr. 2, 259-268. `http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032576101&partnerID=40&md5=068198f873a014ebddcbcce1802de67a`. – cited By (since 1996)86

[76] Huang, Yan ; Dittmeyer, Roland: Preparation and characterization of composite palladium membranes on sinter-metal supports with a ceramic barrier against intermetallic diffusion. In: *Journal of Membrane Science* 282 (2006), Nr. 1-2, 296 - 310. `http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.032`. – DOI http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.032. – ISSN 0376–7388

[77] Edlund, David J. ; McCarthy, Jack: The relationship between intermetallic diffusion and flux decline in composite-metal membranes: implications for achieving long membrane lifetime. In: *Journal of Membrane Science* 107 (1995), Nr. 1, S. 147–153

[78] Drioli, E. ; Barbieri, G. ; Peter, L. ; Pullumbi, P. ; Favre, E.: *Membrane Engineering for the Treatment of Gases: Gas-separation problems combined with membrane reactors*. Royal Society of Chemistry, 2011 (Membrane Engineering for the Treatment of Gases). `https://books.google.de/books?id=Wo9Kf4qkXRsC`. – ISBN 9781849732390

[79] Rothenberger, Kurt S. ; Cugini, Anthony V. ; Howard, Bret H. ; Killmeyer, Richard P. ; Ciocco, Michael V. ; Morreale, Bryan D. ; Enick, Robert M. ; Bustamante, Felipe ; Mardilovich, Ivan P. ; Ma, Yi H.: High pressure hydrogen permeance of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating. In: *Journal of membrane science* 244 (2004), Nr. 1, S. 55–68

[80] Vick, D.a ; Friedrich, L.J.a ; Dew, S.K.a ; Brett, M.J.a ; Robbie, K.a ; Seto, M.a ; Smy, T.b: Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films. In: *Thin Solid Films* 339 (1999), Nr. 1-2, 88-94. `http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033534981&partnerID=40&md5=ccdf333b87d8fc50dc5cb6e55a226096`. – cited By (since 1996)113

[81] Jayaraman, V ; Lin, YS ; Pakala, M ; Lin, RY: Fabrication of ultrathin metallic membranes on ceramic supports by sputter deposition. In: *Journal of membrane science* 99 (1995), Nr. 1, S. 89–100

[82] Xomeritakis, George ; Lin, YS: Fabrication of thin metallic membranes by MOCVD and sputtering. In: *Journal of membrane science* 133 (1997), Nr. 2, S. 217–230

[83] Xomeritakis, G ; Lin, YS: Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapor deposition. In: *Journal of Membrane Science* 120 (1996), Nr. 2, S. 261–272

[84] Xomeritakis, George ; Lin, Yue-Sheng: CVD synthesis and gas permeation properties of thin palladium/alumina membranes. In: *AIChE journal* 44 (1998), Nr. 1, S. 174–183

[85] Akis, B C. ; Engwall, Erik E. ; Mardilovich, Ivan P. ; Ma, YH: Effects of the in-situ formation of an intermetallic diffusion barrier layer on the properties of composite Palladium membranes. In: *ACS Fuel Chem. Div. Preprints* 48 (2003), Nr. 1, S. 337

[86] Guazzone, F ; Ayturk, ME ; Ma, YH: Effect of intermetallic diffusion barrier on the stability of composite Pd/PSS membranes at high temperatures. In: *Proceedings of the 21st International Pittsburgh Coal Conference*, 2004, S. 13–17

[87] Edlund, David J. ; Pledger, William A.: Catalytic platinum-based membrane reactor for removal of H 2 S from natural gas streams. In: *Journal of membrane science* 94 (1994), Nr. 1, S. 111–119

[88] Edlund, David J. ; Pledger, William A.: Thermolysis of hydrogen sulfide in a metal-membrane reactor. In: *Journal of membrane science* 77 (1993), Nr. 2, S. 255–264

[89] Gryaznov, VM ; Serebryannikova, OS ; Serov, Yu M. ; Ermilova, MM ; Karavanov, AN ; Mischenko, AP ; Orekhova, NV: Preparation and catalysis over palladium composite membranes. In: *Applied Catalysis A: General* 96 (1993), Nr. 1, S. 15–23

[90] Nam, Seung-Eun ; Lee, Kew-Ho: Preparation and characterization of palladium alloy composite membranes with a diffusion barrier for hydrogen separation. In: *Industrial & engineering chemistry research* 44 (2005), Nr. 1, S. 100–105

[91] Straczewski, Grazyna ; Völler-Blumenroth, Johannes ; Beyer, Hubert ; Pfeifer, Peter ; Steffen, Michael ; Felden, Ingmar ; Heinzel, Angelika ; Wessling, Matthias ; Dittmeyer, Roland: Development of thin palladium membranes supported on large porous 310L tubes for a steam reformer operated with gas-to-liquid fuel. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 81 (2014), Nr. 0, 13 - 23. `http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2014.04.002`. – DOI http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2014.04.002. – ISSN 0255–2701

[92] Zhang, C ; Liao, HL ; Li, WY ; Zhang, G ; Coddet, C ; Li, CJ ; Li, CX ; Ning, XJ: Characterization of YSZ solid oxide fuel cells electrolyte deposited by atmospheric plasma spraying and low pressure plasma spraying. In: *Journal of thermal spray technology* 15 (2006), Nr. 4, S. 598–603

[93] Zhao, Li ; Bram, Martin ; Buchkremer, Hans P. ; Stöver, Deltev ; Li, Zi: Preparation of TiO_2 composite microfiltration membranes by the wet powder spraying method. In: *Journal of membrane science* 244 (2004), Nr. 1, S. 107–115

