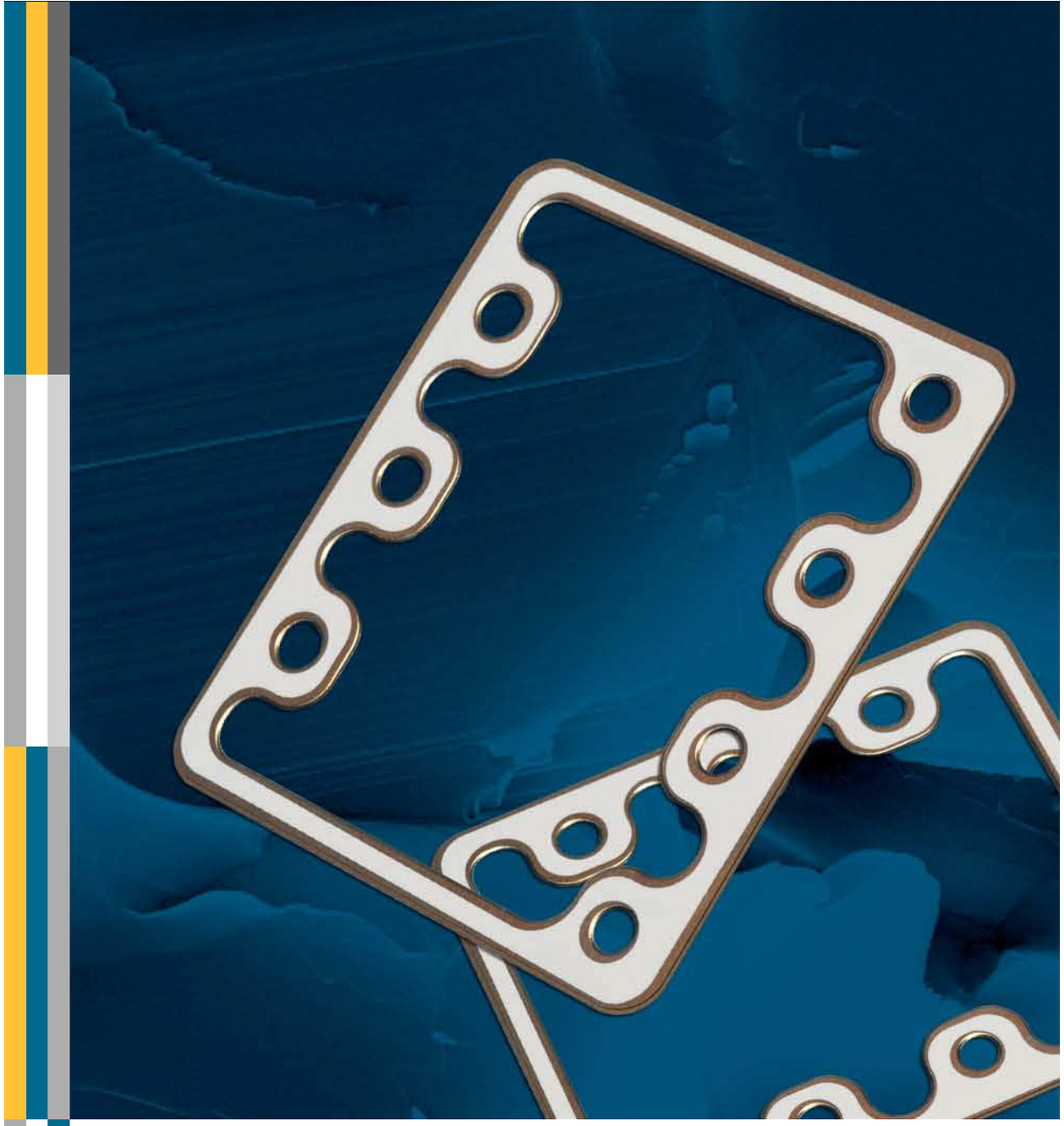


Entwicklung einer Isolationsschicht für einen Leichtbau-SOFC-Stack

Raphael Berhane

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 86

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1)

Entwicklung einer Isolationsschicht für einen Leichtbau-SOFC-Stack

Raphael Berhane

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 86

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-89336-672-9

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 D-52425 Jülich Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de Internet: http://www.fz-juelich.de/zb
Umschlaggestaltung:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Druck:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Copyright:	Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 86

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2010)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-672-9

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

Kurzfassung

Zur Realisierung von anwendungsangepassten Leistungseinheiten der oxidkeramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)) werden im sogenannten Jülicher Konzept Einzelzellen zu Stapeln zusammengefasst. Die elektrochemisch aktiven Zellkomponenten werden hierbei von geeignet strukturierten, metallischen Interkonnektoren elektrisch verbunden. Diese übernehmen gleichzeitig die Zu- und Ableitung der Reaktions- gase. Die einzelnen Interkonnektoren müssen bei Betriebstemperaturen der SOFC von 600 - 800 °C jeweils gasdicht und elektrisch isolierend voneinander getrennt werden. Für diese Aufgabe soll eine stabile und kostengünstige Dichtung entwickelt werden.

Als wesentliche Anforderungen an den Fügewerkstoff, neben der elektrischen Isolation und der Gasdichtigkeit, sind die chemische Stabilität gegenüber den Betriebsgasen, die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den des Stahls, eine gute Anhaftung an den Stahl und eine hohe mechanische Stabilität zu nennen. Hierfür ausgewählte keramische Werkstoffe wurden im Siebdruckverfahren auf die zu fügenden Interkonnektorstähle (Crofer 22 APU) aufgebracht und ermöglichten die Fügung nach nur einer Temperaturbehandlung. Aufgrund der stark verkürzten Lebensdauer des Stahls bei hohen Temperaturen war es wichtig, die Sinter-/ Fügetemperatur auf etwa 1050 °C zu begrenzen. Durch den Ansatz des Flüssigphasensinterns wurden in dieser Arbeit keramische Fügeschichten entwickelt, die diese Anforderungen erfüllen.

Im ersten Teil werden Kombinationen von Basiswerkstoffen charakterisiert. Eine Anpassung an den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Stahls gelang beispielsweise mit 3YSZ + 97 Mol% MgO. Der hohe MgO-Anteil führte zu elektrischen Leitfähigkeiten zwischen 10^{-5} und 10^{-6} S/cm bei 800 °C. Um die Sintertemperatur dieser Werkstoffe auf 1050 °C zu senken, wurde der Einsatz von Sinteradditiven notwendig. Als besonders vorteilhaft erwiesen sich solche aus dem System Li_2O - B_2O_3. Kombinationen aus Basiswerkstoffen und Additiven werden im zweiten Teil an frei sinternden Pressproben charakterisiert. Sowohl mit hohen (30 Mol%) als auch mit niedrigen (1 Mol%) Additivanteilen ließen sich mit den meisten Werkstoffen bei 1050 °C dichte Probekörper herstellen. Die Additive erhöhten die Leitfähigkeiten der Basiswerkstoffe auf $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis $3{,}7 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Die Anforderung einer elektrischen Isolation wurde werkstoffabhängig bei Isoaltionsschichtdicken von 45 bis 450 μm erfüllt. Eine gute Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den des

Stahls gelang auch bei hohen Additivanteilen.

Ausgehend von den Vorversuchen wurden im dritten Teil keramische Werkstoffe als dicke Schichten (bis 100 μm) zwischen zwei Stahlsubstraten betrachtet. Im Gegensatz zur freien Sinterung wird die Sinterung einer Keramikschicht auf einer nicht mitschrumpfenden Stahlunterlage behindert. Durch druckunterstütztes Sintern (bis 780 kPa) konnten gasdichte (Leckrate $\leq$ 0,05 ml/min) und elektrisch isolierende ($R \geq 1{,}9\,\Omega$) Bauteile hergestellt werden. Die mechanische Stabilität des Verbundes Stahl/Keramik/Stahl zeigte höhere Festigkeiten als etablierte Glasfügungen. Bei der Auslagerung gefügter Proben sowohl unter reduzierender als auch oxidierender Atmosphäre bei 800 °C für 840 h zeigten sich keine negativen Wechselwirkungen zwischen Stahl und Keramik.

Abstract

For the implementation of application-specific solid oxide fuel cell (SOFC) power units Jülich's SOFC concept combines single cells into a stack. In this concept the electrochemically active cell components are electrically connected by adequate structured metallic interconnects. At the same time these interconnects serve as the in- and outlet pipe for the reaction gases. At the operating temperature of the SOFC (600 - 800 °C) the interconnects have to be electrically insulated and gastightly separated from each other. The aim of this dissertation was to develop a low-cost sealing with superior properties for deployment in SOFCs.

The essential requirements to a sealing material, besides the electrical insulation and the gas-tightness, are the chemical stability against the reaction gases, a thermal expansion coefficient identical to the one of the steel interconnect, an effective adhesive strength to the interconnect and high mechanical stability. To fulfil these requirements specifically selected ceramic materials for this purpose were screen-printed on the interconnects (Crofer 22 APU) which allowed the assembling after only one heating cycle. It was important to limit the assembling temperature to nearly 1050 °C due to the vastly shortened lifetime of the steel parts at high temperatures. By the approach of ceramic liquid phase sintering, an insulating sealing material was developed, which fulfils the requirements above.

In the first part of this work basis materials were characterized. For example, the adjustment to the thermal expansion coefficient of the steel was possible with 3YSZ + 97 mol% MgO. The high MgO fraction leads to an electrical conductivity between 10^{-5} and 10^{-6} S/cm at 800 °C. To lower the sintering temperature down to 1050 °C it was inevitable to use sintering additives. The additives from the system Li_2O-B_2O_3 turned out to be especially favourable. In the second part basis materials in combination with additives were characterized on free-sintering samples. It was possible to produce dense sintering-bodies at 1050 °C with most material compounds, both with high (30 mol%) and low (1 mol%) additive fractions. The additives increased the electrical conductivity of the basis materials up to $0.5 \cdot 10^{-4}$ to $3.7 \cdot 10^{-2}$ S/cm. The pre-condition of an electrical insulation was fulfilled by operating with layer thicknesses of 45 to 450 μm depending on the material. Close assimilation of the thermal expansion coefficient to the one of steel could be accomplished even with materials with higher additive fractions.

Based on preliminary experiments, in the third part of this work thick ceramic

layers (up to 100 μm) in between two steel substrates were investigated. In contrast to a free-sintering body the sintering of a ceramic layer on a rigid surface is hindered (constrained sintering). By using pressure assisted sintering (up to 780 kPa) gastight (leak rate $\leq$ 0.05 ml/min) and electrically insulating (R $\geq$ 1.9 Ω) devices could be created. The mechanical stability of the steel/ceramic/steel sealing was better than those of the established glass sealing. No detrimental reaction was observed at the steel-ceramic interface after exposing the samples to a reducing and oxidizing environment at 800 °C for 840 h each.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen und Stand der Technik **3**
2.1 Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) 3
2.2 Dichtungskonzepte 8
2.2.1 Glaslote 8
2.2.2 Plasmagespritzte Schichten mit Metalllot 9
2.2.3 Keramische Fügeschichten 11
2.3 Sintervorgänge 13
2.3.1 Festphasensintern 13
2.3.2 Flüssigphasensintern 15
2.3.3 Sinterung auf einem starren Trägermaterial 21
2.4 Stahllebensdauer bei hohen Temperaturen 23

3 Experimentelle Methoden **27**
3.1 Ausgangswerkstoffe 27
3.2 Herstellungsverfahren von Probekörpern und Isolationsschichten . . . 28
3.2.1 Pulverpresslinge 30
3.2.2 Siebdruckschichten 30
3.3 Herstellung gefügter Bauteile 31
3.3.1 Q50-Bauteile 31
3.3.2 CSZ8-Bauteile 32
3.4 Werkstoffcharakterisierung 33
3.4.1 Korngröße 33
3.4.2 Chemische Analyse 35
3.4.3 DTA/TG-Analyse 35

3.4.4 Röntgenbeugung . . . 36
3.4.5 Probenpräparation und Lichtmikroskopie . . . 37
3.4.6 Rasterelektronenmikroskopie . . . 37
3.4.7 SIMS-Analyse . . . 38
3.5 Charakterisierung der funktionalen Eigenschaften . . . 39
3.5.1 Porosität- und Dichtebestimmung von Presslingen . . . 39
3.5.2 Dilatometrie . . . 42
3.5.3 Elektrische Leitfähigkeit . . . 42
3.5.4 Dichtebestimmung von Siebdruckschichten . . . 44
3.5.5 Dichtigkeitstests . . . 45
3.5.6 Kontaktwiderstandsmessungen . . . 45
3.5.7 Scherzugversuche . . . 47
3.5.8 Auslagerungsversuche . . . 49

4 Ergebnisse und Diskussion 51
4.1 Charakterisierung der Basiswerkstoffe . . . 51
4.1.1 Auswahlkriterien . . . 51
4.1.2 TAK-Anpassung . . . 53
4.1.3 Elektrische Leitfähigkeit . . . 57
4.1.4 Struktur- und Dichteuntersuchungen . . . 61
4.2 Charakterisierung der Additive . . . 64
4.2.1 Auswahlkriterien . . . 64
4.2.2 Li_2O - B_2O_3 . . . 65
4.2.3 $Li_2B_4O_7$ - Al_2O_3 . . . 71
4.2.4 $LiBO_2$ - Nb_2O_5 . . . 74
4.2.5 $LiBO_2$ - CaO . . . 76
4.3 Freie Sinterung von Presslingen . . . 77
4.3.1 Einfluss der Additive auf das Sinterverhalten . . . 78
4.3.2 Einfluss der Additive auf die elektrische Leitfähigkeit . . . 94
4.3.3 Einfluss der Additive auf den TAK . . . 96
4.3.4 Strukturelle Untersuchungen . . . 98
4.4 Gehemmte Sinterung der Fügeschicht . . . 102
4.4.1 Siebdruckpastenzusammensetzung . . . 102
4.4.2 Gasdichtigkeit gefügter Q50-Bauteile . . . 103

4.4.3 Leckraten gefügter CSZ8-Bauteile 105
4.4.4 Kontaktwiderstände 109
4.4.5 Mechanische Stabilität 115
4.4.6 Stahl-Keramik Wechselwirkung 118

5 Zusammenfassung **125**

A Phasendiagramme der Additive **129**

B Leitfähigkeiten gesinterter Werkstoffe **135**

Abbildungsverzeichnis **135**

Literaturverzeichnis **153**

Kapitel 1

Einleitung

Der Güter- und Personenverkehr sowie die Versorgung mit Elektrizität können als Basis des modernen Lebens im 21. Jahrhundert betrachtet werden. Der hierfür notwendige hohe Energiebedarf wird hauptsächlich über fossile Brennstoffe gedeckt. Die zunehmende Rohstoffknappheit in Kombination mit einem wachsenden Bewusstsein für die Schädlichkeit der Treibhausgase für das Weltklima treiben die Entwicklung von effizienteren und zugleich weniger Schadstoffe emittierenden Energiewandlern voran. Aufgrund ihres hohen elektrischen Wirkungsgrades und der emissionsarmen Energiewandlung gelten Brennstoffzellen als eine solche Zukunftstechnologie. Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) bietet im Vergleich zu anderen Brennstoffzellentypen die höchste Leistungsdichte (definiert als Nennleistung je kg Aggregat) und ist somit für ein breites Anwendungsspektrum einsetzbar. SOFC-Systeme zum gegenwärtigen Stand der Technik sind für stationäre Anwendungen ausgelegt und sollen in Leistungsbereichen von mehreren 100 kW bis in den Megawattbereich (Systeme von Siemens -Westinghouse oder Rolls Royce) arbeiten. Im Leistungsbereich bis zu 5 kW kann die SOFC als Energiequelle im Haushalt (dezentrale Energieversorgung) sowie als unabhängiges Bordstromsystem für Lastkraftfahrzeuge oder Wohnmobile (sogenannte Auxiliary Power Units (APU)) dienen. Firmen wie Delphi, ElringKlinger, BMW sowie das Forschungszentrum Jülich beschäftigen sich mit der Entwicklung solcher APUs. Fortschritte in Dünnschicht -Technologien machen die Herstellung von Micro-SOFCs vorstellbar, die in einem Leistungsbereich von 1-20 W arbeiten und als Batterieersatz dienen könnten [1].

Die Betriebstemperaturen einer SOFC liegen typischerweise zwischen 600 und

800 °C, da die heutigen ZrO_2-basierten Feststoffelektrolyte bei diesen Temperaturen hinreichend hohe Ionenleitfähigkeiten erreichen. Im sogenannten Jülicher Konzept werden die elektrochemisch aktiven Zellkomponenten von geeignet strukturierten Stahlplatten (Interkonnektoren) elektrisch verbunden. Diese übernehmen die Zu- und Ableitung der Reaktionsgase und fungieren gleichzeitig als Elektronensammler. Die einzelnen Interkonnektoren müssen jeweils gasdicht und elektrisch isolierend voneinander getrennt werden. Hierfür ist die Realisierung einer isolierenden Dichtung notwendig, die mit der prinzipiellen Wirkungsweise einer SOFC eigentlich nichts zu tun hat und somit scheinbar nur einen Nebenaspekt darstellt. Tatsächlich jedoch entscheidet sich an der erfolgreichen Realisierung einer stabilen und kostengünstigen Dichtung die Zukunft des gesamten Konzeptes.

Die isolierende Dichtung soll in dieser Arbeit in einem keramischen Verfahren auf den Stahl aufgebracht werden und als selbsthaftende Schicht funktionieren. Angestrebt ist die Verwendung eines keramischen Werkstoffes sowie die Realisierung der Fügung in einem einzigen Fügeschritt bei etwa 1050 °C. Als wesentliche Anforderungen an den Fügewerkstoff sind die chemische Stabilität gegenüber den Betriebsgasen, die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den des Stahls, eine gute Anhaftung an den Stahl und eine hohe mechanische Stabilität zu nennen. Wesentliche Bedingungen sind die elektrische Isolierung und die Gasdichtigkeit. Zur Reduktion der Sintertemperatur und gleichzeitig besseren Benetzung der Keramik an den Stahl wurde in der vorliegenden Arbeit der Ansatz des Flüssigphasensinterns gewählt. Im ersten Teil werden Kombinationen von Basiswerkstoffen charakterisiert und ausgewählt. Die gemachten Untersuchungen begründen den Einsatz von Additiven. Kombinationen aus Basiswerkstoffen und Additiven werden im zweiten Teil charakterisiert und bezüglich ihrer funktionalen Eigenschaften untersucht. Hierfür werden der Einfachheit halber zunächst Untersuchungen an frei sinternden Pressproben durchgeführt. Diese Versuche ermöglichen eine Werkstoffvorauswahl. Im dritten Teil werden ausgewählte Werkstoffe als dicke Schichten zwischen zwei Stahlsubstraten betrachtet. Die Untersuchung der Wechselwirkungen im Verbund (Stahl/keramische isolierende Dichtung/Stahl) und die Beurteilung der funktionalen Eigenschaften stehen hier im Fokus.

Kapitel 2

Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

Eine Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, der chemische Energie in Elektrizität umwandelt. Im Gegensatz zu einer Wärmekraftmaschine (Dampfmaschine, Verbrennunsmotor), die nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik maximal den Carnotschen Wirkunsgrad erreichen kann, unterliegt der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle nicht dieser Einschränkung. Der leistungsabhängige elektrische Wirkungsgrad einer Hochtemperaturbrennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) liegt bei etwa 60 % (bei Systemen mit Leistungen >1 MW) und damit um ca. 20 % höher als der einer vergleichbaren Wärmekraftmaschine [2].

Allgemein besteht eine Brennstoffzelle aus zwei elektronenleitenden Elektroden (Anode und Kathode) und einem ionenleitenden Elektrolyten. Einzelne Brennstoffzellentypen unterscheiden sich im wesentlichen durch die Art ihres Elektrolyten sowie ihrer Betriebstemperaturen. Als Elektrolyte kommen wässrige alkalische oder saure Lösungen, Polymere, Karbonatschmelzen und Oxidkeramiken zum Einsatz. Dabei variiert die Betriebstemperatur von 80 °C bis hin zu 1000 °C [3].

Die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC) basiert auf einem sauerstoffionenleitenden oxidkeramischen Elektrolyten. Die ionische Leitfähigkeit der Oxidkeramik ist temperaturabhängig, aus diesem Grund liegen die Betriebstemperaturen zwischen 600 °C und 1000 °C. Bedingt durch die hohen Temperaturen und die Verwendung eines geeigneten Katalysatormaterials an der Anode (Nickel) wird die Verwendung von Methan oder Erdgas als Brenngas ermöglicht. Die elektrochemischen Abläufe sind

in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Elektroden bestehen aus einer porösen, elektronenleitenden Keramik (Kathode) bzw. einem Cermet (Anode). Die Gasversorgung der Anode mit Brenngas (Wasserstoff, Methan oder Erdgas) und der Kathode mit Luft führt zu unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken an den Elektroden. Daraus resultiert eine elektrochemische Potentialdifferenz, die bei Betriebstemperatur einen gerichteten Strom von Sauerstoffionen durch den Elektrolyten in Gang setzt [4, 5]. An den sogenannten Drei-Phasen-Grenzen (Elektrolyt/Elektrode/Gasraum) der Kathode werden Sauerstoffionen über die Reaktion

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \tag{2.1}$$

reduziert. Sauerstoffpartialdruckdifferenz und Betriebstemperatur ermöglichen die Diffusion der Ionen durch den Elektrolyten. An den Drei-Phasen-Grenzen der Anode findet im einfachsten Falle nun die Reaktion

$$2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^- \tag{2.2}$$

statt. Die Gesamtreaktion wäre dann

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O. \tag{2.3}$$

Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Brenngas entsteht zusätzlich Kohlendioxid.

Die Reduktion des Sauerstoffs (Reaktion 2.1) an den Drei-Phasen-Grenzen der Kathode erfordert ein Material mit hoher katalytischer Aktivität und hoher elektrischer Leitfähigkeit. Am häufigsten verwendet wird hierfür eine Keramik mit perowskitischer Kristallstruktur ((La,Sr)MnO_3). Um die mechanische Stabilität zu verbessern (Anpassung an den thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) des Elektrolyten) und eine Ausdehnung der Drei-Phasen-Grenzen zu erzielen wird der Kathode Elektrolytmaterial (meist Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ)) beigemischt. Eine noch bessere elektrochemische Aktivität bietet das ionen- und elektronenleitende $(La_{1-x}Sr_x)(Co_{1-y}Fe_y)O_{3-\delta}$ (LSCF) [6]. Die Sauerstoffionen diffundieren nun durch einen Elektrolyten bestehend aus 8 Mol% Y_2O_3-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (8YSZ). Das Yttriumoxid stabilisiert hierbei die kubische Kristallstruktur im Zirkoniumdioxid, welche sonst nur bei Temperaturen über 2370 °C stabil wäre. Im anodensubstratgestützten Jülicher Zellaufbau beträgt die Elektrolytdicke 10 μm.

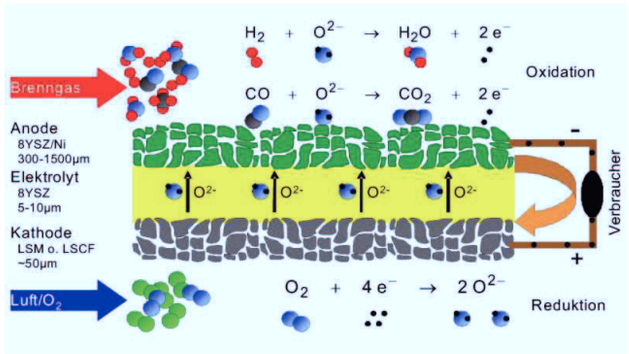


Abbildung 2.1: Prinzipielle Darstellung der Reaktionsabläufe in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) (nach L.G.J. de Haart, IEF-3, Forschungszentrum Jülich).

Dies resultiert in einem geringen Ohmschen Widerstand, was sich wiederum positiv auf die Zellleistung auswirkt. Gemäß Reaktion 2.2 geben die Sauerstoffionen an den Drei-Phasen-Grenzen der Anode Elektronen ab. Das Anodenmaterial wird durch ein Keramik-Metall-Komposit (engl. Cermet) aus YSZ und Nickel gebildet. Nickel eignet sich in diesem Zusammenhang als katalytisches Material mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit. Um die thermomechanische Stabilität der Anode zu gewährleisten (Anpassung an den TAK des Elektrolyten) wird dem Nickel 8YSZ beigemischt. Die Menge an zugegebenem 8YSZ muss jedoch niedrig genug sein, damit eine Berührung der Nickelpartikel und damit ein Elektronenfluß erhalten bleibt [7]. Die so erhaltenen Elektronen können aufgrund der vernachlässigbaren elektronischen Leitfähigkeit des Elektrolyten nur über einen externen Verbraucher abfließen. Dieser bildet mit der Brennstoffzelle, unter der Voraussetzung der kontinuierlichen Zuführung der Prozessgase, einen Stromkreis. Wird dieser unterbrochen, so stellt sich die sogenannte offene Zellspannung ein (OCV). Diese kann mit der Nernst-Gleichung berechnet werden:

$$U_0 = \frac{R\,T}{z\,F}\,ln\,\frac{p_{O_2}\,(Kathode)}{p_{O_2}\,(Anode)}. \tag{2.4}$$

Wobei R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, z die Anzahl der über-

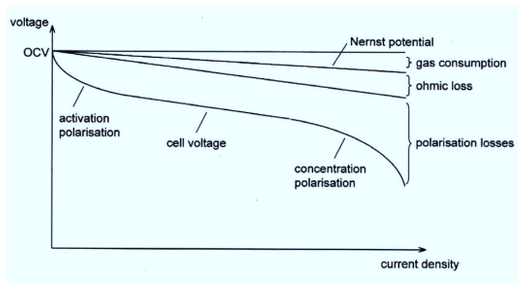


Abbildung 2.2: Typische Strom- Spannungskennlinie einer Brennstoffzelle [5].

tragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante und p_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck* ist. Die Abbildung 2.2 zeigt den typischen Strom-Spannungs-Kennlinienverlauf einer Brennstoffzelle unter Belastung. Die theoretische offene Zellspannung bei 800 °C liegt bei etwa 1,1 V. In der Praxis wird diese jedoch in Abhängigkeit der Stromdichte durch Aktivierungsüberspannungen (Hemmungen der katalytischen Prozesse an den Elektroden), Ohmsche Verluste und Diffusionsüberspannungen (Gasunterversorgung der Elektroden) reduziert.

Einzelne Brennstoffzellen können parallel oder in Reihe geschaltet und gestapelt werden (sogenannte Stacks). Dies ermöglicht die Realisierung einer größeren Leistungseinheit, die auch in ihrem Spannungsniveau an eine Anwendung angepasst werden kann. Um die elektrische Kontaktierung und Gasversorgung der Zellen zu gewährleisten, kommen Interkonnektoren zum Einsatz. Diese müssen eine hohe elektronische ($\gg 1\,S/cm$) und eine zu vernachlässigende ionische Leitfähigkeit aufweisen. Bei Betriebstemperaturen von 800-1000 °C kämen vorwiegend keramische Werkstoffe in Frage [8]. Die Absenkung der Temperaturen von 600-800 °C ermöglicht den Einsatz von metallischen Interkonnektoren. Diese haben gegenüber den Keramiken den Vorteil einer besseren elektronischen Leitfähigkeit, duktilem Verhalten sowie geringeren Werkstoff- und Verarbeitungskosten (z. B. Prägung der Gaskanäle). Der in dieser Arbeit verwendete und auch in der aktuellen Auxiliary Power Unit (APU)-

*Bei 800 °C an der Kathode 0,21 bar und an der Anode ca. 10^{-21} bar

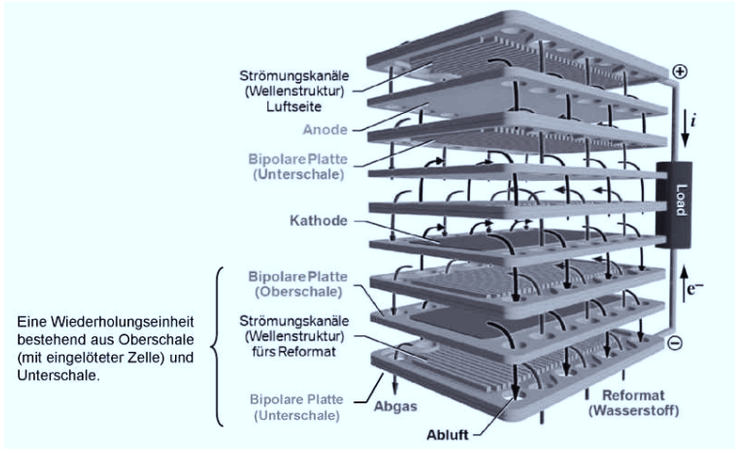


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines Brennstoffzellenstapels (CS-Design) [9].

Entwicklung favorisierte Stahl (Crofer-22-APU) wurde am Forschungszentrum Jülich von W.J. Quadakkers *et. al* (IEF-2) entwickelt und wird von der ThyssenKrupp AG vermarktet. Abbildung 2.3 zeigt den schematischen Aufbau eines Brennstoffzellenstapels [9].

Einer zentralen Bedeutung für die Funktion eines Brennstoffzellen-Stacks kommt den Dicht- und Fügestellen zu. Sie haben die Aufgabe die Gasräume voneinander zu separieren sowie eine elektrische Isolation zwischen Anode und Kathode über den Interkonnektor zu gewährleisten. Materialien für eine isolierende Dichtung müssen bei 600-800 °C chemisch (keine materialverändernden Reaktionen aufgrund der Gasatmosphären beziehungsweise der unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücke) und physikalisch (an Stackkomponenten angepasster TAK) stabil sein. Ein Versagen der Dichtungen führt meist auch zu einem Versagen des gesamten Stacks.

2.2 Dichtungskonzepte

2.2.1 Glaslote

Isolierende Dichtungen in einer SOFC werden zur Zeit im wesentlichen durch Glaslote realisiert. Im festen Zustand sind dies in dieser Anwendung kristallisierende Stoffe, die aus den sogenannten Netzwerkbildnern (z. B. Silizium-, Boroxid), den Netzwerkwandlern (Oxide der Alkali- und Erdalkalielemente wie z. B. BaO und CaO) und Stabilisatoren (z. B. Aluminium und Bleioxid) zusammengesetzt sind [10–12]. Für den Stackbau wird das Glaslot mit Hilfe eines Dispensers an den entsprechenden Fügestellen aufgebracht. Gefügt wird dann durch eine Temperaturbehandlung des gesamten Stacks. Durch eine gezielte Auskristallisation des Glases kann eine Anpassung des TAK's an die zu fügenden Bauteile vorgenommen werden. Ebenso ermöglicht das Setzverhalten der Glasmasse einen Ausgleich von Fertigungstoleranzen. Da Glaslote jedoch eine geringe Elastizität sowie Duktilität aufweisen, kommt es bei geringen mechanischen Belastungen sowie größeren Temperaturschwankungen bereits zur Rissbildung im Glas und somit zu Leckagen, die nicht selten zu einem kompletten Versagen der Dichtung führen. Aus diesem Grund eignen sich Glaslote bisher vorzugsweise für den Einsatz in stationären Brennstoffzellensystemen.

Eine Erhöhung der mechanischen Stabilität versprechen Konzepte, bei denen den Gläsern geringe Mengen an Zusatzstoffen beigemischt werden (meist bis zu 15 Vol.-%). Dies können z. B. Keramiken wie YSZ oder Aluminiumoxid sein sowie duktile Metalle (z. B. Ag) [13–16]. Im Falle der Glaskeramiken wird oftmals noch PbO und ZnO zugemischt, um die Benetzbarkeit an den zu fügenden Stahl zu verbessern. Diese Zusatzstoffe haben aber den Nachteil, dass sie unter den in einer SOFC gegebenen Betriebsbedingungen zu einer verstärkten Degradation des Systems führen. So begünstigt PbO beispielsweise die Eisenoxidbildung bei Stählen, was meist zu Kurzschlüssen zwischen den Stackebenen führt [13]. Zugemischtes Silber im Glas baut sich bei hohen Temperaturen in die Glasmatrix ein, was zu Leitungskanälen durch die Isolationsschicht führt und damit ebenso zu Kurzschlüssen [16]. All diese Ansätze befinden sich derzeit noch im Entwicklungsstadium und müssen Ihre Anwendbarkeit als zukünftige Dichtungssysteme erst noch unter Beweis stellen.

2.2.2 Plasmagespritzte Schichten mit Metalllot

Die SOFC-APU in der mobilen Anwendung beruht auf einem Leichtbaukonzept, welches die Vorteile eines geringen Gesamtgewichts und einer daraus resultierenden Schnellstartfähigkeit vereinen soll. Hierfür werden 0,1 bis 0,5 mm dünne Interkonnektoren aus chromferritschem Stahl zum Stackbau verwendet. Wie in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt, wird zunächst die anodengetragene Sinterzelle mit der Oberschale und das Zusatzblech mit der Unterschale verlötet. Anschließend kann die Oberschale mit der Unterschale verschweißt werden. Eine elektrische Isolation ist hier an zwei Stellen vonnöten: Zum einen darf die Oberschale keinen Kontakt zur Kathode haben. Dies wird gelöst, indem die Sinterzelle an ihrem Elektrolyten mit der Oberschale verlötet wird. Zum anderen muss bei der Stapelung solcher APU-Baugruppen die Unterschale elektrisch vom Zusatzblech isoliert sein, dies verhindert die Kontaktierung der Unterschale mit der Oberschale der nächsten Baugruppe.

Erwünschte schnelle Aufheizraten des Stacks sowie die unerwünschte verringerte Steifigkeit der dünnen Interkonnektoren bei hohen Temperaturen führen insbesondere für die Füge- und Dichtstellen zu erhöhten Belastungen. Da Glaslote den Anforderungen an dieser Stelle nicht gerecht werden, sind Alternativen gefragt. Zur Zeit kommt eine Kombination einer Keramik mit einem metallischen Lot zum Einsatz. Die Keramik ($MgAl_2O_4$, teilweise noch mit MgO-Zusätzen) wird mittels eines thermischen Spritzverfahrens auf das Zusatzblech aufgebracht und mit Hilfe eines Metalllots mit der Unterschale verlötet. Thermische Spritzverfahren sind in diesem Fall das Vakuumplasmaspritzen (VPS), das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) sowie das Hochgeschwindigkeitsspritzen (High Velocity Oxy-Fuel Spraying - HVOF). Im Vergleich zum VPS bieten die anderen beiden Verfahren eine kostengünstigere Alternative [18]. Bei allen Verfahren wird ein aufgeschmolzenes, bzw. teilweise aufgeschmolzenes Keramikpulver auf die Unterschale aufgespritzt. Da die Haftung der Keramik an den Stahl rein mechanisch ist, wird die zu beschichtende Fläche durch vorheriges Sandstrahlen aufgeraut [19]. Ebenso erwies sich ein Erwärmen des Stahls während des Spritzprozesses als vorteilhaft für die Anhaftung [18,20]. In einem zweiten Schritt wird eine Mischung des vorher verwendeten Keramikpulvers mit 5 Gew.-% Titanhydrid (TiH_2) auf die erste Schicht aufgetragen. Das Titan soll als Reaktivelement beim Lötprozess die Benetzung und Reaktivität der Keramik mit dem Lot fördern. Außerdem hat es die Aufgabe, eine starke Infiltration des im Metalllot ent-

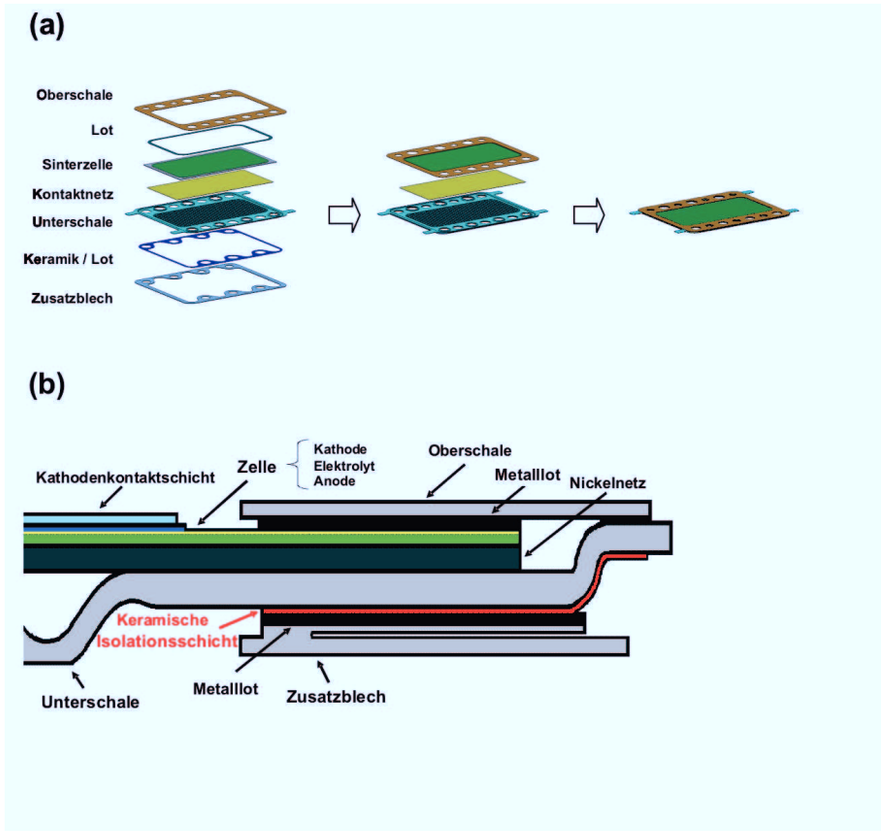


Abbildung 2.4: Schematischer Kassettenaufbau im CSZ-Design (Quelle: ElringKlinger AG) [17]. **(a)** Explosionszeichnung einer CSZ-Kassette mit den jeweiligen Fügeschritten. **(b)** Teil einer Querschnittzeichnung einer zusammengefügten CSZ-Kassette. Die Kombination aus Kermik/Metalllot zwischen Unterschale und Zusatzblech soll im Zuge dieser Arbeit durch eine selbsthaftende, keramische Fügeschicht ersetzt werden.

haltenen Silbers in die teilweise poröse Keramik zu verhindern. Um eine elektrische Isolationswirkung sowie eine mechanische Stabilität der Keramikschicht auf dem Stahl zu erreichen, beträgt die maximale Schichtdicke 50 μm. Dünnere Schichten erreichen nicht die erforderliche elektrische Isolation und dickere Schichten hätten aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Keramik und Stahl eine verminderte mechanische Stabilität. Die beschichtete Unterschale kann nun mit einem Metalllot an das Zusatzblech gefügt werden. Hierfür wird momentan eine Mischung aus Silber und Kupferoxid verwendet (Ag-CuO). Dieses reactive air brazing (RAB)-Lot wird über das Siebdruck-Verfahren aufgebracht. Verlötet wird die Dichtungsstelle dann an Luft bei etwa 1000 °C. Die Infiltration des Silbers in die Keramik kann durch das Titan weitgehend verhindert werden. Kurzschlüsse zwischen den Interkonnektoren werden dadurch vermieden. Gaseinschlüsse im Lot und kleine Risse und Poren in der Keramik können die Qualität der Dichtung jedoch mindern. Um eine dichte Fügung zu gewährleisten wird daran gearbeitet, die Benetzbarkeit der Keramik mit dem Lot zu verbessern. Alternative Lotsysteme sind hierfür in der Erprobung (z. B. Nickelreaktivlote [21]).

Zur Zeit wird die Keramikschicht am deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrttechnik (DLR) mittels VPS-Verfahren auf den Stahl aufgebracht. Dieses Verfahren erfordert eine Vakuumaparatur, und die Herstellung der beschichteten Unterschalen ist dementsprechend mit hohen Kosten verbunden. Im Vergleich dazu stellen die an Luftatmosphäre betriebenen APS- und HVOF-Verfahren kostengünstigere Alternativen dar. Im Hinblick auf eine Serienproduktion von Bauteilen wird jedoch nach alternativen Füge- und Beschichtungsverfahren gesucht. Eine solche Alternative wird im Zuge dieser Arbeit vorgestellt.

2.2.3 Keramische Fügeschichten

Suspensionsbasierte Aufbringungsverfahren beinhalten die Applikation einer Suspension auf eine Oberfläche. Die Suspension besteht aus dem aufzubringenden Feststoff und einem organischen Binder beziehungsweise einem Lösungsmittel. Der Aufbringung folgt dann ein Trocknungs- beziehungsweise Sinterschritt, bei dem das Bindematerial entfernt wird. Gängige Verfahren stellen hier das Siebdrucken und das Naßpulverspritzen dar. Die Intention dieser Arbeit ist es, eine Keramikpaste (Keramik + Binder) im Siebdruckverfahren auf den Stahl zu applizieren. Nach ei-

nem Trocknungsschritt, bei dem flüchtige Bestandteile des Binders verdampfen, soll der Stahl/ Keramik/ Stahl -Verbund bei Temperaturen von etwa 1000 °C gesintert werden. Noch enthaltener Binder wird hierbei bei etwa 500 °C ausgebrannt. Nach diesem Fügeschritt soll die Keramik die beiden Stahlinterkonnektoren fest miteinander verbunden und gleichzeitig elektrisch voneinander getrennt sowie die Gasräume (Luft und Brenngas) gegeneinander abgedichtet haben. Ein solches Verfahren hätte zum einen den Vorteil einer einfachen industrietauglichen Aufbringung und würde zum anderen die Fügung einer Zelleinheit in einem einzigen Arbeitsschritt ermöglichen. Dies bedeutet eine Zeit und Kostenersparnis, da zusätzlich noch auf teure Lotmaterialien (Silberlote) verzichtet werden könnte. Gleichzeitig soll diese keramische Fügeschicht den hohen funktionalen Anforderungen gerecht werden. Diese sind im einzelnen:

- Gasdichtigkeit: Zur Vermeidung erheblicher Wirkungsgradverluste aufgrund elektrodenschädigender Gasübertritte und Reaktionsgasverluste müssen die Fügestellen gasdicht sein. Eine Leckrate der isolierenden Dichtung von $<$0,05 ml/min ist hierfür erforderlich.
- Elektrischer Widerstand: Ein Verlust durch Parasitärströme über die Isolationsschicht von 1% vom Systemwirkungsgrad bei SOFC-Betriebstemperatur von 800 °C ist zulässig. Aus dem sich daraus ergebenden Verluststrom von 0,36 A (bei einem Gesamtstromfluss von 50 A) und einer angenommenen Zellspannung von 0,7 V lässt sich ein geforderter Widerstand von 1,9 Ω errechnen. Daraus ergibt sich bei einer angenommenen Isolationsfläche von 47,2 cm^2 (im CSZ-Design) ein geforderter flächenspezifischer Widerstand von 90 Ωcm^2.
- Beständigkeit gegen Betriebsgase wie H_2, H_2O, O_2, CO, CO_2, CH_4. Hieraus leitet sich die Beständigkeit verwendeter Werkstoffe bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ab.
- Beständigkeit für mehr als 5000 h bei 800 °C sowie Thermozyklierbarkeit (1000 Zyklen mit weniger als 10 min. Aufheizzeit). Daraus ergibt sich die Forderung nach einem an den Crofer-Stahl angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha = (11\text{-}13) \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$
- Zug- und Scherfestigkeit (Sollwert: $>$100 MPa) sowie Haftfestigkeit auf Crofer22APU (beidseitig selbsthaftende Keramik)

- Keine negative Beeinflußung des Korrosionsverhaltens von CroFer22APU
- Einfache industrietaugliche Aufbringung, z.B. im Siebdruckverfahren. Daraus abgeleitet eine stackbautaugliche Konturtreue von ±0,5 mm (Abstand zu den Laserschweißkonturen)
- Maximale Dicke der Isolationsschicht von 0,5 mm. Idealerweise aber eine Dicke < ca. 0,05 mm, da dies die mechanische Stabilität der Fügung verbessert.