[94] Tosti, Silvano: Overview of Pd-based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), Nr. 22, S. 12650–12659

[95] Basile, A.: *Handbook of Membrane Reactors: Fundamental Materials Science, Design and Optimisation*. Elsevier Science, 2013 (Woodhead Publishing Series in Energy). https://books.google.de/books?id=4ZJwAgAAQBAJ. – ISBN 9780857097330

[96] Kitco, Metals I.: 24 Hour Spot Palladium (Bid). (2015). http://www.kitco.com/charts/livepalladium.html

[97] Kato, Yukitaka ; Inoue, Kanta ; Urasaki, Michito ; Tanaka, Satoshi ; Ninomiya, Hiroaki ; Minagawa, Tomoya ; Ryu, Junichi: Hydrogen Permeability of Composite Hydrogen Permeation Membrane Using a Reverse Buildup Method. In: *Heat Transfer Engineering* 34 (2013), Nr. 11-12, 917-924. http://dx.doi.org/10.1080/01457632.2012.752686. – DOI 10.1080/01457632.2012.752686

[98] Noordermeer, A ; Kok, GA ; Nieuwenhuys, BE: Comparison between the adsorption properties of Pd (111) and PdCu (111) surfaces for carbon monoxide and hydrogen. In: *Surface science* 172 (1986), Nr. 2, S. 349–362

[99] Amandusson, H ; Ekedahl, L-G ; Dannetun, Helen: The effect of CO and O_2 on hydrogen permeation through a palladium membrane. In: *Applied surface science* 153 (2000), Nr. 4, S. 259–267

[100] Heras, JM ; Estiu, G ; Viscido, L: The interaction of water with clean palladium films: A thermal desorption and work function study. In: *Applied surface science* 108 (1997), Nr. 4, S. 455–464

[101] McCool, BA ; Lin, YS: Nanostructured thin palladium-silver membranes: effects of grain size on gas permeation properties. In: *Journal of materials science* 36 (2001), Nr. 13, S. 3221–3227

[102] De Falco, M. ; Marrelli, L. ; Iaquaniello, G.: *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes*. Springer London, 2011 https://books.google.de/books?id=-g2huAO89aQC. – ISBN 9780857291516

[103] Ma, Y H. ; Engwall, Erik E. ; Mardilovich, Ivan P.: Composite palladium and palladium-alloy membranes for high temperature hydrogen separations. In: *Fuel Chem Division Preprints* 48 (2003), S. 333–334

[104] Howard, BH ; Killmeyer, RP ; Rothenberger, KS ; Cugini, AV ; Morreale, BD ; Enick, RM ; Bustamante, F: Hydrogen permeance of palladium–copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures. In: *Journal of Membrane Science* 241 (2004), Nr. 2, S. 207–218

[105] Roa, Fernando ; Way, J D.: The effect of air exposure on palladium–copper composite membranes. In: *Applied surface science* 240 (2005), Nr. 1, S. 85–104

[106] Roa, Fernando ; Way, J D.: Influence of alloy composition and membrane fabrication on the pressure dependence of the hydrogen flux of palladium-copper membranes. In: *Industrial & engineering chemistry research* 42 (2003), Nr. 23, S. 5827–5835

[107] Roa, Fernando ; Block, Michael J. ; Way, J D.: The influence of alloy composition on the H_2 flux of composite Pd-Cu membranes. In: *Desalination* 147 (2002), Nr. 1, S. 411–416

[108] Thoen, Paul M. ; Roa, Fernando ; Way, J D.: High flux palladium–copper composite membranes for hydrogen separations. In: *Desalination* 193 (2006), Nr. 1, S. 224–229

[109] Abys, Joseph A.: Palladium electroplating. In: *Modern Electroplating* 52 (2011), S. 327

[110] Wise, E. M.: Palladium Recovery, Projection and Use. (1968), S. p. 187

[111] Shu, J. ; Grandjean, B.P.A. ; Van Neste, A. ; Kaliaguine, S.: Catalytic palladium-based membrane reactors. A review. In: *Canadian Journal of Chemical Engineering* 69 (1991), Nr. 5, 1036-1060. `http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0026239871&partnerID=40&md5=c2349962247d01488812ab173b916886`. – cited By (since 1996)450

[112] Tosti, S: Development and application of self-supported palladium membranes. In: *Palladium Membrane Technology for Hydrogen Production, Carbon Capture and Other Applications: Principles, Energy Production and Other Applications* (2014), S. 101

[113] Peng, Lixia ; Rao, Yongchu ; Luo, Lizhu ; Chen, Chang'An: The poisoning of Pd–Y alloy membranes by carbon monoxide. In: *Journal of Alloys and Compounds* 486 (2009), Nr. 1, S. 74–77

[114] Hughes, DT ; Harris, IR: A comparative study of hydrogen permeabilities and solubilities in some palladium solid solution alloys. In: *Journal of the Less Common Metals* 61 (1978), Nr. 2, S. P9–P21

[115] Fort, D ; Farr, JPG ; Harris, IR: A comparison of palladium-silver and palladium-yttrium alloys as hydrogen separation membranes. In: *Journal of the Less common metals* 39 (1975), Nr. 2, S. 293–308

[116] Gade, Sabina K. ; Hatlevik, Oyvind ; Park, Helen J. ; Lewis, Amanda E. ; Way, J D.: Properties of palladium-gold alloys for hydrogen separation and purification. (2009)