2.3 Sintervorgänge

Der makroskopische Ausdruck des Sinterns eines pulvermetallurgisch hergestellten Prefkörpers ist dessen Verdichtung (Längen-, Volumen- und Porositätsabnahme oder Dichtezunahme) unter Temperatureinfluß. Abhängig von der Beschaffenheit des zu sinternden Körpers (Grünling) sind hierzu bis zu 80% der absoluten Schmelztemperatur notwendig. Mikroskopisch bedeutet dies für einen dispersen Körper das Bestreben nach Reduktion der spezifischen freien Oberflächenenergie, welche den Hauptbestandteil der freien Enthalpie des Systems darstellt. Die Ursache hierfür liegt in dem Ungleichgewicht der Oberflächenatome, da diese im Gegensatz zu den Atomen im Kristallinneren nicht durch Bindungen zu benachbarten Kristallatomen abgesättigt sind. Bei Sintervorgängen unterscheidet man im wesentlichen zwei Arten: das Festphasensintern und das Flüssigphasensintern.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem druckunterstützten Flüssigphasensintern auf einem nichtschrumpfenden Metall. Nach einer allgemeinen Übersicht über das Festphasensintern soll in den folgenenden Teilkapiteln auf das Flüssigphasensintern und speziell das anisotrope Sintern auf einem starren Träger eingegangen werden.

2.3.1 Festphasensintern

Im einfachsten Fall wird der Sinterprozess an einem Kugelteilchenpaar dargestellt [22]. Zwei gleiche, kugelige Teilchen mit dem jeweiligen Radius $a_{t=0}$ berühren sich hierbei unter Sinterbedingungen. Unter dem Einfluss des von *Laplace* formulierten Kapillardruckes kommt es zur Ausbildung eines sogenannten Sinterhalses (fester Kontakt zwischen den Teilchen) mit dem Radius χ und der Krümmung ϱ. An der

konvexen Kugeloberfläche ergibt sich ein positiver Kapillardruck:

$$p = 2\,\frac{\gamma}{a_t}. \tag{2.5}$$

γ stellt hier die Oberflächenspannung dar. An der konkaven Oberfläche des Sinterhalses hingegen stellt sich ein negativer Kapillardruck

$$p = \gamma\,(\frac{1}{\chi} - \frac{1}{\varrho}) \tag{2.6}$$

ein, da $1/\varrho > 1/\chi$ ist. Diese Druck- und Zugspannungen führen schließlich zur Ausbildung einer Kugel mit dem Radius $a_f = a_{t=0}\sqrt[3]{2}$.

Das idealisierte Kugelteilchenmodell kann die Komplexität eines realen Sintervorganges jedoch nur Ansatzweise erfassen. In der Praxis besteht ein Sinterkörper aus ein- oder mehrphasigen Werkstoffen, deren einzelne, verschieden geformte Körner ein unterschiedliches Kontaktwachstum bedingen. Zu berücksichtigen sind hierbei auch vor allem die Bewegung ganzer Teilchen und die abrupte Änderung der Versetzungsdichte an den Kontaktgrenzen [22]. Daraus resultieren Spannungen im Teilchengefüge, die allein mit einer mittleren Kapillarspannung nicht zu erklären wären. Im Allgemeinen wird der Sintervorgang nach den von *Coble* [23, 24] eingeführten drei Phasen unterteilt. Im *Sinteranfangsstadium* erhöht sich über Kontaktwachstum und Zentrumsannäherung die Bindefestigkeit im dispersen Körper. Dabei findet aufgrund der bereits erwähnten Kapillardrücke ein Diffusionsfluss von Materie zu den Kontaktoberflächen statt. Vorherrschend sind in diesem Stadium Volumen- und Oberflächendiffusionsprozesse. Die relative Dichte (bezogen auf die theoretische Dichte) nimmt um rund 10% zu. Im *Sinterzwischenstadium* schreitet die Verdichtung des Probekörpers am stärksten voran. Die Kontaktflächen zwischen den Körnern vergrößern sich aufgrund des verstärkten Sinterhalswachstums. Fest- und Porenphase bilden jedoch weiterhin ein sich durchdringendes Netzwerk (siehe Abb.2.5). Der Materietransport wird von Korngrenzen- und Volumendiffusion dominiert. Die relative Dichte steigt auf bis zu 95%. Im *Sinterspätstadium* liegt eine geschlossene, voneinander isolierte Porosität im Sinterkörper vor. Aufgrund der bereits stark reduzierten freien Oberfläche verläuft der Sinterprozess in diesem Stadium verlangsamt ab. Der Großteil der kugelförmigen Poren (wegen Verringerung der Oberflächenspannung) liegt auf den Korngrenzen, die sich aufgrund des weiterhin vorhandenen Kornwachstums in Bewegung befinden. Bei ausreichender Geschwindigkeit der Korngrenzen

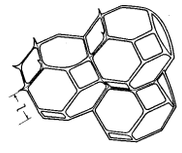


Abbildung 2.5: Coble-Modell für das Sinterzwischenstadium [22–24]. Ein Netzwerk von zylinderförmigen Porenkanälen läuft entlang den Kontaktflächenschnittlinien.

lösen sich die Poren und wandern in das Korninnere [25]. Da Korngrenzendiffusion hier dominiert und Volumendiffusion nur noch vernachlässigbar gering ausgeprägt ist, schrumpfen die Poren im Korninneren fast nicht mehr und sind ab einer bestimmten Größe thermodynamisch stabil. Die relative Dichte strebt einem unter der theoretischen Dichte liegenden Endwert zu.

Nicht zu vernachlässigen für eine gute Verdichtung eines Grünkörpers ist dessen Ausgangsdichte. Es müssen ausreichend Teilchenkontakte vorhanden sein sowie nach Möglichkeit keine zu großen Poren, da diese ab einer bestimmten Größe in den späteren Sinterstadien nicht weiter schrumpfen können [26,27]. Um einen dispersen Körper nahe seiner theoretischen Dichte zu versintern ist eine relative Gründichte von mindestens 40% notwendig.

2.3.2 Flüssigphasensintern

Ausgangspunkt des Flüssigphasensinterns ist im Allgemeinen ein Mehrkomponentensystem, bei dem sich während des Sinterprozesses eine oder mehrere Phasen in einem flüssigen Zustand befinden. Im Vergleich zum Festphasensintern beschleunigt das Vorhandensein der Flüssigphase die Ausbildung von Teilchenkontakten und verstärkt somit die Sinterung [28]. Die in diesem Zusammenhang deutliche Senkung der Sintertemperatur ist für die in dieser Arbeit durchgeführte Ko-Sinterung (Keramik auf Stahl) von zentraler Bedeutung. Beim Auftreten der schmelzflüssigen Phase unterscheidet man zwei Fälle: Sintern mit permanentem Auftreten der Schmelze (persistent liquid phase sintering) und das temporäre Flüssigphasensintern (transient liquid phase sintering). Zum Zeitpunkt des Auftretens der Schmelze lassen sich die Sinterverläufe beider Fälle recht ähnlich beschreiben. Das temporäre Flüssigphasensintern setzt jedoch voraus, dass die Konzentration der Schmelzphase niedriger ist als ihre Löslichkeitsgrenze bei Sintertemperatur [22]. Beim permanenten Flüssigphasensintern befinden sich feste und schmelzflüssige Phase im Gleichgewichtszustand

und die Schmelze ist bis zum Abbruch des Sintervorganges existent. Im Folgenden soll das permanente Flüssigphasensintern genauer behandelt werden, da das temporäre in dieser Arbeit nicht zur Anwendung kam.

Triebkraft des Flüssigphasensinterns ist, wie beim Festphasensintern auch, die Reduktion der freien Enthalpie. Dies geschieht über eine Minimierung der totalen Oberflächenenergie und, bei Löslichkeit der Komponenten füreinander, durch den Abbau von Konzentrationsgradienten über Diffusion durch die flüssige Phase. Voraussetzungen für eine gute Verdichtung beim Flüssigphasensintern sind zum Einen eine gute Benetzung der flüssigen an die feste Phase und zum Anderen die Löslichkeit der festen in der flüssigen Phase. Der Sintervorgang verläuft dann in drei, sich überlagernden Schritten [29–31](siehe Abb.2.6): Im *ersten Sinterschritt* wird das Mehrkomponenten-Pulvergemisch auf eine Sintertemperatur gebracht, bei der sich eine Flüssigphase bildet. Diese benetzt die feste Phase, woraufhin ein Abgleiten von Festphasenteilchen auf den sie umgebenden Schmelzhäuten stattfindet. Dieser Prozess wird durch Kapillarkräfte angetrieben, deren Stärke von den Benetzungsverhältnissen abhängt. Hierauf soll später noch einmal genauer eingegangen werden. Aus diesem Umordnungsprozess resultiert eine rasche Dichtezunahme. Die Abnahme der Porosität im Zuge dieses Prozesses führt zu einem Anstieg der Viskosität im Sinterkörper. Die Verdichtungsgeschwindigkeit wird dadurch kontinuierlich verlangsamt. Wie stark der Sinterkörper letztendlich durch den Umordnungsprozess verdichtet werden kann, hängt nicht zuletzt von der Menge der Flüssigphase, der Korngröße der Festphase und deren Löslichkeit in der Flüssigphase ab. Eine geringe Korngröße in Kombination mit bis zu 35 Vol.-% Flüssigphase kann zu einer vollständigen Verdichtung durch Umordnungsprozesse führen. Im Gegensatz dazu können unregelmäßig geformte Körner und eine zu starke Verzahnung selbiger dem Umordnungsprozess entgegenwirken. Hierbei spielen stärker ausgeprägte Kontaktgrenzen zwischen den einzelnen Körnern die entscheidende Rolle. Der *zweite Sinterschritt* wird, nach zunehmender Verlangsamung der Verdichtung über die Umordnungsprozesse, durch Diffusion von Festphasensubstanz durch die Schmelze und Gefügevergröberung bestimmt. Ist ausreichend Flüssigphase vorhanden und besteht eine teilweise Löslichkeit von der festen Phase in der schmelzflüssigen Bindesubstanz, so findet eine sogenannte Teilchendesintegration statt. Hierbei kommt es zu einer erneuten Teilchenumordnung durch die Entstehung von Sekundärteilchen. Diese kleineren Sekundärpartikel lösen sich von Größeren ab und können in Zwischenräume eingebaut

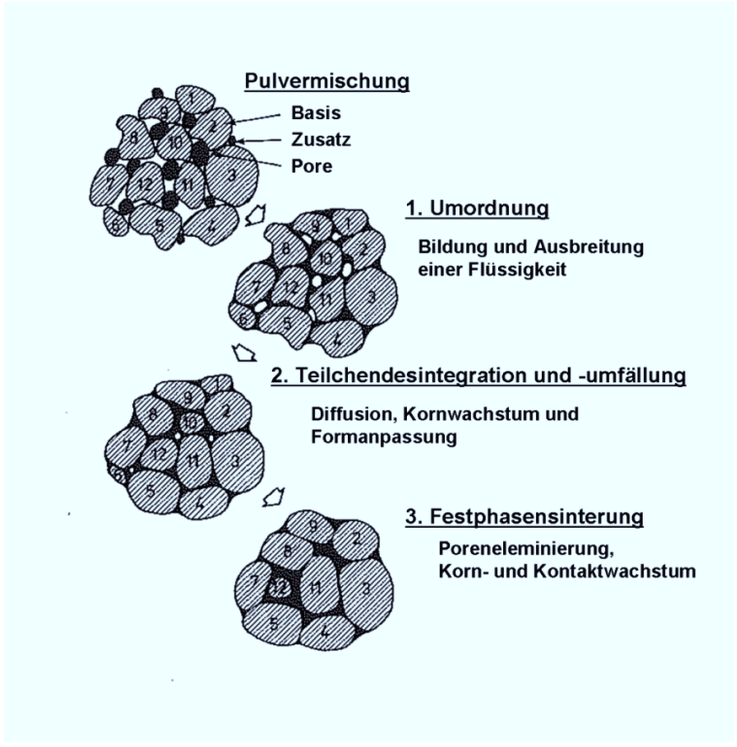


Abbildung 2.6: Dargestellt sind die klassischen Verdichtungsschritte beim Flüssigphasensintern. Dabei wird von einem Pulvergemisch ausgegangen, bei dem eine Komponente während des Aufheizprozesses in eine flüssige Phase übergeht [28].

werden, was den Größeren wiederum eine gewisse Beweglichkeit einräumt. Aufgrund eines Pressvorganges bilden sich im Sinterkörper an den Korngrenzen Versetzungsstrukturen und -aufstauungen, die mit einer Erhöhung der Gitterspannungen und der effektiven Korngrenzenenergie einhergehen. Im Bestreben die totale Grenzflächenenergie zu reduzieren, kommt es nun bevorzugt an den Korngrenzen zur Teilchendesintegration (stärkere Benetzung der flüssigen Phase an den Korngrenzen). In einem Sinterkörper der durch Pressen hergestellt wurde ist ein solcher Vorgang also weitaus häufiger anzutreffen als in einer Pulverschüttung gleicher Zusammensetzung und Teilchengröße [22]. Befinden sich jedoch nur geringe Anteile des Sinterkörpers in einer schmelzflüssigen Phase, so ist neben der Teilchendesintegration eine Gefügevergröberung durch Rekristallisation bestimmend. Festphasenmaterie löst sich hierbei an einer Stelle des Pulverhaufwerks und wird über die Flüssigphase an einer anderen Stelle wieder abgeschieden. Charakteristisch für diesen Verdichtungsprozess ist ein typisches Gefügebild, bei dem sich die irregulär geformten Teilchen in ihrem Bestreben nach Reduktion der integralen Grenzflächenenergie in runde oder von Gleichgewichtsformflächen begrenzte Teilchen umstrukturieren. Das Kornwachstum geschieht hier auf Kosten der kleineren Körner (Korndurchmesser $< 1\,\mu$m); die Löslichkeit eines Korns in der flüssigen Phase verhält sich umgekehrt proportional zur Korngröße [28]. Der Rekristallisationsprozess wird auch als Ostwald-Reifung bezeichnet. Im *dritten Sinterschritt* findet nun eine Festphasensinterung ohne Beteiligung der flüssigen Phase statt. Aufgrund der ausgeprägten, starr verbundenen Teilchenkontakte (starres Skelett) läuft die Endverdichtung nur noch langsam, gemäß den im Teilkapitel zum Festphasensintern beschriebenen Mechanismen ab. Diese waren zwar auch schon in den vorherigen Sinterschritten wirksam, hatten aber aufgrund ihres langsameren Ablaufs eine geringere Relevanz. Eventuell vorhandene isolierte Poren, die mit einem Gas gefüllt sind, können in diesem Stadium noch bis zu einem Druckgleichgewicht in ihrem Durchmesser anwachsen.

Wie bereits erwähnt soll nun noch einmal kurz auf die Bedingungen und Voraussetzungen für ein erfolgreiches Flüssigphasensintern eingegangen werden. Triebfeder sind Kapillarkräfte, die dadurch entstehen, dass die Schmelze sich nicht nur auf den Teilchenoberflächen ausbreitet, sondern auch in der Lage ist, in die Teilchenkontakte einzudringen. Beim Verdichtungsprozess wird dann pro Flächeneinheit eine Energie von

$$A_{\gamma Fl} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \tag{2.7}$$

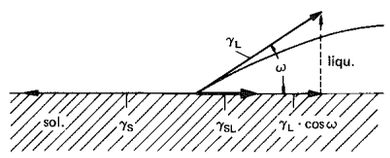


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Oberflächenspannungen und des Benetzungswinkels nach *Young* [22].

frei. γ_S bezeichnet die Oberflächenspannung der festen Phase, γ_L die der flüssigen und γ_{SL} die Grenzflächenspannung an der Fest-Flüssig-Phasengrenze. Gemäß Abbildung 2.7 kann gezeigt werden, dass sich das System im Gleichgewicht befindet, wenn $\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot cos\omega$ [22]. Hieraus wird deutlich, dass der Benetzungswinkel von der Differenz der Oberflächen- und Grenzflächenenergien und nicht von deren absoluten Werten abhängt.

Zwischen einzelnen Pulverteilchen bilden sich Schmelzbrücken die abhängig von den Benetzungsverhältnissen eine Kraft

$$F_B = 2r\pi\gamma_L cos\phi + r^2\pi p \tag{2.8}$$

auf die Körner ausüben. Die Symbolbedeutung wird in Abbildung 2.8 dargestellt. Der erste Term der Kapillarkraft in Gleichung 2.8 steht für die Oberflächenspannung, die entlang der Berührungslinie $2r\pi$ wirkt. Der zweite Term enthält die Kapillarspannung p, die an der gekrümmten Flüssigkeitsbrückenfläche angreift. Analog zum bereits beschriebenen Zweiteilchenmodell kann, unter Berücksichtigung der von *Laplace* formulierten Gleichung (siehe Gleichung 2.6), die Krümmungspannung ein negatives Vorzeichen (Zugspannung bei konkaver Kontur des schmelzflüssigen Kontakthalses) oder ein positives Vorzeichen (Druckspannung bei konvexer Kontur des schmelzflüssigen Kontakthalses) annehmen. Wie nach Abbildung 2.8(a) ersichtlich wird, werden die Teilchen dann angezogen oder abgestoßen. In Abbildung 2.8(b) wird die wechselseitige Beeinflussung der genannten Größen zusammenfassend dargestellt. Ein positiver Wert für die Kapillarspannung, ein vermindertes Kontaktflüssigkeitsvolumen sowie ein geringer Benetzungswinkel (verbesserte Benetzbarkeit) verstärken den Schwindungsprozess. Gegenläufige Werte können sogar zu einer Schwellung des Sinterkörpers führen.

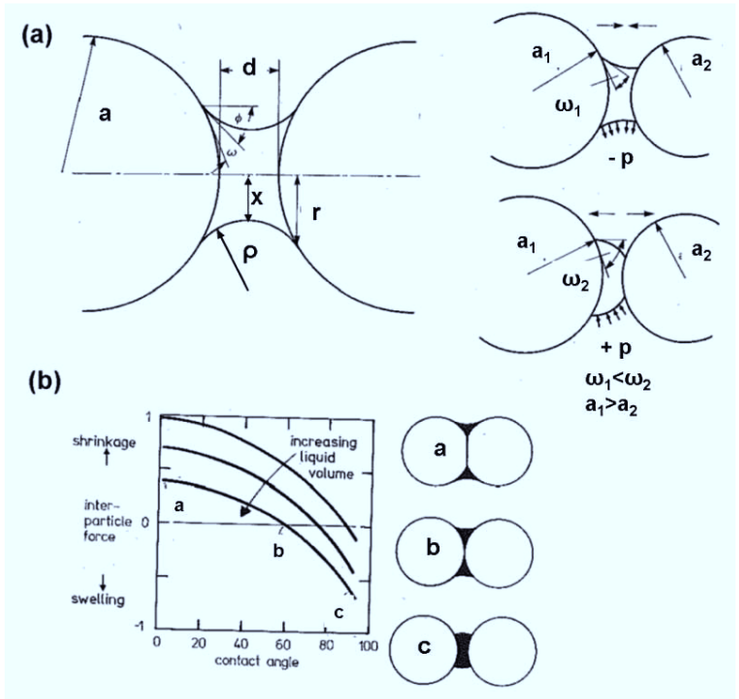


Abbildung 2.8: (a) Schematische Darstellung einer Schmelzbrücke zwischen zwei kugeligen Teilchen sowie deren Anziehung oder Abstoßung in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel ω und Kontakthalskrümmungsradius ρ. **(b)** Darstellung der Kapillarkraft als Funktion von ω und in Abhängigkeit des Kontaktflüssigkeitsvolumens. [28]

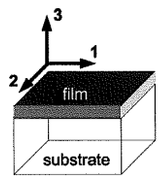


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines in seinem Schrumpfungsverhalten behinderten Keramikfilms auf einem starren Träger [32].

2.3.3 Sinterung auf einem starren Trägermaterial

Beim sogenannten Ko-Sintern (Co-firing) werden Materialien mit jeweils unterschiedlichem freien Sinterverhalten in einem Schichtverbund gesintert. Dabei wird die Schrumpfung des Verbundes durch das Schrumpfungsverhalten einzelner Schichten beeinflusst. Zu einer technischen Anwendung kommt dies bei den low temperature co-fired ceramics (LTCC), die vorwiegend in der Elektronikindustrie zum Einsatz kommen [33–36]. Wird jedoch eine Schicht auf einem starren, nicht schrumpfenden Trägermaterial gesintert, so ist diese in ihrem lateralen Schrumpf behindert und kann sich nur noch entlang ihrer Höhe verdichten. Abbildung 2.9 zeigt eine schematische Darstellung. Unter der Näherung einer unendlich ausgedehnten 1-2-Ebene, einer dünnen Schicht und eines nicht gleitenden Kontaktes gelten dann folgende Randbedingungen:

$$\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_2 = 0, \tag{2.9}$$

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma^{\infty} \text{ und } \sigma_3 = 0. \tag{2.10}$$

Dabei ist $\dot{\varepsilon}_i$ die Schrumpfungsrate und σ_i die Spannung in i-Richtung (vergleiche Abb. 2.9). Allgemein kann das Schrumpfungsverhalten eines orthotrop sinternden Körpers, dessen Verdichtungsprozess durch viskoses Fließen begleitet wird, durch die folgenden Schrumpfungs-Ratengleichungen (in den drei Raumrichtungen) beschrieben werden [32]:

$$\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_1^{free} + \frac{\sigma_1}{E_1^p} - \frac{\nu_{21}^p \sigma_2}{E_2^p} - \frac{\nu_{31}^p \sigma_3}{E_3^p}, \tag{2.11}$$

$$\dot{\varepsilon}_2 = \dot{\varepsilon}_2^{free} + \frac{\sigma_2}{E_2^p} - \frac{\nu_{12}^p \sigma_1}{E_1^p} - \frac{\nu_{32}^p \sigma_3}{E_3^p}, \tag{2.12}$$

$$\dot{\varepsilon}_3 = \dot{\varepsilon}_3^{free} + \frac{\sigma_3}{E_3^p} - \frac{\nu_{23}^p \sigma_2}{E_2^p} - \frac{\nu_{13}^p \sigma_1}{E_1^p}. \tag{2.13}$$

Der Sinterkörper wird hier als viskoses Medium angenommen, wobei E_i^p die Viskosität in der i-ten Raumrichtung und ν_{ij}^p die viskose Poissonzahl in der ij-Ebene darstellen. Unter der Annahme eines isotropen Sinterverhaltens würden die freien Schrumpfungsraten in allen drei Raumrichtungen ($\dot{\varepsilon}_1^{free}$, $\dot{\varepsilon}_2^{free}$, $\dot{\varepsilon}_3^{free}$) gleiche Werte annehmen und ließen sich somit durch $\dot{\varepsilon}^{free}$ darstellen. Ebenso würden sich die Viskositäten E_i^p zu E^p und die viskosen Poissonzahlen ν_{ij}^p zu ν^p vereinfachen. Unter Berücksichtigung der Randbedingung 2.10 kann obiges Gleichungssystem für die gehemmte (constrained) Schrumpfungsrate in der 3-Richtung gelöst werden:

$$\dot{\varepsilon}_3^{constr.} = \dot{\varepsilon}^{free}\left(\frac{1+\nu^p}{1-\nu^p}\right) \tag{2.14}$$

Die gehemmte Schrumpfungsrate $\dot{\varepsilon}_3^{constr.}$ stellt die Rate der Volumenverdichtung einer dünnen Schicht auf einem starren Träger dar (Abbildung 2.9). Die Rate der Volumenverdichtung einer freien Schicht wäre 3[$\dot{\varepsilon}^{free}$]. Damit lässt sich Gleichung 2.14 wie folgt darstellen:

$$\left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right)^{constr.} = \frac{1+\nu^p}{1-\nu^p}\frac{1}{3}\left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right)^{free}. \tag{2.15}$$

Für isotrope Körper liegt die viskose Poissonzahl ν^p zwischen 0 und 0,5 [37]. Aus Gleichung 2.15 ist erkennbar, dass die Verdichtung der Schicht nur von ν^p abhängt. Die Schicht ist in ihrem Schrumpfungsverhalten gehemmt, so lange ν^p nicht den Wert 0,5 annimmt. Nach dieser Modellvorstellung kann der Wert für die Verdichtungsrate einer freien Schicht maximal um den Faktor drei größer sein als die Rate für die gehemmte Schicht. Experimentelle Untersuchungen von Bordia *et al.* [32] an dünnen Aluminiumschichten auf Einkristall-Saphirsubstraten zeigten jedoch, dass das isotrope Modell die Schrumpfungsrate der gehemmten Schicht um etwa den Faktor zwei überschätzt. Untersuchungen an der Mikrostruktur der Schicht zeigten, dass sich aufgrund des gehemmten Sinterns längliche, gestreckte Poren bilden. Ebenso zeigten die Körner, nach dem Einsetzen des Kornwachstums eine längliche Ausrichtung. Erklärt wird dies, nach einer Analyse der Aktivierungsenergien der Verdichtungsprozesse, mit einer Veränderung im Verdichtungsmechanismus (Übergang von der schnellen Korngrenzendiffusion hin zu einer langsameren Gitterdiffusion). Diese Beobachtungen zeigten somit deutlich eine Anisotropie in der Mikrostruktur. Aus diesem Grund wurde das isotrope Modell derart angepasst, dass die Isotropie nur noch in der 1-2-Ebene angenommen wird (*transversely isotropic body*). Das heißt

ausgehend von den orthotropen Gleichungen 2.13 wurden nun folgende Bedingungen definiert:

$$\dot{\varepsilon}_1^{free} = \dot{\varepsilon}_2^{free} \tag{2.16}$$
$$E_1^p = E_2^p \tag{2.17}$$
$$\nu_{12}^p = \nu_{21}^p \tag{2.18}$$
$$\nu_{31}^p = \nu_{32}^p \tag{2.19}$$
$$\nu_{23}^p = \nu_{13}^p \tag{2.20}$$

Die orthotropen Gleichungen 2.13 lassen sich hiermit und der Randbedingung 2.10 lösen:

$$(\frac{\dot{\rho}}{\rho})^{constr.} = \frac{\nu_{13}^p}{1-\nu_{12}^p}[(\frac{\dot{\rho}}{\rho})^{free} + \dot{\varepsilon}_3^{free}] - \dot{\varepsilon}_3^{free}. \tag{2.21}$$

Im Vergleich zum isotropen Fall (siehe Gleichung 2.15) erweitert sich der Zusammenhang um die anisotropen Parameter und die gehemmte Verdichtungsrate ist nicht mehr direkt proportional zur freien Verdichtungsrate. Da diese neu eingeführten Parameter experimentell schwer zu bestimmen sind, liegen zur Zeit noch keine Anwendungsbeispiele für reale Systeme vor [32].

Um das gehemmte Sintern in der 3-Richtung auszugleichen, werden in dieser Arbeit zwei Methoden angewandt: Zum Einen wird der Sintervorgang auf dem starren Träger durch die Anwendung des Flüssigphasensinterns verstärkt. Entstehende Spannungen im Material können durch Umordnungs- und Rekristallisationsprozesse hierbei leichter ausgeglichen werden. Zum Anderen soll durch das Aufbringen einer externen Last die Verdichtung unterstützt werden.

2.4 Stahllebensdauer bei hohen Temperaturen

Eine wichtige Forderung an die keramische Dichtung war die Begrenzung der Sintertemperatur auf etwa 1050 °C. Diese Forderung leitet sich aus Lebensdauerabschätzungen des Stahls ab, da die Keramik im Schichtverbund mit diesem gesintert wird. Im Folgenden soll nun zum einen der Lebensdauer-beschränkende Mechanismus in Kürze erläutert werden und zum anderen der Zusammenhang zwischen einer Temperaturbehandlung > 1000 °C und einer daraus resultierenden, drastisch reduzierten Lebensdauer bei 800 °C (Betriebstemperatur) hergestellt werden.

Der Crofer 22 APU-Stahl ist ein am Institut für Energieforschung 2 (IEF-2, FZJ GmbH) entwickelter ferritischer Hochtemperatur-Edelstahl, der bei Temperaturen bis 900 °C eine thermodynamisch stabile $(Mn,Cr)_3O_4$ -Deckschicht und darunter eine Cr_2O_3-Schicht ausbildet [38, 39]. Bei hohen Temperaturen führt das verstärkte Anwachsen der Cr_2O_3 -Schicht zu einer Verarmung des Chromgehaltes im Stahl. Nach der klassischen *Wagner-Theorie* [40] hat das zeitabhängige Oxidschichtwachstum einen parabolischen Verlauf:

$$(\Delta m)^2 = k_p \cdot t \tag{2.22}$$

Δm bezeichnet hier die Massenzunahme einer Stahlprobe aufgrund der wachsenden Oxidschicht, t ist die Zeit und k_p die parabolische Oxidationsratenkonstante. Die Gleichung 2.22 gilt nur, wenn die oxidationsbestimmenden Diffusionsprozesse ausschließlich durch das Oxidgitter stattfinden (im Gegensatz zu Korngrenzendiffusion). Ist der Chromgehalt im Stahl durch die Oxidation zu Chromoxid aufgebraucht, folgt eine Oxidation des Eisens. Das Eisenoxid durchbricht die über ihm liegenden Oxidschichten, was zu einem katastrophalen Abplatzen der Schichten führt (breakaway oxidation) [39]. Im Umkehrschluss kann ein kritischer Chromgehalt im Stahl bstimmt werden, ab dem es zu *breakaway oxidation* kommt. Die Stahllebensdauer kann somit angegeben werden [39, 41]:

$$t_B = [2,3 \cdot 10^{-3} \cdot (C_0 - C_B) \cdot \frac{\rho \cdot d}{k}]^{\frac{1}{n}}. \tag{2.23}$$

Hier ist C_0 der Anfangschromgehalt, C_B der kritische Chromgehalt ab dem *breakaway oxidation* beginnt, k die Oxidationsratenkonstante (gleich k_p im parabolischen Fall), ρ die Werkstoffdichte, d die Werkstückdicke und n der Oxidationsratenexponent. Für eine Annahme von $C_B = 16\%$ und für unterschiedliche k_p-Werte kann die Lebensdauer in Abhängigkeit der Probendicke berechnet werden. Der Abbildung 2.10 liegen hierfür Messwerte für k_p bei 800 °C und 900 °C vor [39]. Die eingezeichneten Kurven unterscheiden sich insofern, dass für die Berechnung der steileren Kurven dickenabhängige k_p-Werte verwendet wurden. Das heißt nichts anderes, als dass dünne Probenstücke eine höhere Oxidationsrate zeigen als dicke. Messungen für die Berechnung der Stahllebensdauer bei 1000 °C liegen nicht vor. Betrachtet man jedoch die Abstände der Lebensdauerkurven bei 800 °C und 900 °C, so liegt die Vermutung eines invers exponentiellen Zusammenhanges nahe. Die blau gestrichelte Kurve in Abbildung 2.10 zeigt damit den abgeschätzten Lebensdauerverlauf bei einer

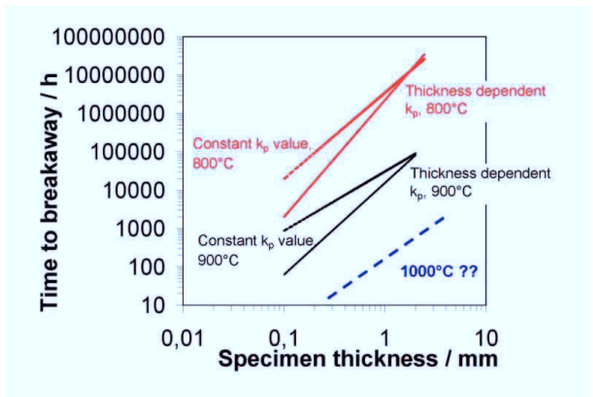


Abbildung 2.10: Berechnete Stahl-Lebensdauern (Crofer 22 APU) in Abhängigkeit der Werkstückdicke bei 800 °C und 900 °C [39]. Die blau gestrichelte Kurve gibt den abgeschätzten Verlauf der Lebensdauer bei 1000 °C wieder.

pessimistischen Annahme für 1000 °C. Man kann nun die folgende, grobe Abschätzung vornehmen: ein Stahlblech mit einer Dicke von 0,5 mm (CSZ8-Bauteil) hält bei 800 °C 500.000 h. Bei 1000 °C wären es jedoch nur noch 50 h. Würde man das Bauteil also 5 h einer Temperatur von 1000 °C aussetzen, so wären 10% seiner Lebensdauer verbraucht. Dies entspräche einer Lebensdauerreduzierung bei 800 °C von 50.000 h. Diese Abschätzung soll deutlich machen, dass bei einem Ko-Sinterprozess von Stahl und Keramik hohe Sintertemperaturen von weit über 1000 °C (wie sie beim reinen Keramiksintern üblich sind) nicht in Frage kommen, da dadurch die Lebensdauer des Stahls bei 800 °C (Betriebstemperatur der SOFC) rapide verkürzt wird.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Ausgangswerkstoffe

In dieser Arbeit wird der in Kapitel 2.3.2 beschriebene Ansatz des Flüssigphasensinterns, angewandt auf die Anforderungen (siehe Kapitel 2.2.3) einer isolierenden Dichtung, verfolgt. Der zu verwendende Werkstoff besteht dementsprechend aus einem Basismaterial und einem Additiv. Eine wichtige Forderung an das Dichtmaterial war dessen mechanische Belastbarkeit unter Betriebsbedingungen. Entscheidend hierfür ist die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) der Keramik an den TAK des Stahls ($\alpha = 11{,}9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ im Temperaturintervall von (20 - 800)°C). SOFC-erprobte Materialien wie YSZ (TOSOH), MgO (Sigma-Aldrich) und $MgAl_2O_4$ (Alfa Aesar) bilden geeignete Basiswerkstoffe, haben aber für sich alleine genommen einen zu hohen (MgO) oder zu niedrigen (YSZ, $MgAl_2O_4$) TAK. Die Lösung besteht in der Mischung der einzelnen Oxidpulver und somit einer adäquaten Anpassung des TAK. Die in dieser Arbeit verwendeten Basiswerkstoffe sind MgO-3YSZ, MgO-8YSZ und MgO-$MgAl_2O_4$. Da die Basiswerkstoffe erst ab Temperaturen >1400 °C ausreichend verdichten, die maximale Sintertemperatur aber aufgrund der Lebensdauer des Stahls auf etwa 1000 °C begrenzt werden muss [39], sind Sinteradditive vonnöten. Diese Additive sollen den Sintervorgang der Basiswerkstoffe derart verstärken, dass gasdichte Kermiken bei etwa 1000 °C gesintert werden können. Nach Möglichkeit sollen die Additive in so geringen Anteilen zugegeben werden, so dass sie die chemischen

und physikalischen Eigenschaften der Matrix* nicht negativ beeinflussen. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die getesteten Werkstoffkombinationen. Geeignete Additivsysteme wurden anhand einer Phasendiagrammdatenbank [42] ausgewählt. Kriterien waren dabei zum Einen das Auftreten einer Schmelze unter Temperatureinfluss bis 1000 °C und zum Anderen die chemische Stabilität der entstehenden Phasen bei den in der SOFC herrschenden Sauerstoffpartialdrücken (Abgleich anhand von Ellingham-Diagrammen). Die Additive wurden entweder, sofern dies möglich war, gekauft (LiOH (MERCK); B_2O_3, CaO (Alfa Aesar); $Li_2B_4O_7$, $LiBO_2$, Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich)) oder über Festkörperreaktionen synthetisiert. Die in Tabelle 3.1 aufgeführten Verbindungen zeigen die Haupt- und Nebenphasen der synthetisierten Additive. Diese wurden mit Hilfe von Röntgenbeugungsuntersuchungen ermittelt. Bei zwei Verbindungen war es nicht möglich, einige entstandene Nebenphasen eindeutig zu benennen (aufgrund von Lücken in der Phasendiagrammdatenbank), weshalb die Berechnung der molaren Anteile nicht erfolgen konnte. Bei allen getesteten Werkstoffen wurde darauf geachtet, einen Additivanteil von 25 Mol% nicht zu übersteigen. Vergleicht man die zugehörigen Gewichts- und Volumenanteile, so entspricht dies je nach Verbindung bis zu 60 Gew.% beziehungsweise 70 Vol.%. Da das Additiv den gesamten Werkstoff in seinen Eigenschaften nicht dominieren soll, wurde dessen Anteil bei einigen Verbindungen von vornherein auf maximal 10 Mol% (oder auch darunter) beschränkt. Bei den Additiven und ihren jeweiligen Anteilen musste demnach ein Maß gefunden werden, bei dem die funktionalen Eigenschaften der Matrix (angepasster TAK; niedrige elektrische Leitfähigkeit) nicht nur erhalten bleiben, sondern sogar noch verbessert werden (Gasdichtigkeit; Benetzung/Anbindung an den Stahl).

3.2 Herstellungsverfahren von Probekörpern und Isolationsschichten

Um eine Vorauswahl geeigneter Werkstoffkombinationen aus Tabelle 3.1 zu treffen, wurden Untersuchungen an Pulverpresslingen durchgeführt. Die Probekörper wurden in verschiedenen Geometrien mit Hilfe einer uniaxialen Handpresse hergestellt. Anschließend konnten an ihnen Sinterexperimente und Leitfähigkeitsmes-

*Gemeint sind die mechanische Stabilität in Form des angepassten TAK sowie die chemische Wechselwirkung mit den übrigen Zellkomponenten.

Tabelle 3.1: Übersicht über die verwendeten Werkstoffkombinationen. Einem Basiswerkstoff werden jeweils Additive aus den Systemen Li_2O-B_2O_3, $Li_2B_4O_7$-Al_2O_3, $LiBO_2$-Nb_2O_5 und $LiBO_2$-CaO beigemischt. Die Additive sind überwiegend mehrphasig und werden mit den Kürzeln SZ2.1 bis SZ11.2 gekennzeichnet. Die einzelnen Additivanteile wurden hier beispielhaft für Werkstoffkombinationen mit dem Basiswerkstoff MgO-3YSZ berechnet.

Basis-	**Additive**					
werkstoffe	Systeme		Hauptphasen	Gew.%	Vol.%	Mol%
MgO-3YSZ oder MgO-8YSZ oder MgO-$MgAl_2O_4$	Li_2O + B_2O_3	SZ2.1	LiOH	4; 9; 14	10; 20; 30	7; 15; 23
		SZ2.5	Li_3BO_3 LiOH Li_2CO_3	6; 14; 33	9; 22; 46	4; 10; 25
		SZ2.4	$Li_6B_4O_9$ Li_3BO_3 $LiBO_2$	7; 17; 39	12; 26; 51	4; 10; 25
		SZ2.2	$LiBO_2$	5; 11; 28	11; 26; 51	4; 10; 25
		SZ2.3	$Li_2B_4O_7$	14; 31; 57	20; 40; 67	4; 10; 25
		SZ2.6	$Li_2B_8O_{13}$ $Li_2B_4O_7$	6; 14	10; 22	-
		SZ2.7	B_2O_3	20	28	13
	$Li_2B_4O_7$ + Al_2O_3	SZ9.1	$Li_2B_4O_7$ $LiAlB_2O_5$ Al_2O_3	13; 28	17; 35	4; 10
		SZ9.2	$Li_2B_4O_7$ Al_2O_3	10; 24	11; 25	4; 10
	$LiBO_2$ + Nb_2O_5	SZ10.1	$LiNb_3O_8$ $LiNbO_3$ $Li_2B_4O_7$	4; 15; 33	4; 14; 30	1; 4; 10
		SZ10.2	$LiNb_3O_8$ $Li_2B_4O_7$	7; 24	6; 20	1; 4
	$LiBO_2$ + CaO	SZ11.1	$LiBO_2$ $LiCaBO_3$ $Ca_3B_2O_6$ CaO	6; 15; 34	9; 20; 43	4; 10; 25
		SZ11.2	$Ca_3B_2O_6$ $LiCaBO_3$ CaO	6; 15; 34	8; 19; 41	-

sungen durchgeführt werden. Geeignete Werkstoffkandidaten wurden dann zu Siebdruckpasten verarbeitet, die dann als Siebdruckschichten auf den Stahl appliziert werden konnten.

3.2.1 Pulverpresslinge

Um die Eigenschaften eines Werkstoffes charakterisieren zu können, wurden mit Hilfe einer hydraulischen Handpresse uniaxial gepresste Probekörper hergestellt. Die Probengeometrie orientierte sich hierbei an den Versuchsbedingungen. So wurden zum Beispiel Stäbchengeometrien ((40x5x4)mm^3) zur Durchführung der Sinterexperimente und der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit verwendet. Zylindergeometrien mit einem Durchmesser von 10 mm dienten im Dilatometer zur Bestimmung von Sintereigenschaften. Die verwendeten Oxidpulver ließen sich bei Presskräften von 20 bis 30 kN gut verpressen. Dies entspricht beispielsweise bei der Stäbchengeometrie Pressdrücken von 100 bis 150 MPa. Bei zunehmenden Pressdrücken wurde der Zusammenhalt der Probekörper schlechter. Dies ist auf Dichteinhomogenitäten aufgrund der Pulver-/Wandreibung zurückzuführen.

3.2.2 Siebdruckschichten

Ausgewählte Oxidpulver wurden zu Siebdruckpasten auf Terpineol-Basis (Du Pont) verarbeitet. Als Bindemittel diente hierbei Ethylcellulose (Sigma-Aldrich Chemie GmbH). Das Verhältnis im Lösungsmittel blieb in der gesamten Arbeit konstant bei 94 Gew.% Terpineol zu 6 Gew.% Ethylcellulose. Der Pulver-/Feststoffanteil in der Paste variierte dann je nach Werkstoff im Bereich von 5 bis 18 Vol.%. Dies entspricht Gewichtsanteilen von 17 bis 55 Gew.%. Im Zuge von Untersuchungen zur Gründichte der Paste wurde einerseits der Feststoffanteil variiert und andererseits die Wirkung der Zugabe unterschiedlicher Dispergiermittel getestet. Die letztendlich verwendeten Feststoffanteile für die verschiedenen Siebdruckpasten erklären sich über das Bestreben, eine möglichst optimale fließ- und druckfähige Paste zu erhalten. Das optimale Lösungsmittel- zu Feststoffverhältnis war bei jedem Oxidpulverwerkstoff unterschiedlich. Nach dem Druckvorgang, bei dem ein Rakel die Paste durch ein Sieb drückt (siehe Abb. 3.1(a)), wird die auf dem Stahl-Trägermaterial befindliche Paste in einem Trockenofen bei ca. 70 °C getrocknet. Hierbei verbinden sich die Polymere des Binders über Wasserstoffbrückenbindungen und üben so eine verdichtende Kraft

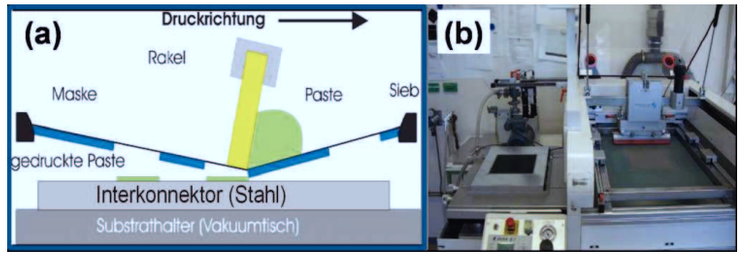


Abbildung 3.1: (a) Schematische Darstellung des Druckvorganges: die Siebdruckpaste wird mit Hilfe eines Rakels durch ein maskiertes (abhängig von der gewünschten Druckgeometrie) Sieb gedrückt und somit auf den Stahl appliziert. **(b)** Foto der verwendeten halbautomatischen Siebdruckanlage der Firma Ekra.

auf die Feststoffpartikel aus. Die Abbildung 3.1(b) zeigt die halbautomatische Siebdruckanlage (EK-1, Ekra GmbH) mit der die Druckvorgänge durchgeführt wurden.

3.3 Herstellung gefügter Bauteile

3.3.1 Q50-Bauteile

Die ersten Fügeversuche wurden an (50x50) mm^2 großen Crofer-22-APU Stahlblechen (Q50-Proben) mit einer Dicke von 0,5 mm durchgeführt. Die Vorteile dieser Proben sind, neben ihrer Kostengünstigkeit im Vergleich zu den CSZ8-Bauteilen, ihre geringe Größe (es ließen sich mehr Proben auch in kleinere Öfen einbauen) und ihre einfachere Handhabung[†]. Ein Fügepaar bestand immer aus einem Q50-Bauteil mit Loch (Durchmesser 5 mm) und einem siebbedrucktem Bauteil ohne Loch (siehe Abbildung 3.2). Aufgedruckt wurde eine umlaufende Spur mit einer Breite von 10 mm, entsprechend einer Druckfläche von 1600 mm^2. Die folgenden Parameter wurden während des Fügeprozesses variiert und ihre Auswirkungen auf die Mikrostruktur der Keramik sowie deren funktionellen Eigenschaften hin untersucht:

[†]Das passgenaue Aufeinanderfügen der CSZ8-Bauteile setzt im Gegensatz zu den Q50-Bauteilen den Einsatz eines Fügewerkzeuges voraus (siehe nächstes Unterkapitel.)

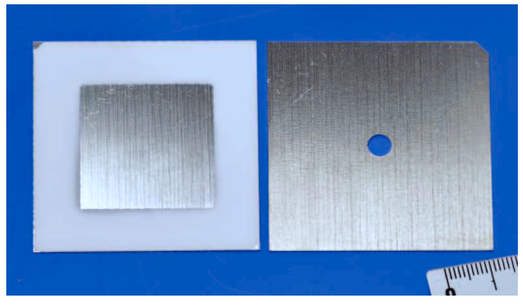


Abbildung 3.2: Foto eines siebbedruckten Q50-Bauteils (links) und seines gelochten Gegenstücks (rechts).

- Die *Aufheizrate* variierte von 5 K/min bis zu >30 K/min (Fügeproben wurden teilweise in den bei 1050 °C vorgeheizten Ofen gelegt).

- Die *Haltezeit bei* T_{MAX} variierte zwischen 0 und 10 h. T_{MAX} wurde aus Dilatometer-Voruntersuchungen an Pressproben ermittelt und durfte aufgrund der Beeinträchtigung der Stahllebensdauer 1050 °C nicht überschreiten.

- Der *Fügedruck* während der Temperaturbehandlung variierte zwischen 1,6 kPa und 781 kPa. Dies entspricht aufgebrachten Fügekräften von 1 N bis 1250 N. Während die niedrigen Kräfte noch mittels Gewichten aufgebracht werden konnten, kam bei den hohen Kräften ein spezieller Stempelofen (ElringKlinger AG; siehe Abb. 3.3(e)) zum Einsatz.

An einem gefügten Q50-Bauteil konnten nun, aufgrund der Probengeometrie, Lecktests (Loch auf einer Seite) und temperaturabhängige Kontaktwiderstandsmessungen (Kontaktierung beider Seiten mit Platindrähten) durchgeführt werden.

3.3.2 CSZ8-Bauteile

Werkstoffe, bei denen sich anhand der Tests mit den gefügten Q50-Bauteilen gezeigt hatte, dass sie die funktionalen Eigenschaften einer isolierenden Dichtung erfüllen, wurden zum Fügen von CSZ8-Bauteilen ausgewählt. Wie in Abbildung 3.3(a)-(c)

gezeigt, besteht ein Fügepaar aus einem bedruckten CSZ8-Zusatzblech und einer Unterschale. Es wurde das Zusatzblech und nicht die Unterschale bedruckt, da diese aufgrund ihrer Gaskanäle nicht eben ist und somit den Siebdruckvorgang behindern würde. Fügeversuche wurden mit zwei unterschiedlichen Lotspurgeometrien durchgeführt, einer breiten Spur mit einer Fläche von 4718 mm^2 (siehe Abb.3.3(a)) und einer schmalen Spur mit einer Fläche von 1689 mm^2 (siehe Abb.3.3(b)). Um die Passgenauigkeit der Lotspur um die Gaskanäle zu gewährleisten und ein eventuelles Verrutschen zu verhindern, wurde jede Fügeprobe in ein sogenanntes Lötwerkzeug eingepasst. Dieses besteht jeweils aus zwei Stahlplatten (je 4,5 kg schwer) mit für die CSZ8-Geometrie eingefasster Matrix (siehe Abb.3.3(d)). Bis zu acht Lötwerkzeuge (und somit auch Fügebauteile) konnten gleichzeitig in den Fügeofen eingebaut werden (siehe Abb.3.3(e)). Durch die Ofendecke wird hier ein Stempel geführt, der an eine Luftdruckanlage angeschlossen ist und das Aufbringen einer Kraft auf die Lotwerkzeuge während der Temperaturbehandlung ermöglicht. Die maximal einstellbare Fügekraft über diesen Stempel liegt bei 1250 N. Abhängig von der Lotspurfläche entspricht dies Fügedrücken von 300 kPa bis 1070 kPa. Bei der Berechnung dieser Druckwerte fließt nicht nur die maximale Stempelkraft, sondern zusätzlich noch das Gewicht der Lotwerkzeuge mit ein. Aufgrund der technischen Voraussetzungen des Stempelofens lag die maximale Aufheizrate bei 3 K/min.

3.4 Werkstoffcharakterisierung

3.4.1 Korngröße

Die in dieser Arbeit getesteten Werkstoffe wurden als Oxidpulvermischungen hergestellt. Das Pulvergemisch wurde dabei in Ethanol und mit Hilfe von ZrO_2-Mahlkugeln aufgemahlen (24 h auf der Rollenbank) und homogenisiert. Um die nach dem Mahlprozess erhaltene Korngröße zu bestimmen, wurde der jeweiligen Suspension mit einer Pipette wenige Milliliter entnommen und mit Hilfe eines Analysegerätes (Analysette 22, Fritsch GmbH) die Korngröße bestimmt. Das Messprinzip beruht auf der statistischen Lichtstreuung eines Lasers an den Festkörperpartikeln in der Suspension. Die entstehenden Beugungsbilder können mit der Fraunhofer-Streuung erklärt werden und liefern einen Zusammenhang zwischen Lichtintensität und Partikeldurchmesser. Zu beachtende Randbedingungen sind, dass die Wellenlänge des

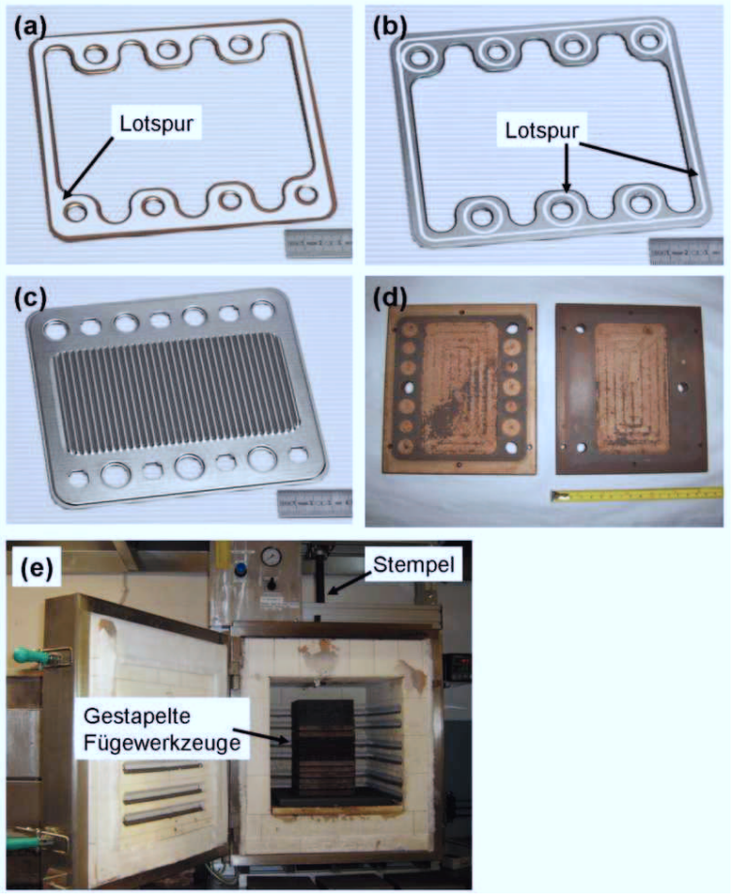


Abbildung 3.3: (a) Foto des mit der breiten Lotspur bedruckten CSZ8-Zusatzbleches. **(b)** Foto des mit der schmalen Lotspur bedruckten CSZ8-Zusatzbleches. **(c)** Foto der CSZ8 Unterschale. Sie ist das Gegenstück zum Zusatzblech und wird mit Hilfe der aufgebrachten Keramik mit diesem zusammgengefügt. **(d)** Foto des verwendeten Lötwerkzeuges (ElringKlinger AG). Zusatzblech und Unterschale werden jeweils in ein Lötwerkzeug eingepasst. **(e)** Bis zu acht Lötwerkzeuge können gleichzeitig in den Fügeofen (ElringKlinger AG) eingebaut werden.

Lasers viel kleiner als der Partikeldurchmesser ist und der mittlere Teilchenabstand etwa fünf mal so groß ist wie der Teilchendurchmesser. Mit der Fritsch-Analysette können Teilchengrößen im Bereich von 0,3 μm bis 300 μm aufgelöst werden. Das Gerät liefert dann die Partikelgrößenverteilungen in den Werten d_{10}, d_{50} und d_{90}. Dies sind die Partikelgrößen bei denen 10, 50 und 90 Vol.% der gesamt gemessenen Partikel kleiner als der jeweilige Wert sind.

Das Ergebnis des Mahlvorganges hängt vom Verhältnis von Feststoffanteil zu Ethanolanteil zu Kugelanteil (in dieser Arbeit im Verhältnis 1:2:3) sowie von der Drehgeschwindigkeit auf der Rollenbank und der Mahlkugelgröße ab. Verwendet wurde eine Mischung von Mahlkugeln mit Durchmessern von 2 bis 5 mm. Die Drehgeschwindigkeit auf der Rollenbank richtet sich nach der verwendeten Flaschengröße und liegt bei einer 250 ml Flasche bei etwa 230 Umdrehungen pro Minute. Bei dieser Drehzahl gleiten die Mahlkugeln derart gegeneinander ab, dass eine optimale Verfeinerung des Feststoffes stattfinden kann. Bei jedem aufgemahlenen Werkstoff waren diese Ausgangsparameter gleich, was bei allen Pulvern zu einem einheitlichen d_{50}-Wert von etwa 1 μm führte.

3.4.2 Chemische Analyse

Vor und nach Sinterversuchen wurden Werkstoffproben auf ihre chemische Zusammensetzung hin überprüft. Dies wurde an der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Die Methodik beruht auf der Atomemissionsspektroskopie (ICP [‡]-OES [§]), bei der die in Lösung gebrachten zu untersuchenden Substanzen in einem induktiv gekoppelten Argonplasma angeregt werden. Die bei der Abregung frei werdende Strahlung ist charakteristisch für jede Atomsorte und kann über einen Datenbankabgleich (diese enthält Spektrallinien von Standardlösungen) einzelnen Atomen zugeordnet werden. Für die Hauptbestandteile einer Probe beträgt der Messfehler hierbei weniger als 3%.

3.4.3 DTA/TG-Analyse

Zur Bestimmung von Phasenumwandlungen und Massenverlusten speziell bei den synthetisierten Additiven wurde eine Differential-Thermo-Analyse (DTA) sowie ei-

[‡]Inductively Coupled Plasma
[§]Optical Emission Spectroscopy

ne simultane Thermo-Gravimetriemessung (TG) durchgeführt. In Kombination mit Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte dann ein Abgleich mit den Punkten (in ausgewählten Temperaturintervallen) in den jeweiligen Phasendiagrammen stattfinden. Ebenso wurden diese Analysemethoden benutzt, um den fertigen Werkstoff hinsichtlich Massenverlusten und Phasenumwandlungen zu charakterisieren. Zum Einsatz kam ein Gerät der Firma Netsch Typ STA 409. Pulverproben werden hierbei in einem Aluminiumoxidtiegel in einer Messzelle an Luft aufgeheizt. Bei der DTA-Analyse wird die Temperaturdifferenz zwischen der zu untersuchenden Probe und einem phasenstabilen Referenzmaterial (hier Aluminiumoxid) gemessen. Bei endothermen Vorgängen ergibt sich eine positive Differenz und bei exothermen eine negative Differenz. Die Kopplung an eine thermostatisch arbeitende Präzisionswaage ermöglicht zusätzlich die Aufzeichnung einer Massenänderung (TG-Analyse).

3.4.4 Röntgenbeugung

Die Phasenanteile der vorsynthetisierten Additive sowie die Haupt- und Nebenphasen der fertigen Werkstoffe wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestimmt. Röntgenstrahlen treffen hierbei auf die Kristallebenen der zu untersuchenden Probe und werden hier analog zu einem Gitter gebeugt, da die Wellenlänge der Strahlung in der Größenordnung der Gitterkonstante liegt. Die Interferenz der Strahlungsreflexionen wird über das *Braggsche Gesetz* beschrieben und das aufgezeichnete Beugungsbild ist charakteristisch für die jeweiligen Kristallstrukturen. Die Intensität der Linien gibt Aufschluss über die Phasenanteile. Durch einen Abgleich mit Beugungsbildern aus einer Datenbank (Inorganic Crystal Structures Database (ICSD); International Center of Diffraction Database (ICDD)) kann in den meisten Fällen die Phasenzusammensetzung bestimmt werden. Verwendetes Diffraktometer war das D500 (Siemens AG).

Quantitative Analysen des Phasenbestandes wurden mit der *Rietveldmethode* [43] durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine sukzessive Approximation berechneter Beugungsdiagramme an experimentell ermittelte. Bei Phasengemischen ist der Flächeninhalt der Reflexe einer Phase relativ zum Flächeninhalt aller Reflexe proportional zum Gewichtsanteil der betreffenden Phase im Gemisch. Dies bedeutet, bei Kenntnis jedes Beugungsdiagramms der Einzelphasen und des Diagramms des Phasengemisches ist es möglich, die Zusammensetzung des Phasengemisches quan-

titativ zu bestimmen. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist eine qualitativ vollständige Kenntnis des Phasenbestandes und vollständig auskristallisierte Materialien [44].

3.4.5 Probenpräparation und Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Untersuchungen, Rasterelektronenmikroskopie sowie Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) wurden an metallographisch präparierten Proben durchgeführt. Hierfür wurden Pulverproben, ausgesägte Probenstücke sowie Bruchstücke von Proben in einem Einbettmittel auf Basis von Epoxidharz (Araldit; Ciba) in einer zylinderförmigen Form unter Vakuum (Unterdruck ca. 200 mbar) eingebettet. Nach dem Aushärten des Harzes wurden die Proben an einer Präparationsmaschine (Struers) mit Hilfe von SiC-Schleifpapier geschliffen und unter Verwendung von Polierscheiben poliert.

Jede metallographisch präparierte Probe wurde zunächst an einem Lichtmikroskop untersucht. Diese Untersuchungen sind insbesondere bei Proben, die Lithium enthalten von Bedeutung, da dieses als leichtes Element nicht vom Rasterelektronenmikroskop erfasst wird. Durchgeführt wurden die Untersuchungen zum einen mit einem Revers-Metallmikroskop PMG3 (Olympus) mit einer hochauflösenden Videokamera ProgRes 3008 (Jenoptik) sowie einem digitalen Lichtmikroskop VHX (Keyence).

3.4.6 Rasterelektronenmikroskopie

Aus eingebetteten Proben hergestellte Schliffe sowie Bruchflächen von Proben können an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) (hier ein Ultra55 von Zeiss) hinsichtlich ihrer Topographie und Elementverteilung untersucht werden. Ein fokussierter Elektronenstrahl rastert dabei die zu untersuchende Probenoberfläche ab und die durch die Elektronen-/Probenwechselwirkung entstehenden Signale werden mit entsprechenden Detektoren aufgenommen und können ausgewertet werden. Zum Beispiel haben entstehende Sekundärelektronen (SE) Energien von typischerweise wenigen eV und stammen somit aus den obersten Schichten (nm-Bereich) einer Probe. Mit ihrer Hilfe kann die Topographie dargestellt werden. Sekundärelektronen werden aus einem kleinen Volumen generiert, was Auflösungen im nm-Bereich ermöglicht. Ein Materialkontrastbild erhält man durch die Aufzeichnung von Rückstreuelektro-

nen (Backscattered Electrons (BSE)). Ihre Energien liegen bei einigen keV und ihre Intensität hängt von der mittleren Ordnungszahl des Probenmaterials ab. Flächenneigungen, Abschattungen und Aufladungen können zu irrealen Materialkontrasten führen. Das Anregungsvolumen ist größer als bei SE, was eine geringere Auflösung bedingt.

Die Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung dient zur Bestimmung der Elementzusammensetzung kleiner Probenbereiche. Hierbei kommen zwei Methoden zur Anwendung: die energiedispersive Röntgenstrahl-Analyse (energy dispersive X-ray analysis (EDX)) und die wellenlängendispersive Röntgenstrahl-Analyse (wavelength dispersive X-Ray analysis (WDX)). Beim EDX zeichnet der Detektor (hier Si(Li)- oder high purity Germanium (HPGe)-Detektoren) die Energie jedes einzelnen Röntgenphotons auf. Ausgegeben wird ein elementspezifisches Spektrum, was durch Datenbankabgleich ausgewertet werden kann. Elementlinien können sich in einem Spektrum überlappen, was eine Auswertung erschwert. Nachweisbar sind mit dieser Methode alle Elemente mit einer Ordnungszahl größer vier (ab Bor). Beim WDX wird die Röntgenstrahlung durch die Beugung an Kristallen spektral zerlegt. Das Kristallspektrometer wird so eingestellt, dass immer nur eine Wellenlänge (je nach gewünschter Elementuntersuchung) analysiert wird. Die Nachweisempfindlichkeit beim WDX ist um eine Größenordnung besser als beim EDX. Ein weiterer Vorteil ist die Nachweisbarkeit der Elemente mit einer Ordnungszahl größer drei (ab Li). Die von mir verwendeten Bor-haltigen Proben konnten somit nur mit Hilfe einer WDX-Analyse charakterisiert werden. Der Nachteil beim WDX besteht in seiner Zeitaufwendigkeit, da bei einem größeren Spektrum jede Wellenlänge einzeln angefahren werden muss.

3.4.7 SIMS-Analyse

Elemente mit einer Ordnungszahl kleiner vier (H; He; Li) können mit einem Rasterelektronenmikroskop nicht nachgewiesen werden (siehe vorhergehendes Unterkapitel). Da die in dieser Arbeit hergestellten Werkstoffe jedoch Lithium enthalten und dessen Verteilung im Werkstoff untersucht werden sollte, wurde an geschliffenen Einbettproben eine Mikrobereichsanalyse mittels einer Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) durchgeführt.

Bei einer SIMS werden Primärionen auf die zu untersuchende Probe fokussiert

und das Probenmaterial wird dabei zerstäubt. Ein Teil des zerstäubten Materials besteht aus positiven oder negativen Ionen. Diese Sekundärionen werden in einem Massenspektrometer nach ihrem Masse- zu Ladungsverhältnis getrennt und ermöglichen so die Identifizierung aller vorliegenden chemischen Elemente. Zur Verfügung standen zwei Geräte: Zum einen ein TOF (time of flight)-SIMS der Firma ION-TOF mit einem Massenauflösungsvermögen von maximal 10.000 $(m/\Delta m)$[¶] und einer Beschußenergie von 250 bis 2000 eV (interessant für die Tiefenauflösung einer Probe). Als Primärionenquelle dienen hierbei Cs^+, $O_2{}^+$, Xe^+, Ar^+ -Ionen. Beim Flugzeitmassenspekrometer wird ausgenutzt, dass die zu analysierenden Ionen beim Eintritt in den Analysator alle die gleiche Energie haben und leichte Ionen deshalb schneller sind als schwere. Das andere Gerät (SIMSLAB 410, Thermoquest) besitzt ein Quadrupol-Massenspektrometer und hat ein Massenauflösungsvermögen von maximal 300 $(m/\Delta m)$. Im Wechselfeld zwischen den Quadrupol-Stäben findet eine m/q-Selektierung statt, so dass jeweils nur Teilchen mit einer definierten Masse das Feld durchlaufen können. Die Primärionenquelle sind Ga^+ -Ionen und mittels eines Elektronenstrahls kann das zerstäubte Probenmaterial nachionisiert werden. Das laterale Auflösungsvermögen beider Geräte liegt zwischen 0,1 und 3 μm.

3.5 Charakterisierung der funktionalen Eigenschaften

3.5.1 Porosität- und Dichtebestimmung von Presslingen

Die gemachten Voruntersuchungen an Pressproben dienten vor allem der Charakterisierung von Sintereigenschaften. Im Besonderen wurden hierbei Dichte und Porosität der Körper vor und nach deren Sinterung untersucht. Für diese Analysen wurden drei Methoden angewandt, die im Folgenden erklärt werden sollen:

Da die Pressproben regelmäßig geformte Körper (verwendet wurden hier (40x5) mm^2 Stäbchenproben) sind, lässt sich deren Volumen und damit die Dichte einfach aus den Abmessungen des Körpers berechnen: $\rho = \frac{m}{V}$. Mit dieser *geometrischen Berechnung* kann sowohl ein absoluter Wert für die Dichte des Grünkörpers als auch für

[¶] Damit können zum Beispiel Al^+ und BO^+ -Ionen getrennt werden, obwohl beide die Nominalmasse 27 u haben.

die Dichte des gesinterten Körpers angegeben werden.

Die zweite Herangehensweise nutzt das *archimedische Prinzip*, indem der Probekörper mit Hilfe einer Archimedes-Waage sowohl über als auch unter Wasser gewogen wird. Das Prinzip beruht auf der kapillaren Saugwirkung der Poren. Sofern das Material vom Wasser gut benetzt wird, füllen sich die offenen Poren mit Wasser beim Eintauchen in dieses Medium. Der Körper wird im Wasser um das von ihm verdrängte Wasservolumen leichter. Der nasse Körper wird dagegen an Luft schwerer. Die auf den Körper wirkenden Kräfte können dann in folgender Gleichung dargestellt werden:

$$F_F = F_t - F_A. \tag{3.1}$$

Dabei ist F_t die Gewichtskraft der Probe im trockenen Zustand, F_A die Auftriebskraft und F_F die resultierende Kraft auf die Probe in der Flüssigkeit. Gleichung 3.1 lautet damit ausgeschrieben:

$$m_t \cdot g = m_F \cdot g + \rho_F \cdot (V_{Probe} - V_{offenePoren}) \cdot g. \tag{3.2}$$

m_t ist das Gewicht der Probe im trockenen Zustand, m_F das Gewicht der Probe in der Flüssigkeit, g die Erdbeschleunigung, ρ_F die Dichte der Flüssigkeit, V_{Probe} das gesamte Volumen der Probe inklusive aller Poren (sowohl offene als auch geschlossene) und $V_{offenePoren}$ das offene Porenvolumen. Umformen der Gleichung 3.2 führt zu

$$\rho = \frac{m_t \cdot \rho_F}{(m_n - m_F)}. \tag{3.3}$$

Dies ist die absolute Dichte der Probe analog zur geometrisch bestimmten Dichte. m_n bezeichnet hierbei die Masse der nassen, mit Wasser penetrierten Probe. Die Dichte der Probe hängt somit nur noch von den mittels der Archimedes-Waage direkt messbaren Größen ab. Die offene Porosität einer Probe wird nun aus dem Quotienten aus offenem Porenvolumen und dem gesamten Probenvolumen bestimmt:

$$\frac{V_{offenePoren}}{V_{Probe}} = \frac{m_n - m_t}{m_n - m_F}. \tag{3.4}$$

Die geschlossene Porosität kann über das geschlossene Porenvolumen ebenfalls berechnet werden. Dies setzt jedoch die Kenntnis der exakten theoretischen Dichte des Sinterkörpers voraus:

$$\rho_{th.} = \frac{m_t}{V_{Feststoff}} = \frac{m_t}{V_{Probe} - V_{offenePoren} - V_{geschl.Poren}}. \tag{3.5}$$

$V_{Feststoff}$ bezeichnet hierbei das Volumen des Feststoffanteils eines Probkörpers. Die in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffe bestehen jedoch jeweils aus Multiphasensystemen, bei denen eine exakte Zuordnung der Nebenphasen (mittels Röntgenbeugung) nicht möglich war. Die Berechnung der theoretischen Dichte mittels Röntgenbeugungsanalyse kam also nicht in Frage.

Aus diesem Grund wurde die theoretische Dichte mit Hilfe einer *Heliumpyknometrie* bestimmt. Der gesinterte Körper wurde hierfür in einer Kugelfallmühle zerstoßen und das entstandene Pulver in dem vorhandenen Ultrapycnometer 1000 (Qantachrome Instruments) vermessen. Vor einer Messreihe wurde jeweils eine Eichmessung mit einem bekannten Feststoff durchgeführt. Das Messverfahren beruht auf dem Verdrängungsprinzip von Gas aus einem Messraum mit bekanntem Volumen durch das Einlegen der Probesubstanz, wobei die eigentliche Messgröße der sich einstellende Gasdruck in einem Zweikammersystem ist. Hauptbestandteile des Messgerätes sind die Probenkammer sowie eine Referenzkammer mit jeweils definierten Volumina (V_{PK}, V_{REF}). Diese Kammern stehen über ein Ventilsystem miteinander in Verbindung und ein Druckaufnehmer mit hoher Empfindlichkeit ermittelt die Drücke in den beiden Messkammern. Für die Dichtebestimmung wird das Probenmaterial, nachdem es gewogen wurde, in die Probenkammer gefüllt und diese gasdicht verschlossen. Nachdem die Luft aus der Probenkammer entfernt wurde, wird diese bis zu einem definierten Heliumgasdruck (p_1) gefüllt (Die Größe der Heliumatome ermöglicht das Füllen von Poren bis zu einer minimalen Größe von ca. 0,1 nm). Danach wird die Verbindung zur ebenfalls evakuierten Referenzkammer geöffnet und der Gasdruck p_2 gemessen. Aus den bekannten Kammervolumina und den gemessenen Gasdrücken kann mit Hilfe des idealen Gasgesetzes das Probenvolumen berechnet werden:

$$p_1(V_{PK} - V_{Pr}) = p_2(V_{PK} - V_{Pr} + V_{REF}). \tag{3.6}$$

Das Probenvolumen ergibt sich damit zu

$$V_{Pr} = V_{PK} - \frac{V_{REF}}{1 - \frac{p_1}{p_2}}. \tag{3.7}$$

Mit dem vorher bestimmten Gewicht lässt sich die theoretische Dichte $\rho_{th.}$ des gesinterten Werkstoffpulvers leicht bestimmen. Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden die Untersuchungsergebnisse an den Pressproben, bezüglich der Dichte immer als relative Dichte angegeben. Das heißt, dass die absolute Dichte die aus dem Archimedes-Prinzip bestimmt wurde auf die theoretische Dichte bezogen wird.

3.5.2 Dilatometrie

Das Schrumpfungsverahlten von Grünkörpern sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient von gesinterten Körpern wurde an einem Schubstangendilatometer DIL 402 C (Netzch GmbH) untersucht. Für die Messung des Schrumpfungsverhaltens wurden zylinderförmige Presslinge ($\emptyset = 8\,\mathrm{mm}$) hergestellt und deren Längenänderungen in einem Temperaturbereich von 30 bis 1050 °C gemessen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient wurde an gesinterten Stäbchenproben (1050 °C Sintertemperatur, Länge 25 mm nach dem Sintern) in einem Temperaturbereich von 30 bis 900 °C bestimmt. Die Längenänderung wird hierbei immer auf ein definiertes Temperaturintervall bezogen. Für den Ausdehnungskoeffizienten ergibt sich dann:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T}. \tag{3.8}$$

Hierbei bezeichnet Δl die Längenänderung, l_0 die Anfangslänge (25 mm) und ΔT das durchlaufene Temperaturintervall.

3.5.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Werkstoffe wurde an Stäbchenpressproben ((40x5) mm^2) vorgenommen. Diese wurden mit einem Pressdruck von ca. 110 MPa verpresst und bei 1050 °C gesintert[‖]. Gemessen wurden ausschließlich Proben mit einer Porosität $< 3\%$. Messprinzip ist eine Vierpunkt-Gleichstrom-Messung bei der die Stäbchen an vier Stellen mit Silberdraht und Silberpaste kontaktiert werden. An den äußeren beiden Kontakten wird ein definierter Strom vorgegeben und an den beiden inneren Drähten der Spannungsabfall über das von diesen eingeschlossene Probevolumen gemessen. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit errechnet sich somit zu

$$\sigma = \frac{l \cdot I}{A \cdot U}. \tag{3.9}$$

Dabei ist l der Abstand der beiden inneren Kontakte, A der Probenquerschnitt, I der vorgegebene Strom und U die über die inneren Kontakte abgegriffen Spannung. Die Messungen wurden sowohl in reduzierender als auch in oxidierender Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 100 bis 900 °C durchgeführt. Die Brenngasatmosphäre

[‖] Eine Ausnahme bildeten die Basiswerkstoffe, die bei 1600 °C dicht gesintert wurden.

(reduzierend) wird durch ein Absenken des Sauerstoffpartialdrucks im Ofen simuliert. Dies wird erreicht, indem der Ofen mit einem Gemisch von 50 ml $Ar + 4\% H_2$ pro Minute gespült wird. Zusätzlich wird über ein angeschlossenes Wasserreservoir eine relative Luftfeuchtigkeit von 3% erzeugt. Der Sauerstoffpartialdruck wird im Ofen mit einer Nernst-Sonde ermittelt. Er beträgt unter diesen Bedingungen und bei einer Temperatur von 800 °C etwa 10^{-18} bar.

Die elektrische Leitfähigkeit ist eine Materialkonstante, die durch die Beziehung

$$\sigma = e \cdot \mu \cdot n \tag{3.10}$$

mit den atomistischen Größen Ladung e, Beweglichkeit μ und Ladungsträgerkonzentration n verknüpft ist. μ ist definiert als der Quotient der mittleren Teilchengeschwindigkeit zur wirkenden Feldstärke. Er hängt von den Wechselwirkungen der Ladungsträger mit Störungen des idealen Gitters ab. Das sind vor allem die Schwingungen der Gitterbausteine (Atomrümpfe) um ihre Ruhelage infolge thermischer Energie (Phononen). Aber auch Störungen im Gitteraufbau, wie Fremdatome, Korngrenzen, Mischkristall- und Legierungsstrukturen verursachen eine Verminderung der Beweglichkeit.

In einem Halbleiter beziehungsweise einem Isolator ist das Valenzband durch eine Energielücke vom Leitungsband getrennt. Eine sogenannte Eigenleitung findet statt, sobald durch eine thermische Anregung (ebenso wie durch Photonen) die Valenzelektronen in das Leitungsband gehoben werden. Durch den Einbau von Fremdatomen (Störstellen) im Kristallgitter ergeben sich aufgrund von Wechselwirkungen Energieniveaus, die entweder nahe am Leitungs- oder nahe am Valenzband liegen. Sie werden als Donator- und Akzeptorniveaus bezeichnet, da sie Elektronen zur Verfügung stellen beziehungsweise diese aufnehmen. Der zugehörige Leitunsmechanismus wird Störstellenleitung genannt und dominiert in der Regel gegenüber der Eigenleitung.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ(T) eines Halbleiters wird zum einen durch die temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration n(T) sowie die Beweglichkeit μ(T) bestimmt. n(T) kann aufgrund des zugrunde liegenden thermischen Anregungsprozesses als Exponentialfunktion dargestellt werden und dominiert gegenüber μ(T). Unter diesen Umständen gilt

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{-E_A/kT}. \tag{3.11}$$

Hierbei ist σ_0 eine materialabhängige Konstante, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und E_A die Aktivierungsenergie. Bei der Störstellenleitung ist E_A die Energiedifferenz von Störstelle zum entsprechenden Band, bei Eigenleitung entspricht sie dem halben Bandabstand. Die Auftragung $ln(\sigma(T))$ über $1/T$ liefert eine Gerade, aus deren Steigung E_A ermittelt werden kann.

3.5.4 Dichtebestimmung von Siebdruckschichten

Ausgehend von den Vorversuchen an den Presskörpern konnten einige Werkstoffe ausgewählt werden, die die Anforderungen an eine isolierende Dichtung möglicherweise erfüllen würden. Diese Werkstoffpulver wurden, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, zu Siebdruckpasten verarbeitet. Ziel dabei war es, eine möglichst hohe Gründichte (hiermit ist in dieser Arbeit immer die Packungsdichte der keramischen Partikel gemeint, die organischen Bestandteile gehen nicht mit ein) der Siebdruckschicht zu erhalten und gleichzeitig die Fließ- und Druckfähigkeit nicht zu beeinträchtigen. Die Gründichte sollte bei $>40\%$ liegen, damit man später auch in der Lage ist, die Schicht dicht zu sintern. Dieser Wert leitet sich aus den Erfahrungen aus den Sinterversuchen an Pressproben ab.

Hergestellt wurden Siebdruckpasten mit unterschiedlichen Feststoffgehalten sowie unterschiedlichen Dispergiermitteln. Die verschiedenen Pasten wurden dann auf polierte Stahlsubstrate ((50x50) mm^2) mittig mit einer quadratischen (40x40) mm^2 Abmessung aufgedruckt. Mittels eines Lasertopographen (CyberScan Vantage 3D mit Laser-Triangulations-Sensor DRS 500, Cybertechnologies GmbH) wurde die getrocknete Schicht (Dicke 40 bis 70 μm) abgerastert. Das Volumen der Schicht wurde aus der Differenz von Schichtoberfläche zu Stahlsubstrat errechnet. Durch die Abrasterung des blanken Substrats konnten mögliche Unebenheiten des Substrats herausgerechnet werden. Die Pulvermasse in der Schicht wurde auf zwei Wegen ermittelt: Einmal durch die Bestimmung des Gewichts der nassen Schicht (Wiegen des blanken Substrats sowie des Substrats mit aufgebrachter Schicht). Aus dem bekannten Verhältnis von Feststoff- zu Binderanteil kann die Masse der Keramikpartikel berechnet werden. Und zum Zweiten durch die Bestimmung des Gewichts der getrockneten Schicht. Hierbei wurde die Annahme gemacht, dass das gesamte Lösungsmittel während des Trocknungsprozesses (Trockenofen bei 70 °C) verdampft. Die Masse der Keramikpartikel kann dann ebenfalls wieder aus dem bekannten Feststoff- zu

Binderanteil errechnet werden. Die mit diesen Verfahren erhaltenen Werte für die Feststoffmasse wurden gemittelt. Aus dem Gewicht und dem Volumen kann nun die Gründichte der Siebdruckschicht errechnet werden. Eine genauere Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in [45].

3.5.5 Dichtigkeitstests

Leckraten von gefügten Proben wurden mit Hilfe der Druckabfallmethode bestimmt. An dem Leckratenmessstand der ElringKlinger AG (siehe Abb.3.4(a)) konnten hierfür sowohl gefügte Q50-Proben als auch CSZ8-Proben getestet werden. Die Q50-Proben bestanden jeweils aus einem Blech ohne und einem Blech mit Loch in der Mitte (Durchmesser 5 mm), wodurch die Proben derart in den Messstand eingespannt werden konnten, dass die keramische Zwischenschicht einen Gasraum abdichten musste. In diesen Gasraum wurde zunächst N_2-Gas geleitet und anschließend (nach erreichen eines konstanten Gasdruckes) der Gasraum durch ein Ventil abgeschlossen. Das Gas hat nun nur noch die Möglichkeit durch die keramische Dichtung der Sandwichprobe zu entweichen. Der Druckabfall im Gasraum wurde gemessen. Bei den CSZ8-Proben wurde die Unterschale mit dem Zusatzblech mittels der keramischen Zwischenschicht verbunden. Im Unterschied zum Messprinzip bei den Q50-Proben mussten bei den CSZ8-Proben zwei Gasräume abgedichtet werden: Die Brenngasseite und die Luftseite (siehe Abb.3.4(b)). Auch hier wurde wiederum N_2 als Testgas verwendet. Alle Leckratenmessungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Proben mit Leckraten von $\geq 0{,}05\,\mathrm{ml/min}$ erfüllen die Anforderung hinsichtlich der Abdichtung.

3.5.6 Kontaktwiderstandsmessungen

Der flächenspezifische Widerstand (area specific resistance (ASR)) wurde an gasdichten Q50-Sandwichproben mittels Zwei-Punkt-Messung bestimmt. Hierfür wurde jeweils ein Platindraht an die durch die Keramikschicht getrennten Metallplatten angebracht (Punktschweißen). Die in einem Ofen befindliche Probe wurde dann an ein Netzteil (Voltcraft PS 2403 Pro) angeschlossen, welches eine Spannung von 1 bis 5 V vorgab. Der jeweils fließende Strom wurde mit einem Multimeter (Keithley 2000) aufgezeichnet. Die Messgrenze des Multimeters liegt bei einer Stromstärke von 10^{-7} A. Der Verlauf der Stromstärke bei einer konstanten Spannung wurde in einem

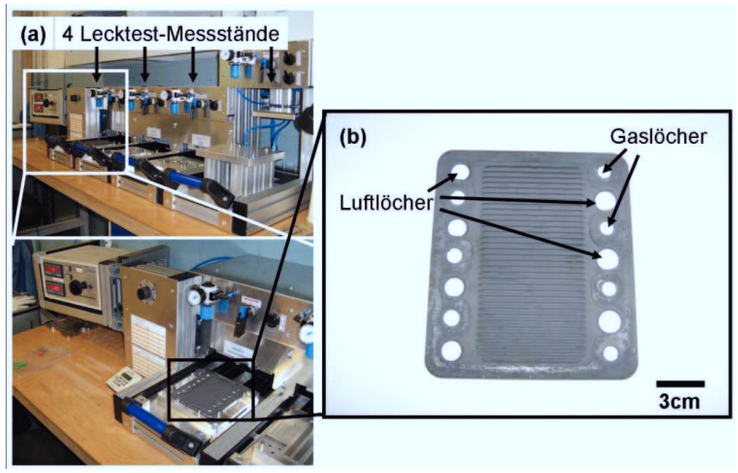


Abbildung 3.4: (a) Dichtigkeits-Prüfstände der ElringKlinger AG. Für vier unterschiedliche Probengeometrien (CSZ8, Q50 und andere) stehen Messplätze zur Verfügung. Vergrößert dargestellt ist der CSZ8-Messplatz. **(b)** Bei der gefügten CSZ8-Probe werden zwei Leckraten gemessen: die Leckrate der Gaskanäle sowie die Leckrate der Luftkanäle.

Temperaturintervall von 25 bis 800 °C gemessen. Der flächenspezifische Widerstand kann dann berechnet werden zu:

$$\rho_{Fl} = \frac{U \cdot A}{I} = \rho \cdot d = \frac{d}{\sigma}. \tag{3.12}$$

Dabei ist U die angelegte Spannung, I die Stromstärke, A die Kontaktfläche, ρ der spezifische Widerstand, d die Schichtdicke der Isolationsschicht und σ die elektrische Leitfähigkeit. Um das Langzeitverhalten des Kontaktwiderstandes bei 800 °C zu untersuchen wurde die Stromstärke bei konstanter Spannung über einen Zeitraum von ca. 800 h aufgezeichnet.

3.5.7 Scherzugversuche

Die mechanische Stabilität der keramischen Fügeschichten wurde mit Hilfe von Scherzugversuchen an gefügten Winkelproben ermittelt. Im Gegensatz zum Zugversuch soll durch die zuätzliche Scherung die mechanische Belastung in einem Stack realitätsnäher simuliert werden. Die Abbildungen 3.5 (a) und (b) zeigen typische Winkelproben vor und nach dem Fügeprozess sowie nach dem Auseinanderziehen. Im Siebdruckverfahren werden zunächst drei schmale Keramikspuren (jeweils 10 x 1,8 mm^2) auf einen Winkel aufgedruckt (siehe Abbildung 3.5 (b) links). Anschließend wird der bedruckte Winkel mit seinem unbedruckten Gegenstück bei 1050 °C und gleichzeitiger Druckbelastung im Ofen gefügt. Hierbei wurden Fügedrücke von 780 kPa bis 2000 kPa verwendet. Die Abbildung 3.5 (c) zeigt eine in der Zugapparatur eingespannte Winkelprobe. Die Probe wird hier, wie in der schematischen Darstellung gezeigt, auseinander gezogen. Dabei liegt an der Probe eine Vorlast von 2 N an (Kraft die allein durch das Einspannen auf die Probe wirkt) und die Zuggeschwindigkeit beträgt 10 mm/min. Ein angeschlossener Computer zeichnet die aufgewendete Kraft als Funktion der Dehnung auf. Dies geschieht bis zum Auseinanderbrechen der Winkelprobe. Der Messbereich der Kraftmessdose ist hierbei auf 245 N begrenzt.