[117] Gade, Sabina K. ; Keeling, Matthew K. ; Davidson, Alexander P. ; Hatlevik, Oyvind ; Way, J D.: Palladium–ruthenium membranes for hydrogen separation fabricated by electroless co-deposition. In: *International journal of hydrogen energy* 34 (2009), Nr. 15, S. 6484–6491

[118] Wang, Linsheng ; Yoshiie, Ryo ; Uemiya, Shigeyuki: Fabrication of novel Pd–Ag–Ru/Al_2O_3 ternary alloy composite membrane with remarkably enhanced H_2 permeability. In: *Journal of Membrane Science* 306 (2007), Nr. 1, S. 1–7

[119] Wang, D ; Flanagan, Ted B. ; Shanahan, KL: Hydrogen permeation measurements of partially internally oxidized Pd–Al alloys in the presence and absence of CO. In: *Journal of membrane science* 253 (2005), Nr. 1, S. 165–173

[120] Ward, T.L. ; Dao, T.: Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes. In: *Journal of Membrane Science* 153 (1999), Nr. 2, 211-231. http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0345129997&partnerID=40&md5=b6267198bdc960f7638e1c7ebff1f19c. – cited By (since 1996)237

[121] Höllein, V.a ; Thornton, M.a ; Quicker, P.b ; Dittmeyer, R.a: Preparation and characterization of palladium composite membranes for hydrogen removal in hydrocarbon dehydrogenation membrane reactors. In: *Catalysis Today* 67 (2001), Nr. 1-3, 33-42. http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035872644&partnerID=40&md5=86d299837b77ee9d9d8f4de107337857. – cited By (since 1996)44

[122] Bryden, Kenneth J. ; Ying, Jackie Y.: Nanostructured palladium membrane synthesis by magnetron sputtering. In: *Materials Science and Engineering: A* 204 (1995), Nr. 1-2, 140 - 145. http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(95)09950-6. – DOI http://dx.doi.org/10.1016/0921–5093(95)09950–6. – ISSN 0921–5093. – Proceedings of the Symposium on Engineering of Nanostructured Materials

[123] Tong, Jianhua ; Su, Lingling ; Kashima, Yukari ; Shirai, Ryuichi ; Suda, Hiroyuki ; Matsumura, Yasuyuki: Simultaneously depositing Pd-Ag thin membrane on asymmetric porous stainless steel tube and application to produce hydrogen from steam reforming of methane. In: *Industrial & engineering chemistry research* 45 (2006), Nr. 2, S. 648–655

[124] Mori, Nobuhiko ; Nakamura, Toshiyuki ; Noda, Ken-ichi ; Sakai, Osamu ; Takahashi, Akira ; Ogawa, Naoyuki ; Sakai, Hitoshi ; Iwamoto, Yuji ; Hattori, Tadashi: Reactor configuration and concentration polarization in methane steam reforming by a membrane reactor with a highly hydrogen-permeable membrane. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007), Nr. 7, S. 1952–1958

[125] Chen, Yazhong ; Wang, Yuzhong ; Xu, Hengyong ; Xiong, Guoxing: Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008), Nr. 3, S. 283–294

[126] Exter, MJ den: The use of electroless plating as a deposition technology in the fabrication of palladium-based membranes. In: *Palladium Membrane Technology for Hydrogen Production, Carbon Capture and Other Applications: Principles, Energy Production and Other Applications* 6 (2014), S. 43

[127] Tanaka, DA P. ; Okazaki, J ; Tanco, MA L. ; Suzuki, TM: Fabrication of supported palladium alloy membranes using electroless plating techniques. In: *Palladium Membrane Technology for Hydrogen Production, Carbon Capture and Other Applications: Principles, Energy Production and Other Applications* (2014), S. 83

[128] Paunovic, MILAN ; Schlesinger, Mordechay ; Snyder, Dexter D.: Fundamental considerations. In: *John Wiley & Sons, Inc* (2010), S. 1–32

[129] Lu, GQ ; Costa, JC D. ; Duke, Mikel ; Giessler, S ; Socolow, R ; Williams, RH ; Kreutz, T: Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective. In: *Journal of colloid and interface science* 314 (2007), Nr. 2, S. 589–603

[130] Doukelis, A. ; Panopoulos, K. ; Koumanakos, A. ; Kakaras, E.: *Palladium Membrane Technology for Hydrogen Production, Carbon Capture and Other Applications: Principles, Energy Production and Other Applications*. Elsevier Science, 2014 (Woodhead Publishing Series in Energy). `https://books.google.de/books?id=M3B7AwAAQBAJ`. – ISBN 9781782422419

[131] Hoffmann, Frank ; Cornelius, Maximilian ; Morell, Jürgen ; Fröba, Michael: Mesoporöse organisch-anorganische Hybridmaterialien auf Silicabasis. In: *Angewandte Chemie* 118 (2006), Nr. 20, S. 3290–3328

[132] Sammells, A.F. ; Mundschau, M.V.: *Nonporous Inorganic Membranes: For Chemical Processing*. Wiley, 2006 `https://books.google.de/books?id=gCQjw-cyulAC`. – ISBN 9783527608584

[133] Tosti, S ; Bettinali, L ; Lecci, D ; Marini, F ; Violante, V: Method of bonding thin foils made of metal alloys selectively permeable to hydrogen, particularly providing membrane devices, and apparatus for carrying out the same. In: *European patent EP* 1184125 (2001), S. A1