Die Abbildung 3.6 zeigt den typischen Verlauf eines Kraft-Dehnungs-Diagrammes einer Winkelprobe. Bei allen getesteten Proben kann ein nahezu lineares Ansteigen der Kraft bis zum Bruch der Probe festgestellt werden. Die leichte Abweichung von der Linearität ist vermutlich auf eine Verformung der Winkel beim Zugvorgang zurückzuführen. Nach dem Erreichen einer Maximalkraft kommt es zum Sprödbruch

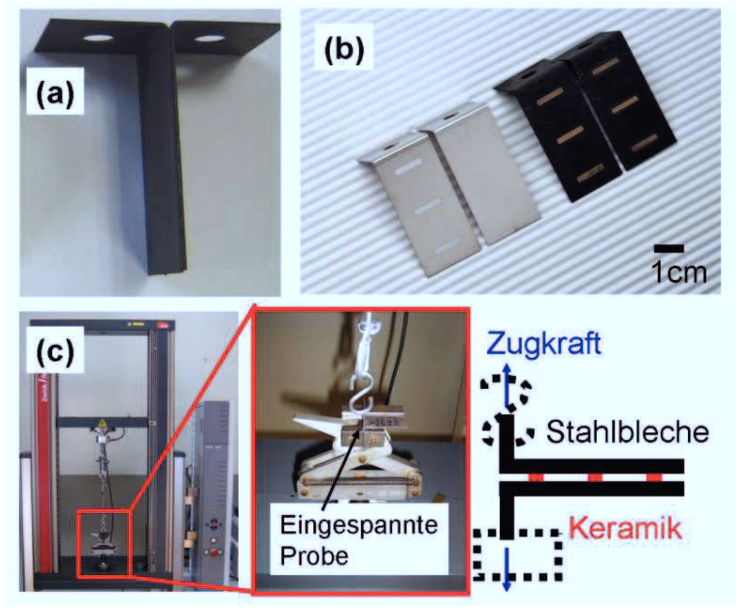


Abbildung 3.5: (a) Scherzug-Winkelprobe nach dem Fügeprozess. **(b)** Scherzug-Winkel vor dem Fügen (links: ein siebbedruckter Winkel mit unbedrucktem Gegenstück) und nach dem Fügen und anschließenden Auseinanderziehen (rechts). **(c)** Foto der Zugvorrichtung bei der ElringKlinger AG sowie eine schematische Darstellung der Versuchsdurchführung (gestrichelt eingezeichnet sind der Haken des Zugseils sowie der Spannbacken).

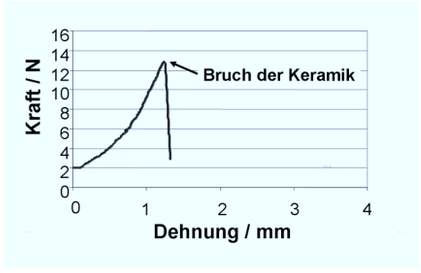


Abbildung 3.6: Typischer Verlauf des Kraft- Dehnungs- Diagrammes der Schälzugproben.

innerhalb des ersten Keramiksteges (die beiden anderen Stege dienen nur zur Stabilisierung der Winkelprobe während der Fügung und reißen nicht ein) beziehungsweise zum Bruch an der Kontaktfläche von Stahl und Keramik. Der Sprödbruch ist dadurch gekennzeichnet, dass bei der Werkstofftrennung keine plastischen Verformungen auftreten. Er kann entlang der Korngrenzen, als interkristalliner Bruch oder durch die Körner hindurch, als transkristalliner Bruch erfolgen.

Zur Auswertung der mechanischen Stabilität wurde jeweils die maximale Kraft gemessen. Diese Art des Versuchaufbaus lässt keine Messung von materialabhängigen Parametern wie dem Spannungsintensitätsfaktor K_I [46] zu. Er ist ein Maß für die Intensität des Spannungszustandes in der Rissspitze. Der Index I steht hierbei für den Rissöffnungsmodus eins, bei dem die Rissflächen sich in y-Richtung voneinander weg bewegen und somit den Riss öffnen. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor bei Bruch wird als K_{Ic} bezeichnet und wird experimentell an einer genormten Kompakt-Zugprobe (CT-Probe, Compact Tension) anhand eines Kraft-Aufweitungs-Diagrammes bestimmt [46].

3.5.8 Auslagerungsversuche

Um die Langzeitstabilität der keramischen Dichtung, sowie deren Wechselwirkung mit dem Stahl zu untersuchen, wurden gefügte Q50-Sandwichproben bei 800 °C für 840 h ausgelagert. Die Proben wurden dabei jeweils einer Luft- sowie einer Brenngasatmosphäre ausgesetzt. Die Brenngasatmosphäre wurde hier analog zu den Leitfähigkeitsmessungen (Kapitel 3.5.4) durch ein Absenken des Sauerstoffpartialdruckes im Ofen simuliert. Bei 800 °C beträgt dieser 10^{-18} bar und es herrscht eine realtive

Luftfeuchtigkeit von 3%.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil dieser Arbeit dokumentiert den Entwicklungsprozess einer selbsthaftenden, isolierenden Dichtung in drei Schritten. Im ersten Schritt werden mögliche Kombinationen von Basiswerkstoffen charakterisiert und ausgewählt. Die gemachten Untersuchungen begründen den Einsatz von Additiven. Kombinationen aus Basiswerkstoffen und Additiven werden im zweiten Schritt charakterisiert und bezüglich ihrer funktionalen Eigenschaften untersucht. Hierfür werden, der Einfachheit halber, zunächst Untersuchungen an frei sinternden Pressproben durchgeführt. Diese Versuche ermöglichen eine Werkstoffvorauswahl. Im dritten Schritt werden ausgewählte Werkstoffe als dicke Schichten zwischen zwei Stahlsubstraten betrachtet. Die Untersuchung der Wechselwirkungen im Verbund und die Beurteilung der funktionalen Eigenschaften stehen hier im Fokus.

4.1 Charakterisierung der Basiswerkstoffe

4.1.1 Auswahlkriterien

Als Basismaterialien dienten Werkstoffe, die teilweise bereits Anwendungen in der SOFC finden. Dies sind 3YSZ, 8YSZ (Elektrolytmaterial), $MgAl_2O_4$ (Dichtungsmaterial) und MgO. Für die Zusammenstellung einer geeigneten Basis gab es im wesentlichen zwei Kriterien: erstens die Anpassung der thermischen Ausdehnungkoeffizienten von Keramik und Stahl über das Mischen von Basismaterialen (siehe folgendes Unterkapitel), zweitens die chemische Stabilität der Materialien bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken (Brenngasatmosphäre und Luftatmosphäre).

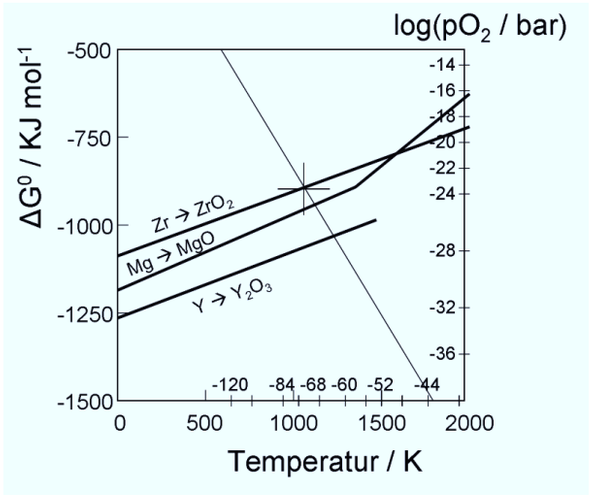


Abbildung 4.1: Ausschnitt eines Ellingham-Diagramms mit beispielhaften Reaktionsverläufen für die eingesetzten Basismaterialien. Die eingezeichnete Schnittlinie kennzeichnet den Gleichgewichtszustand bei der Reaktion von Zirkon zu Zirkoniumdioxid. Sie stellt eine Hilfslinie dar, die es erlaubt den Sauerstoffpartialdruck einer bestimmten Temperatur zuzuordnen. Hier eingezeichnet: bei 1073 K herrscht ein Sauerstoffpartialdruck von 10^{-44} bar.

Letzteres wurde mit Hilfe von Ellingham-Diagrammen überprüft. Abbildung 4.1 zeigt einen Ausschnitt eines solchen Diagramms. Die Vorgehensweise soll nun anhand der Reaktion $Zr + O_2 \rightleftharpoons ZrO_2$ kurz erläutert werden. Im Allgemeinen läuft eine solche Reaktion immer genau dann ab, wenn die Differenz der Gibbsschen freien Energien (freie Enthalpien) ΔG von Produkten und Edukten einen negativen Wert annimmt. Im Gleichgewichtszustand ist $\Delta G = 0$ und die Reaktion kommt zum erliegen. Hier gilt [47]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot ln(\frac{1}{p_{O_2}}) = 0, \tag{4.1}$$

wobei ΔG^0 die Änderung der freien Standardenergien, R die Gaskonstante, T die Temperatur und p_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck ist. Im Ellingham-Diagramm wird ΔG^0 als Funktion von T linear aufgetragen:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \tag{4.2}$$

ΔH^0 bezeichnet die Standardenthalpieänderung und ΔS^0 die Standardentropieänderung. Es ist nun ersichtlich, dass im Gleichgewichtszustand für eine bestimmte Temperatur (in unserem Falle $800\,°C = 1073\,K$ *) über ΔG^0 der zugehörige Sauerstoffpartialdruck ermittelt werden kann. Für obige Reaktion wäre dies ein Wert von etwa 10^{-44} bar (siehe eingezeichnete Schnittlinie in Abb. 4.1). Das eingesetzte Zirkoniumdioxid kann nur dann reduziert werden, wenn der Sauerstoffpartialdruck unter diesen Wert sinken würde. In der Brenngasatmosphäre herrscht jedoch ein Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-18} bar.

Die chemische Stabilität der anderen Basismaterialien wurde in analoger Art und Weise überprüft.

4.1.2 TAK-Anpassung

Um die mechanische Stabilität der keramischen Dichtung auf dem Stahl unter thermischen Belastungen (Thermozyklen) zu gewährleisten, sollte der TAK der Keramik an den des Stahls angepasst werden. Zunächst einmal wurde der TAK der verwendeten Basiswerkstoffe 3YSZ, 8YSZ (beide TOSOH), $MgAl_2O_4$ (Alfa Aesar) und MgO (Sigma Aldrich) gemessen†. Hierfür wurden Stäbchen-Pressproben angefertigt, bei

*Dies ist die Betriebstemperatur der SOFC

†Die Korngrößen der Basiswerkstoffe lagen zwischen 0,5 und 1,5 μm.

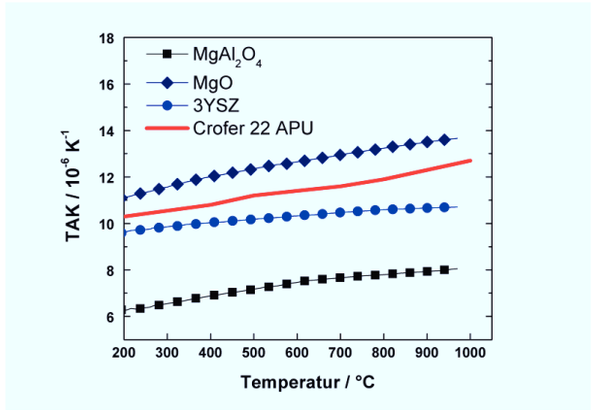


Abbildung 4.2: TAK als Funktion der Temperatur für die Basiswerkstoffe $MgAl_2O_4$, MgO und 3YSZ. Die Messungen wurden jeweils an bei 1600 °C gesinterten Proben ausgeführt. Ebenfalls eingezeichnet ist der Verlauf des TAK für den Crofer 22 APU-Stahl.

1600 °C gesintert und anschließend nach dem in Kapitel 3.5.2 beschriebenen Verfahren der TAK bestimmt. Der Verlauf der TAK-Werte als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 4.2 dargestellt (8YSZ hat im Vergleich zu 3YSZ einen höheren TAK. Er liegt bei $10{,}6 \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$ im Temperaturintervall von 30 bis 800 °C.). Es wird deutlich, dass die Notwendigkeit besteht, die TAK-Verläufe der Basiswerkstoffe anzupassen. Dies kann durch das Mischen von zwei Basiswerkstoffen geschehen. Mit Hilfe der *Thomas-Gleichung* [48,49] kann der thermische Ausdehnungskoeffizient α einer solchen Mischung berechnet werden:

$$\alpha = \alpha_i^{v_i} \cdot \alpha_j^{v_j}. \tag{4.3}$$

Dabei sind $\alpha_{i,j}$ die Ausdehnungkoeffizienten der beteiligten Materialien und $v_{i,j}$ ihre jeweiligen Volumenanteile. Die Berechnungen wurden für die Oxidmischungen 3YSZ/MgO, 8YSZ/MgO und $MgAl_2O_4$/MgO durchgeführt. Die in die Rechnung eingehenden TAK-Werte der Basismaterialien beziehen sich hierbei jeweils auf ein Temperaturintervall von 30 bis 800 °C. Die Berechnungen wurden experimentell

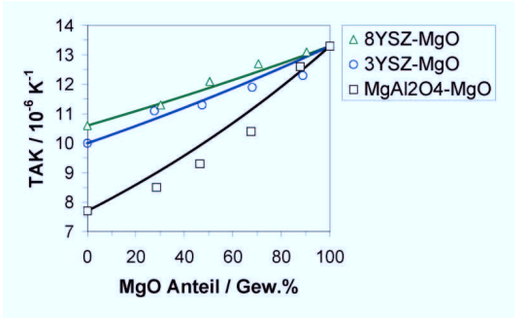


Abbildung 4.3: TAK als Funktion des MgO-Anteils für die **Systeme 8YSZ-MgO, 3YSZ-MgO, $MgAl_2O_4$-MgO.** Die jeweiligen Kurven geben den Verlauf des mit Hilfe der *Thomas-Gleichung* errechneten TAK wieder. Die Punkte sind Messwerte des TAK (im Temperaturintervall von 30 bis 800 °C) für die jeweiligen Mischungsverhältnisse.

überprüft, indem aus homogenisierten[‡] Oxidpulvern hergestellte Probekörper im Dilatometer vermessen wurden. Die Abbildung 4.3 zeigt die Ergebnisse des Abgleichs der rechnerisch und experimentell bestimmten TAK-Werte im erwähnten Temperaturintervall. Die experimentell bestimmten Werte bestätigen hier den Verlauf der errechneten Kurven gut. Mit dieser Methodik lässt sich durch gezieltes Mischen der Basismaterialien ein thermischer Ausdehnungkoeffizient modellieren. Dieser kann jedoch selbstverständlich nur innerhalb der Grenzen liegen, die von den jeweiligen Mischungspartnern vorgegeben werden (siehe Abb. 4.3). Die Abbildung 4.4 zeigt den TAK-Verlauf von Basis-Mischwerkstoffen im Vergleich zum TAK des Stahls. Tabelle 4.1 gibt die Mischungsverhältnisse der in Abbildung 4.4 verwendeten Basis-Mischwerkstoffe an. Diese Zusammensetzungen bilden in dieser Arbeit die Basis- oder Ausgangswerkstoffe.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die TAK-Anpassung nicht die alleinige Motivation für die in Tabelle 4.1 gezeigten Zusammensetzungen der Basis-Mischwerkstoffe war. Ebenso wichtig war eine Reduktion der elektrischen Leitfähikgeit speziell von 3YSZ und 8YSZ. Wie im folgenden Unterkapitel gezeigt wird, gelang dies mit ei-

[‡]Je zwei Oxidpulver wurden in Ethanol unter Zugabe von YSZ-Mahlkugeln auf der Rollenbank homogenisiert und gemahlen (24 h). Die mittlere Korngröße betrug anschließend etwa 1 μm.

Tabelle 4.1: Übersicht über die Zusammensetzungen der TAK-angepassten Basiswerkstoffe. Der Einfachheit halber werden im Verlaufe dieser Arbeit die abkürzenden Bezeichnungen BW1 bis BW3 verwendet.

	MgO-Anteil			**Abkürzende Bezeichnung**
	Gew.%	Vol.%	Mol%	
3YSZ +	90	94	97	**BW1**
8YSZ +	90	94	97	**BW2**
$MgAl_2O_4$ +	85	85	95	**BW3**

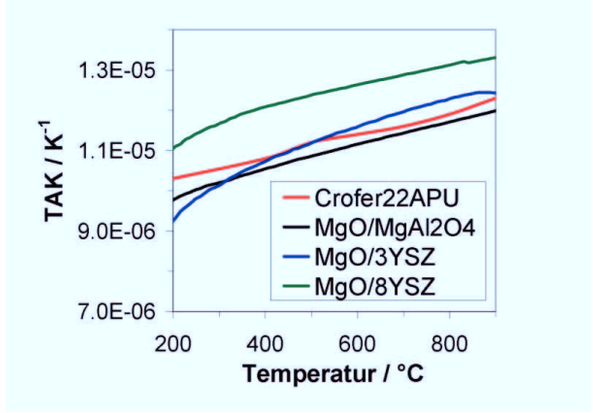


Abbildung 4.4: TAK als Funktion der Temperatur für die Basis-Mischwerkstoffe aus Tabelle 4.1. Die rote Kurve gibt den TAK-Verlauf des Stahls wieder.

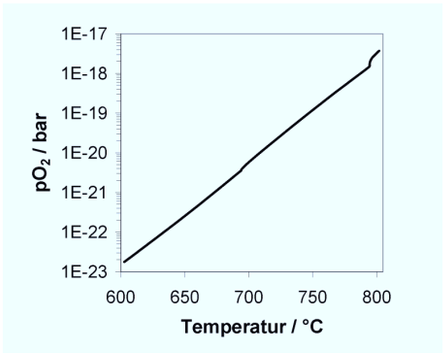


Abbildung 4.5: Sauerstoffpartialdruck als Funktion der Temperatur. Die Messung erfolgt im Leitfähigkeitsofen mit Hilfe einer Nernst-Sonde. Der Sauerstoffpartialdruck kann über die aufgezeichnete Nernst-Spannung (bei festgelegter Temperatur und einem Referenzgasdruck) berechnet werden (Nernst-Gleichung).

nem erhöhten MgO-Anteil. Aus diesem Grund hat der Spinell in Tabelle 4.1 den geringsten MgO-Anteil aller verwendeten Basiswerkstoffe.

4.1.3 Elektrische Leitfähigkeit

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (Summe aus elektronischer und ionischer Leitfähigkeit) wurden bei 1600 °C dicht gesinterte Stäbchenproben verwendet. Diese wurden, wie in Kapitel 3.5.3 beschrieben, mit Silberdrähten kontaktiert und sowohl in reduzierender als auch in oxidierender Atmosphäre gemessen. Der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit der Temperatur wurde bei reduzierender Ofenatmosphäre mit Hilfe einer Nernst-Sonde bestimmt (siehe Abb. 4.5). Es ergibt sich die zu erwartende exponentielle Abhängigkeit. Bei 800 °C liegt der Partialdruck bei etwa 10^{-18} bar.

Abbildung 4.6 zeigt einen Überblick über die Leitfähigkeitsmessungen der verwendeten Basiswerkstoffe. 3YSZ und 8YSZ haben aufgrund ihrer ionischen Anteile an der Leitfähigkeit höhere Werte als das MgO bzw. das $MgAl_2O_4$, welche in etwa gleiche Werte haben. Die Messung wurde in Luftatmospäre durchgeführt.

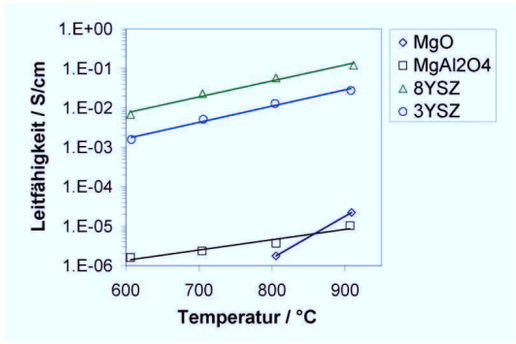


Abbildung 4.6: Leitfähigkeiten der Basiswerkstoffe als Funktion der Temperatur. Die Messung erfolgte in Luftatmosphäre.

Die Abbildungen 4.7 bis 4.9 zeigen Leitfähigkeitsmessungen der Basis-Mischwerkstoffe aus Kapitel 4.1.2. Bei den Proben, die 3YSZ beziehungsweise 8YSZ enthalten führt ein höherer MgO-Anteil zu einer Verringerung der Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeitswerte in reduzierender und oxidierender Atmosphäre unterscheiden sich praktisch nicht, weshalb an dieser Stelle auf die Darstellung der Messwerte unter reduzierender Atmosphäre verzichtet wird. Einige Autoren [50,51] haben gezeigt, dass die ionische Leitfähigkeit von YSZ nicht vom Sauerstoffpartialdruck beeinflusst wird. Die Messwerte in Abbildung 4.9 zeigen keine Abhängigkeit des MgO-Anteils. Dies liegt daran, dass die Leitfähigkeiten der Ausgangsmaterialien (MgO und $MgAl_2O_4$) sich nicht unterscheiden (siehe Abbildung 4.6). Bei den in dieser Arbeit verwendeten Mischungsverhältnissen (siehe Tabelle 4.1) liegen die Leitfähigkeiten bei 800 °C alle bei etwa $10^{-6}\,\frac{S}{cm}$. Dies entspricht einem spezifischen Widerstand von 1 MΩ·cm.

Aus Abbildung 4.10 wird nun auch deutlich, weshalb der MgO-Anteil bei der Mischung mit 8YSZ so hoch gewählt wurde (Tab. 4.1). Zwar liegt der TAK bei diesem Mischungsverhältnis leicht über dem des Stahls (siehe Abb. 4.4), dafür bedeuten jedoch ein 10 Gew.% geringerer MgO-Anteil eine Erhöhung in der Leitfähigkeit um etwa eine Größenordnung.

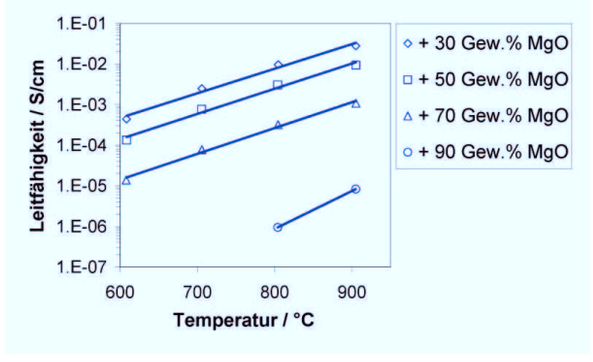


Abbildung 4.7: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für das **System 3YSZ-MgO.**

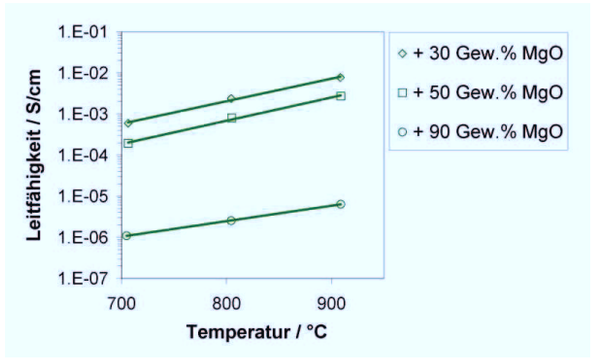


Abbildung 4.8: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für das **System 8YSZ-MgO.**

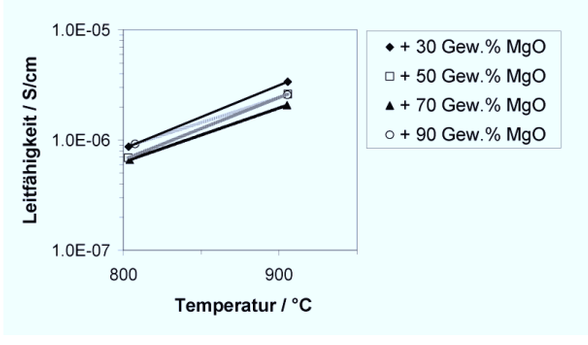


Abbildung 4.9: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für das **System $MgAl_2O_4$-MgO**.

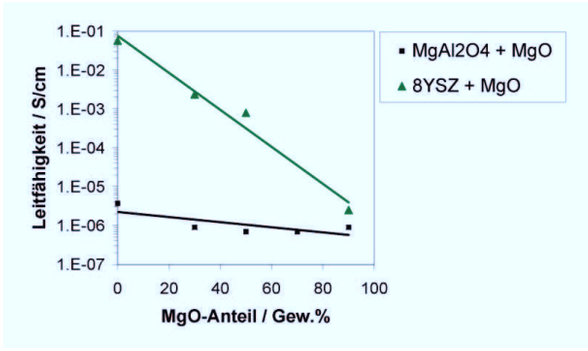


Abbildung 4.10: Leitfähigkeiten (logarithmisch skaliert) der Basis-Mischwerkstoffe 8YSZ-MgO und $MgAl_2O_4$-MgO als Funktion des jeweiligen MgO-Anteils. Die Messdaten stammen aus Messungen, die bei 800 °C unter Luftatmosphäre durchgeführt wurden.

Tabelle 4.2: Abgleich der mittels Rechnung bestimmten Mg-Anteile mit den vom ZCH gemessenen Werten (das ZCH gibt einen Messfehler von ±3% an). Alle Proben wurden zuvor bei 1050 °C gesintert.

Probenzusammensetzung Gew.%	berechneter Mg-Anteil Gew.%	gemessener Mg-Anteil Gew.%
$MgAl_2O_4$	17,1	15,1
$MgAl_2O_4$/MgO (7:3)	30,1	27,4
$MgAl_2O_4$/MgO (1:1)	38,8	35,9
$MgAl_2O_4$/MgO (3:7)	47,3	45,2
$MgAl_2O_4$/MgO (1:9)	56	54,7
3YSZ/MgO (7:3)	18,1	16,6
3YSZ/MgO (1:1)	30,2	28,7
3YSZ/MgO (3:7)	42,2	40,8
3YSZ/MgO (1:9)	54,3	53,6

4.1.4 Struktur- und Dichteuntersuchungen

Um die Verdichtung der Basis-Mischwerkstoffe aus Kapitel 4.1.2 bei niedrigen Sintertemperaturen zu untersuchen, wurden Pressproben (Pressdruck ≈ 110 MPa) hergestellt und bei 1050 °C für 5 h gesintert. Im Folgenden werden beispielhaft die Systeme $MgAl_2O_4$/MgO und 3YSZ/MgO betrachtet. Eine chemische Analyse der gesinterten Proben zeigt, dass im Rahmen eines Fehlers von ±3% der gemessene Mg-Anteil mit dem stöchiometrisch berechneten Anteil übereinstimmt (siehe Tabelle 4.2). Auch die Röntgenbeugungsanalysen in den Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen im wesentlichen die erwarteten zwei Phasen mit einer Zunahme der kubischen MgO-Phase bei ebenfalls zunehmendem Magnesiumoxidgehalt in der jeweiligen Mischung. Nicht untersucht wurde der MgO-Anteil der sich im YSZ löst und zu einer Stabilisierung beitragen würde. Shiratori *et al.* [49] fanden heraus, dass sich bei einer Mischung von teilstabilisiertem YSZ und MgO bei einer Sintertemperatur von 1400 °C (5 h Haltezeit) 15 - 20 Mol% MgO im YSZ lösen. Dies führt zu einer vollen Stabilisierung des Zirkoniumdioxids.

Aus diesen Untersuchungen abgeleitet, kann die theoretische Dichte der gesinterten Basis-Mischwerkstoffe in guter Näherung mit dem Mischungsgesetz, basierend auf den Volumenanteilen $V(x_i)$ und den jeweiligen Dichten $\rho(x_i)$ der Ausgangswerk-

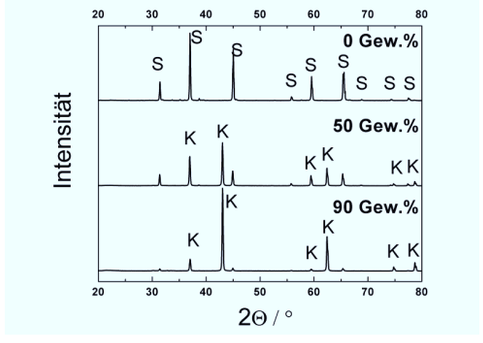


Abbildung 4.11: Röntgenbeugungsanalyse für das **System $MgAl_2O_4$-MgO.** Mischwerkstoffe wurden jeweils bei 1050 °C gesintert. Obere Grafik: Reiner Spinell. Mittlere Grafik: Spinell mit 50 Gew.% MgO-Anteil. Untere Grafik: Spinell mit 90 Gew.% MgO-Anteil. - S: Spinell; K: kubisches MgO.

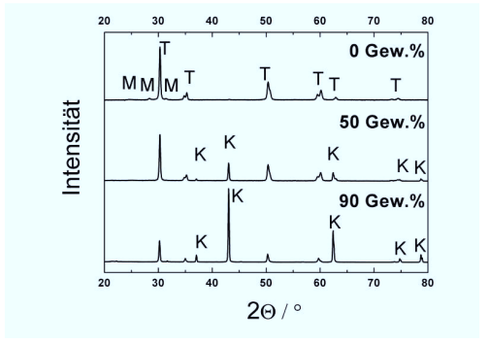


Abbildung 4.12: Röntgenbeugungsanalyse für das **System 3YSZ-MgO.** Mischwerkstoffe wurden jeweils bei 1050 °C gesintert. Obere Grafik: Reines 3YSZ. Mittlere Grafik: 3YSZ mit 50 Gew.% MgO-Anteil. Untere Grafik: 3YSZ mit 90 Gew.% MgO-Anteil. - T: tetragonales Zirkoniumdioxid; M: monoklines Zirkoniumdioxid; K: kubisches MgO.

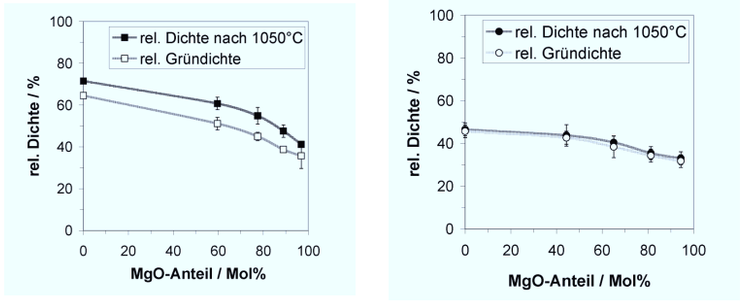


Abbildung 4.13: Dichte als Funktion des MgO-Anteils für das **System $MgAl_2O_4$-MgO** (linke Grafik) und für das **System 3YSZ-MgO** (rechte Grafik)**.** Eingezeichnet sind die relativen Dichten, bezogen auf die nach dem Mischungsgesetz berechneten theoretischen Dichten**.**

stoffe berechnet werden:

$$\rho_{th.} = \sum V(x_i)\,\rho(x_i). \tag{4.4}$$

Die in der Abbildung 4.13 eingezeichneten relativen Dichten als Funktion des MgO-Anteils stellen die gemessenen Dichten bezogen auf die theoretische Dichte aus Gleichung 4.4 dar. Die gemessenen absoluten Dichten wurden jeweils vor und nach dem Sintern bei 1050 °C (5 h Haltezeit) geometrisch bestimmt. Jeder angegebene Wert entspricht dem Mittelwert aus fünf Einzelmessungen. Die eingezeichneten Fehler entsprechen den mittleren Standardabweichungen der Mittelwerte. Es wird deutlich, dass eine Sintertemperatur von 1050 °C zu keiner erheblichen Verdichtung der Basiswerkstoffe führt. Die Abbildung 4.14 zeigt die REM-Aufnahmen vom bei 1050 °C gesinterten Basiswerkstoff 1 (siehe Tabelle 4.1). Hier wird die noch hohe offene Porosität der Probe deutlich. Bei Betrachtung der Kornstruktur ist die Ausbildung von Sinterhälsen zwar erkennbar, ein Kornwachstum hat jedoch noch nicht eingesetzt. Aus diesen Erkenntnissen folgt die Notwendigkeit eines Einsatzes von Sinteradditiven.

Zu betonen ist hier, dass die in den vorangegangenen Unterkapiteln durchgeführten Charakterisierungen (Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit und des TAK) der Basiswerkstoffe an dicht gesinterten Pressproben durchgeführt wurden. Hierfür waren Sintertemperaturen von 1400 bis 1600 °C notwendig.

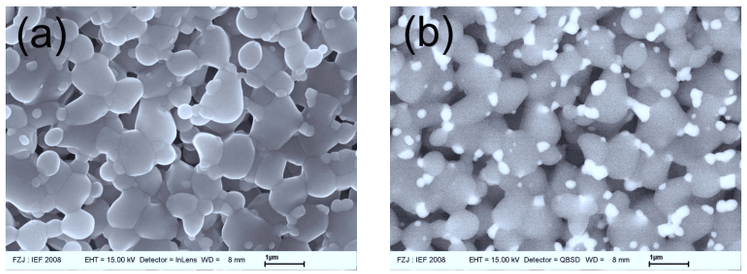


Abbildung 4.14: REM-Bilder von Schliffen des bei 1050 °C gesinterten BW1. **(a)** Sekundärelektronenbild. **(b)** Rückstreuelektronenbild. Die im Bild weiß erscheinenden Bereiche weisen auf das Zirkonium und die grauen auf das Magnesium hin.

4.2 Charakterisierung der Additive

4.2.1 Auswahlkriterien

Um die Sintertemperatur eines Werkstoffes, bestehend aus den Basiswerkstoffen aus Tabelle 4.1, auf etwa 1000 °C zu senken, wurden Sinteradditive gesucht. Diese wurden anhand von Phasendiagrammen [42] ausgewählt. Die Additive sind bevorzugt niederschmelzende Verbindungen (Schmelzpunkt <1000 °C), die das in Kapitel 2.3.2 beschriebene Flüssigphasensintern ermöglichen. Voraussetzung hierfür ist unter anderem eine gute Benetzung der Basiswerkstoffe durch die flüssige Phase. Ebenso wie bei den Basiswerkstoffen muss auch bei den Additiven die chemische Stabilität der Materialien bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken (Brenngasatmosphäre und Luftatmosphäre) gewährleistet sein. Die Abbildung 4.15 zeigt einen Ausschnitt aus einem Ellingham-Diagramm mit beispielhaft ausgewählten Additiven. Die eingezeichnete Linie gibt, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, den Sauerstoffpartialdruck für den Gleichgewichtszustand der Reaktion von Bor zu Boroxid bei 1073 K an.

In den folgenden Unterkapiteln werden die in dieser Arbeit über Festkörperreaktionen synthetisierten Additive mit Hilfe von DTA/TG- und Röntgenbeugungsanalysen charakterisiert. Die Gewichtsanteile einzelner Phasen in einem Multiphasensystem wurden, soweit dies möglich war, mit der *Rietveldmethode* [43] bestimmt (siehe Kapitel 3.4.4). Die Dichten der synthetisierten Additive wurden mit Hilfe des

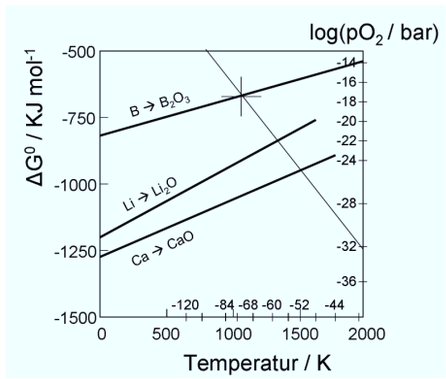


Abbildung 4.15: Ausschnitt eines Ellingham-Diagramms mit beispielhaften Reaktionsverläufen für einige Additive. Die eingezeichnete Schnittlinie kennzeichnet den Gleichgewichtszustand bei der Reaktion von Bor zu Boroxid.

in Kapitel 3.5.1 beschriebenen He-Gaspyknometers ermittelt, da eine Berechnung über Gitterparameter in den vorliegenden Multiphasensystemen nicht möglich war.

4.2.2 Li_2O - B_2O_3

Im Anhang A in Abbildung A.1 ist das binäre Phasendiagramm des Systems Li_2O-B_2O_3 gezeigt. Aus diesem Diagramm wurden mehrere Zusammensetzungen (eingezeichnete Pfeile) als mögliche Kandidaten für Sinteradditive ausgewählt. Die eingesetzten Additive wurden entweder fertig gekauft (LiOH; B_2O_3; $LiBO_2$; $Li_2B_4O_7$) oder durch Kalzinierungsprozesse von Mischungen aus LiOH und B_2O_3 vorsynthetisiert. Beim LiOH findet bei etwa 450 °C eine Phasenumwandlung von fest nach flüssig statt. In einem breiten Temperaturbereich (450 bis 850 °C) wandelt sich LiOH dann unter Abgabe von Wasser in Li_2O um. Dies wird durch die folgende exotherme Reaktion beschrieben:

$$2\,LiOH \rightleftharpoons Li_2O + H_2O. \tag{4.5}$$

Die Abbildung 4.16 zeigt die zugehörige DTA/TG-Analyse. Nicholas *et al.* [52] zeigten bereits den positiven Einfluss von LiOH auf die Verdichtung von Cer-Gadolinium-

Tabelle 4.3: Übersicht über die Zusammensetzungen der Sinteradditive des Systems Li_2O-B_2O_3. Im Falle der nicht käuflich erworbenen Additive ist die aus einer Phasenanalyse abgeleitete Zusammensetzung der synthetisierten Werkstoffe angegeben. Die aufgeführten Dichten wurden mit Hilfe der Helium-Gaspyknometrie bestimmt.

Additiv/ Bezeichnung	Zusammensetzung	Gew.%	Mol%	Dichte [g/cm^3]
SZ2.1	LiOH	100	100	1,46
SZ2.2	$LiBO_2$	100	100	1,40
SZ2.3	$Li_2B_4O_7$	100	100	2,44
SZ2.4				2,24
	$Li_6B_4O_9$	33	12	
	Li_3BO_3	33	34	
	$LiBO_2$	33	54	
SZ2.5				2,23
	Li_3BO_3	85	69	
	LiOH	10	27	
	Li_2CO_3	5	4	
SZ2.6				2,13
	$Li_2B_8O_{13}$	≈60 (?)	(?)	
	$Li_2B_4O_7$	≈40 (?)	(?)	
	$LiBO_2$ (?)	(?)	(?)	
	unbek. Phase	(?)	(?)	
	amorphe Phase	(?)	(?)	
SZ2.7	B_2O_3	100	100	2,46

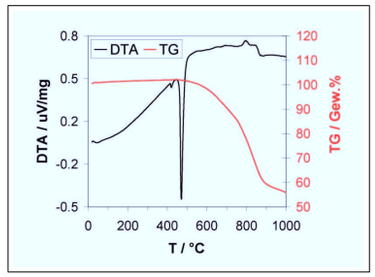


Abbildung 4.16: DTA/TG-Diagramm des Additivs LiOH.

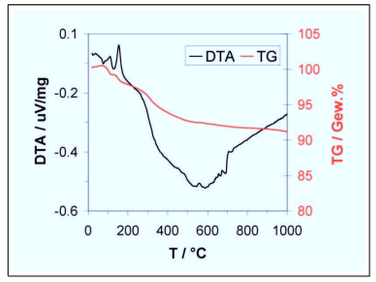


Abbildung 4.17: DTA/TG-Diagramm des Additivs B_2O_3.

oxid-Schichten. Rechts daneben (Abbildung 4.17) ist die DTA/TG-Analyse für Bortrioxid dargestellt. Dieses Oxid ist hygroskopisch und bildet im Kontakt mit H_2O Borsäure. Gelagert wurde es aus diesem Grunde in einem Exsikkator, was eine gewisse Restfeuchtigkeit aufgrund der Handhabung im Labor nicht ausschließt. Die Reaktionspeaks in Abbildung 4.17 lassen sich demnach folgendermaßen erklären: Ab etwa 100 °C verdampft vorhandenes Wasser in einer exothermen Reaktion (Peak nach unten). Ab etwa 150 °C findet in einer endothermen Reaktion (Peak nach oben) eine Dehydratisierung der Borsäure

$$2\,H_3BO_3 \rightleftharpoons B_2O_3 + 3\,H_2O \tag{4.6}$$

statt. Dieser Vorgang wird von einem kontinuierlichen Massenverlust (Verdampfen des Wassers) begleitet. Bei etwa 500 °C liegt dann der Schmelzpunkt des Bortrioxids.

Tabelle 4.3 gibt einen Überblick über die Phasenzusammensetzungen der Sinterzusätze wie sie aus den Röntgenbeugungsanalysen ermittelt wurden. Die Analyseergebnisse der einzelnen Zusätze werden im Folgenden diskutiert.

Der Sinterzusatz 2.5 in Abbildung A.1 (Anhang A) wurde hergestellt, indem eine Pulvermischung bestehend aus LiOH [§] und B_2O_3 [¶] in einem Al_2O_3-Tiegel bei 550 °C für 15 h kalziniert wurde. Vergleicht man nun die Röntgenbeugungsuntersuchung

[§] Von MERCK mit einer Reinheit von ≥98% und einem Li_2CO_3-Anteil von ≤2%.
[¶] Von Alfa Aesar mit einer Reinheit von ≥98%.

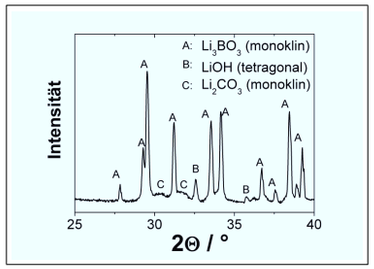


Abbildung 4.18: Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.5.

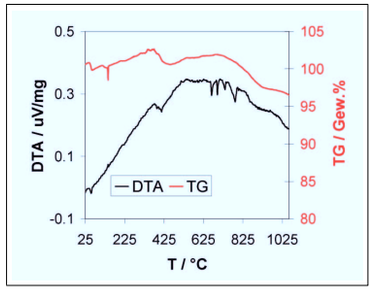


Abbildung 4.19: DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.5.

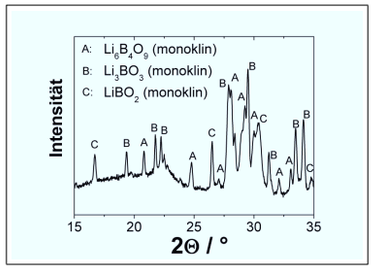


Abbildung 4.20: Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.4.

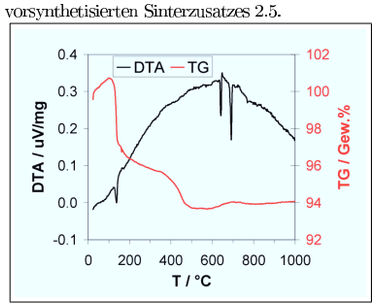
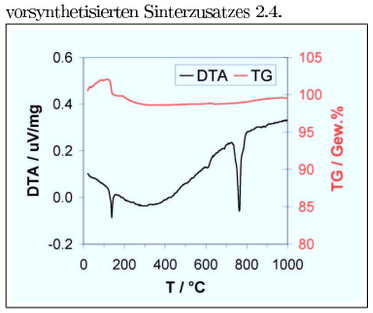


Abbildung 4.21: DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.4.

Abbildung 4.22: DTA/TG-Diagramm des Sinterzusatzes 2.2.



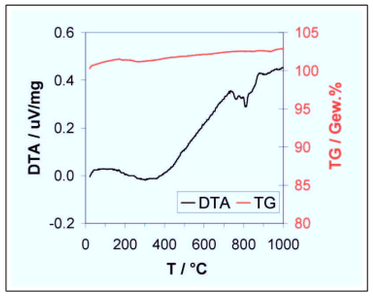


Abbildung 4.23: DTA/TG-Diagramm des Sinterzusatzes 2.3.

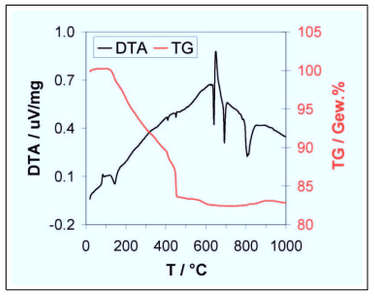


Abbildung 4.24: DTA/TG-Diagramm des nicht vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.3.

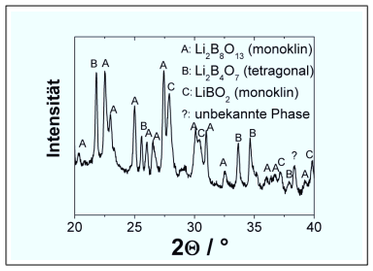


Abbildung 4.25: Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.6.

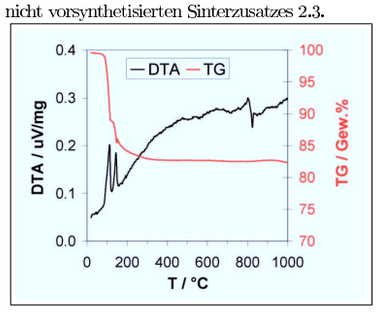


Abbildung 4.26: DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.6.

(Abbildung 4.18) mit der entsprechenden Stelle im Phasendiagramm, so kann man in guter Übereinstimmung Li_3BO_3 als Hauptphase identifizieren. Nebenphasen bilden hier das LiOH und Li_2CO_3. Ebenfalls ist ein amorphen Phasenanteil erkennbar. Es ergibt sich somit eine gute Übereinstimmung zum zugehörigen Phasendiagramm (Abbildung A.1). Laut Diagramm finden insbesondere zwischen 600 °C und 800 °C mehrere Phasenübergänge statt. Diese lassen sich den Reaktionspeaks in der DTA-Analyse (Abb. 4.19) zuordnen.

Gute Übereinstimmungen zwischen röntgendiffraktometrischer Untersuchung (Abbildung 4.20) und der entsprechenden Stelle im Phasendiagramm (Abbildung A.1) ergaben sich mit dem Sinterzusatz 2.4 (Abbildung A.1). Hier bilden sich in etwa gleichen Mengen die Phasen $Li_6B_4O_9$, Li_3BO_3 und $LiBO_2$. Ebenfalls erkennbar ist ein erheblicher amorpher Phasenanteil. Die DTA-Analyse (Abbildung 4.21) zeigt Reaktionspeaks bei etwa 125 °C, 625 °C, 700 °C und 780 °C. Erklärung für den ersten Peak ist ein Wasserverlust des hygroskopischen Pulvers. Der zweite und der dritte Peak lassen sich mit der Bildung von Teilschmelzen erklären. Der Peak bei etwa 780 °C ist gut in Einklang zu bringen mit dem Auftreten der Schmelze. Der Sinterzusatz wurde mit dem selben Temperaturprogramm wie der Sinterzusatz 2.5 hergestellt.

Eine Reinheit von ≥99% besitzt der Sinterzusatz 2.2 ($LiBO_2$; Sigma-Aldrich). Die DTA/TG-Analyse zeigt zum Einen den Wasserverlust (zwischen 100 und 300 °C) des hygroskopischen Pulvers und zum Anderen zwei Phasenübergänge bei 690 und 770 °C. Der Übergang bei etwa 690 °C lässt sich dem Entstehen einer Teilschmelze zuordnen. Bei etwa 770 °C bildet sich dann die Schmelze (siehe Phasendiagramm Abbildung A.1).

Analog zum Sinterzusatz 2.2 besitzt auch der Sinterzusatz 2.3 ($Li_2B_4O_7$; Sigma-Aldrich) eine Reinheit von ≥99%. Die aus der DTA-Analyse erschlossenen Phasenübergänge zwischen 700 °C und 900 °C lassen sich gut Phasenübergängen in Abbildung A.1 zuordnen. Insbesondere das im Vergleich zum Sinterzusatz 2.2 spätere Auftreten einer Flüssigphase steht in Einklang mit der Analyse. Zusätzlich zu diesem fertigen Sinterzusatz wurde noch eine entsprechende Mischung aus LiOH und B_2O_3 untersucht, da diese auch als nicht vorkalziniertes Additiv getestet werden sollte. Die zugehörige DTA/TG-Analyse in Abbildung 4.24 zeigt zunächst einige Reaktionspeaks unterhalb 200 °C. Die exothermen können dem Wasserverlust und die endothermen der bereits beschriebenen Dehydratisierung der Borsäure zuge-

schrieben werden. Ähnlich wie bei der Analyse des Bortrioxid ist bis etwa 400 °C ein kontiniuierlicher Massenverlust erkennbar, welcher wahrscheinlich aus dem Verdampfen des Wassers resultiert. Die Peaks bei etwa 425 °C und 450 °C kennzeichnen wahrscheinlich die Reaktion zu $Li_2B_4O_7$ und/oder auch der Bildung von $Li_2B_8O_{13}$ (siehe Abbildung A.1). Die restlichen Peaks bei 625 °C, 650 °C und etwa 820 °C lassen sich dann leicht Phasenumwandlungen im Phasendiagramm (Abbildung A.1) zuordnen.

Sinterzusatz 2.6 in Abbildung A.1 (Anhang A) wurde hergestellt indem eine Pulvermischung bestehend aus LiOH und B_2O_3 in einem Al_2O_3-Tiegel bei 800 °C für 15 h kalziniert wurde. Das Röntgenbeugungsdiagramm des Sinterzusatzes (Abbildung 4.25) zeigt die Hauptphase $Li_2B_8O_{13}$ und einen erheblichen amorphen Phasenanteil (wahrscheinlich B_2O_3-Glas). Nebenphasen sind $Li_2B_4O_7$ und eventuell $LiBO_2$ sowie eine weitere unbekannte Phase (Abgleich mit der Röntgenbeugungs-Datenbank ergab keine Übereinstimmungen), welche eventuell LiB_3O_5 zugeordnet werden könnte. Die endothermen Reaktion unter 200 °C in der DTA/TG-Analyse (Abbildung 4.26) deuten auf die Dehydratisierungsreaktionen der Borsäure hin (H_3BO_3 reagiert in einer Zwischenreaktion zu HBO_3 und schließlich zu B_2O_3). Der damit verbundene Massenverlust bis etwa 400 °C stützt diese Annahme, da er mit dem verdampfenden Wasser erklärt werden kann. Der Reaktionspeak bei etwas über 800 °C lässt sich gut mit dem Übergang in eine Flüssigphase (siehe Abbildung A.1) erklären.

4.2.3 $Li_2B_4O_7$ - Al_2O_3

Im Anhang A in Abbildung A.2 ist das Phasendiagramm des Systems $Li_2B_4O_7$-Al_2O_3 gezeigt. Aus diesem Diagramm wurden zwei Zusammensetzungen (eingezeichnete Pfeile) als mögliche Kandidaten für Sinterzusätze ausgewählt. Die Tabelle 4.4 gibt einen Überblick über die Phasenzusammensetzungen der Sinterzusätze wie sie aus den Röntgenbeugungsanalysen ermittelt wurden. Die Analyseergebnisse der einzelnen Zusätze werden im Folgenden diskutiert.

Der Sinterzusatz 9.1 in Abbildung A.2 wurde hergestellt, indem eine Pulvermischung bestehend aus $Li_2B_4O_7$ und Al_2O_3 in einem Al_2O_3-Tiegel bei 700 °C für 15 h kalziniert wurde. Das Röntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 4.27) zeigt als Hauptphase $Li_2B_4O_7$ und als Nebenphasen $LiAlB_2O_5$ und Al_2O_3. Vergleicht man nun die entsprechende Stelle im Phasendiagramm (Abbildung A.2) mit den Ergeb-

Tabelle 4.4: Übersicht über die Sinteradditive der Systeme $Li_2B_4O_7$-Al_2O_3 (SZ9.1 und SZ9.2), $LiBO_2$-Nb_2O_5 (SZ10.1 und SZ10.2) und $LiBO_2$-CaO (SZ11.1 und SZ11.2). Die Zusammensetzungen der synthetisierten Werkstoffe wurden aus den jeweiligen Phasenanalysen abgeleitet. Die aufgefihrten Dichten wurden mit Hilfe einer Helium-Gaspyknometrie bestimmt.

Additiv/ Bezeichnung	Zusammen-setzung	Gew.%	Mol%	Dichte [g/cm³]
SZ 9.1				2,76
	$Li_2B_4O_7$	70	63	
	$LiAlB_2O_5$	20	22	
	Al_2O_3	10	15	
SZ 9.2				3,51
	$Li_2B_4O_7$	64	75	
	Al_2O_3	36	25	
SZ 10.1				4,22
	$LiNb_3O_8$	50	23	
	$LiNbO_3$	25	32	
	$Li_2B_4O_7$	25	46	
SZ 10.2				4,52
	$LiNb_3O_8$	90	69	
	$Li_2B_4O_7$	10	31	
SZ 11.1				2,58
	$LiBO_2$	55	73	
	$LiCaBO_3$	40	25	
	$Ca_3B_2O_6$	5	1	
	CaO	1	1	
SZ 11.2				2,80
	$Ca_3B_2O_6$	≈ 50 (?)	(?)	
	$LiCaBO_3$	≈ 50 (?)	(?)	
	CaO	$< 5\%$	(?)	
	unbek. Phase	(?)	(?)	

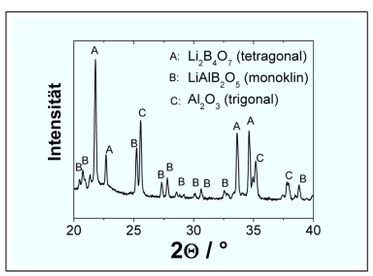


Abbildung 4.27: Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 9.1.

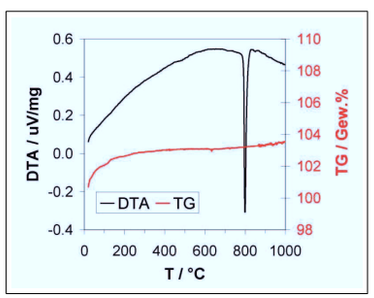


Abbildung 4.28: DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 9.1.

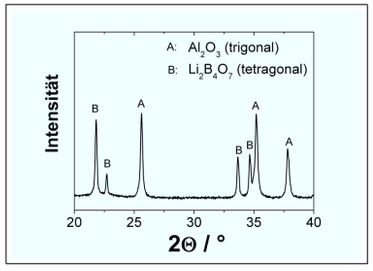


Abbildung 4.29: Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 9.2.

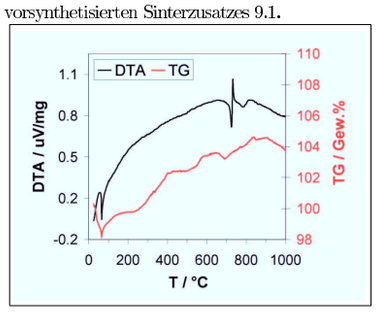


Abbildung 4.30: DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 9.2.

nissen der röntgendiffraktometrischen Untersuchung (Abbildung 4.27), so ergeben sich übereinstimmend die Hauptphasen $Li_2B_4O_7$ und $LiAlB_2O_5$. Der vorhandene Anteil an Al_2O_3 spricht für einen unvollständigen Reaktionsablauf. Die DTA/TG-Analyse (Abbildung 4.28) zeigt einen Reaktionspeak bei etwa 800 °C, der hier das Auftreten einer schmelzflüssigen Phase kennzeichnet.

Bei einer Temperatur von 670 °C wurde der Sinterzusatz 9.2 (Abbildung A.2) 15 h in einem Al_2O_3-Tiegel kalziniert. Das XRD-Diagramm (Abbildung 4.29) zeigt die Phasen der beiden Ausgangsstoffe. Es scheint keine Reaktion stattgefunden zu haben. Die DTA/TG-Analyse (Abbildung 4.30) zeigt einen Reaktionspeak bei etwa 70 °C, bei 725 °C und bei 1025 °C. Der Peak bei 725 °C lässt sich mit der im Phasendiagramm eingezeichneten Phasenumwandlung erklären. Die anderen Peaks bei über 700 °C lassen eine Reaktion zu $Li_2Al_4B_4O_{13}$ und/oder einer weiteren Nebenphase vermuten.

4.2.4 $LiBO_2$ - Nb_2O_5

Das Phasendiagramm des Systems $LiBO_2$-Nb_2O_5 ist im Anhang A in Abbildung A.3 dargestellt. Die hier eingezeichneten Pfeile markieren die gewünschten Zusammensetzungen der Sinterzusätze. In Tabelle 4.4 sind die Phasenzusammensetzungen nach der Synthese der Sinterzusätze aufgeführt. Diese Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

Durch Mischen von $LiBO_2$ und Nb_2O_5 wurde der Sinterzusatz 10.1 in einer Festkörperreaktion hergestellt. Hierfür wurde das Pulvergemisch in einem Al_2O_3-Tiegel bei 700 °C für 15 h kalziniert. Das Röntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 4.31) zeigt als Hauptphase $LiNb_3O_8$ und als Nebenphasen $LiNbO_3$ und $Li_2B_4O_7$. Da sich im Abgleich mit dem zugehörigen Phasendiagramm keine Übereinstimmung ergibt, lässt dies auf eine unvollständige Reaktion schließen. Die DTA/TG-Analyse (Abbildung 4.32) zeigt Reaktionspeaks bei etwa 780 °C und 800 °C. Diese lassen sich mit der Entstehung einer Teilschmelze und der daran anschließenden Schmelze in Übereinklang bringen.

Durch Kalzinierung bei 800 °C für 15 h wurde der Sinterzusatz 10.2 synthetisiert. Das XRD-Diagramm (Abbildung 4.33) zeigt als Hauptphase $LiNb_3O_8$ und als Nebenphase $Li_2B_4O_7$. Im Abgleich mit den Ergebnissen der röntgendiffraktometrischen Untersuchung (Abbildung 4.31) ergeben sich keine Übereinstimmungen. Die

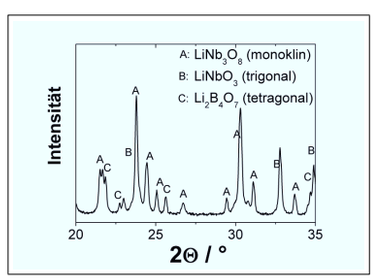


Abbildung 4.31: Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 10.1.

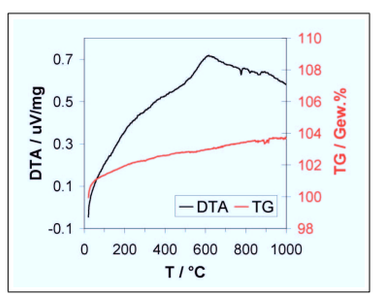


Abbildung 4.32: DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 10.1.

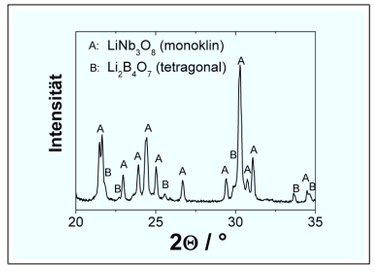


Abbildung 4.33: Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 10.2.

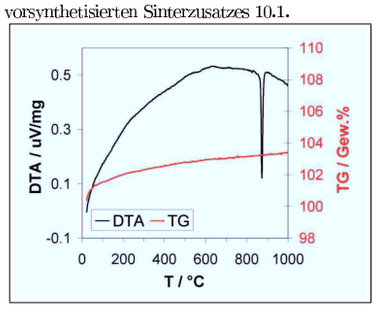


Abbildung 4.34: DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 10.2.

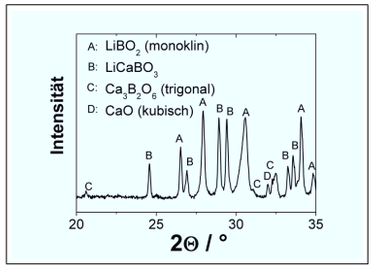


Abbildung 4.35: Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 11.1.

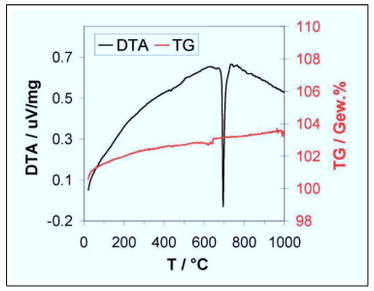


Abbildung 4.36: DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 11.1.

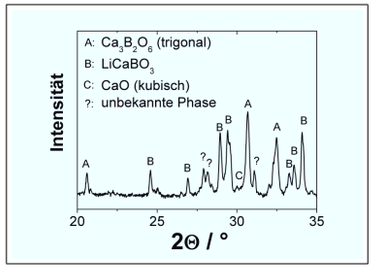


Abbildung 4.37: Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 11.2.

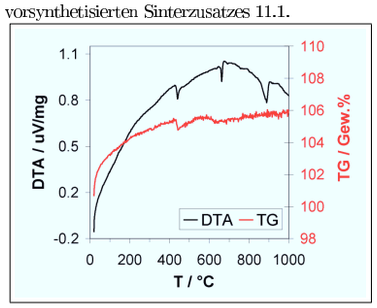


Abbildung 4.38: DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 11.2.

DTA/TG-Analyse (Abbildung 4.34) zeigt einen Reaktionspeak bei etwa 874 °C, der laut Phasendiagramm mit dem Auftreten einer Schmelze erklärt werden kann.

4.2.5 $LiBO_2$ - CaO

Für das Systems $LiBO_2$-CaO ist im Anhang A (Abbildung A.4) das Phasendiagramm gezeigt. Die Tabelle 4.4 zeigt die Phasenzusammensetzung der ausgewählten Sinterzusätze nach ihrer Synthese. Im Folgenden werden diese Analyseergebnisse im Abgleich mit DTA/TG-Analysen diskutiert.

Der Sinterzusatz 11.1 in Abbildung A.4 wurde in einer Festkörperreaktion zwi-

schen $LiBO_2$ und CaO hergestellt. Hierfür wurde das Pulvergemisch in einem Al_2O_3-Tiegel bei 630 °C für 15 h kalziniert. Die Röntgenbeugung (Abbildung 4.35) zeigt als Hauptphasen $LiBO_2$ und $LiCaBO_3$. Nebenphasen sind $Ca_3B_2O_6$ und CaO. Im Abgleich mit dem zugehörigen Phasendiagramm (Abbildung A.4) ergibt sich bei den beiden Hauptphasen eine Übereinstimmung. Das Vorhandensein der Nebenphasen lässt sich über unvollstädige Teilreaktionen erklären. Die DTA/TG-Analyse (Abbildung 4.36) zeigt einen Reaktionspeak bei etwa 690 °C, der mit dem Auftreten der Schmelzphase im Phasendiagramm übereinstimmt.

In analoger Weise wie der Sinterzusatz 11.1 wurde der Sinterzusatz 11.2 (Abbildung A.4) hergestellt. Die sich bildenden Hauptphasen sind hier $Ca_3B_2O_6$ und $LiCaBO_3$ (Abbildung 4.37). Nebenphasen sind CaO sowie eine weitere, nicht identifizierbare Phase (Abgleich mit der Röntgenbeugungs-Datenbank ergab keine Übereinstimmungen). Vergleicht man nun die entsprechende Stelle im Phasendiagramm (Abbildung A.4) mit den Ergebnissen der röntgendiffraktometrischen Untersuchung (Abbildung 4.37) so fällt auf, dass die im Phasendiagramm nicht auftauchende Phase $Ca_3B_2O_6$ einen erheblichen Anteil im Beugungsdiagramm ausmacht. Die DTA/TG-Analyse (Abbildung 4.38) zeigt Reaktionspeaks bei etwa 440 °C, bei 660 °C und bei 890 °C. Die letzten beiden können Phasenübergängen im Phasendiagramm (Abbildung A.4) zugeordnet werden. Das Auftreten des ersten Peaks lässt sich aufgrund der niedrigen Temperatur mit dem vorliegenden Phasendiagramm nicht abgleichen.

4.3 Freie Sinterung von Presslingen

Kombinationen von Basiswerkstoffen (siehe Kapitel 4.1, Tabelle 4.1) und Additiven (siehe Kapitel 4.2) wurden, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, zu Werkstoffpulvern verarbeitet und anschließend an einer uniaxialen Handpresse zu einfachen Probekörpern verpresst. Die folgenden Unterkapitel (Kapitel 4.3.1 bis 4.3.3) beschäftigen sich zunächst mit den funktionalen Eigenschaften der zur Auswahl stehenden Werkstoffe. Im Kapitel 4.3.4 wird dann ein genauerer Blick auf die Mikrostruktur von in Frage kommenden Dichtmaterialien geworfen.

Tabelle 4.5: Korngrößenverteilung von Werkstoffen mit Additiven aus dem System Li_2O-B_2O_3.

Werkstoff	**Korngröße / μm**		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
BW2 + SZ2.1	0,37	1,09	3,73
BW1 + SZ2.2	0,47	1,00	1,84
BW1 + SZ2.3	0,54	1,52	3,89
BW1 + SZ2.4	0,57	1,33	2,76
BW1 + SZ2.5	0,45	1,06	2,14
BW1 + SZ2.6	0,33	0,75	1,49

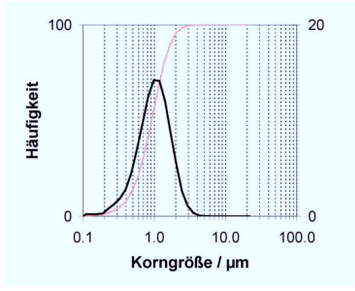


Abbildung 4.39: Typische Korngrößenverteilung eines mit Sinteradditiven versetzten Basiswerkstoffes nach der Homogenisierung und dem Mahlprozess (Nassmahlung in Ethanol mit ZrO_2-Mahlkugeln; 24 h auf der Rollenbank). Hier beispielhaft gezeigt für BW1 mit 10 Mol% $LiBO_2$ Sinteradditiv.

4.3.1 Einfluss der Additive auf das Sinterverhalten

Da die Werkstoffe in dieser Arbeit alle auf die gleiche Art und Weise über einen Nassmahlprozess gemahlen und homogenisiert wurden (siehe dazu Kapitel 3.2.1), sind die Korngrößenverteilungen vergleichbar. Die mittlere Korngröße liegt bei allen Werkstoffpulvern bei etwa 1 μm. Die Tabelle 4.5 gibt einen Überblick die Korngrößenverteilung der Werkstoffe mit Additiven aus dem System Li_2O-B_2O_3. In Abbildung 4.39 ist beispielhaft die Korngrößenverteilung des Basiswerkstoffes 1 mit dem Sinterzusatz 2.2 dargestellt.

Um die Anzahl möglicher Sinterversuche einzuschränken, wurde eine Vorauswahl der Basiswerkstoffe aus Tabelle 4.1 vorgenommen. Da die Basiswerkstoffe (BW1, BW2, BW3) sowohl von ihrer elektrischen Leitfähigkeit als auch von ihrem angepassten TAK geeignet erscheinen, sollte das Sinterverhalten mit einem Additiv den

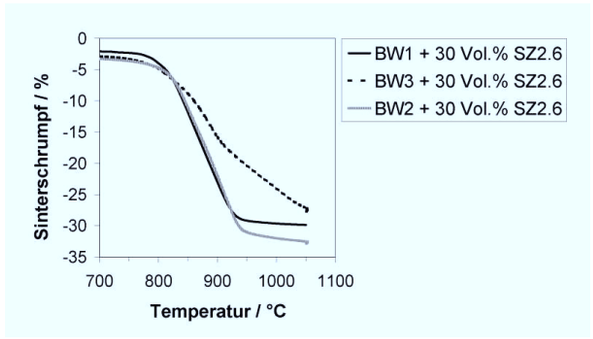


Abbildung 4.40: Relative Längenänderung als Funktion der Aufheiztemperatur. Die Messungen wurden durchgeführt an Pelletproben der Basiswerkstoffe, versetzt mit jeweils 30 Vol.% des Sinterzusatzes 2.6.

Ausschlag geben. Hierfür wurden den drei Basiswerkstoffen ein Sinteradditiv beigemischt und das Sinterverhalten an Pelletproben in einem Dilatometer untersucht (siehe Kapitel 3.5.2). Die Abbildung 4.40 zeigt das Sinterverhalten der Basiswerkstoffe, versetzt mit jeweils 30 Vol.% des Sinterzusatzes 2.6. Beim BW1 und BW2 sind die Sinterkurven deutlich zu niedrigen Sintertemperaturen hin verschoben. Ohne Sinteradditive würden diese Basiswerkstoffe erst bei ca. 1400 °C dicht sintern. Beim BW3 hat sich gezeigt, dass er ohne Additiv bei etwa 1600 °C dicht sintert. Mit Additiv verschiebt sich auch die Sinterkurve des BW3 in Richtung niedrigerer Temperaturen, jedoch nicht in gleichem Maße wie bei den Basiswerkstoffen 1 und 2. Während sich die relativen Längenänderungen bei etwas unter 1000 °C noch deutlicher unterscheiden, so nähern sie sich bei Temperaturen darüber immer mehr an. Abbildung 4.41 zeigt bei 1050 °C gesinterte Proben der Materialien aus Abbildung 4.40. Aufgrund dieser Beobachtungen wird nun im Folgenden mit den Basiswerkstoffen 1 und 2 gearbeitet.

Die Tabelle 4.6 gibt einen Überblick über die Zusammensetzungen der getesteten Werkstoffe. Gleichzeitig verweist sie auf Abbildungen, die die Ergebnisse der durchgeführten Sinterexperimente darstellen. Hierfür wurden Stäbchenproben

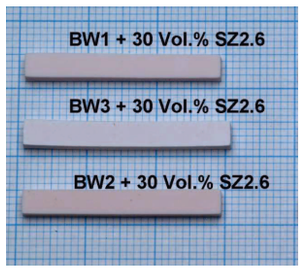


Abbildung 4.41: Bei 1050 °C gesinterte Stäbchenproben der Materialien aus Abbildung 4.40. Die Grünkörper hatten eine durch die Pressform vorgegebene Länge von 40 mm und eine Breite von 5 mm.

((40x5) mm^2) angefertigt, die bei 1050 °C für 5 h gesintert wurden. Aus der Stäbchenlänge vor und nach dem Sintern konnte die relative Längenänderung $\frac{\Delta l}{l_0}$, im folgenden als Sinterschrumpf bezeichnet, berechnet werden. l_0 bezeichnet die Ausgangslänge des Stäbchens und Δl ist die Länge die das Stäbchen durch den Sintervorgang geschrumpft ist. Die angegebene realtive Dichte $\rho_{rel.}$ bezeichnet im folgenden immer die absolute Dichte ρ (vor bzw. nach dem Sintern) bezogen auf die theoretische Dichte $\rho_{th.}$ (siehe Kapitel 3.5.1):

$$\rho_{rel.} = \frac{\rho}{\rho_{th.}}. \tag{4.7}$$

Wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, wurde die absolute Dichte des Grünkörpers geometrisch und die absolute Dichte des gesinterten Körpers über die Archimedes-Methode bestimmt. Mit Hilfe eines Gaspyknometers konnte die theoretische Dichte der gesinterten Werkstoffe gemessen werden. Die Messwerte, die in den folgenden Abbildungen dargestellt sind, stellen den Mittelwert aus zwei bis vier Einzelmessungen dar. Daraus lässt sich der mittlere Fehler des Mittelwertes berechnen. Sowohl für den Sinterschrumpf als auch für die realtiven Dichten ergibt sich somit ein Fehler von <2%.

Der Sinterzusatz 2.7 (B_2O_3) aus dem Phasendiagramm A.1 ist in Tabelle 4.6 nicht aufgeführt, da sich in Voruntersuchungen schnell gezeigt hatte, dass er als alleiniges Sinterhilfsmittel ungeeignet ist. Additivanteile von bis zu 15 Mol% B_2O_3 wurden den Basiswerkstoffen beigemischt und hergestellte Presslinge wurden anschließend

Tabelle 4.6: Übersicht über die Zusammensetzungen der getesteten Werkstoffe. Sie stellen jeweils Kombinationen aus einem Basiswerkstoff (siehe Tabelle 4.1) und einem Sinteradditiv (siehe Kapitel 4.2) dar. (*): diese Werkstoffe wurden bei 550 °C 1h vorkalziniert. (**): bei diesen Werkstoffen wurden die Sinteradditive nicht vorsynthetisiert. Die relative Dichte und die relative Längenänderung (Sinterschrumpf) der bei 1050 °C gesinterten Werkstoffe wird in den jeweils zugehörigen Abbildungen dargestellt.

Basis	**Additiv**				**rel. Dichte und**
		Gew.%	Vol.%	Mol%	**Sinterschrumpf**
BW2 +	SZ2.1	2, 4, 9, 14	5, 10, 20, 30	4, 7, 15, 23	Abb. 4.42, 4.43
BW1 +	SZ2.1 (*)	2, 16	6, 32	4, 25	Abb. 4.44, 4.45
BW1 +	SZ2.2	5, 11, 28	11, 26, 51	4, 10, 25	Abb. 4.46, 4.47
BW1 +	SZ2.3	14, 31, 57	20, 40, 67	4, 10, 25	Abb. 4.48, 4.49
BW2 +	SZ2.3 (**)	3, 6, 13, 20	5, 10, 20, 30	3, 6, 13, 19	Abb. 4.50, 4.51
BW1 +	SZ2.4	7, 17, 39	12, 26, 51	4, 10, 25	Abb. 4.52, 4.53
BW1 +	SZ2.5	6, 14, 33	9, 22, 46	4, 10, 25	Abb. 4.54, 4.55
BW1 +	SZ2.6	6, 14	10, 22	-	Abb. 4.56, 4.57
BW1 +	SZ9.1	13, 28	17, 35	4, 10	Abb. 4.58, 4.59
BW1 +	SZ9.2	10, 24	11, 25	4, 10	Abb. 4.60, 4.61
BW1 +	SZ10.1	4, 15, 33	4, 14, 30	1, 4, 10	Abb. 4.62, 4.63
BW1 +	SZ10.2	7, 24	6, 20	1, 4	Abb. 4.64, 4.65
BW1 +	SZ11.1	6, 15, 34	9, 20, 43	4, 10, 25	Abb. 4.66, 4.67
BW1 +	SZ11.2	6, 15, 34	8, 19, 41	-	Abb. 4.68, 4.69

bei 1050 °C für 5 h gesintert. Die gesinterten Proben wiesen jedoch alle Porositäten von >40% auf.

Der Werkstoff mit dem Sinterzusatz 2.1 (LiOH) wurde auf zwei verschiedene Arten gesintert: zum Einen als unkalziniertes Pulver und zum Anderen als kalziniertes Pulver. Die Kalzinierung bei 550 °C, 1 h hatte den Zweck die Reaktion von Lithiumhydroxid zu Wasser (Reaktionsgleichung 4.5) vor der eigentlichen Sinterung einzuleiten und somit einem Abdampfen von Wasser während des Sinterprozesses vorzubeugen. In den Abbildungen 4.42 und 4.44 wird jedoch ersichtlich, dass diese Vorkalzinierung für den Sinterprozess keinen Vorteil bringt. Die relative Dichte der Proben bestehend aus vorkalziniertem Werkstoff ist sogar deutlich geringer als die Dichte der Proben bestehend aus unkalziniertem Werkstoff. Ein augenscheinlicher Unterschied liegt in der Stärke des Sinterschrumpfes. Der unnatürlich hohe Sinterschrumpf beim unkalzinierten Werkstoff (Abbildung 4.42) macht physikalisch keinen Sinn und läßt sich nur durch einen Massenverlust und ein daraus resultierendes in sich Zusammenfallen der Probe erklären. Das Lithiumhydroxid wandelt sich in einem Temperaturintervall von 450 bis 850 °C unter der Abgabe von Wasser (gemäß Gleichung 4.5) in Lithiumoxid um. Bei Additivanteilen über 15 Mol% wird dieser Effekt besonders deutlich. Offensichtlich hinterläßt das abgedampfte Wasser jedoch auch Poren, die zu der aus Abbildung 4.42 abzulesenden Restporosität führen. Die Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der im jeweiligen Schaubild dargestellten Proben zeigen dichte Proben mit vereinzelten geschlossenen Poren (kleine schwarze Punkte in den Bildern). Der Riss in der ersten Probe in Abbildung 4.43 ist auf den uniaxialen Pressvorgang bei der Herstellung der Probe zurück zu führen. Hierbei bilden sich leicht Dichteinhomogenitäten innerhalb der Probe aufgrund der Wandreibung. Dies kann zu Verspannungen und schließlich zu einer Rissbildung führen.

Die Abbildung 4.46 zeigt die relative Dichte und den Sinterschrumpf in Abhängigkeit des Sinterzusatzes 2.2. Sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Additivanteilen ist eine nahezu hundertprozentige Verdichtung festzustellen. Bemerkenswert ist, dass beim höchsten Additivanteil ein etwas erhöhter Sinterschrumpf festgestellt werden kann. Zu erklären wäre dies eventuell mit einer größeren Menge von abgedampftem Additiv bei höheren Temperaturen. Der Volumen- und Massenverlust könnte dann zu einer stärkeren Umgruppierung der verbleibenden Masse führen. Die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.47 lassen keine Porosität der gesinterten Proben erkennen.

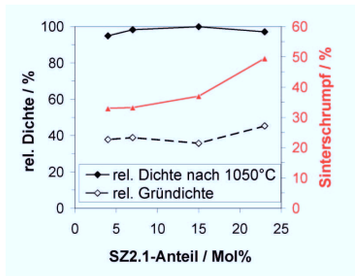


Abbildung 4.42: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.1-Anteils. Gezeigt sind die Messwerte für den nicht vorkalzinierten Werkstoff mit dem Basiswerkstoff BW2 (siehe Tabelle 4.6).

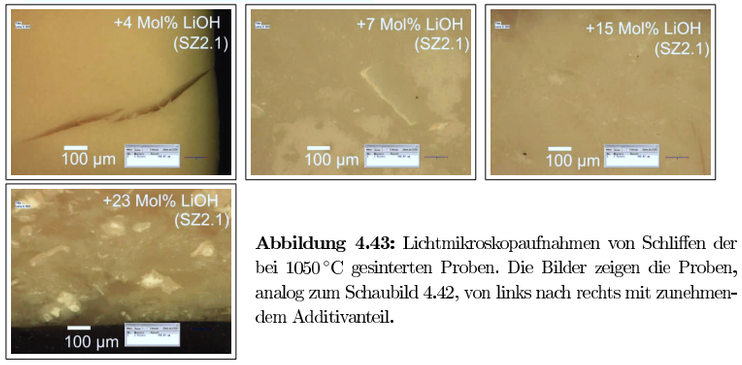


Abbildung 4.43: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben. Die Bilder zeigen die Proben, analog zum Schaubild 4.42, von links nach rechts mit zunehmendem Additivanteil.

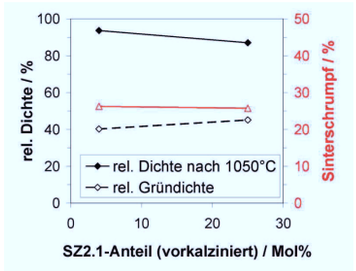


Abbildung 4.44: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.1-Anteils (siehe Tabelle 4.6). Das Werkstoffpulver wurde bei 550 °C für 1 h vorkalziniert.

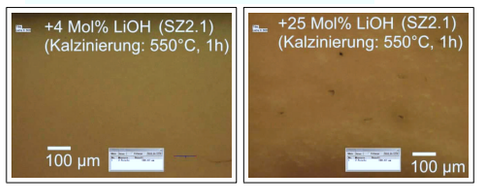


Abbildung 4.45: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.44).

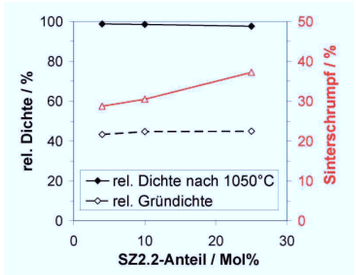


Abbildung 4.46: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.2-Anteils (siehe Tabelle 4.6).

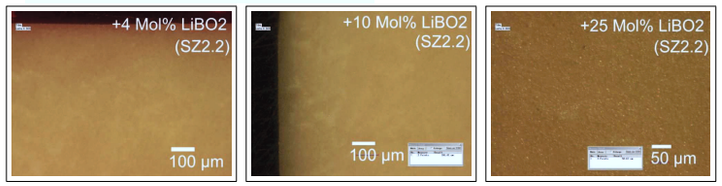


Abbildung 4.47: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.46).

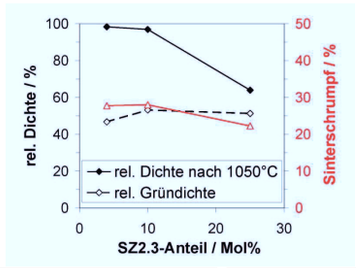


Abbildung 4.48: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.3-Anteils (siehe Tabelle 4.6).

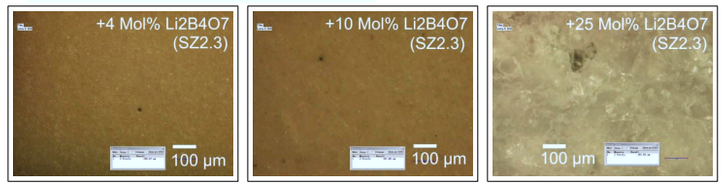


Abbildung 4.49: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.48).

Der Sinterzusatz 2.3 wurde dem Basiswerkstoff einmal im vorsynthetisierten Zustand (als $Li_2B_4O_7$) und als Mischung von B_2O_3 und LiOH zugegeben. Die Abbildung 4.48 zeigt die relative Dichte und den Sinterschrumpf in Abhängigkeit des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.3. Bei hohen Additivanteilen nimmt hier die relative Dichte und der Sinterschrumpf ab. Dies lassen auch die Lichtmikroskopaufnahmen erkennen: beim höchsten Additivanteil wirkt die gesamte Probe glasartig mit bis zu 100 μm großen Poren (dunkler Fleck in der Abbildung). Die Abbildung 4.50 zeigt die relative Dichte und den Sinterschrumpf in Abhängigkeit des nicht vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.3. Im Gegensatz zur Abbildung 4.48 führt ein steigender Additivanteil nicht zu einer erhöhten Porosität der Probe. Die realtive Dichte nimmt hier einen ähnlichen Verlauf wie in Abbildung 4.42. Dies kann man offensichtlich auf die Wirkung des freien LiOH im Werkstoffverbund zurück führen. Die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.51 lassen keine Porosität der gesinterten Proben erkennen.

Die Abbildung 4.52 zeigt die relative Dichte und den Sinterschrumpf in Abhängigkeit des Sinterzusatzes 2.4. Sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Additivan-

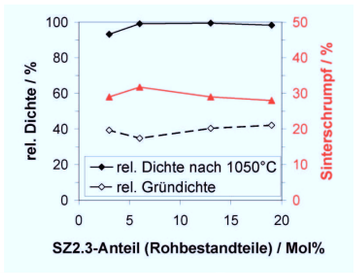


Abbildung 4.50: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des nicht vorsynthetisierten SZ2.3-Anteils (siehe Tabelle 4.6).

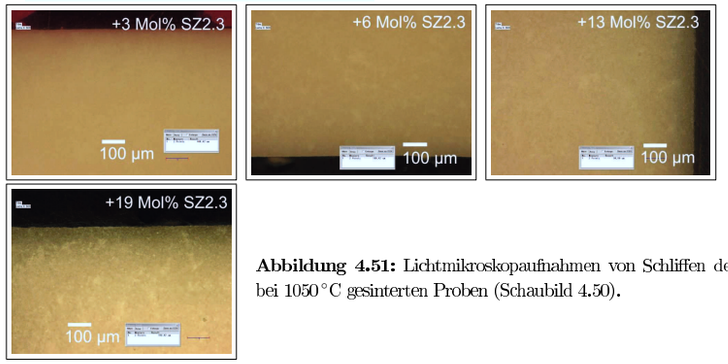


Abbildung 4.51: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.50).

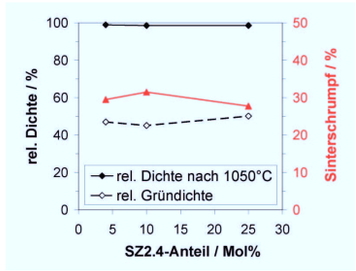


Abbildung 4.52: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.4-Anteils (siehe Tabelle 4.6).

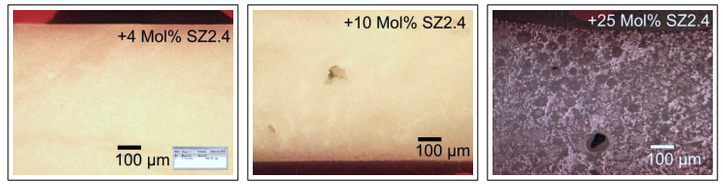


Abbildung 4.53: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.52).

teilen ist eine nahezu hundertprozentige Verdichtung festzustellen. Der maximale Sinterschrumpf liegt hier bei etwa 30 %. Die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.53 bestätigen im wesentlichen den Verlauf der Grafik. Erkennbar sind sehr dichte Proben mit scharfen Kanten. Die Bilder der Proben mit 10 und 25 Mol% Sinterzusatz zeigen ein bis zwei größere Poren, die aber ansonsten untypisch für die restliche Probe sind.

Die Abbildung 4.54 zeigt die relative Dichte und den Sinterschrumpf in Abhängigkeit des Sinterzusatzes 2.5. Sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Additivanteilen ist eine nahezu hundertprozentige Verdichtung festzustellen. Eine Erhöhung des Additivanteils hat eine erhebliche Verstärkung des Sinterschrumpfes auf knapp unter 40 % zur Folge, was wiederum mit einem erhöhten Massen- und Volumenverlust durch den Sinterzusatz erklärt werden könnte. Der hohe Anteil von 27 Mol% LiOH (vergleiche Tabelle 4.3)) im Sinterzusatz 2.5 könnte hierfür eine Ursache sein. Die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.55 zeigen im wesentlichen Dichte Proben mit glatten Kanten.