[134] Tosti, S ; Bettinali, L: Diffusion bonding of Pd-Ag rolled membranes. In: *Journal of materials science* 39 (2004), Nr. 9, S. 3041–3046

[135] Tosti, S: Supported and laminated Pd-based metallic membranes. In: *International journal of hydrogen energy* 28 (2003), Nr. 12, S. 1445–1454

[136] Tosti, S ; Bettinali, L ; Violante, V: Rolled thin Pd and Pd–Ag membranes for hydrogen separation and production. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000), Nr. 4, S. 319–325

[137] German, Randall M.: Powder metallurgy of iron and steel. In: *John! Wiley & Sons, Inc, 605 Third Ave, New York, NY 10016, USA, 1998. 496* (1998)

[138] Torki, AM ; Stojanović, DB ; Živković, ID ; Marinković, A ; Škapin, SD ; Uskoković, PS ; Aleksić, RR: The viscoelastic properties of modified thermoplastic impregnated multiaxial aramid fabrics. In: *Polymer Composites* 33 (2012), Nr. 1, S. 158–168

[139] Anurjew, E. ; Görke, O. ; Pfeifer, P.D. ; Schubert, K.D. ; Schygulla, U.: *Vorrichtung und Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen*. http://www.google.com.ar/patents/DE102007036893A1?cl=de. Version: Februar 5 2009. – DE Patent App. DE200,710,036,893

[140] Kollenberg, Wolfgang: *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*. Vulkan-Verlag GmbH, 2004

[141] Paul Kippax, Product manager Diffraction S. Dr.: Messung von Partikelgrößen mittels moderner Laserbeugungstechniken. (2015). http://www.chemie.de/whitepaper/61205/messung-von-partikelgroessen-mittels-moderner-laserbeugungstechniken.html

[142] Technology, Retsch: Laserbeugung mit dem LA-950. (2011). http://www.retsch-technology.de/de/rt/produkte/sumo/laserbeugung/

[143] Crain, ER: Crain's petrophysical handbook. In: *Spectrum* (2000). https://www.spec2000.net/09-corepore.htm

[144] Thermo Electron, S.p.A.: Quecksilberporosimeter–Pascal 140-240/440. (2015), Oktober. http://www.porotec.de/porositaet/hg_porosimetrie.

html. – Die Quecksilber Porosimetrie from Thermo Electron S.p.A., Milan, Italy

[145] GKN, Sinter Metals Filters GmbH R.: Filter-Elemente, Hochporöse Sinterteile SIKA R AX und SIKA B. (2015). http://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&cad=rja&uact=8&ved=0CEsQFjAH&url=http%3A%2F%2Fwww.gkn-filters.de%2Fdownloads%2Fpdf%2Fdownload.php%3Ffilename%3Dsika-r-ax-sika-b.pdf&ei=nb-HVYUm45juBrHsg6AF&usg=AFQjCNGni75gmWQCYMKw2W3qFpOh2I5bOA&bvm=bv.96339352,d.ZGU

[146] Mori, Takamasa ; Yamada, Tomofumi ; Tanaka, Tatsuya ; Tsubaki, Junichiro: SLURRY CHARACTERIZATION BY STRESS RELAXATION TEST FOR TAPR CASTING PROCESS. In: *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 28* (2008), Nr. 7, S. 1

[147] Boch, Philippe ; Niepce, Jean-Claude: *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*. Bd. 98. John Wiley & Sons, 2010

[148] Svec, M ; Roosen, A ; Schmidt, M ; Münstedt, H ; Betz, Th ; Koppe, F: The influence of different blade geometries on the local flow behavior of ceramic slurries in the tape casting unit. 79 (2002), Nr. 5

[149] Schafbauer, W.: *Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen*. Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, 2010 (Schriften des Forschungszentrums Jülich / Reihe Energie & Umwelt). https://books.google.de/books?id=tm1gJyelV44C. – ISBN 9783893366316

[150] Tego, Evonik: *Technischer Hintergrund Rheologieadditive*. 2012

[151] Clark, Ross: *Understanding Rheology*. http://smah.uow.edu.au/content/groups/public/@web/@sci/@chem/documents/doc/uow107427.pdf. Version: 2011

[152] Bieleman, J.: *Additives for Coatings*. Wiley, 2008 https://books.google.de/books?id=CPKi1eElAYAC. – ISBN 9783527613311

[153] Mezger, T.G.: *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*. Vincentz Network, 2006 (Coatings Compendien). https://books.google.de/books?id=N9FdnOMEIDIC. – ISBN 9783878701743

[154] Gutoff, E.B. ; Cohen, E.D.: *Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems*. Wiley, 2006 https://books.google.de/books?id=WI8L7YL-d-EC. – ISBN 9780470044124

[155] Mezger, Thomas: Das Rheologie Handbuch. In: *Vincentz-Verlag, Hannover* (2000)

[156] GmbH, Anton Paar G.: Betriebsanleitung Rheoplus Software-Installation, Einführung. (2006)

[157] Kabaha, E.: *Kleinprüfstäbe zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Polymere*. Univ.-Verlag der TU, 2005 (Schriftenreihe Kunststoff-Forschung). `https://books.google.de/books?id=NvO4gdNOyqoC`. – ISBN 9783798319806

[158] Franck, AJ: Understanding rheology of structured fluids. In: *Book of TA instruments* (2004), S. 1–17

[159] Heintz, Sonja C.: Über die Auswirkung von Scherbelastung auf das rheologische und elektrische Verhalten von Kohlenstoffnanoröhrchen/Epoxid Suspensionen. (2012)