Die Abbildung 4.56 zeigt die relative Dichte und den Sinterschrumpf in Abhän-

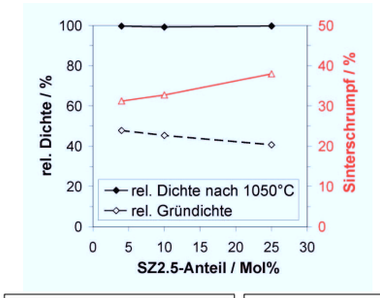


Abbildung 4.54: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.5-Anteils (siehe Tabelle 4.6).

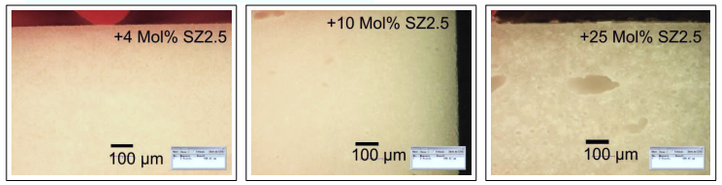


Abbildung 4.55: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.54).

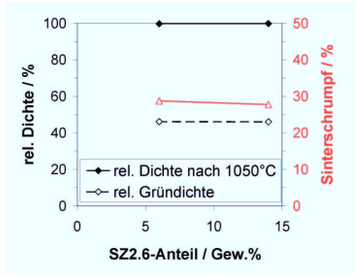


Abbildung 4.56: Relative Dichte und lineararer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.6-Anteils (siehe Tabelle 4.6).

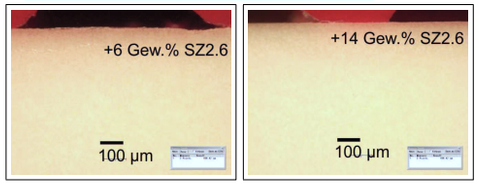


Abbildung 4.57: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.56).

gigkeit des Sinterzusatzes 2.6. Da eine exakte Auflösung der Zusammensetzung dieses Sinterzusatzes über eine XRD-Analyse aufgrund eines sehr hohen amorphen Anteils nicht erfolgen konnte (siehe dazu Kapitel 4.2.2), konnte in Tabelle 4.8 die Molmassenzusammensetzung nicht berechnet werden. Aus diesem Grund orientieren sich die beigemischten Gewichtsanteile an denen der anderen Additive. Die Volumenanteile konnten dann mit Hilfe der aus dem Gaspyknometer bestimmten Dichte errechnet werden. Sowohl bei 6 als auch bei 14 Gew.% Additivanteil ist eine nahezu komplette Verdichtung festzustellen. Die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.57 bestätigen die Grafik.

Die Abbildung 4.58 zeigt die relative Dichte und den Sinterschrumpf in Abhängigkeit des Sinterzusatzes 9.1. Sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Additivanteilen ist eine nahezu hundertprozentige Verdichtung festzustellen, mit der Tendenz einer niedrigeren realtiven Dichte beim geringeren Additivanteil. Die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.59 zeigen dichte Proben.

Beim Sinterzusatz 9.2 ist bei geringeren Additvanteilen eine deutlich geringere Dichte als bei hohen erkennbar (siehe Abbildung 4.60). Schaut man sich die Zusammensetzung dieses Sinterzusatzes an (vergleiche Tabelle 4.4) so erkennt man, dass die Ausgangsstoffe im wesentlichen erhalten geblieben sind (1/3 Al_2O_3 und 2/3

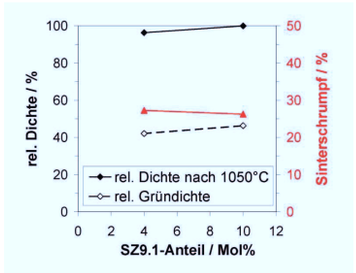


Abbildung 4.58: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ9.1-Anteils (siehe Tabelle 4.6).

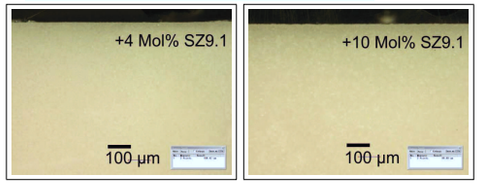


Abbildung 4.59: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.58).

$Li_2B_4O_7$). 4 Mol% $Li_2B_4O_7$ führten in Kombination mit dem BW1 zu dichten Proben (siehe Abbildung 4.48). Der zusätzliche Anteil von Al_2O_3 in der Probe wirkt sich hier sinterhemmend aus. Die Abbildung 4.61 zeigt die dichte Probe mit dem höheren Additivanteil.

Die Abbildung 4.62 zeigt die relative Dichte und den Sinterschrumpf in Abhängigkeit des Sinterzusatzes 10.1. Sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Additivanteilen ist eine nahezu hundertprozentige Verdichtung festzustellen. Die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.63 zeigen Dichte Proben.

Ebenso dichte Proben zeigt die Abbildung 4.65. Die zugehörige Grafik in Abbildung 4.64 bestätigt diesen Eindruck. Um die Gewichts- und Volumenanteile des Sinteradditivs am Gesamtwerkstoff zu begrenzen, wurde der maximale Additivanteil auf 4 Mol% beschränkt. Relative Dichte sowie den Sinterschrumpf in Abhängigkeit des Sinterzusatzes 11.1 zeigt die Abbildung 4.66. Sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Additivanteilen werden die Proben nach der Sinterung nahezu hundertprozentig dicht. Die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.67 zeigen dichte Proben.

Bei den Proben mit dem Sinterzusatz 11.2 ist die Tendenz einer höheren Verdichtung bei höherem Additivanteil erkennbar (siehe Abbildung 4.68). Die Licht-

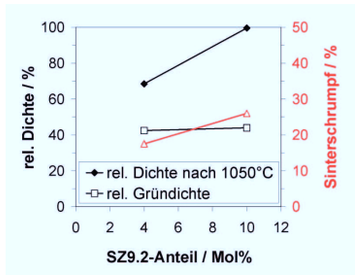


Abbildung 4.60: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ9.2-Anteils (siehe Tabelle 4.6).

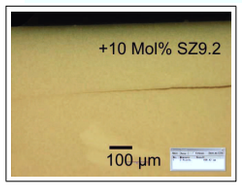


Abbildung 4.61: Lichtmikroskopaufnahme vom Schliff einer bei 1050 °C gesinterten Probe (Schaubild 4.60).

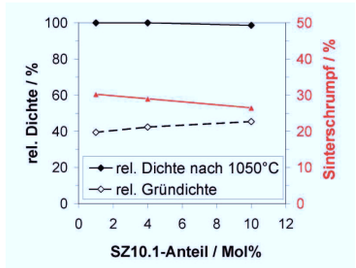


Abbildung 4.62: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ10.1-Anteils (siehe Tabelle 4.6).

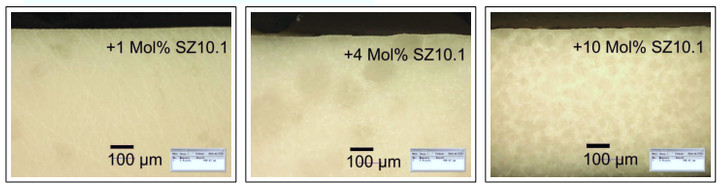


Abbildung 4.63: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.62).

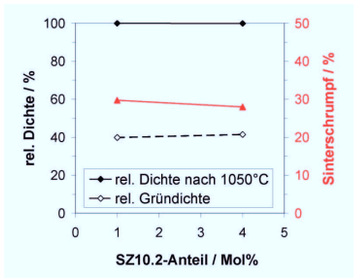


Abbildung 4.64: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ10.2-Anteils (siehe Tabelle 4.6).

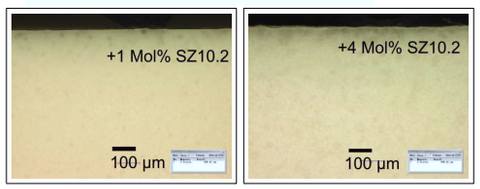


Abbildung 4.65: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.64).

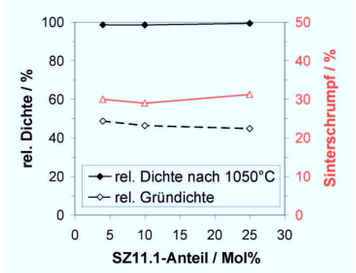


Abbildung 4.66: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ11.1-Anteils (siehe Tabelle 4.6).

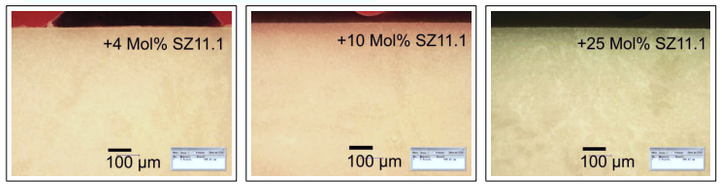


Abbildung 4.67: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.66).

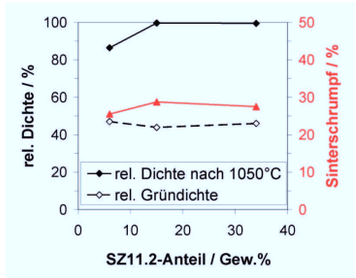


Abbildung 4.68: Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ11.2-Anteils (siehe Tabelle 4.6).

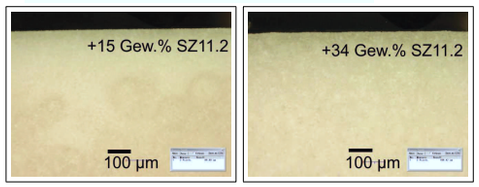


Abbildung 4.69: Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.68).

mikroskopaufnahmen in Abbildung 4.69 zeigen die dichten Proben mit den beiden höheren Additivanteilen.

Alle getesteten Sinteradditive zeigen positive Auswirkungen auf die Verdichtung der Basiswerkstoffe 1 und 2. In den meisten Fällen reichen geringe Additivanteile von 1 bis 4 Mol% um eine nahezu hundertprozentige Verdichtung der Werkstoffe zu erreichen. Höhere Sinterzusatzanteile von mehr als 20 Mol% führen beispielsweise im Falle des SZ2.3 zu einer rapiden Abnahme der relativen Dichte. Im Gegensatz dazu waren beim SZ9.2 und SZ11.2 ein Anteil von 4 Mol% nicht ausreichend um eine komplette Verdichtung zu erreichen. Die übrigen Proben wurden jedoch sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Sinterzusatzanteilen mit einer relativen Sinterdichte von >98% dicht. Hieraus ergeben sich eine Vielzahl an möglichen Werkstoffen für eine isolierende Dichtung. Im folgenden Unterkapitel soll die Werkstoffauswahl durch eventuelle Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit weiter eingeschränkt werden.

4.3.2 Einfluss der Additive auf die elektrische Leitfähigkeit

An dicht gesinterten Werkstoffen aus Kapitel 4.3.1 wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Hierfür wurde das in Kapitel 3.5.3 beschriebene Messverfahren angewandt. Die Leitfähigkeiten wurden als Funktion der Temperatur und des Sinteradditivanteils bestimmt. Messungen wurden sowohl an Luft als auch in Brenngasatmosphäre durchgeführt (siehe Kapitel 3.5.3). Die Schaubilder der Messungen sind im Anhang B aufgeführt. Die Tabelle 4.7 zeigt die Leitfähigkeiten an Luft bei 800 °C und die Aktivierungsenergien (für das Additivsystem SZ2). Die entsprechenden Leitfähigkeiten unter Brenngasatmosphäre sind identisch. Im Abgleich mit den Leitfähigkeitswerten der Basiswerkstoffe aus Kapitel 4.1.3 wird ersichtlich, dass alle Sinteradditive diese Leitfähigkeiten erhöht haben. Aus den Schaubildern in Anhang B wird auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Werkstoffe deutlich. Bei Temperaturen <600 °C ist die Leitfähigkeit bei vielen Werkstoffen im Vergleich zu den Basiswerkstoffen nicht oder nur leicht erhöht. Bei der Betrachtung der Werkstoffe aus Tabelle 4.7 mit Additiven aus dem System SZ2 (siehe Phasendiagramm A.1) sind zwei Dinge auffällig: Es gibt Werkstoffe bei denen mit steigendem Additivanteil die Leitfähigkeit steigt, und es gibt Werkstoffe mit der umgekehrten Tendenz. Additive, die die Leitfähigkeit erhöhen, haben einen erhöhten Anteil LiOH (vergleiche Phasendiagramm A.1 und Kapitel 4.2). Die Röntgenbeugungsanalyse in Kapitel 4.3.4 zeigt beim Werkstoff mit reinen LiOH (SZ2.1) als Additiv zwei MgO-Hauptphasen, aber keine lithiumhaltige Phase. Die beiden MgO-Phasen haben zwei unterschiedliche a-Gitterkonstanten. Kubisches MgO hat eine a-Gitterkonstante von etwa 421 pm. Durch den wahrscheinlichen Einbau von Lithiumionen in das Gitter kommt es zu einer Aufweitung der Gitterkonstanten auf etwa 422 pm (der Atomdurchmesser von Lithium liegt bei 304 pm). Ein solcher Einbau von Lithiumionen in MgO wurde auch von C. Trionfetti *et. al* [53] beobachtet. Dies legt folgende Vermutung nahe: Es findet ein Lithium-Ionenfluss statt, aufgrund einer Dotierung der MgO-Kristallstruktur mit Lithium. Eine Erhöhung des entsprechenden Additivs führt gleichfalls zu einem Anstieg in der Leitfähigkeit. Kommt es bei Additiven aus dem System SZ2 bei der Phasenbildung zu einer Dominanz borhaltiger Phasen, so sinkt die Leitfähigkeit wieder. Dass Bortrioxid die Leitfähigkeit der Basiswerkstoffe nicht erhöht, konnte mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen werden. Die sich mit dem BW1 bildende Hauptphase war $Mg_3B_2O_6$ (vergleiche Kapitel 4.3.4).

Tabelle 4.7: Übersicht über elektrische Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien getesteter Werkstoffe. Gezeigt sind die elektrischen Leitfähigkeiten (σ) bei 800 °C an Luft. Die Messungen wurden an bei 1050 °C dicht gesinterten Proben durchgeführt (siehe Tabelle 4.8). Die Aktivierungsenergien sind für das angegebene Temperaturintervall bestimmt worden. (*): Die Mengenanteile dieser Sinterzusätze sind in Volumenprozent angegeben.

Basis	**Additiv**		**σ bei 800 °C**	**Aktivierungsenergie**
		Mol%	10^{-4} S/cm	(600 °C - 900 °C) / eV
BW2 +	SZ2.1	7, 15, 23	6, 6, 28	1,1 ; 0,9 ; 0,5
BW1 +	SZ2.2	4, 10, 25	18, 7, 3	2,3 ; 2,4 ; 1,9
BW1 +	SZ2.3	4, 10	6, 2	2,3 ; 2,0
BW1 +	SZ2.4	4, 10, 25	12, 5, 0,5	2,2 ; 1,8 ; 1,1
BW1 +	SZ2.5	4, 10, 25	8, 6, 366	1,9 ; 1,4 ; 0,8
BW1 +	SZ2.6 (*)	10, 22, 30	10, 9, 5	1,9 ; 1,3 ; 2,9
BW1 +	SZ9.1	4, 10	17, 10	
BW1 +	SZ9.2	10	11	
BW1 +	SZ10.1	1, 4, 10	5, 9, 9	
BW1 +	SZ10.2	1, 4	12, 11	
BW1 +	SZ11.1	4, 10, 25	6, 8, 8	
BW1 +	SZ11.2 (*)	19, 41	18, 131	

Im Folgenden soll nun geklärt werden, welche Werkstoffe sich für eine Isolationsschicht eignen. Betrachten wir hierfür einen SOFC-Stack mit 30 Zellen, wobei jede eine aktive Zellfläche von 100 cm², einen Zellwiderstand von 0,2 Ωcm², eine konstante Spannung von 0,7 V und eine Stromdichte von 0,5 A/cm² besitzt. Unter der Vernachlässigung von Kontaktverlusten ergibt sich somit ein Wirkungsgrad von 86 % [54]. Durch Verlustströme über die Isolationsschicht wird dieser Wirkungsgrad vermindert. Dabei ist ein Verlust durch Parasitärströme über die Isolationsschicht von 1% vom Systemwirkungsgrad bei SOFC-Betriebstemperatur von 800 °C zulässig. Hieraus lässt sich ein zulässiger Verluststrom von 0,36 A (bei einem Gesamtstromfluss von 50 A) ableiten. Bei der angenommenen Zellspannung von 0,7 V ergibt sich ein geforderter Widerstand von 1,9 Ω. Bei einer angenommenen Isolationsfläche von 47,2 cm² (im CSZ-Design) führt dies zu einem geforderter flächenspezifischer Wi-

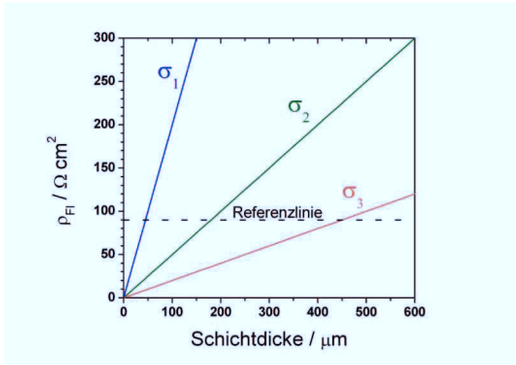


Abbildung 4.70: Flächenspezifischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke. Beispielhaft sind die Verläufe für drei verschiedene Materialparameter aus Tabelle 4.7 gezeigt: $\sigma_1 = 0{,}5{\cdot}10^{-4}\ \frac{S}{cm}$, $\sigma_2 = 2{\cdot}10^{-4}\ \frac{S}{cm}$, $\sigma_3 = 5{\cdot}10^{-4}\ \frac{S}{cm}$. Die Referenzlinie bei $90\,\Omega\mathrm{cm}^2$ bezieht sich hier auf eine Isolationsfläche von $47{,}2\,\mathrm{cm}^2$.

derstand von $90\,\Omega\mathrm{cm}^2$. Für dieses Beispiel sind in Abbildung 4.70 die ρ_{Fl}-Werte als Funktion der Isolationsschichtdicke für drei verschiedene Leitfähigkeiten (σ_1, σ_2 und σ_3), jeweils unterschiedlicher Werkstoffe aus Tabelle 4.7, dargestellt. σ_1 hat hier einen Wert von $0{,}5{\cdot}10^{-4}\ \frac{S}{cm}$ und steht für den Werkstoff BW1 mit 25 Mol% SZ2.4. σ_2 hat den Wert $2{\cdot}10^{-4}\ \frac{S}{cm}$ und steht für den Werkstoff BW1 mit 10 Mol% SZ2.3. σ_3 hat den Wert $5{\cdot}10^{-4}\ \frac{S}{cm}$ und entspricht dem Werkstoff BW1 mit 30 Mol% SZ2.6. Die Schnittpunkte mit dem Referenzwert von $90\,\Omega\mathrm{cm}^2$ weisen die jeweils notwendige minimale Isoaltionsschichtdicke zu. Für den Fall von $\sigma_1 = 0{,}5{\cdot}10^{-4}\ \frac{S}{cm}$ beträgt diese $45\,\mu$m.

Im Folgenden wird mit Additiven aus dem System des SZ2 (Phasendiagramm A.1) weitergearbeitet, da die Leitfähigkeit durch die restlichen Additive tendenziell zu sehr erhöht wird.

4.3.3 Einfluss der Additive auf den TAK

Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, konnten die thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) der Basiswerkstoffe mit Hilfe der *Thomas-Gleichung* berechnet werden. Dies

Tabelle 4.8: Übersicht über die thermischen Ausdehnungskoeffizienten verschiedener getesteter Werkstoffe im Temperaturintervall von 30 - 800 °C. Die Messungen wurden, wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, mit Hilfe eines Dilatometers an gesinterten (1050 °C) Stäbchenproben durchgeführt. (*): diese Werkstoffe wurden bei 550 °C 1 h vorkalziniert. (**): bei diesen Werkstoffen wurden die Sinteradditive nicht vorsynthetisiert.

Basis	**Additiv**				**TAK für**
		Gew.%	Vol.%	Mol%	$\Delta\mathbf{T = 30\text{-}800\,°C}$ / $\mathbf{10^{-6}\,K^{-1}}$
BW2 +	SZ2.1	4	10	7	13,6
BW1 +	SZ2.1 (*)	2	6	4	13,3 (Abb. 4.71)
BW1 +	SZ2.2	5	11	4	13,3
BW1 +	SZ2.3	14	20	4	12,4 (Abb. 4.71)
BW2 +	SZ2.3 (**)	6	10	6	13,1
BW1 +	SZ2.6	14	20	-	12,6 (Abb. 4.71)
BW1 +	SZ2.6	22	31	-	12,5
BW2 +	SZ2.6	22	31	-	12,6
BW1 +	-	-	-	-	12,3 (Abb. 4.4)
BW2 +	-	-	-	-	13,1 (Abb. 4.4)

ermöglichte eine relativ genaue TAK-Anpassung an den Stahl (siehe Abbildung 4.4). Im folgenden soll nun untersucht werden, in wie weit die Additive den Verlauf der TAK-Werte der Basiswerkstoffe beeinflussen. Die Tabelle 4.8 gibt einen Überblick über die untersuchten Werkstoffe [‖] sowie deren TAK-Werte im Temperaturintervall von 30 - 800 °C. Zum Vergleich zeigen die untersten beiden Zeilen in der Tabelle nochmals die TAK-Werte der Basiswerkstoffe 1 und 2 ohne Sinteradditive. Es wird deutlich, dass die Additive die TAK-Werte der Basiswerkstoffe nur geringfügig zu höheren Werten hin verschieben. Die Abbildung 4.71 zeigt somit über den gesamten Temperaturverlauf eine gute Anpassung der TAK-Werte an den TAK des Stahls. Betrachtet man die TAK-Werte der Werkstoffe mit gleichem Basiswerkstoff (BW1) so ist erkennbar, dass der SZ2.1 (LiOH) den TAK am stärksten beeinflusst. Additive mit erhöhtem Bortrioxidanteil wie der SZ2.6 haben einen sehr geringen Einfluß (siehe Tabelle 4.8).

Um diesen Sachverhalt zu bestätigen wurden 0,1 mm dünne Crofer-Stahlfolien in

[‖] Die Molmassenanteile des SZ2.6 konnten, wie in Kapitel 4.3.1 erwähnt, aufgrund der nicht eindeutigen Phasenbestimmung nicht berechnet werden.

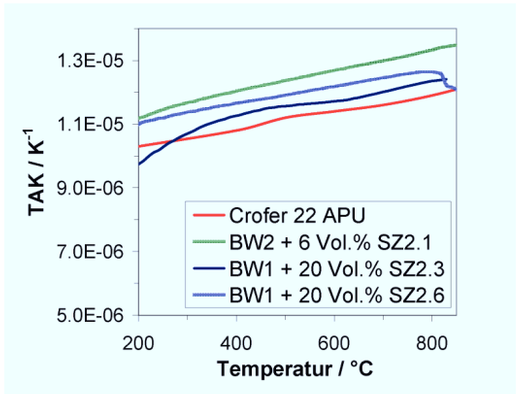


Abbildung 4.71: TAK als Funktion der Temperatur für ausgewählte Werkstoffe aus Tabelle 4.8. Die rote Kurve gibt den TAK-Verlauf des Stahls (Quelle: ThyssenKrupp) wieder.

Streifen geschnitten und mit einem Werkstoff aus Tabelle 4.8 siebbedruckt. Aufgedruckt wurde der BW1 mit 20 Vol.% SZ2.6. Der Feststoffanteil in der Siebdruckpaste liegt hier bei etwa 20 Vol% (Details zu Siebdruckschichten werden in Kapitel 3.2.2 erläutert). Die Schichtdicke wurde dabei so gewählt, dass sie annähernd der Dicke der Stahlfolie entspricht. Die Abbildung 4.72 zeigt bedruckte Proben vor und nach dem Sintern bei 1050 °C. Wären die TAK-Werte von Stahl und Keramik über den gesamten Temperaturbereich nicht so gut angepasst, so würde man einen bimetallähnlichen Effekt erwarten. Das heißt, es würde eine Verbiegung des Verbundes hin zum Material mit dem niedrigeren TAK zu erwarten sein. Aufgrund des verstärkten viskosen Fließens der Keramik während des Flüssigphasensinterns kommt es offensichtlich während der Sinterung nicht zum Verzug des Bauteils.

4.3.4 Strukturelle Untersuchungen

Die Mikrostruktur und der Phasenbestand vom BW1 mit Sinteradditiven aus dem System Li_2O-B_2O_3 (siehe Phasendiagramm A.1) sollen an dieser Stelle betrachtet werden. Eine genauere Analyse und Diskussion der Element- und Phasenverteilung soll jedoch erst in Kapitel 4.4, anhand der gesinterter Keramik auf dem Stahl erfol-

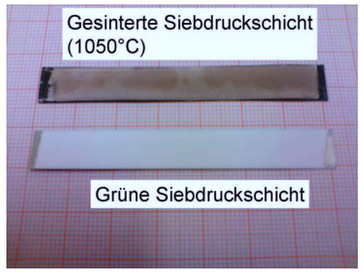


Abbildung 4.72: Siebbedruckter Streifen Stahlfolie (0,1 mm dick) vor und nach dem Sintern. Das aufgedruckte Material ist der BW1 mit 20 Vol.% SZ2.6. Ein Verbiegen des Verbundes von Stahl und Keramik aufgrund der Temperaturbehandlung (bis 1050 °C) wird nicht beobachtet. Dies spricht für eine gute TAK-Anpassung der Keramik an den Stahl.

gen.

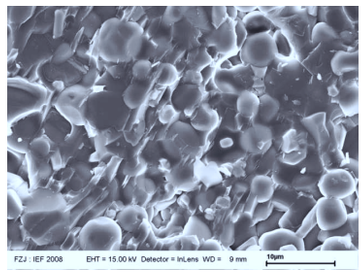
Die Tabelle 4.9 gibt einen Überblick über den Phasenbestand von verschiedenen Werkstoffkombinationen nach einer Sinterung bei 1050 °C. Untersucht wurden Werkstoffe mit einem Additivanteil von jeweils 20 Vol.%. Die nachgewiesenen Phasen sind nach ihren Gewichtsanteilen von oben nach unten geordnet, wobei die oberen beiden Phasen jeweils die Hauptphasen bilden. Beim SZ2.1 handelt es sich um LiOH, wobei in der Phasenanalyse (Tabelle 4.9) keine lithiumhaltige Phase nachgewiesen wurde. Auffällig war hier jedoch die Existenz von zwei MgO-Phasen mit zwei unterschiedlichen a-Gitterkonstanten. Dies deutet auf einen Einbau von Lithium in die kubische Gitterstruktur hin, was auch von C. Trionfetti *et. al* [53] beobachtet wurde. Die a-Gitterkonstante des kubischen MgO beträgt 421 pm und der Atomdurchmesser des Lithium-Ions hat einen Wert von 304 pm. Der Lithiumeinbau führt zu einer Erhöhung der a-Gitterkonstanten des MgO auf 422 pm. Die zweite Hauptphase, das Magnesiumhydroxid, entsteht bei der Reaktion von Magnesiumoxid mit Wasser. In einem Temperaturbereich von 350 °C bis 600 °C findet die Rückreaktion statt.

Mit steigendem Boroxidanteil im Additiv bilden sich die beiden Phasen $LiMgBO_3$ und $Mg_3B_2O_6$. Letztere wird bei hohem Boroxidanteil im Additiv (SZ2.3, SZ2.6, SZ2.7) schließlich dominant. In der Literatur [55, 56] findet sich $Mg_3B_2O_6$ bis ca. 1350 °C als stabile Phase.

Die Abbildungen 4.73 bis 4.75 zeigen REM-Aufnahmen (Sekundärelektronenbilder) von Bruchflächen gesinterter (1050 °C) Proben. Sie sollen die Wirkung der Sinteradditive auf den Basiswerkstoff 1 verdeutlichen. Beim SZ2.6 in Abbildung 4.73 ist deutlich eine Benetzung der Körner durch eine Flüssigphase erkennbar. Diffusions- und Rekristallisationsprozesse (siehe Kapitel 2.3.2) haben hier zu einem erhebli-

Tabelle 4.9: Übersicht über den Phasenbestand von Werkstoffen bestehend aus dem BW1 und Additiven aus dem System Li_2O-B_2O_3 (siehe Phasendiagramm A.1). Der Additivanteil beträgt jeweils 20 Vol.%.

Werkstoff (Bezeichnung)	Phasenbestand
BW1 + SZ 2.1	MgO (kubisch)
	$Mg(OH)_2$ (hexagonal)
	YSZ (kubisch)
	$MgZrO_3$ (orthorhombisch)
BW1 + SZ 2.2	MgO (kubisch)
	$LiMgBO_3$ (monoklin)
	ZrO_2 (monoklin)
	YSZ (tetragonal)
	$Mg_3B_2O_6$ (orthorhombisch)
BW1 + SZ 2.3	MgO (kubisch)
	$Mg_3B_2O_6$ (orthorhombisch)
	ZrO_2 (monoklin)
	YSZ (tetragonal)
	$LiMgBO_3$ (monoklin)
BW1 + SZ 2.6	ZrO_2 (monoklin)
	$Mg_3B_2O_6$ (orthorhombisch)
	YSZ (tetragonal)
	MgO (kubisch)
	YBO_3 (orthorhombisch)
	$LiMgBO_3$ (monoklin)
BW1 + SZ 2.7	$Mg_3B_2O_6$ (orthorhombisch)
	YSZ (tetragonal)
	MgO (kubisch)



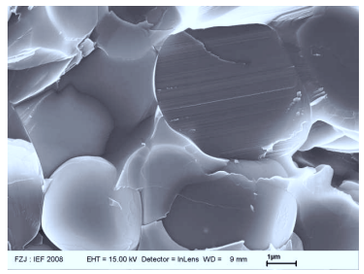
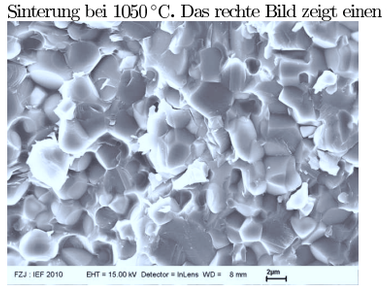


Abbildung 4.73: REM-Aufnahmen einer Bruchfläche des BW1 mit 30 Vol.% SZ2.6 nach einer Sinterung bei 1050 °C. Das rechte Bild zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des linken Bildes.



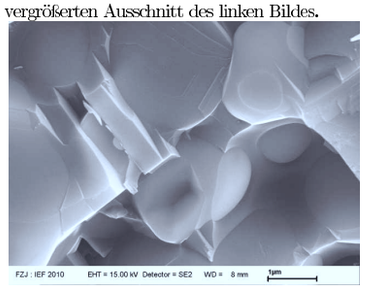


Abbildung 4.74: REM-Aufnahmen einer Bruchfläche des BW1 mit 10 Vol.% SZ2.2 nach einer Sinterung bei 1050 °C. Das rechte Bild zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des linken Bildes.

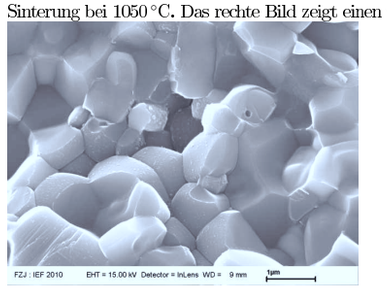


Abbildung 4.75: REM-Aufnahme einer Bruchfläche des BW1 mit 10 Vol.% SZ2.1 nach einer Sinterung bei 1050 °C.

chen Kornwachstum geführt. Zur Erinnerung: die mittlere Ausgangskorngröße der Werkstoffpulver liegt bei 1 μm. Beim Werkstoff mit dem SZ2.2 in Abbildung 4.74 ist ebenfalls eine gute Benetzung der Körner durch eine Flüssigphase erkennbar. Im Gegensatz zur Abbildung 4.73 scheint hier jedoch das Kornwachstum nicht so stark ausgeprägt zu sein. Betrachtet man den Werkstoff mit dem SZ2.1 (Abbildung 4.75), so fällt als erstes die Abwesenheit einer benetzenden Flüssigphase auf. Ein Vergleich mit der Tabelle 4.9 legt die Vermutung nahe, dass die Flüssigphasen durch die Borverbindungen gebildet werden. Beim SZ2.1, der nur LiOH enthält, baut sich das Lithium komplett in die MgO-Phase ein und führt dort dann zu der bereits angesprochenen Veränderung der a-Gitterkonstanten. Wie in Kapitel 4.3.1 bereits gezeigt werden konnte sind alle Proben nahezu hundertprozentig dicht.

4.4 Gehemmte Sinterung der Fügeschicht

4.4.1 Siebdruckpastenzusammensetzung

Anhand der Voruntersuchungen an Presskörpern konnten Werkstoffpulver ausgewählt werden, die wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben zu Siebdruckpasten verarbeitet wurden. Die Tabelle 4.10 gibt einen Überblick über die hergestellten Siebdruckpasten. Der Pulver-/Feststoffanteil in der Paste variierte je nach Werkstoff im Bereich von 5 bis 18 Vol.%. Der Grund hierfür lag in dem Bestreben, eine möglichst optimale fließ- und damit druckfähige Paste zu erhalten. Vergleichbare Druckeigenschaften der unterschiedlichen Pasten ergaben sich hier bei jeweils unterschiedlichen Feststoffanteilen. Das Verhältnis von Terpineol (94 Gew.%) zu Ethylzellulose (6 Gew.%) blieb dabei bei jeder hergestellten Paste konstant.

Die Gründichte der Siebdruckpaste mit dem Werkstoff BW1 + 22 Gew.% (30 Vol.%) SZ2.6 wurde mit Hilfe des in Kapitel 3.5.4 beschriebenen Lasertopographieverfahrens bestimmt und betrug 38 %. Der Einfluss verschiedener Disperigermittel und eines veränderten Binder:Pulver-Verhältnisses auf die Gründichte wurde beispielhaft an dieser Paste untersucht. Zunächst wurden Pasten aus Tabelle 4.10 unterschiedliche Dispergiermittel (BYK-P 104, Nuosperse FX 9086, Solsperse 3000) zugesetzt. Der Anteil der Dispergiermittel lag bei 10 mg/m^2 (BYK-P 104) bzw. 2 mg/m^2 (Nuosperse FX 9086, Solsperse 3000) und bezieht sich hier auf die spezifische Oberfläche des Werkstoffpulvers. Die Abbildung 4.76 zeigt die relative Gründichte der mit den

Tabelle 4.10: Übersicht über die Zusammensetzungen der hergestellten Siebdruckpasten. Der Binder setzt sich aus 94 Gew.% Terpineol (Du Pont) und 6 Gew.% Ethylzellulose (Sigma Aldrich) zusammen.

Werkstoffpulver	**Feststoffanteil**	
	Gew.%	Vol.%
BW1 + 2 Gew.% (6 Vol.%) SZ2.1	30	10
BW2 + 4 Gew.% (10 Vol.%) SZ2.1	18	5
BW2 + 14 Gew.% (30 Vol.%) SZ2.1	17	6
BW1 + 5 Gew.% (11 Vol.%) SZ2.2	33	12
BW1 + 28 Gew.% (51 Vol.%) SZ2.2	37	18
BW2 + 6 Gew.% (10 Vol.%) SZ2.3	20	6
BW1 + 14 Gew.% (20 Vol.%) SZ2.3	32	11
BW1 + 22 Gew.% (30 Vol.%) SZ2.6	44	18

Dispergiermitteln hergestellten Siebdruckpasten. Es ist erkennbar, dass der Einfluss der Dispergiermittel auf die relative Gründichte der Pasten vernachlässigbar gering ist. Das Nuosperse FX 9086 führte hier zu einer leichten Erhöhung der Gründichte von 38 auf 39 %. Die Messwerte entsprechen den Mittelwerten aus jeweils vier Einzelmessungen und die mittlere Abweichung des Mittelwertes liegt bei unter 0,5 %.

Die Erhöhung des Feststoffanteils von 44 auf 55 Gew.-% führte zu einer Gründichtenerhöhung auf 46 %, gleichzeitig verschlechterte sich aber die Fließ- und somit auch die Druckfähigkeit der Paste. Im Folgenden werden daher die Pasten aus Tabelle 4.10 verwendet.

4.4.2 Gasdichtigkeit gefügter Q50-Bauteile

Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, wurden zunächst Q50-Sandwichproben hergestellt. Hierfür wurden mit den hergestellten Siebdruckpasten $50 \times 50\,\mathrm{mm}^2$ Stahlbleche quadratisch umlaufend bedruckt. Die Druckspur hatte eine Spurbreite von 10 mm. Daraus ergibt sich eine bedruckte Fläche von $1{,}6{\cdot}10^{-3}\,\mathrm{m}^2$. Die Stahlbleche wurden mehrfach bedruckt, was zu unterschiedlichen Schichtdicken führte. Nach jedem Druckvorgang wurden die Proben im Trockenofen bei 70 °C getrocknet. Anschließend wurde jeweils ein bedrucktes Blech und ein unbedrucktes Blech mit Loch (siehe Kapitel

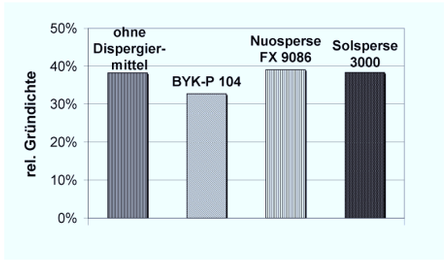


Abbildung 4.76: Dargestellt ist die relative Gründichte von Siebdruckpasten bei Verwendung unterschiedlicher Dispergiermittel.

3.3.1) in einem Stempelofen gefügt. Dazu wurden bis zu zehn Sandwichproben im Ofen aufeinander gestapelt, mit jeweils einer porösen Al_2O_3-Zwischenplatte. Die poröse Zwischenplatte erleichterte das Abdampfen von organischem Bindermaterial aus der Siebdruckpaste während der Temperaturbehandlung. Über einen externen Stempel, der durch die Ofendecke geführt wurde, konnte eine Kraft von maximal 1250 N auf die gestapelten Proben aufgebracht werden. Die maximal mögliche Aufheizrate des Ofens war auf 3 K/min beschränkt. Es wurden folgende zwei Fügezyklen angewendet:

- **Fügezyklus A:** RT → 550 °C, 1 h Haltezeit → 1050 °C, 5 h Haltezeit → RT ; Fügekraft 1250 N ∼ Fügedruck 781 kPa ; Rampe jeweils 3 K/min
- **Fügezyklus B:** RT → 550 °C, 1 h Haltezeit → 1050 °C, 1 h Haltezeit → RT ; Fügekraft 500 N ∼ Fügedruck 313 kPa ; Rampe jeweils 3 K/min

RT steht hier für die Raumtemperatur von etwa 25 °C. Die Temperaturstufe bei 550 °C soll das Ausbrennen des organischen Anteils in der Siebdruckpaste ermöglichen. Nach dem Abkühlvorgang wurden die Schichtdicken der Proben mit Hilfe einer Mikrometerschraube bestimmt. Dabei wurden die Sandwichproben umlaufend an vier Stellen vermessen. Die Dicke eines Stahlblechs betrug jeweils 0,512 mm. Der Mittelwert der gemessenen Werte, abzüglich der Dicke der Stahlbleche ergab dann die Schichtdicke.

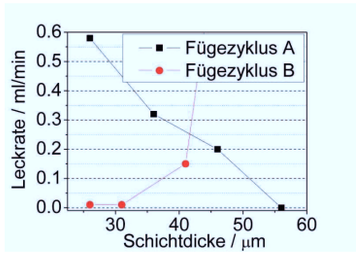
Die Leckraten der gefügten Sandwichproben wurden, wie in Kapitel 3.5.5 beschrieben, mit Hilfe der Druckabfallmethode bestimmt. Proben mit Leckraten von

$\leq 0{,}05\,\mathrm{ml/min}$ erfüllen die Anforderung an eine isolierende Dichtung. Die Abbildungen 4.77 bis 4.79 zeigen die Leckraten verschiedener Keramiken (mit Additiven aus dem System A.1) in Abhängigkeit der Isolationsschichtdicke sowie für die zwei oben genannten Fügezyklen A und B. Die Messpunkte entsprechen Einzelmessungen, weshalb an dieser Stelle keine statistische Auswertung vorgenommen werden konnte.

Gasdichte (Leckrate $\leq 0{,}05\,\mathrm{ml/min}$) Q50-Sandwichproben konnten in einem Schichtdickenbereich von 20 bis 70 μm hergestellt werden. Dies gelang sowohl mit dem Einsatz von niedrigen als auch von hohen Sinterzusatzanteilen. Die Abbildung 4.77 zeigt die Leckraten von Keramiken mit LiOH (SZ2.1) als alleinigem Additiv. Sowohl mit dem Fügezyklus A als auch B lassen sich gasdichte Proben herstellen. Ein geringer Fügedruck (Zyklus B) scheint bei Schichtdicken unter 35 μm zur Verdichtung der Keramik zu führen. Bei Anwendung eines hohen Fügedruckes (Zyklus A) verdichtet die Keramik erst ab etwa 40 μm Schichtdicke. Aufgrund der Streuung einzelner Werte und der fehlenden Statistik ist eine eindeutige Interpretation jedoch nicht möglich. Die Abbildung 4.78 zeigt die Leckraten von Keramiken mit dem Additiv SZ2.3. Dabei wurde das Additiv im Falle der linken Grafik dem Basiswerkstoff im nicht vorsynthetisierten Zustand (es enthält anfänglich also noch die Ausgangsbestandteile LiOH und B_2O_3) zugemischt. Mit beiden angewendeten Fügezyklen lassen sich hier gasdichte Proben herstellen. In der rechten Grafik in Abbildung 4.78 ist wie in Abbildung 4.77 die Tendenz erkennbar, dass die Leckraten bei einem geringen Fügedruck und höheren Schichtdicken steigen. Ab etwa 45 μm Schichtdicke werden hier die Proben undicht. Bei hohem Fügedruck sind die Proben bis ca. 70 μm gasdicht. Die Keramik, die einen Additivanteil von 25 Mol% SZ2.2 enthält wird unabhängig von Fügezyklus und Schichtdicke gasdicht (siehe Abbildung 4.79). Der erhöhte Additivanteil führt während der Temperaturbehandlung zu einem größeren Anteil sich bildender Flüssigphase innerhalb der Keramik. Nach Kapitel 2.3.2 hat dies eine Verstärkung des inneren Sinterdruckes (Diffusions- Rekristallisationsprozesse) zur Folge, was offensichtlich die Verringerung des äußeren Fügedruckes erlaubt.