[160] DataPhysics: Videogestützte optische Kontaktwinkelmessgerät OCA 20. (2015), 05. `http://www.dataphysics.de/?cat_id=121`

[161] Kumpugdee-Vollrath, Mont ; Krause, Jens-Peter: Easy Coating. In: *Vieweg+ Teubner Verlag, Wiesbaden, Germany* (2011)

[162] Reinhard, Manuel: *Hybride Dünnschichtphotovoltaik auf der Basis von Cu (In, Ga) Se2 und organischen Halbleitern*. KIT Scientific Publishing, 2013

[163] Czichos, Horst ; Saito, Tetsuya ; Smith, Leslie: *Springer Handbook of Metrology and Testing edited by Horst Czichos, Tetsuya Saito, Leslie Smith. [E-Book] /*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. – online resource 469 S. `http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-16641-9`

[164] Hauler, Felix: *Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO_2-Abtrennung in fossilen Kraftwerken*. Jülich, Ruhr Universität Bochum, Diss., 2010. `http://www.fz-juelich.de/zb/text/publikation/inhalt/energie_umwelt80_i.pdf`. – XVIII, 178 S.

[165] West, A. R.: *Other Techniques: Microscopy, Spectroscopy, Thermal Analysis, in: Basic Solid State Chemistry,*. Chichester : John Wiley & Sons, Ltd„ 1999. – 167–210 S.

[166] Macherauch, E. ; Zoch, H.W.: *Praktikum in Werkstoffkunde: 91 ausfÃ¼hrliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*. Vieweg+Teubner Verlag, 2011 (Studium Technik). – 195–197 S. `http://books.google.de/books?id=3mDsWb-rHKAC`. – ISBN 9783834803436

[167] Heine, B.: *Werkstoffprüfung: Ermittlung von Werkstoffeigenschaften : mit 338 Bildern und zehlreichen Tabellen*. Hanser Fachbuchverlag, 2003. – 67–68 S. http://books.google.de/books?id=HeTtAGgxVLwC. – ISBN 9783446222847

[168] Borchardt-Ott, Walter: *Kristallographie*. Springer Berlin Heidelberg, 2009. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-78271-1. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-78271-1. – ISBN 978–3–540–78271–1. – Institut für Mineralogie, Westfälische Wilhelms-Universität, Corrensstr. 24, 48149, Münster, Deutschland

[169] RWE Power, Aktiengesellschaft: The Niederaussem Coal Innovation Centre. (2008). http://www.rwe.com/web/cms/mediablob/en/234504/data/2378/5/rwe-power-ag/innovations/coal-innovation-centre/Brochure-The-Niederaussem-Coal-Innovation-Centre.pdf

[170] Wilkner, K.: Projektzwischenbericht METPORE II (Nanostrukturierte, metallgetragene Membranen für die Gastrennung in fossilen Kraftwerken, Laufzeit 2011 - 2014), AP5000 2HJ 2012. (2012)

[171] Huth, Stephan A.: *Entwicklung neuer pulvermetallurgischer Stähle für Anwendungen unter Verschleiß- und Korrosionsbeanspruchung*, Ruhr Universität Bochum, Diss., 2009. http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/HuthStephanAlexander/diss.pdf

[172] Riedner, Sascha: *Höchstfeste nichtrostende austenitische CrMn-Stähle mit (C+N)*, Ruhr Universität Bochum, Diss., 2010

[173] Uhlig, H. H.: *Corrosion and Corrosion Control: an introduction to corrosion science and engineering. 1.* John Wiley & Sons Inc., 1967

[174] Bettchen, G.:: *Vorbereitungskurs für die höhere Fachprüfung Bauleiter Hochbau*. Bd. STATIK / FESTIGKEITSLEHRE, bzb Weiterbildung. Berufs- und Weiterbildungszentrum Buchs SG, Buchs CH 2013, 2013

[175] Triantafillopoulos, Nick: Measurement of Fluid Rheology and Interpretation of Rheograms. In: *Manual (second edition), Kaltec Scientific, Inc* (1988), S. 21–22

[176] Simon, G.: *Die physikalische Chemie von Klebstoff-Fugen: Messungen mit elektronischen Zugprüf-Geräten*. Books on Demand, 2014 https://books.google.de/books?id=CBLkAwAAQBAJ. – ISBN 9783735709646

[177] Kuhlmann, N. ; Modigell, M. ; Moll, A.: Blut ist dicker als Wasser. 2 (2009), S. 34–37

[178] Guillon, Olivier: Partial Constrained Sintering of Ceramic Layers on Metallic Substrates: A Comparison Between Modeling and Experiments. In: *Journal of the American Ceramic Society* 94 (2011), Nr. 4, 1040–1045. `http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04236.x`. – DOI 10.1111/j.1551–2916.2010.04236.x. – ISSN 1551–2916

[179] Boeltken, T ; Wunsch, A ; Gietzelt, T ; Pfeifer, P ; Dittmeyer, R: Ultra-compact microstructured methane steam reformer with integrated Palladium membrane for on-site production of pure hydrogen: Experimental demonstration. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014), Nr. 31, S. 18058–18068

[180] Moral, C. ; Bautista, A. ; Velasco, F.: Aqueous corrosion behaviour of sintered stainless steels manufactured from mixes of gas atomized and water atomized powders. In: *Corrosion Science* 51 (2009), Nr. 8, 1651 - 1657. `http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.017`. – DOI 10.1016/j.corsci.2009.04.017. – ISSN 0010–938X