4.4.3 Leckraten gefügter CSZ8-Bauteile

Ausgehend von den Leckratenmessungen an den Q50-Sandwichproben wurden Keramikwerkstoffe ausgewählt, mit denen nun CSZ8-Bauteile gasdicht gefügt werden soll-



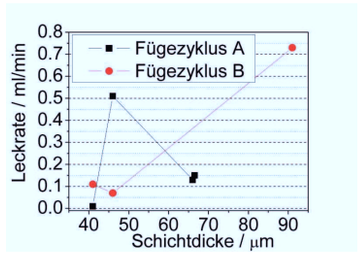
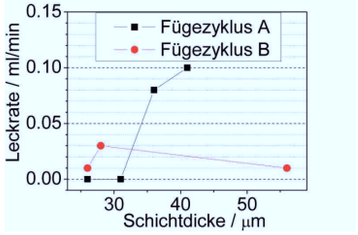


Abbildung 4.77: Linke Grafik: Verwendete Keramikdichtung: BW2 + 7 Mol% SZ2.1. **Rechte Grafik:** Verwendete Keramikdichtung: BW1 + 4 Mol% SZ2.1.



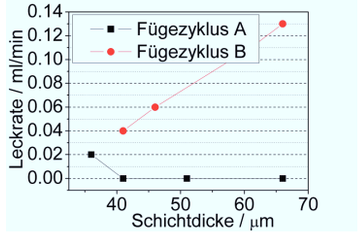


Abbildung 4.78: Linke Grafik: Verwendete Keramikdichtung: BW2 + 6 Mol% SZ2.3 (nicht vorsynthetisiertes Additiv). **Rechte Grafik:** Verwendete Keramikdichtung: BW1 + 4 Mol% SZ2.3.

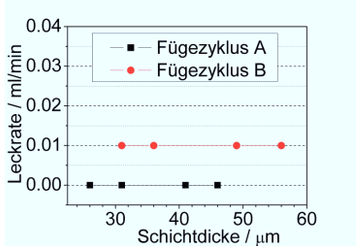


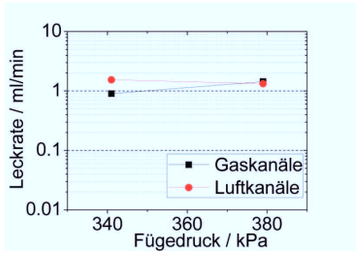
Abbildung 4.79: Verwendete Keramikdichtung: BW1 + 25 Mol% SZ2.2.

ten. Hierfür wurden zunächst Keramiken mit einem geringen Additivanteil von maximal 7 Mol% getestet. Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, wurden CSZ8-Unterschalen mit zwei unterschiedlich großen Fügespurflächen bedruckt: einer breiten Spur mit einer Fläche von 4718 mm^2 (siehe Abb. 3.3(a)) und einer schmalen Spur mit einer Fläche von 1689 mm^2 (siehe Abb. 3.3(b)). Alle Zusatzbleche wurden, im Gegensatz zu den Q50-Bauteilen, nur einfach bedruckt. Dies führte zu Trockenschichtdicken (Grünschichtdicken) von etwa 70 μm. Bei einer Stapelung von jeweils 8 Fügewerkzeugen (jeweils 9 kg) und einer maximal eingestellten Kraft der Pneumatik des Stempelofens (1250 N) ergeben sich für die CSZ8-Sandwichbauteile je nach bedruckter Fläche unterschiedliche Fügedrücke. Für die breite Spur ergibt dies einen Flächendruck von etwa 300 bis 400 kPa. Bei der schmalen Spur erreicht man einen Flächendruck von 800 bis etwa 1050 kPa. Die Sinterschichtdicken der keramischen Dichtungen wurden nach dem Fügeprozess mit der Mikrometerschraube ausgemessen und lagen alle zwischen 40 und 50 μm. In Anlehnung an den Fügezyklus A wurden alle Bauteile wie folgt gefügt:

- RT → 550 °C, 1 h Haltezeit → 900 °C, 1 h Haltezeit → 1050 °C, 5 h Haltezeit → RT ; Fügekraft 1250 N ; Rampe jeweils 3 K/min

Im Unterschied zum Fügezyklus A der Q50-Bauteile ist hier noch eine Temperaturzwischenstufe bei 900 °C eingebaut, die dem gleichmäßigeren Aufheizen der acht im Ofen eingebauten Fügewerkzeuge dienen soll.

Die Abbildungen 4.80 bis 4.83 zeigen die Leckraten der gefügten CSZ8-Bauteile in Abhängigkeit des Fügedruckes. Zu beachten ist hierbei, dass die höheren Flächendrücke ab etwa 800 kPa nicht über eine Erhöhung der aufgebrachten Kraft sondern über eine Verringerung der Fügefläche erzielt wurden. Bei jedem Bauteil wurden zwei Leckraten bestimmt: die Leckage über die Gaskanäle sowie über die Luftkanäle (siehe Kapitel 3.5.3; Abb. 3.4(b)). Ab etwa 350 kPa Fügedruck schwanken die Leckraten aller getesteter Bauteile um den Wert von 1 ml/min. Eine Ausnahme bilden die Bauteile aus Abbildung 4.82. Bei einem Fügedruck von 1010 kPa kann eine gasdichte Probe (0,04 ml/min) hergestellt werden. Da die Leckraten dieser Probe sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren Fügedrücken jedoch deutlich höher liegen, lässt dies auf vom fügedruckunabhängige Ursachen schließen. Dies wird auch anhand der gasdichten Q50-Bauteile deutlich, die bei Fügedrücken von 313 kPa hergestellt wurden. Bei den CSZ8-Bauteilen muss eine längere und geometrisch anspruchsvollere Strecke



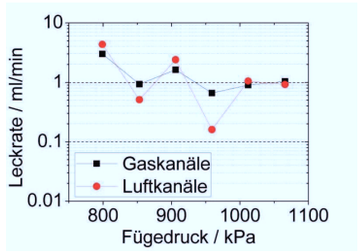


Abbildung 4.80: Leckraten für die Keramikdichtung BW2 + 7 Mol% SZ2.1. **Linke Grafik:** Große Druckfläche von 47,2 cm^2. **Rechte Grafik:** Kleine Druckfläche von 16,9 cm^2.

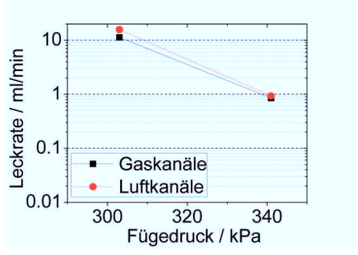


Abbildung 4.81: Leckraten für die Keramikdichtung BW1 + 4 Mol% SZ2.1. Die Zusatzbleche wurden hier mit der großen Fläche von 47,2 cm^2 bedruckt.

abgedichtet werden. Zudem ist die Spurbreite der Fügeschicht im Vergleich zu den Q50-Bauteilen deutlich geringer (1,8 mm bei der schmalen Spur und 3,5 mm bei der breiten Spur im Vergleich zu 1 cm). Kleinste Fehler in der Siebdruckschicht, die zum Beispiel durch Blasenbildungen beim Druckvorgang entstehen können und somit zu ausgedünnten Stellen innerhalb der Druckspur führen, können später die Ursache für eine erhöhte Leckage darstellen. Um diese Vermutung zu überprüfen wurden die Fügeschichten zweier Proben aus Abbildung 4.82 anhand von REM-Aufnahmen (an Schliffen) untersucht. Die Abbildungen 4.84 und 4.85 zeigen die Keramikdichtungen der bei 850 kPa und bei 1010 kPa gefügten Bauteile. Abgesehen von vereinzelten Poren mit Durchmessern von unter einem Mikrometer (siehe Abbildung 4.84) sind beide Schichten absolut dicht. Der obere Schichtrand in Abbildung 4.84 zeigt keine Fehlstelle sondern die abgelöste Keramik vom Stahl aufgrund der Probenpräparation (durch die Arbeit mit der Metallsäge). Ursache für die bei den CSZ8-Bauteilen erhöhten Leckraten sind vermutlich vereinzelte Fehlstellen in der Dichtung, die jedoch anhand der durchgeführten REM-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden konnten. Eine breite Siebdruckspur ist in diesem Falle zu bevorzugen. Durch eine Erhöhung der Schichtdicken, einer Optimierung der Siebdruckpastenzusammensetzung sowie der Verwendung von Keramiken mit einem höheren Additivanteil kann dieses Problem wahrscheinlich behoben werden.

Eine Diskussion der Phasenzusammensetzung der keramischen Dichtmaterialien sowie der Wechselwirkung von Kermik und Stahl in unterschiedlichen Atmosphären und bei Auslagerungszeiten von 840 h erfolgt in Kapitel 4.4.6.

4.4.4 Kontaktwiderstände

Kontaktwiderstände gasdichter Q50-Proben wurden auf die in Kapitel 3.5.6 beschriebene Art und Weise gemessen. Dabei ist der flächenspezifische Kontaktwiderstand ρ_F wie folgt mit den Größen Kontaktfläche A, ohmscher Widerstand R, spezifischer Widerstand ρ und elektrische Leitfähigkeit σ verknüpft:

$$\rho_F = R \cdot A = \rho \cdot d = \frac{d}{\sigma}. \tag{4.8}$$

Die Kontaktfläche A der Q50-Sandwichproben beträgt 16 cm^2 (siehe Kapitel 3.3.1). Der Verlust über Parasitärströme über die isolierende Dichtung darf maximal 1% am Systemwirkungsgrad ausmachen. Nach der Rechnung aus Kapitel 4.3.2 führt diese

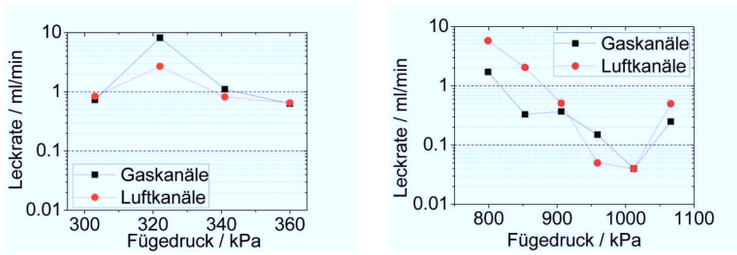


Abbildung 4.82: Leckraten für die Keramikdichtung BW1 + 4 Mol% SZ2.3. **Linke Grafik:** Große Druckfläche von 47,2 cm^2. **Rechte Grafik:** Kleine Druckfläche von 16,9 cm^2.

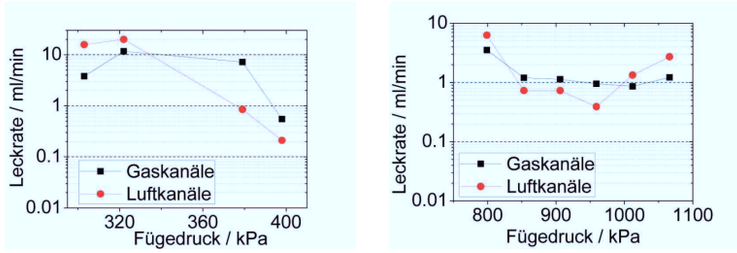


Abbildung 4.83: Leckraten für die Keramikdichtung BW2 + 6 Mol% SZ2.3 (nicht vorsynthetisiertes Additiv). **Linke Grafik:** Große Druckfläche von 47,2 cm^2. **Rechte Grafik:** Kleine Druckfläche von 16,9 cm^2.

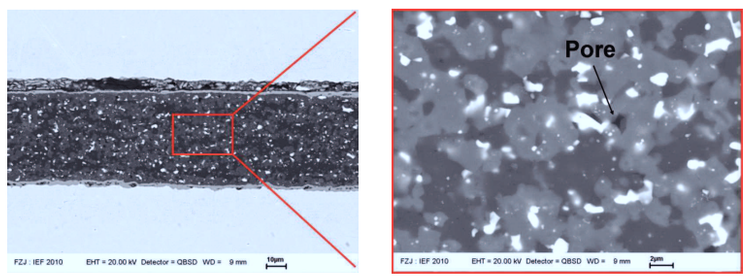


Abbildung 4.84: REM-Aufnahme (Rückstreuelektronenbild) der Keramikdichtung (BW1 + 4 Mol% SZ2.3) der bei 850 kPa gefügten CSZ8-Probe (siehe Abb. 4.82). Die Probe ist mit einer Leckrate von etwa 0,4 ml/min undicht.

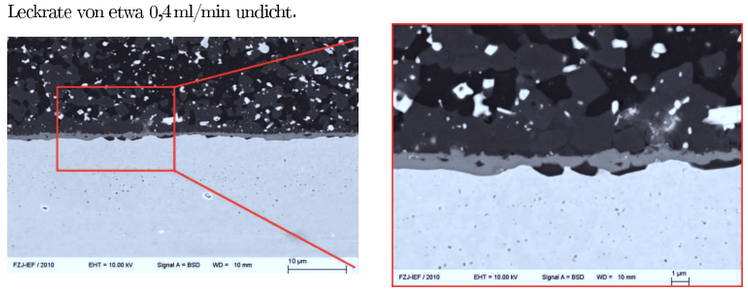


Abbildung 4.85: REM-Aufnahme (Rückstreuelektronenbild) der Keramikdichtung (BW1 + 4 Mol% SZ2.3) der bei 1010 kPa gefügten CSZ8-Probe (siehe Abb. 4.82). Die Probe ist mit einer Leckrate von 0,04 ml/min gasdicht.

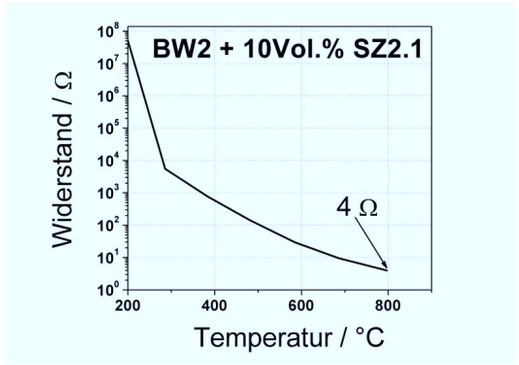


Abbildung 4.86: Kontaktwiderstand einer Q50-Sandwichprobe als Funktion der Temperatur. Die isolierende Dichtung besteht hier aus der Keramik BW2 + 10 Vol.% SZ2.1 und hat eine Dicke von 55 μm.

Forderung auf einen Mindestwiderstand der Isolationsschicht von 1,9 Ω. Bezogen auf die Kontaktfläche von 16 cm^2 ergibt dies einen flächenspezifische Kontaktwiderstand von 30 Ωcm^2. Die Abbildungen 4.86 und 4.87 zeigen den Widerstand einer Probe mit 55 μm dicker Keramik (BW2 + 10 Vol.% SZ2.1). Gezeigt sind die Widerstände in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit bei 800 °C. Gemessen wurde mit einer Spannung von 1,2 V. Bei 800 °C fällt der Widerstand nach 48 h auf 2 Ω ab. Dies entspricht einem ρ_F von 32 Ωcm^2. Auf die elektrische Leitfähigkeit σ umgerechnet (siehe Gleichung 4.8) ergibt dies 1,7·10^{-4} S/cm. Dieser Wert ist größenordnungsmäßig mit dem gemessenen Leitfähigkeitswert dieser Keramik (siehe Kapitel 4.3.2) vergleichbar.

Die Abbildungen 4.88 und 4.89 zeigen den Widerstand einer Probe mit 100 μm dicker Keramik (BW1 + 30 Vol.% SZ2.6). Gezeigt sind wiederum die Widerstände in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit bei 800 °C. Gemessen wurde ebenfalls mit einer Spannung von 1,2 V. Bei 800 °C fällt der Widerstand nach 48 h auf 3,5 Ω ab. Dies entspricht einem ρ_F von 56 Ωcm^2 und einer elektrischen Leitfähigkeit σ von 1,8·10^{-4}S/cm (zu beachten ist hier die höhere Isolationsschichtdicke von 100 μm). Dieser Wert lässt sich ebenfalls größenordnungsmäßig mit dem gemessenen

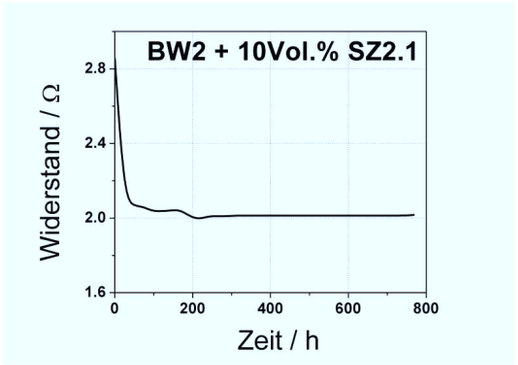


Abbildung 4.87: Kontaktwiderstand der Q50-Probe aus Abbildung 4.86 als der Funktion der Zeit bei einer Temperatur von 800 °C.

Leitfähigkeitswert dieser Keramik (siehe Kapitel 4.3.2) in Einklang bringen.

Die Abbildungen 4.90 und 4.91 zeigen als Vergleich den Widerstand einer Probe mit einem HVOF (High Velocity Oxy-Fuel Spraying) gespritzten Mg-Al-Spinell (50 μm dick), der mit einem Metalllot aus Ag-Cr verlötet wurde. Nach etwa 24 h Haltezeit bei 800 °C fällt der Widerstand von anfänglich 30 Ω auf etwa 4,5 Ω ab. Die Kontaktfläche A dieser Probe beträgt 5 cm^2, dies entspricht der Lotspurfläche. Hieraus ergibt sich ein ρ_F von 22,5 Ωcm^2 und eine elektrische Leitfähigkeit σ von $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

Vakuumplasmagespritzte (VPS) Schichten aus Mg-stabilisiertem ZrO_2, die ebenfalls mit Ag_2-Cr verlötet wurden kommen beispielsweise auf Widerstandswerte von etwa 10 Ω bei 800 °C. Bei einer Kontaktfläche von 5 cm^2 entspricht dies einem ρ_F von 50 Ωcm^2. VPS- beziehungsweise HVOF-gespritzte $MgAl_2O_4$-Spinellschichten mit MgO kommen auf Werte von mehr als 2,2 kΩ. Bei einer Kontaktfläche von 5 cm^2 entspricht dies einem ρ_F von 11 kΩcm^2 und einer elektrischen Leitfähigkeit σ von $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ S/cm (bei einer angenommenen Schichtdicke von 50 μm). Diese unterschiedlichen Widerstandswerte bei den mit Metalllot gefügten Proben lassen sich zum einen durch das Eindringen von Lot in die Keramikschicht sowie im Falle der ZrO_2 enthaltenden Keramiken über eine erhöhte Leitfähigkeit der Keramik selbst erklären.

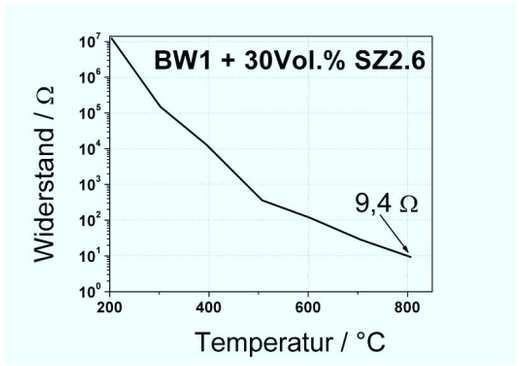


Abbildung 4.88: Kontaktwiderstand einer Q50-Sandwichprobe als Funktion der Temperatur. Die isolierende Dichtung besteht hier aus der Keramik BW1 + 30 Vol.% SZ2.6 und hat eine Dicke von 100 μm.

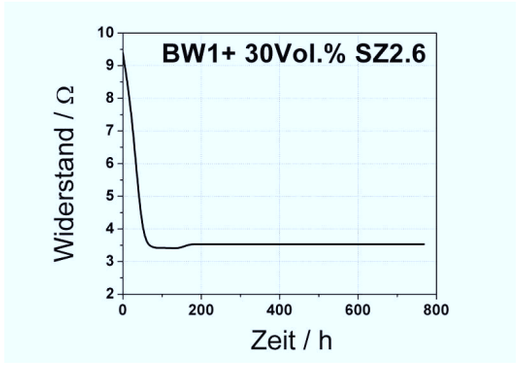


Abbildung 4.89: Kontaktwiderstand der Q50-Probe aus Abbildung 4.88 als der Funktion der Zeit bei einer Temperatur von 800 °C.

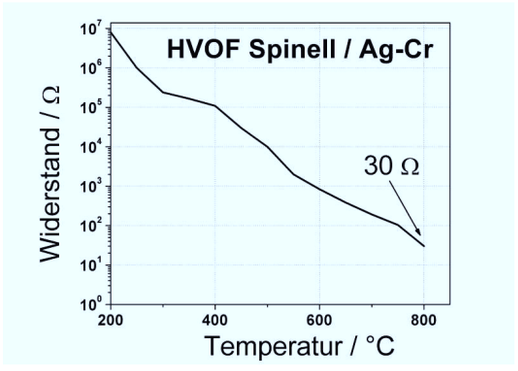


Abbildung 4.90: Kontaktwiderstand einer Q50-Sandwichprobe als Funktion der Temperatur. Die isolierende Dichtung besteht hier aus einem HVOF gespritzten Mg-Al-Spinell, der mit einem Metalllot (Ag-Cr) verlötet wurde. Die Dicke der Keramik beträgt 50 μm.

Die Widerstandswerte der siebgedruckten Keramiken liegen mit den hier getesteten Schichtdicken knapp über dem geforderten Wert von 1,9 Ω. Gemäß Gleichung 4.8 kann der Widerstand einer Isolationsschicht jedoch durch eine Erhöhung der Schichtdicke weiter gesteigert werden.

4.4.5 Mechanische Stabilität

Die Tabelle 4.11 zeigt die Werte der maximalen Kraft aus den Scherzugversuchen. Jeder Wert entspricht dem Mittelwert aus 5 bis 12 Versuchen und die Fehler den mittleren Standardabweichungen der Mittelwerte. Die teilweise recht großen Fehlerwerte bei den mit 2000 kPa gefügten Proben lassen sich wahrscheinlich aus dem Fügeverfahren erklären, das eine gleichmäßige Kraftaufbringung nicht erlaubte. Hierbei wurden jeweils 12 Winkelproben zwischen zwei Stahlplatten gelegt, ein Fügewerkzeug (angepasste Fügeschablone) wurde nicht verwendet. Bei den bei 740 kPa gefügten Proben wurde ein Fügewerkzeug verwendet, was eine gleichmäßigere Kraftaufbringung ermöglichte und somit zu einer geringeren Fehlerschwankung führte. Zum Vergleich sind in Tabelle 4.11 ebenso die Maximalkraftwerte von Winkelproben mit

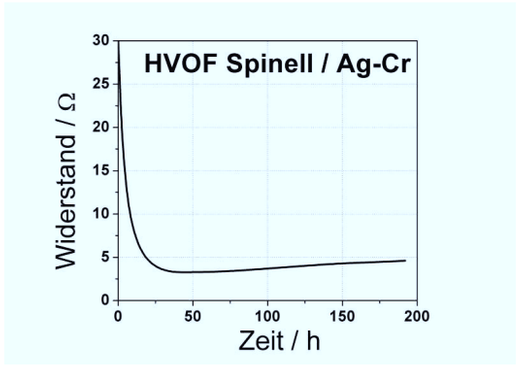


Abbildung 4.91: Kontaktwiderstand der Q50-Probe aus Abbildung 4.90 als der Funktion der Zeit bei einer Temperatur von 800 °C.

thermisch aufgespritzten Keramiken, welche mit Metallloten gefügt wurden, dargestellt. Die Keramiken wurden hier zuvor mit Hilfe von VPS und HVOF flächig auf eine Winkelhälfte aufgebracht. Gefügt wurden die Proben über drei Metalllotstege, analog zu den von mir siebgedruckten Keramikstegen. Die Proben wurden hierbei unter Verwendung von Fügewerkzeugen verlötet. Der verwendete Fügedruck betrug jeweils etwa 740 kPa. MgSZss steht hier für ein Mg-stabilisiertes ZrO_2 mit einem Mg-Anteil von 54 Mol%. FRS ist ein sogenannter Reverse-Spinel, der aus $MgAl_2O_4$ mit zusätzlich MgO besteht, was die TAK-Anpassung an den Stahl verbessern soll.

Bei den getesteten keramischen Siebdruckschichten wird deutlich, dass ein höherer Fügedruck auch zu deutlich stärkeren Fügeverbindungen führt. Ebenfalls zeigt sich, dass die Keramiken mit einem reinen LiOH-Additivanteil (SZ2.1) bessere Ergebnisse zeigen als die Keramiken, die im Additiv Boroxid enthalten. Ob die Ursache hierfür in der Anbindung der Keramik an den Stahl oder in der Festigkeit der einzelnen Werstoffverbindungen begründet liegt, wurde an dieser Stelle nicht abschließend untersucht. Hier könnten Aufnahmen der gebrochenen Fügeverbindungen sowie Festigkeitsversuche an Keramikproben Aufschluss geben.

Tabelle 4.11: Übersicht über die Werte der maximalen Kraft aus dem Kraft-Dehnungs-Diagramm.

Fügedruck von 2000 kPa	
Keramischer Werkstoff	**Maximale Kraft [N]**
BW1 + 2 Gew.% (6 Vol.%) SZ2.1	143,7 ± 30,5
BW2 + 4 Gew.% (10 Vol.%) SZ2.1	102,7 ± 15,4
BW1 + 5 Gew.% (11 Vol.%) SZ2.2	15,0 ± 3,7
BW2 + 6 Gew.% (10 Vol.%) SZ2.3	27,1 ± 5,3
BW1 + 14 Gew.% (20 Vol.%) SZ2.3	48,0 ± 12,6
Fügedruck von 740 kPa	
Keramischer Werkstoff	**Maximale Kraft [N]**
BW2 + 4 Gew.% (10 Vol.%) SZ2.1	36,1 ± 6,1
BW1 + 5 Gew.% (11 Vol.%) SZ2.2	10,9 ± 2,3
BW2 + 6 Gew.% (10 Vol.%) SZ2.3	10,8 ± 0,7
BW1 + 14 Gew.% (20 Vol.%) SZ2.3	8,0 ± 0,7
Vergleichswerte gelöteter Proben (740 kPa Fügedruck)	
Keramik - Lot	**Maximale Kraft [N]**
FRS (VPS) - Ag_2-Cr	14,1 ± 1,1
FRS (VPS) - Ag_2-B	14,3 ± 1,1
FRS (HVOF) - Ag_2-Cr	15,8 ± 0,8
MgSZss - Ag_2-Cr	58,3 ± 1,6

4.4.6 Stahl-Keramik Wechselwirkung

Die sich innerhalb der Keramik bildenden Phasen sowie deren Wechselwirkung mit dem Stahl sollen an dieser Stelle beispielhaft anhand zweier Werkstoffsysteme erläutert werden. Zum einen ist dies der Werkstoff BW1 + 4 Mol% SZ2.3 und zum anderen der Werkstoff BW1 + 25 Mol% SZ2.2. Die Röntgenbeugungsanalysen zeigen, dass beide Werkstoffe die gleichen Phasen ausbilden, jedoch aufgrund der unterschiedlich hohen Boroxidanteile in den Additiven mit unterschiedlicher Phasengewichtung (siehe Kapitel 4.3.4, Tabelle 4.9). Die hier untersuchten Q50 -Bauteile wurden bei 1050 °C für 5 h gasdicht gefügt. Anschließend wurden jeweils Bauteile bei 800 °C für 840 h sowohl in Luft- als auch in Brenngasatmosphäre ausgelagert. Die Brenngasatmosphäre wurde analog zu den Leitfähigkeitsmessungen (Kapitel 3.5.3) durch ein Spülen des Ofens mit einem Gemisch von 50 ml/min Ar + 4% H_2 simuliert. Zusätzlich wurde über ein angeschlossenes Wasserreservoir eine relative Luftfeuchtigkeit von 3% erzeugt. Unter diesen Bedingungen herrscht ein Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-18} bar.

Die Abbildung 4.92 zeigt Rückstreuelektronenbilder von Schliffen des keramischen Werkstoffes BW1 + 4 Mol% SZ2.3 auf Crofer 22 APU nach der Auslagerung an Brenngas- und Luftatmosphäre. Auf den Bildern sind bis zu sechs unterschiedliche Phasen anhand der Graustufen erkennbar (in der Abbildung mit Nummern markiert). Zur Identifizierung dieser Phasen wurden an den Proben EDX-, WDX- und SIMS-Analysen durchgeführt und mit den Ergebnissen aus den Röntgenbeugungsanalysen abgeglichen. Zunächst einmal ist erkennbar, dass die Wechselwirkungszone zwischen Stahl und Keramik (Bereich Nummer 5) bei der Probe unter Luft im Gegensatz zu der unter Brenngas etwas stärker ausgeprägt ist. Unter beiden Atmosphären und nach 840 h kann eine Schädigung des Stahls jedoch nicht festgestellt werden.

Im Folgenden soll nun beispielhaft die in Luft ausgelagerte Probe genauer in Augenschein genommen werden. Die Helligkeit einzelner Phasen in den Rückstreuelektronenbildern gibt bereits einen Aufschluss über die atomaren Massen der darin enthaltenen Elemente. Die hellsten Bereiche innerhalb der Keramik sind somit auch einer Zirkoniumdioxid- beziehungsweise YSZ-Phase (Bereich Nummer 4) zuzuordnen. Der hellere untere Teil der Abbildungen wird dominiert von den Elementen Eisen, Chrom, Titan und bildet somit den Stahl ab (Bereich Nummer 6). Im Stahl

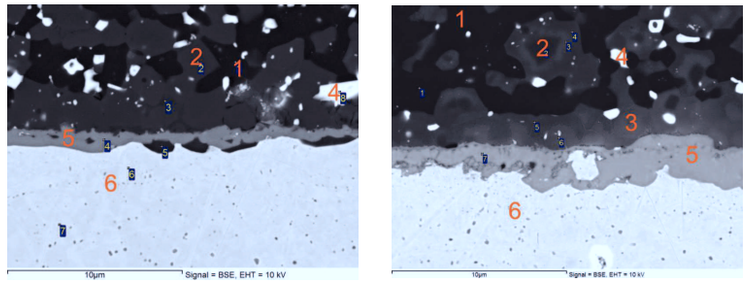


Abbildung 4.92: REM Aufnahmen (Rückstreuelektronenbilder) von Schliffen ausgelagerter Sandwichproben. Das keramische Dichtmaterial ist hier der Werkstoff BW1 + 4 Mol% SZ2.3. **Linkes Bild:** Nach einer Auslagerung an Brenngasatmosphäre von 840 h. **Rechtes Bild:** Nach einer Auslagerung an Luftatmosphäre von 840 h.

können keine Elemente aus der Keramik nachgewiesen werden, das heißt eine Diffusion von der Keramik in den Stahl findet nicht statt. An der Grenzfläche zwischen Stahl und Keramik werden die Elemente Chrom, Magnesium, Sauerstoff und auch Lithium nachgewiesen (Bereich Nummer 5). Da der Chromgehalt den des Magnesiums an dieser Stelle übersteigt, ist hier die Bildung von $MgCr_2O_4$ zu vermuten [57]. Ebenso können sich auch Lithiumchromate wie $LiCrO_2$ bilden [58]. Betrachtet man die WDX-Untersuchungen in Abbildung 4.93, so wird deutlich, dass es eine Magnesiumphase mit und ohne Bor gibt. Die borhaltige Phase ist im Rückstreuelektronenbild schwarz (Bereich Nummer 1) und enthält nach der SIMS-Analyse (Abbildung 4.94) teilweise noch Lithium. Nach Tabelle 4.9 bildet sich hier überwiegend $Mg_3B_2O_6$ mit einem etwas geringeren Anteil $LiMgBO_3$. Die Magnesiumphase ohne Bor enthält nach der SIMS -Analyse Lithium. Dieser Einbau von Lithium in die Magnesiumphase wurde bereits in Kapitel 4.3.4 aufgrund einer Veränderung der a-Gitterkonstanten des Magnesiumoxids vermutet. Außerdem zeigt die Untersuchung in Abbildung 4.93, dass in der Magnesium-Lithiumphase (Bereich Nummer 3) auch etwas Chrom nachgewiesen werden kann. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Messungen von Kontaktwiderständen und Leitfähigkeiten keine negative Beeinflussung der Widerstandswerte der Keramik durch den geringen Chromgehalt erkennen lassen. Eine Diffusion von Eisen in die Keramik findet nicht statt.

Die Abbildung 4.95 zeigt Rückstreuelektronenbilder von Schliffen des kerami-

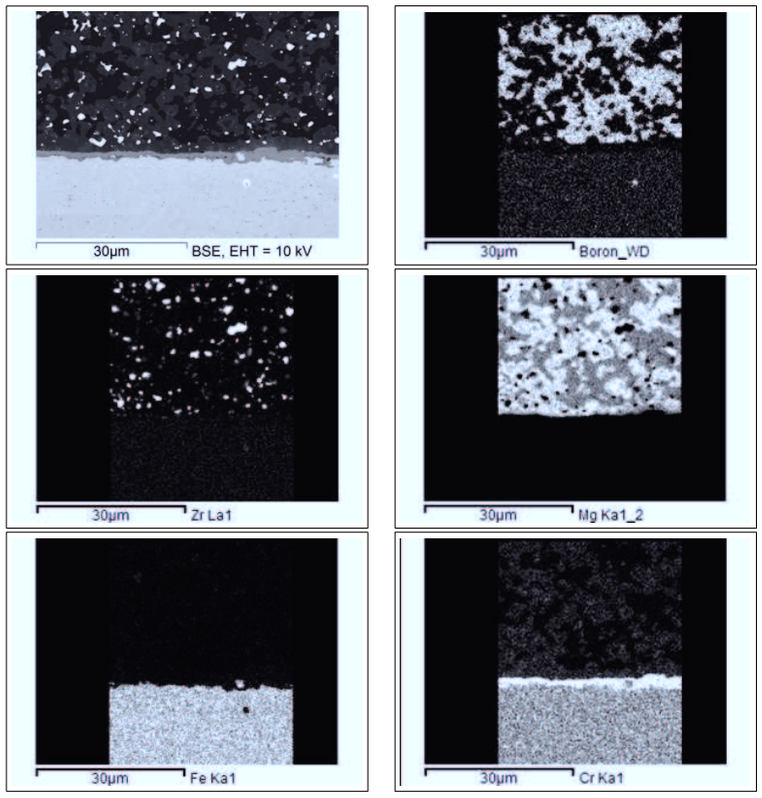


Abbildung 4.93: WDX-Untersuchung der an Luft ausgelagerten Probe aus Abbildung 4.92. Gezeigt sind die Nachweise für die Elemente B, Zr, Mg, Fe und Cr. Das Bild links oben zeigt das Rückstreuelektronenbild der Probe.

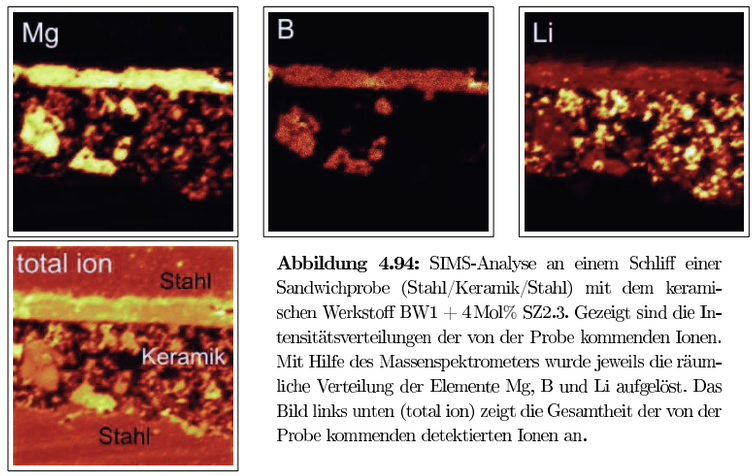


Abbildung 4.94: SIMS-Analyse an einem Schliff einer Sandwichprobe (Stahl/Keramik/Stahl) mit dem keramischen Werkstoff BW1 + 4 Mol% SZ2.3. Gezeigt sind die Intensitätsverteilungen der von der Probe kommenden Ionen. Mit Hilfe des Massenspektrometers wurde jeweils die räumliche Verteilung der Elemente Mg, B und Li aufgelöst. Das Bild links unten (total ion) zeigt die Gesamtheit der von der Probe kommenden detektierten Ionen an.

schen Werkstoffes BW1 + 25 Mol% SZ2.2 auf Crofer 22 APU nach der Auslagerung (840 h) in Brenngas- und Luftatmosphäre. Anders als in Abbildung 4.92 ist die Wechselwirkungszone zwischen Stahl und Keramik (Bereich Nummer 5) bei der Probe unter Luft im Gegensatz zu der unter Brenngas deutlich stärker ausgeprägt. Hier bildet sich vermutlich $MgCr_2O_4$ sowie $LiCrO_2$. Eine Schädigung des Stahls kann jedoch nicht festgestellt werden. Auf die Verteilung des Lithiums in der Keramik kann über die SIMS-Analyse in Abbildung 4.94 geschlossen werden. Gezeigt sind hier die Intensitäten der von einer Probe kommenden Ionen. Sie geben Aufschluss über die laterale Ionenverteilung in der Probe. Das untere Bild in Abbildung 4.94 (total ion) gibt die Gesamtheit der von der Probe kommenden Ionen an. Untersucht wurde der Schliff einer Sandwichprobe (Stahl/Keramik/Stahl). Die keramische Zwischenschicht war bei dieser Probe porös, was an den dunklen Stellen des Bildes *total ion* deutlich wird.

Die Abbildung 4.96 zeigt die WDX-Untersuchungen an einem Ausschnitt der an Luft ausgelagerten Probe. Die im Rückstreuelektronenbild schwarz erscheinende Phase (Bereich Nummer 1) enthält Magnesium, Bor und Lithium. Nach der Röntgenbeugungsanalyse lässt sich dies als $LiMgBO_3$ identifizieren. Auf das Lithium kann

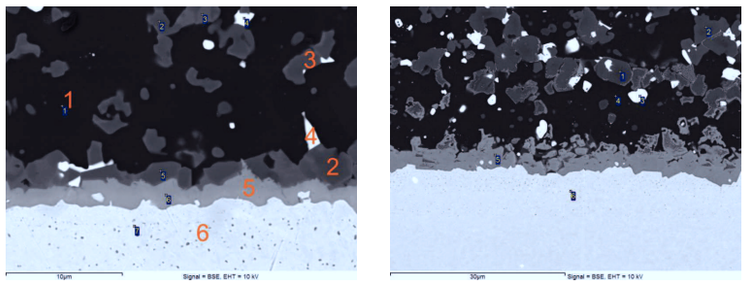


Abbildung 4.95: REM Aufnahmen (Rückstreuelektronenbilder) von Schliffen ausgelagerter Sandwichproben. Das keramische Dichtmaterial ist hier der Werkstoff BW1 + 25 Mol% SZ2.2. **Linkes Bild:** Nach einer Auslagerung an Brenngasatmosphäre von 840 h. **Rechtes Bild:** Nach einer Auslagerung an Luftatmosphäre von 840 h.

hier wiederum aus Abgleichen mit den SIMS-Untersuchungen geschlossen werden. Die Bereiche mit den Nummern 1 und 2 enthalten Magnesium, Lithium und Chrom. Analog zu Abbildung 4.93 kommt es hier zum Einbau von Lithium ins Magnesiumoxid. In Reaktionen mit Chrom kommt es hier wahrscheinlich auch zur Bildung von Magnesium- und Lithiumchromaten (siehe Abbildung 4.96). Eine Diffusion von Eisen in die Keramik kann auch bei dieser Probe nicht festgestellt werden.

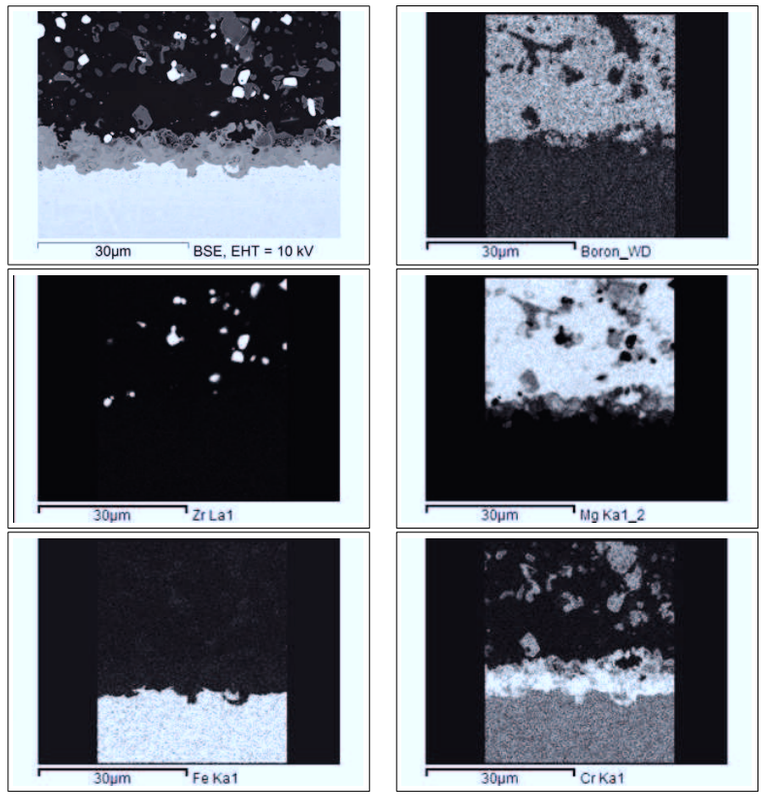


Abbildung 4.96: EDX- und WDX- Mapping der an Luft ausgelagerten Probe aus Abbildung 4.95. Nachgewiesen werden hier die Elemente B, Zr, Mg, Fe und Cr. Das Bild links oben zeigt das Rückstreuelektronenbild der Probe.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines keramischen Werkstoffes für die Anwendung einer isolierenden Dichtung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC). Die Fügeschicht sollte in einem nasschemischen Verfahren auf die zu fügenden Interkonnektorstähle (Crofer 22 APU) aufgebracht werden und diese nach idealerweise nur einer Temperaturbehandlung miteinander verbinden. Aufgrund der stark verkürzten Lebensdauer des Stahls bei hohen Temperaturen war es wichtig, die Sinter-/Fügetemperatur auf etwa 1050 °C zu begrenzen. Erreicht wurde dies mit Hilfe von Mischwerkstoffen aus nieder- und hochtemperaturschmelzenden Verbindungen, die ein sogenanntes Flüssigphasensintern ermöglichten. Die Werkstoffaufbringung im Siebdruckverfahren sowie das Anlegen eines externen Fügedruckes führten schließlich zur Realisierung gasdichter und elektrisch isolierender Bauteile.

Bei der Werkstoffauswahl wurde zuallererst darauf geachtet, dass die chemische Stabilität der Oxidverbindungen sowohl unter reduzierender ($p(O_2) = 10^{-18}$ bar bei 800 °C) als auch oxidierender Atmosphäre gewährleistet bleibt. Dies wurde mit Hilfe von Ellingham-Diagrammen überprüft. Der Ansatz des Flüssigphasensinterns bestand in der Kombination von Basiswerkstoffen mit Sinteradditiven. Systeme dieser beiden Bestandteile wurden zunächst separat charakterisiert und ausgewählt. Basiswerkstoffe wie MgO, $MgAl_2O_4$, 3YSZ und 8YSZ wurden derart kombiniert, dass sie in ihrem thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den Stahl ($\alpha = 11{,}9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ im Temperaturintervall von 20 - 800 °C) angepasst werden konnten. Da alle Basisoxide außer dem MgO einen TAK-Wert unterhalb dem des Stahls besitzen, war es sinnvoll, Basismischwerkstoffe mit einem hohen MgO Anteil zu verwenden. In Frage

kommende Kombinationen waren an dieser Stelle 3YSZ + 97 Mol% MgO (BW1), 8YSZ + 97 Mol% MgO (BW2), $MgAl_2O_4$ + 95 Mol% MgO (BW3). Beim BW1 und BW2 konnte eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmendem MgO -Anteil festgestellt werden. Bei den TAK-optimierten Basismischwerkstoffen lagen die elektrischen Leitfähigkeiten bei 800 °C zwischen 10^{-5} und 10^{-6} S/cm. Um die Sintertemperatur dieser Werkstoffe von >1400 °C auf 1050 °C zu senken, wurde der Einsatz von Sinteradditiven notwendig. Die Additive wurden anhand von Phasendiagrammen ausgewählt und mit Hilfe von Festkörperreaktionen vorsynthetisiert. In Frage kommende Additive kamen aus den Systemen Li_2O - B_2O_3, $Li_2B_4O_7$ - Al_2O_3, $LiBO_2$ - Nb_2O_5 und $LiBO_2$ - CaO.

Um eine Werkstoffvorauswahl zu treffen, wurden Eigenschaften wie das Sinterverhalten und die Enddichte (Endporosität <3% und somit Gasdichtigkeit), die elektrische Leitfähigkeit sowie der TAK an frei gesinterten Probekörpern untersucht. Werkstoffe mit dem BW3 als Basismischwerkstoff zeigten eine Sinterschrumpfkurve, die im Vergleich zu den anderen Basismischwerkstoffen zu höheren Temperaturen hin verschoben war. Aus diesem Grund wurde im Folgenden mit dem BW1 und BW2 gearbeitet. Die untersuchten Werkstoffe hatten Additivanteile von 1 bis 30 Mol%. Sowohl mit hohen als auch mit niedrigen Additivanteilen ließen sich mit den meisten Werkstoffen bei 1050 °C dichte Probekörper herstellen. Größere Unterschiede ergaben sich beim Einfluss der Additive auf die elektrische Leitfähigkeit bei 800 °C. Die Additive erhöhten die Leitfähigkeiten der Basismischwerkstoffe auf $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ S/cm bis $3{,}7 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Dabei zeigte sich insbesondere bei Additiven aus dem System Li_2O - B_2O_3, dass mit steigendem Boroxidanteil der amorphe Phasenanteil zunahm und infolgedessen die Leitfähigkeit sank. Werkstoffe mit hohem Li_2O-Anteil im Additiv zeigten die Tendenz einer steigenden Leitfähigkeit mit steigendem Additvanteil. Der die Leitfähigkeit entscheidend beeinflussende Faktor konnte daher als ein Ionenfluss über die enstehenden Lithiumphasen identifiziert werden. Alle Messungen wurden sowohl unter reduzierender als auch unter oxidierender Atmosphäre durchgeführt. Ein Einfluss der unterschiedlichen Atmosphären auf die Leitfähigkeiten konnten bei keinem Werkstoff festgestellt werden. Die Additive aus den Systemen $Li_2B_4O_7$ - Al_2O_3, $LiBO_2$ - Nb_2O_5 und $LiBO_2$ - CaO wirkten sich zwar positiv auf das Sinterverhalten der Basismischwerkstoffe aus, erhöhten die Leitfähigkeit jedoch stärker als die Additive aus dem System Li_2O - B_2O_3. Aus diesem Grunde wurden für weitergehende Versuche nur noch Werkstoffe mit Additiven aus dem System Li_2O - B_2O_3

verwendet. Aus den Überlegungen zum Wirkungsgradverlust eines Brennstoffzellenstacks und dem Zusammenhang von flächenspezifischem Widerstand und Schichtdicke der isolierenden Dichtung ergaben sich erforderliche Schichtdicken von 45 μm (BW1 + 25 Mol% SZ2.4) bis 450 μm (BW1 + 7 Mol% SZ2.1). Untersuchungen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zeigten, dass die Additive die TAK-Werte der Basismischwerkstoffe nur in geringem Maße beeinflussen. Daher gelang sowohl mit hohen als auch mit niedrigen Additivanteilen eine gute Anpassung an den Stahl. Es konnte die Tendenz festgestellt werden, dass Additive mit einem hohen Li_2O-Anteil den TAK am stärksten beeinflussten (maximale Abweichung: $+1{\cdot}10^{-6}\,K^{-1}$).

Die relative Gründichte der auf die Interkonnektoren aufgebrachten Siebdruckschichten lag bei etwa 40%. Um bei einer Sintertemperatur von 1050 °C gasdichte Bauteile zu fügen, waren Fügedrücke von 310 bis 780 kPa notwendig. Gasdichte (Leckrate $\leq$ 0,05 ml/min) Q50-Sandwichproben konnten in einem Schichtdickenbereich von 20 bis 70 μm hergestellt werden. Dies gelang sowohl mit dem Einsatz von niedrigen als auch von hohen Sinterzusatzanteilen. Die besten Fügeergebnisse wurden hier mit dem Werkstoff BW1 + 25 Mol% SZ2.2 erzielt, bei dem alle hergestellten Bauteile gasdicht waren. Die CSZ8-Bauteile wurden mit zwei unterschiedlichen Fügekonturen bedruckt, einer großen Kontur mit einer Fläche von 4718 mm^2 und einer kleinen Kontur mit einer Fläche von 1689 mm^2. Daraus und aus den im Fügeofen maximal aufzubringenden Kräften resultierten unterschiedliche Fügedrücke: Für die breite Spur ergab dies Flächendrücke von etwa 300 bis 400 kPa. Bei der schmalen Spur erreichte man Flächendrücke von 800 bis 1050 kPa. Getestet wurden bei den CSZ8-Bauteilen Werkstoffe mit einem Additivanteil von maximal 7 Mol%. Mit dem Werkstoff BW1 + 4 Mol% SZ2.3 konnte bei 1010 kPa Fügedruck eine gasdichte Probe hergestellt werden. Bei den durchgeführten Versuchen war jedoch keine Abhängigkeit der Leckrate vom Fügedruck festzustellen. Vielmehr schwankten die Leckraten bei allen Bauteilen um den Wert von 1 ml/min. Anhand von REM-Bildern der Dichtung von gasdicht und gasundicht getesteten Bauteilen konnten als Ursache für die Leckage kleine Fehlstellen in der Dichtspur vermutet werden. Dies wird auch anhand der gasdichten Q50-Bauteile deutlich, die bei Fügedrücken von 313 kPa hergestellt wurden. Bei den CSZ8-Bauteilen muss eine längere und geometrisch anspruchsvollere Strecke abgedichtet werden. Zudem ist die Spurbreite der Dichtung im Vergleich zu den Q50-Bauteilen deutlich geringer.

Kontaktwiderstandsmessungen wurden an gasdichten Q50-Sandwichproben durch-

geführt. Die Widerstandswerte bei 800 °C und nach Messdauern von bis zu 800 h liegen mit den hier getesteten Schichtdicken (55 und 100 μm) knapp über dem geforderten Wert von 1,9 Ω. Die jeweils errechneten elektrischen Leitfähigkeiten waren mit denen mit Hilfe der Stäbchenproben ermittelten Werte vergleichbar ($\pm 3{\cdot}10^{-4}$ S/cm). Durch eine Erhöhung der Isolationsschichtdicken können die Kontaktwiderstände weiter gesteigert werden.

Die mechanische Stabilität des Verbundes Stahl/Keramik/Stahl wurde an gefügten Winkelproben untersucht. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 1050 °C und einer Druckbelastung von 740 und 2000 kPa gefügt. Bei allen getesteten Proben konnte ein nahezu lineares Ansteigen der Kraft bis zum Bruch der Probe festgestellt werden. Es wurden maximale Kraftwerte von 8 bis 144 N erreicht. Dabei zeigten die bei einer höheren Druckbelastung gefügten Winkelproben eine höhere Festigkeit. Die Werkstoffe mit reinem LiOH als Additiv zeigten dabei die höchsten Festigkeitswerte.

Bei 1050 °C gefügte Sandwichproben, deren keramische Dichtungen einen hohen und einen niedrigen Li_2O-Anteil im Additiv haben, wurden für 840 h sowohl in reduzierender als auch in oxidierender Atmospähre ausgelagert. Dabei zeigte sich bei keiner Probe eine negative Wechselwirkung zwischen Stahl und Keramik. An der Grenzfläche kommt es zur Ausbildung von Magnesium- und Lithiumchromaten. Eine Diffusion von Chrom in die Keramiken konnte festgestellt werden, jedoch keine daraus resultierende negative Beeinflussung der Kontaktwiderstände. Ebenfalls diffundierten keine Bestandteile der Keramik in den Stahl.

Hergestellte Werkstoffe mit einem Boroxidanteil von 60 bis etwa 80 Gew.% im Additiv zeigten die besten Resultate im Hinblick auf die Anforderungen an ein isolierendes Dichtmaterial. Mit diesen Werkstoffen konnten den Anforderungen entsprechende gasdichte und elektrisch isolierende Q50-Bauteile gefügt werden. Die gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten waren dabei mit denen mit Hilfe der Stäbchenproben ermittelten Werte vergleichbar. Mittlerweile (nicht mehr in dieser Arbeit dargestellt) gelang auch das gasdichte Fügen von CSZ8-Bauteilen. Hierbei wurden Keramikwerkstoffe mit Additivanteilen von 25 Mol% verwendet. Ein Problem stellen bei diesen Bauteilen momentan noch auftretende Kurzschlüsse dar. Durch den Einsatz von Abstandshaltern könnte dieses Problem jedoch behoben werden.

Anhang A

Phasendiagramme der Additive

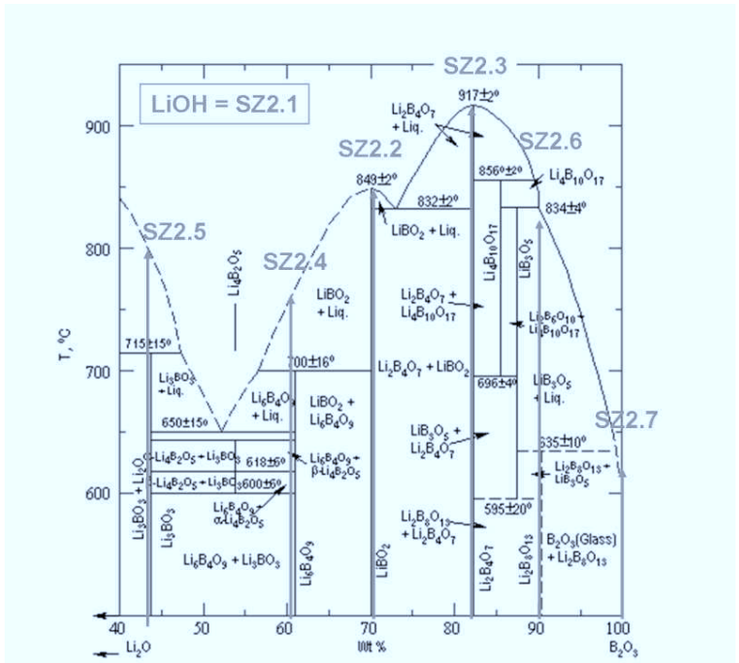


Abbildung A.1: Phasendiagramm des Systems Li_2O-B_2O_3 [42]. Die eingezeichneten Pfeile markieren die in dieser Arbeit synthetisierten Sinteradditivzusammensetzungen.

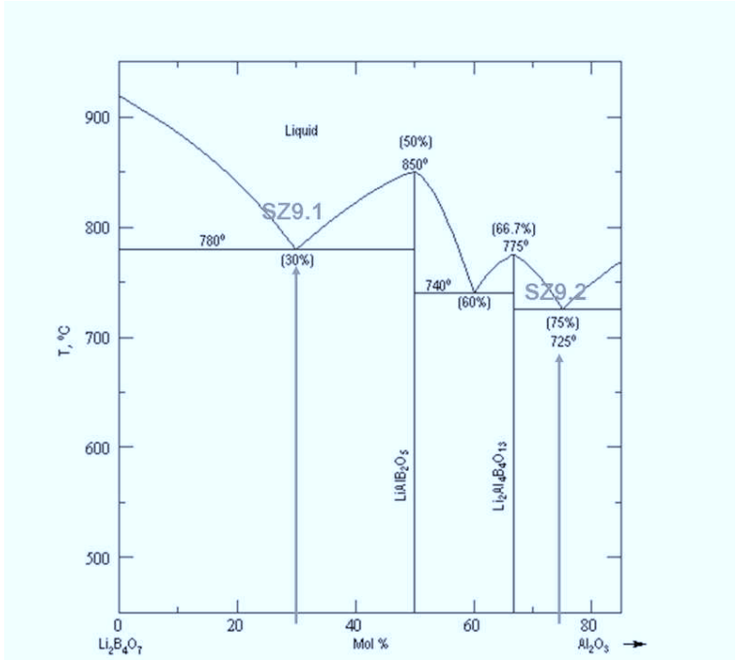


Abbildung A.2: Phasendiagramm des Systems $Li_2B_4O_7$-Al_2O_3 [42]. Die eingezeichneten Pfeile markieren die in dieser Arbeit synthetisierten Sinteradditivzusammensetzungen.

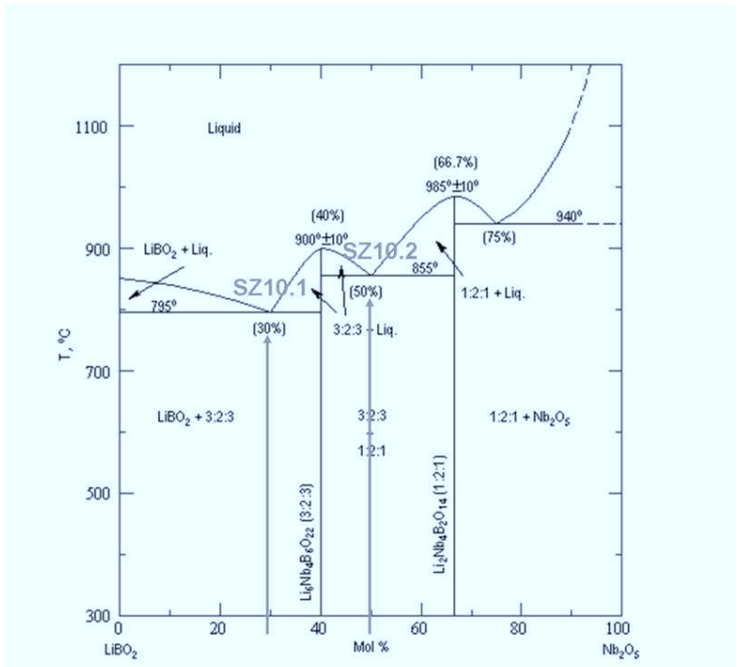


Abbildung A.3: Phasendiagramm des Systems $LiBO_2$-Nb_2O_5 [42]. Die eingezeichneten Pfeile markieren die in dieser Arbeit synthetisierten Sinteradditivzusammensetzungen.

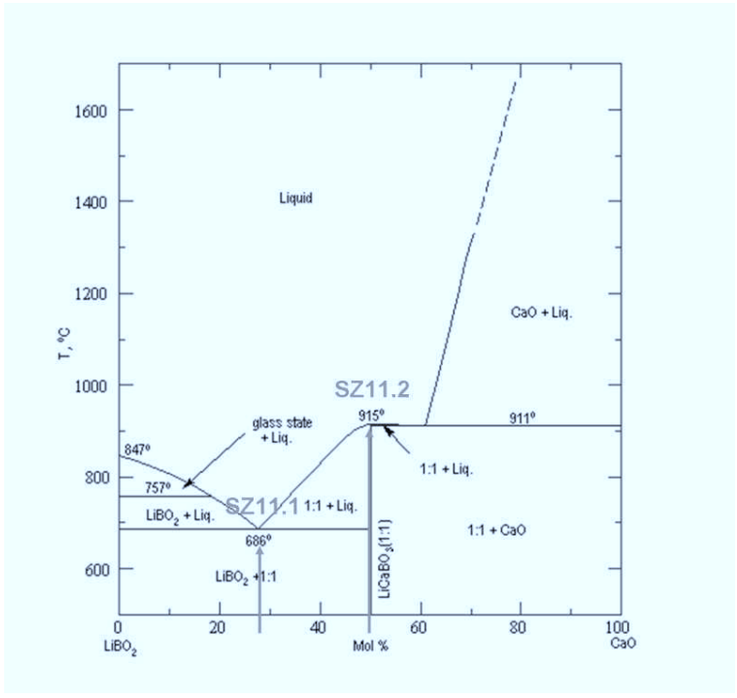


Abbildung A.4: Phasendiagramm des Systems $LiBO_2$-CaO [42]. Die eingezeichneten Pfeile markieren die in dieser Arbeit synthetisierten Sinteradditivzusammensetzungen.

Anhang B

Leitfähigkeiten gesinterter Werkstoffe

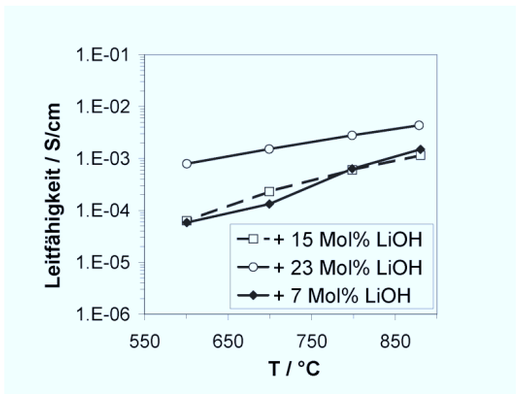


Abbildung B.1: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW2 mit SZ2.1 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre.

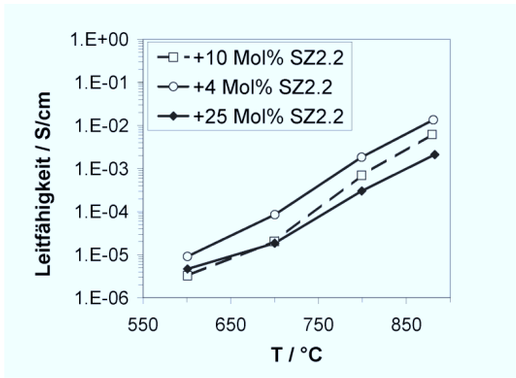


Abbildung B.2: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ2.2 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre.

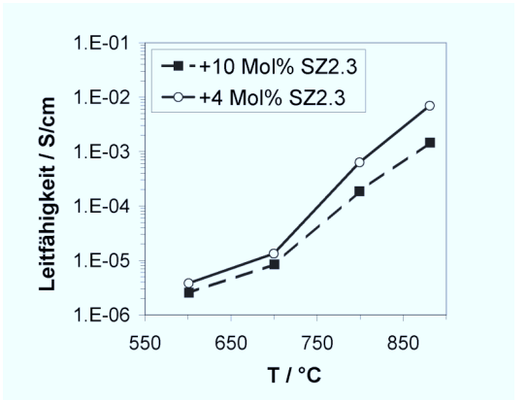


Abbildung B.3: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ2.3 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre.

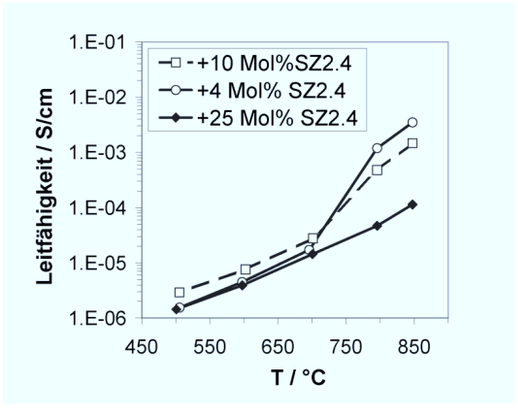


Abbildung B.4: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ2.4 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre.

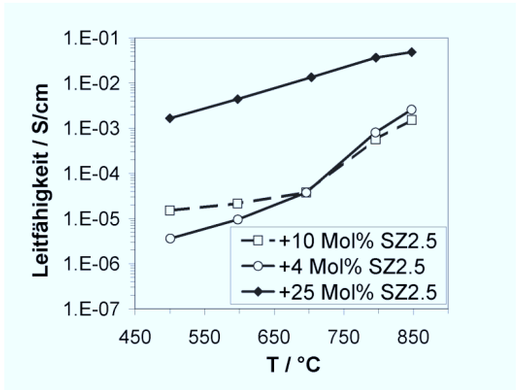


Abbildung B.5: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ2.5 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre.

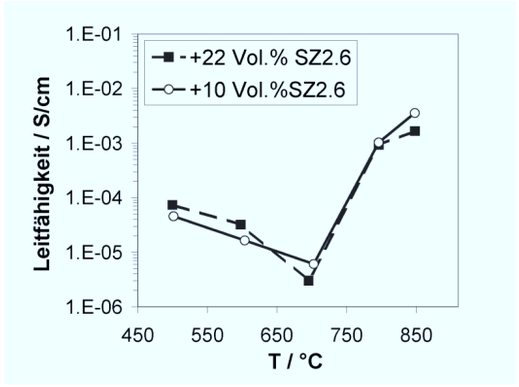


Abbildung B.6: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ2.6 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre.

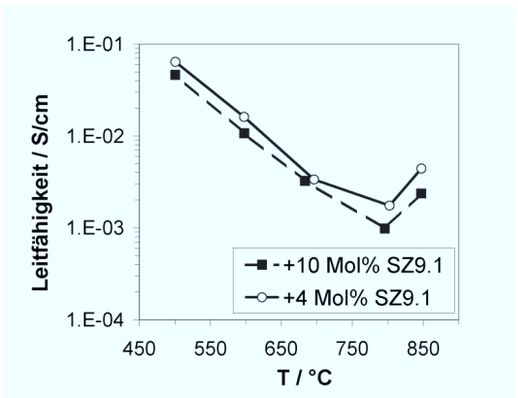


Abbildung B.7: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ9.1 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre.

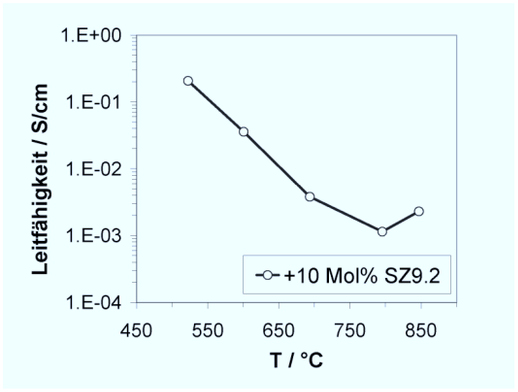


Abbildung B.8: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ9.2 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre.

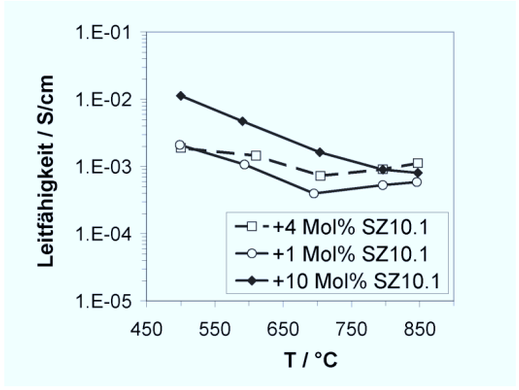


Abbildung B.9: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ10.1 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre.

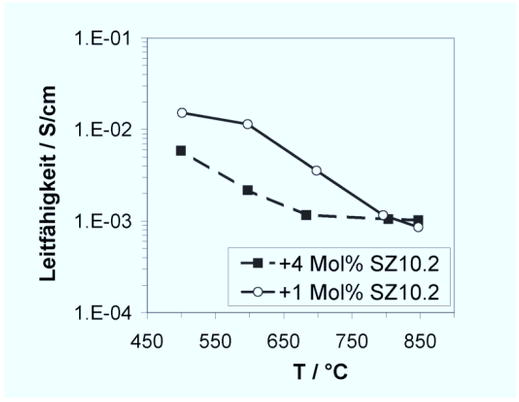


Abbildung B.10: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ10.2 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre.

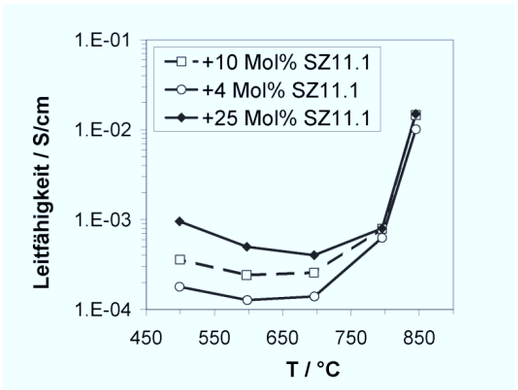


Abbildung B.11: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ11.1 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre.

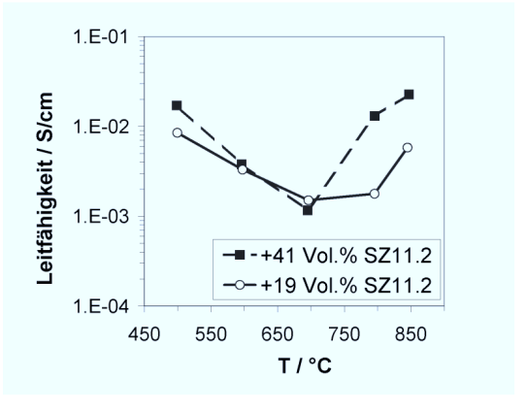


Abbildung B.12: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ11.2 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Prinzipielle Darstellung der Reaktionsabläufe in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) (nach L.G.J. de Haart, IEF-3, Forschungszentrum Jülich). 5

2.2 Typische Strom- Spannungskennlinie einer Brennstoffzelle [5]. 6

2.3 Schematischer Aufbau eines Brennstoffzellenstapels (CS-Design) [9]. . 7

2.4 Schematischer Kassettenaufbau im CSZ-Design (Quelle: ElringKlinger AG) [17]. **(a)** Explosionszeichnung einer CSZ-Kassette mit den jeweiligen Fügeschritten. **(b)** Teil einer Querschnittzeichnung einer zusammengefügten CSZ-Kassette. Die Kombination aus Kermik/Metalllot zwischen Unterschale und Zusatzblech soll im Zuge dieser Arbeit durch eine selbsthaftende, keramische Fügeschicht ersetzt werden. . . 10

2.5 Coble-Modell für das Sinterzwischenstadium [22–24]. Ein Netzwerk von zylinderförmigen Porenkanälen läuft entlang den Kontaktflächenschnittlinien. 15

2.6 Dargestellt sind die klassischen Verdichtungsschritte beim Flüssigphasensintern. Dabei wird von einem Pulvergemisch ausgegangen, bei dem eine Komponente während des Aufheizprozesses in eine flüssige Phase übergeht [28]. 17

2.7 Schematische Darstellung der Oberflächenspannungen und des Benetzungswinkels nach *Young* [22]. 19

2.8 **(a)** Schematische Darstellung einer Schmelzbrücke zwischen zwei kugeligen Teilchen sowie deren Anziehung oder Abstoßung in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel ω und Kontakthalskrümmungsradius ρ. **(b)** Darstellung der Kapillarkraft als Funktion von ω und in Abhängigkeit des Kontaktflüssigkeitsvolumens. [28] 20

2.9 Schematische Darstellung eines in seinem Schrumpfungsverhalten behinderten Keramikfilms auf einem starren Träger [32]. 21

2.10 Berechnete Stahl-Lebensdauern (Crofer 22 APU) in Abhängigkeit der Werkstückdicke bei 800 °C und 900 °C [39]. Die blau gestrichelte Kurve gibt den abgeschätzten Verlauf der Lebensdauer bei 1000 °C wieder. 25

3.1 **(a)** Schematische Darstellung des Druckvorganges: die Siebdruckpaste wird mit Hilfe eines Rakels durch ein maskiertes (abhängig von der gewünschten Druckgeometrie) Sieb gedrückt und somit auf den Stahl appliziert. **(b)** Foto der verwendeten halbautomatischen Siebdruckanlage der Firma Ekra. 31

3.2 Foto eines siebbedruckten Q50-Bauteils (links) und seines gelochten Gegenstücks (rechts). 32

3.3 **(a)** Foto des mit der breiten Lotspur bedruckten CSZ8-Zusatzbleches. **(b)** Foto des mit der schmalen Lotspur bedruckten CSZ8-Zusatzbleches. **(c)** Foto der CSZ8 Unterschale. Sie ist das Gegenstück zum Zusatzblech und wird mit Hilfe der aufgebrachten Keramik mit diesem zusammgengefügt. **(d)** Foto des verwendeten Lötwerkzeuges (Elring-Klinger AG). Zusatzblech und Unterschale werden jeweils in ein Lötwerkzeug eingepasst. **(e)** Bis zu acht Lötwerkzeuge können gleichzeitig in den Fügeofen (ElringKlinger AG) eingebaut werden. 34

3.4 **(a)** Dichtigkeits-Prüfstände der ElringKlinger AG. Für vier unterschiedliche Probengeometrien (CSZ8, Q50 und andere) stehen Messplätze zur Verfügung. Vergrößert dargestellt ist der CSZ8-Messplatz. **(b)** Bei der gefügten CSZ8-Probe werden zwei Leckraten gemessen: die Leckrate der Gaskanäle sowie die Leckrate der Luftkanäle. 46

3.5 **(a)** Scherzug-Winkelprobe nach dem Fügeprozess. **(b)** Scherzug-Winkel vor dem Fügen (links: ein siebbedruckter Winkel mit unbedrucktem Gegenstück) und nach dem Fügen und anschließenden Auseinanderziehen (rechts). **(c)** Foto der Zugvorrichtung bei der ElringKlinger AG sowie eine schematische Darstellung der Versuchsdurchführung (gestrichelt eingezeichnet sind der Haken des Zugseils sowie der Spannbacken). 48

3.6 Typischer Verlauf des Kraft- Dehnungs- Diagrammes der Schälzugproben. 49

4.1 Ausschnitt eines Ellingham-Diagramms mit beispielhaften Reaktionsverläufen für die eingesetzten Basismaterialien. Die eingezeichnete Schnittlinie kennzeichnet den Gleichgewichtszustand bei der Reaktion von Zirkon zu Zirkoniumdioxid. Sie stellt eine Hilfslinie dar, die es erlaubt den Sauerstoffpartialdruck einer bestimmten Temperatur zuzuordnen. Hier eingezeichnet: bei 1073 K herrscht ein Sauerstoffpartialdruck von 10^{-44} bar. 52

4.2 TAK als Funktion der Temperatur für die Basiswerkstoffe $MgAl_2O_4$, MgO und 3YSZ. Die Messungen wurden jeweils an bei 1600 °C gesinterten Proben ausgeführt. Ebenfalls eingezeichnet ist der Verlauf des TAK für den Crofer 22 APU-Stahl. 54

4.3 TAK als Funktion des MgO-Anteils für die **Systeme 8YSZ-MgO, 3YSZ-MgO, $MgAl_2O_4$-MgO**. Die jeweiligen Kurven geben den Verlauf des mit Hilfe der *Thomas-Gleichung* errechneten TAK wieder. Die Punkte sind Messwerte des TAK (im Temperaturintervall von 30 bis 800 °C) für die jeweiligen Mischungsverhältnisse. 55

4.4 TAK als Funktion der Temperatur für die Basis-Mischwerkstoffe aus Tabelle 4.1. Die rote Kurve gibt den TAK-Verlauf des Stahls wieder. . 56

4.5 Sauerstoffpartialdruck als Funktion der Temperatur. Die Messung erfolgt im Leitfähigkeitsofen mit Hilfe einer Nernst-Sonde. Der Sauerstoffpartialdruck kann über die aufgezeichnete Nernst-Spannung (bei festgelegter Temperatur und einem Referenzgasdruck) berechnet werden (Nernst-Gleichung). 57

4.6 Leitfähigkeiten der Basiswerkstoffe als Funktion der Temperatur. Die Messung erfolgte in Luftatmosphäre. 58

4.7 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für das **System 3YSZ-MgO**. 59

4.8 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für das **System 8YSZ-MgO**. 59

4.9 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für das **System $MgAl_2O_4$-MgO**. 60

4.10 Leitfähigkeiten (logarithmisch skaliert) der Basis-Mischwerkstoffe 8YSZ-MgO und $MgAl_2O_4$-MgO als Funktion des jeweiligen MgO-Anteils. Die Messdaten stammen aus Messungen, die bei 800 °C unter Luftatmosphäre durchgeführt wurden. 60
4.11 Röntgenbeugungsanalyse für das **System $MgAl_2O_4$-MgO.** Mischwerkstoffe wurden jeweils bei 1050 °C gesintert. Obere Grafik: Reiner Spinell. Mittlere Grafik: Spinell mit 50 Gew.% MgO-Anteil. Untere Grafik: Spinell mit 90 Gew.% MgO-Anteil. - S: Spinell; K: kubisches MgO. 62
4.12 Röntgenbeugungsanalyse für das **System 3YSZ-MgO**. Mischwerkstoffe wurden jeweils bei 1050 °C gesintert. Obere Grafik: Reines 3YSZ. Mittlere Grafik: 3YSZ mit 50 Gew.% MgO-Anteil. Untere Grafik: 3YSZ mit 90 Gew.% MgO-Anteil. - T: tetragonales Zirkoniumdioxid; M: monoklines Zirkoniumdioxid; K: kubisches MgO. 62
4.13 Dichte als Funktion des MgO-Anteils für das **System $MgAl_2O_4$-MgO** (linke Grafik) und für das **System 3YSZ-MgO** (rechte Grafik). Eingezeichnet sind die relativen Dichten, bezogen auf die nach dem Mischungsgesetz berechneten theoretischen Dichten. 63
4.14 REM-Bilder von Schliffen des bei 1050 °C gesinterten BW1. **(a)** Sekundärelektronenbild. **(b)** Rückstreuelektronenbild. Die im Bild weiß erscheinenden Bereiche weisen auf das Zirkonium und die grauen auf das Magnesium hin. 64
4.15 Ausschnitt eines Ellingham-Diagramms mit beispielhaften Reaktionsverläufen für einige Additive. Die eingezeichnete Schnittlinie kennzeichnet den Gleichgewichtszustand bei der Reaktion von Bor zu Boroxid. 65
4.16 DTA/TG-Diagramm des Additivs LiOH. 67
4.17 DTA/TG-Diagramm des Additivs B_2O_3. 67
4.18 Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.5. 68
4.19 DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.5. 68
4.20 Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.4. 68
4.21 DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.4. 68
4.22 DTA/TG-Diagramm des Sinterzusatzes 2.2. 68
4.23 DTA/TG-Diagramm des Sinterzusatzes 2.3. 69
4.24 DTA/TG-Diagramm des nicht vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.3. . 69

4.25 Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.6. 69
4.26 DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 2.6. 69
4.27 Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 9.1. 73
4.28 DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 9.1. 73
4.29 Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 9.2. 73
4.30 DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 9.2. 73
4.31 Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 10.1. 75
4.32 DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 10.1. . . . 75
4.33 Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 10.2. 75
4.34 DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 10.2. . . . 75
4.35 Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 11.1. 76
4.36 DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 11.1. . . . 76
4.37 Röntgenbeugungsdiagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 11.2. 76
4.38 DTA/TG-Diagramm des vorsynthetisierten Sinterzusatzes 11.2. . . . 76
4.39 Typische Korngrößenverteilung eines mit Sinteradditiven versetzten Basiswerkstoffes nach der Homogenisierung und dem Mahlprozess (Nassmahlung in Ethanol mit ZrO_2-Mahlkugeln; 24 h auf der Rollenbank). Hier beispielhaft gezeigt für BW1 mit 10 Mol% $LiBO_2$ Sinteradditiv. 78
4.40 Relative Längenänderung als Funktion der Aufheiztemperatur. Die Messungen wurden durchgeführt an Pelletproben der Basiswerkstoffe, versetzt mit jeweils 30 Vol.% des Sinterzusatzes 2.6. 79
4.41 Bei 1050 °C gesinterte Stäbchenproben der Materialien aus Abbildung 4.40. Die Grünkörper hatten eine durch die Pressform vorgegebene Länge von 40 mm und eine Breite von 5 mm. 80
4.42 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.1-Anteils. Gezeigt sind die Messwerte für den nicht vorkalzinierten Werkstoff mit dem Basiswerkstoff BW2 (siehe Tabelle 4.6). 83
4.43 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben. Die Bilder zeigen die Proben, analog zum Schaubild 4.42, von links nach rechts mit zunehmendem Additivanteil. 83
4.44 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.1-Anteils (siehe Tabelle 4.6). Das Werkstoffpulver wurde bei 550 °C für 1 h vorkalziniert. 84

4.45 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.44). 84
4.46 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.2-Anteils (siehe Tabelle 4.6). 84
4.47 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.46). 84
4.48 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.3-Anteils (siehe Tabelle 4.6). 85
4.49 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.48). 85
4.50 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des nicht vorsynthetisierten SZ2.3-Anteils (siehe Tabelle 4.6). 86
4.51 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.50). 86
4.52 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.4-Anteils (siehe Tabelle 4.6). 87
4.53 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.52). 87
4.54 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.5-Anteils (siehe Tabelle 4.6). 88
4.55 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.54). 88
4.56 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ2.6-Anteils (siehe Tabelle 4.6). 89
4.57 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.56). 89
4.58 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ9.1-Anteils (siehe Tabelle 4.6). 90
4.59 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.58). 90
4.60 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ9.2-Anteils (siehe Tabelle 4.6). 91
4.61 Lichtmikroskopaufnahme vom Schliff einer bei 1050 °C gesinterten Probe (Schaubild 4.60). 91

4.62 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ10.1-Anteils (siehe Tabelle 4.6). 91
4.63 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.62). 91
4.64 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ10.2-Anteils (siehe Tabelle 4.6). 92
4.65 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.64). 92
4.66 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ11.1-Anteils (siehe Tabelle 4.6). 92
4.67 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.66). 92
4.68 Relative Dichte und linearer Sinterschrumpf als Funktion des SZ11.2-Anteils (siehe Tabelle 4.6). 93
4.69 Lichtmikroskopaufnahmen von Schliffen der bei 1050 °C gesinterten Proben (Schaubild 4.68). 93
4.70 Flächenspezifischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke. Beispielhaft sind die Verläufe für drei verschiedene Materialparameter aus Tabelle 4.7 gezeigt: $\sigma_1 = 0{,}5{\cdot}10^{-4}\ \frac{S}{cm}$, $\sigma_2 = 2{\cdot}10^{-4}\ \frac{S}{cm}$, $\sigma_3 = 5{\cdot}10^{-4}\ \frac{S}{cm}$. Die Referenzlinie bei 90 Ωcm² bezieht sich hier auf eine Isolationsfläche von 47,2 cm². 96
4.71 TAK als Funktion der Temperatur für ausgewählte Werkstoffe aus Tabelle 4.8. Die rote Kurve gibt den TAK-Verlauf des Stahls (Quelle: ThyssenKrupp) wieder. 98
4.72 Siebbedruckter Streifen Stahlfolie (0,1 mm dick) vor und nach dem Sintern. Das aufgedruckte Material ist der BW1 mit 20 Vol.% SZ2.6. Ein Verbiegen des Verbundes von Stahl und Keramik aufgrund der Temperaturbehandlung (bis 1050 °C) wird nicht beobachtet. Dies spricht für eine gute TAK-Anpassung der Keramik an den Stahl. 99
4.73 REM-Aufnahmen einer Bruchfläche des BW1 mit 30 Vol.% SZ2.6 nach einer Sinterung bei 1050 °C. Das rechte Bild zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des linken Bildes. 101

4.74 REM-Aufnahmen einer Bruchfläche des BW1 mit 10 Vol.% SZ2.2 nach einer Sinterung bei 1050 °C. Das rechte Bild zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des linken Bildes. 101
4.75 REM-Aufnahme einer Bruchfläche des BW1 mit 10 Vol.% SZ2.1 nach einer Sinterung bei 1050 °C. 101
4.76 Dargestellt ist die relative Gründichte von Siebdruckpasten bei Verwendung unterschiedlicher Dispergiermittel. 104
4.77 **Linke Grafik:** Verwendete Keramikdichtung: BW2 + 7 Mol% SZ2.1. **Rechte Grafik:** Verwendete Keramikdichtung: BW1 + 4 Mol% SZ2.1. 106
4.78 **Linke Grafik:** Verwendete Keramikdichtung: BW2 + 6 Mol% SZ2.3 (nicht vorsynthetisiertes Additiv). **Rechte Grafik:** Verwendete Keramikdichtung: BW1 + 4 Mol% SZ2.3. 106
4.79 Verwendete Keramikdichtung: BW1 + 25 Mol% SZ2.2. 106
4.80 Leckraten für die Keramikdichtung BW2 + 7 Mol% SZ2.1. **Linke Grafik:** Große Druckfläche von 47,2 cm^2. **Rechte Grafik:** Kleine Druckfläche von 16,9 cm^2. 108
4.81 Leckraten für die Keramikdichtung BW1 + 4 Mol% SZ2.1. Die Zusatzbleche wurden hier mit der großen Fläche von 47,2 cm^2 bedruckt. 108
4.82 Leckraten für die Keramikdichtung BW1 + 4 Mol% SZ2.3. **Linke Grafik:** Große Druckfläche von 47,2 cm^2. **Rechte Grafik:** Kleine Druckfläche von 16,9 cm^2. 110
4.83 Leckraten für die Keramikdichtung BW2 + 6 Mol% SZ2.3 (nicht vorsynthetisiertes Additiv). **Linke Grafik:** Große Druckfläche von 47,2 cm^2. **Rechte Grafik:** Kleine Druckfläche von 16,9 cm^2. 110
4.84 REM-Aufnahme (Rückstreuelektronenbild) der Keramikdichtung (BW1 + 4 Mol% SZ2.3) der bei 850 kPa gefügten CSZ8-Probe (siehe Abb. 4.82). Die Probe ist mit einer Leckrate von etwa 0,4 ml/min undicht. . 111
4.85 REM-Aufnahme (Rückstreuelektronenbild) der Keramikdichtung (BW1 + 4 Mol% SZ2.3) der bei 1010 kPa gefügten CSZ8-Probe (siehe Abb. 4.82). Die Probe ist mit einer Leckrate von 0,04 ml/min gasdicht. . . 111
4.86 Kontaktwiderstand einer Q50-Sandwichprobe als Funktion der Temperatur. Die isolierende Dichtung besteht hier aus der Keramik BW2 + 10 Vol.% SZ2.1 und hat eine Dicke von 55 μm. 112

4.87 Kontaktwiderstand der Q50-Probe aus Abbildung 4.86 als der Funktion der Zeit bei einer Temperatur von 800 °C. 113

4.88 Kontaktwiderstand einer Q50-Sandwichprobe als Funktion der Temperatur. Die