[181] Raghu, T. ; Malhotra, S.N. ; Ramakrisnan, P.: Corrosion behaviour of porous sintered type 316L austenitic stainless steel in 345 (1989)

[182] Pao, M.P. ; Klar, E. ; Nayar, S.L. ; Kaufman, S.M. ; Meiners, K.E.: Corrosion phenomena in regular and tin-modified P/M stainless steels. 47 (1984), S. 431–444

[183] Hamm, E. R.: Corrosion Control. (1992), S. 4–13

[184] Bautista, A. ; GonzÃ¡lez-Centeno, A. ; Blanco, G. ; GuzmÃ¡n, S.: Application of {EIS} to the study of corrosion behaviour of sintered ferritic stainless steels before and after high-temperature exposure. In: *Materials Characterization* 59 (2008), Nr. 1, 32 - 39. `http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2006.10.008`. – DOI 10.1016/j.matchar.2006.10.008. – ISSN 1044–5803

[185] Vogel, O.: *Handbuch der Metallbeizerei*. Verlag Chemie, 1951 (Handbuch der Metallbeizerei Bd. 2). `https://books.google.de/books?id=o-TNAAAAMAAJ`

[186] Woodtli, Jarmila ; Kieselbach, Rolf: Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. In: *Engineering Failure Analysis* 7 (2000), Nr. 6, 427 - 450. `http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1350-6307(99)00033-3`. – DOI http://dx.doi.org/10.1016/S1350–6307(99)00033–3. – ISSN 1350–6307

[187] Dayal, R.K. ; Parvathavarthini, N.: Hydrogen embrittlement in power plant steels. In: *Sadhana* 28 (2003), Nr. 3-4, 431-451. http://dx.doi.org/10.1007/BF02706442. – DOI 10.1007/BF02706442. – ISSN 0256–2499

[188] Rituper, R.: *Beizen von Metallen*. Leuze, 1993 (Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung). http://books.google.de/books?id=o0j_AAAACAAJ. – ISBN 9783874800785

[189] Wever, F. ; Engell, H.J.: *Elektrochemische Untersuchungen über den Einfluss des Walz- und Glühzunders von Stahl auf die Korrosion und über den Beizvorgang*. Verlag Stahleisen, 1956 (Bericht des Werkstoffausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute). http://books.google.de/books?id=KQpttwAACAAJ

[190] Management, Emerson P.: Theory and application of conductivity. (2010), January

[191] Craig, Bruce D. ; Anderson, David B.: *Handbook of Corrosion Data (2nd Edition)*. ASM International, 1995. – ISBN 978–0–87170–518–1

[192] Mathiesen, Troels ; Nielsen, Torben S. ; Frantsen, Jan E. ; Kold, John ; Boye-Moeller, Anne R.: Influence of various surface conditions on pitting corrosion resistance of stainless steel tubes type. (2007). http://www.forcetechnology.com/NR/rdonlyres/4874E11E-87D9-4E10-B67D-81A675C93C93/0/NACEPaper06095.pdf. – ISSN 06095 2006 CP

[193] Hilbert, Lisbeth R. ; Bagge-Ravn, Dorthe ; Kold, John ; Gram, Lone: Influence of surface roughness of stainless steel on microbial adhesion and corrosion resistance. In: *International Biodeterioration & Biodegradation* 52 (2003), Oktober, Nr. 3, 175–185. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830503001045. – ISSN 0964–8305

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK–1) des Forschungszentrums Jülich im Rahmen meiner Tätigkeit als Doktorand zwischen 08.2012–08.2015. Ich bedanke mich herzlichst bei allen Kollegen für die sehr lehrreiche und angenehme Zusammenarbeit, sowie für die angenehme Arbeitsatmosphäre am Institut.

Ein besonderes Dankeschön gilt meinem Doktorvater priv. Doz. Dr. Martin Bram für die hochqualitative Betreuung meiner Arbeit, Geduld und sein Vertrauen.

Die Möglichkeit der Nutzung der Ausstattung des Instituts und die bereitgestellten Mittel für Sachausgaben trugen zum Gelingen dieser Arbeit bei. Weiterhin möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Dr. Corinna Reetz für Rat und Tat beim Einstieg in meine Arbeit bedanken. Ein großer Dank geht auch an Frau Dr. Mariya Ivanova, die mich sehr stark in der letzten Phase meiner Arbeit unterstützt hatte.

Die wissenschaftliche und persönliche Zusammenarbeit mit den Kollegen des IEK–1 hat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. In diesem Rahmen möchte ich mich bei Herrn Dr. Robert Mücke, Kai Wilkner, Ralf Kauert, Volker Bader und Werner Herzhof ganz herzlich bedanken.

Ich bedanke mich bei allen Kollegen, die mich bei der Analyse meiner Proben unterstützt haben. Hier gilt mein Dank Frau Dr. Doris Sebold für die REM Untersuchungen, Frau Dr. Yoo Jung Sohn für die XRD Messungen, Frau Sigrid Schwartz–Lückge für die BET Messungen und Marie Theres Gerhards für die Dilatometer–Messungen.

Darüber hinaus möchte ich die sehr gute technische Unterstützung betonen, ohne die eine reibungslose Bearbeitung der Thematik nicht möglich gewesen wäre. Hier geht mein besonderer Dank an das Team der Werkstatt. Ich möchte mich vor allem bei Herrn Gerd Mattonet, Herrn Fred Oellers und Herrn Tobias Offermanns bedanken, die in der Werkstatt meine technischen Ideen immer sehr präzise umgesetzt haben. Ein weiterer Dank geht an die weiteren Kollegen. Auch ein Dank an Herrn Niels Bauske und meinen Kollegen Przemysław Plewiński im ZEA–1 für die blitzschnelle Realisierung der Aufträge.

Mark Kappertz danke ich für die Unterstützung bei metallografischen Fragen und der Präparation der Proben für mikroskopische Untersuchungen und auch für die Diskussion weiterer Themen. Dies führte zu einer sehr angenehmer Arbeitsatmosphäre.

Zusätzlich möchte ich mich auch herzlich für die exzellente administrative Hilfe bedanken. Mein Dank gilt hier Frau Vicky Rostin und Herrn Stefan Weitz für die

unverzügliche Erledigung von diversen Angelegenheiten sowie Frau Marlene Pionke und Frau Marianne Meyer bei der Lösung genereller Probleme.

Frau Hiltrud Moitroux danke ich für die Geduld, die Sie mir entgegen gebracht hat bei der fotografischen Dokumentation meinen unzähligen Proben. Das Ergebnis dieser Arbeit ist als wunderschöner Bildnachweis in dieser Arbeit zu sehen.

Mein Dank gilt auch allen weiteren externen Kollegen mit denen ich im Laufe der Arbeit zusammengearbeitet habe. Hier ist besonders die freundliche und produktive Zusammenarbeit im Bereich der Charakterisierung der Pd–Membranen mit Herrn Dipl.–Chem. Felix Dallmann vom Institut für Katalyseforschung und –technologie (IKFT) vom KIT Karlsruhe zu nennen.

Furthermore I would like to thank the visiting scientists for the intercultural exchange and insights in the research life abroad. Here I would like to thank Dr. Moreno Scrignari and Francesca Drago. Beyond, the altruistic help sites Ricerca sul Sistema Energetico S.p.A. in Milano and ELP–Work done by Ms. Maria Broglia has to be underlined.

I would like to appreciate the work done by Geneviève Dubois on correction of abstract and further things in my live!

Meinen Kollegen Herrn Dr. Martin Bitzer, Dr. Sebastian Vieweger, Dr. Jan Eiberger und Dr. Jan Hoffmann, die mich während meiner Zeit am IEK–1 begleitet haben, möchte ich für die fachlichen und privaten Diskussionen, sowie diverse Hilfestellungen danken.

Frau Dr. Nadin Schlegel danke ich für viele nette Stunden bei Hin– und Rückfahrten und herausragende Diskussionen, sowohl wissenschaftlich als auch privat.

Eine entspannte und kollegiale Büroatmosphäre ist den Kolleg/inn/en Dr. Manuel Krott (lieben Dank für die Korrektur dieser Arbeit), Dr. Malte Willberg, Peter Orzessek, Cornelius Berger, Dr. Thomas Keuter, Dr. YanLi Zhang und Dr. Philip Terberger besonders zu verdanken. Herrn Thorsten Albrecht danke ich für die Hilfe beim REM und für den Schweiß auf den Stirn während der Freizeitaktivitäten.

Jeanette Walter, meiner bester Freundin, danke ich besonders für ihre tatkräftige Unterstützung und Motivation während der Zeit der Anfertigung meiner Arbeit. In den Momenten der Verzweiflung war die zusammen verbrachte Zeit ein Segen für den Erfolg. Die schönen Momente verbleiben immer in meinen Gedanken, danke Dir dafür Jeanette!

Również chciałbym serdecznie podziękować mojej rodzinie. Wasz wkład w ukształtowanie mojej osobowości i pogladów przyczynił się do sukcesu jakim jest niniejsza praca. Każdy z was poprzez indywidualne podejście do życia i jego styl dał mi siłę niezbędną do przetrwania najtrudniejszych momentów i motywację do pozytywnego zakończenia mojego doktoratu. Również wartości jakie mi przekazaliście dały mi wiare, moc i pozwoliły z dumą dobrnąć do końca mojego doktoratu. Roma dzięki Tobie również za wsparcie i mile spędzony czas zarówno w Aachen jak i w drodze do ojczyzny!

Band / Volume 301
Alterung von Vakuum-plasmagespritzten MCrAlY-Schutzschichten und ihre Wechselwirkung mit Nickel- und Cobalt-basierten γ/γ'-Superlegierungen
P. J. Terberger (2015), IX, 149 pp
ISBN: 978-3-95806-113-2

Band / Volume 302
Verbundvorhaben ELFA Effiziente Luftfahrzeuge
Brennstoffzellensysteme zur Energieerzeugung BREZEN – Teilprojekt: Kerosinaufbereitung
R. Peters, J. Meißner, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2016), viii, 84 pp
ISBN: 978-3-95806-114-9

Band / Volume 303
Cavity-Ringdown-Spektroskopie zur Untersuchung der Rolle höherer Stickoxide für den nächtlichen Schadstoffabbau in der unteren Atmosphäre
S. Schrade (2016), II, 118 pp
ISBN: 978-3-95806-116-3

Band / Volume 304
Thermo-mechanical Properties of Mixed Ionic-Electronic Conducting Membranes for Gas Separation
V. K. Stournari (2016), 167 pp
ISBN: 978-3-95806-117-0

Band / Volume 305
Untersuchungen zu suspensionsplasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen
N. Schlegel (2016), X, 136 pp
ISBN: 978-3-95806-118-7

Band / Volume 306
Laser processing for the integrated series connection of thin-film silicon solar cells
B. Turan (2016), xii, 188 pp
ISBN: 978-3-95806-119-4

Band / Volume 307
Development and Application of a Multiscale Model for the magnetic Fusion Edge Plasma Region
F. Hasenbeck (2016), 190 pp
ISBN: 978-3-95806-120-0

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 308
Emissions of Biogenic Volatile Organic Compounds and Ozone Balance under Future Climate Conditions
C. Wu (2016), VI, 105 pp
ISBN: 978-3-95806-121-7

Band / Volume 309
Computerunterstützte Auslegung eines Brennstoffzellen-Batterie-Hybridsystems für die Bordstromversorgung
C. Krupp (2016), iii, 207 pp
ISBN: 978-3-95806-124-8

Band / Volume 310
Influence of H_2O, HCl and H_2S on the Release and Condensation of Trace Metals in Gasification
M. Benito Abascal (2016), XIX, 172 pp
ISBN: 978-3-95806-125-5

Band / Volume 311
Mechanical and Thermochemical Properties of Nano-structured Membranes for Gas Separation in Fossil-fired Power Plants
J. Zhang (2016), II, 134 pp
ISBN: 978-3-95806-126-2

Band / Volume 312
Development of Embedded Thermocouple Sensors for Thermal Barrier Coatings (TBCs) by a Laser Cladding Process
Y. Zhang (2016), II, 108 pp
ISBN: 978-3-95806-129-3

Band / Volume 313
Streamwater transit time distributions at the catchment scale: constraining uncertainties through identification of spatio-temporal controls
M. Stockinger (2016), XIX, 161 pp
ISBN: 978-3-95806-131-6

Band / Volume 314
Entwicklung eines metallbasierten Substratkonzepts für energieeffiziente Gastrennmembranen
J. A. Kot (2016), xi, 201 pp
ISBN: 978-3-95806-134-7

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

Energie & Umwelt
Energy & Environment

314

Entwicklung eines metallbasierten Substratkonzepts

Adam Jan Kot

Member of the Helmholtz Association

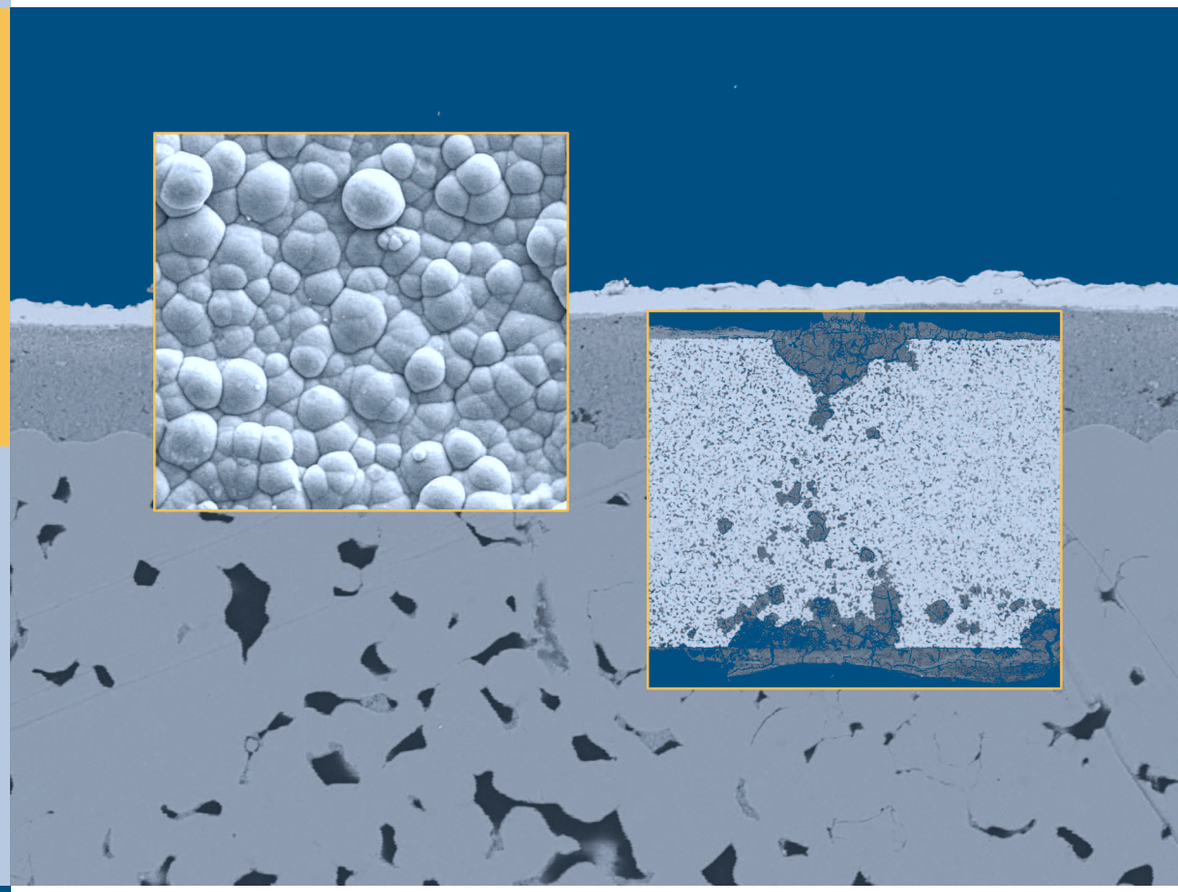
JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 314
ISBN 978-3-95806-134-7

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

Entwicklung eines metallbasierten Substratkonzepts für energieeffiziente Gastrennmembranen

Adam Jan Kot



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 314
ISBN 978-3-95806-134-7

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM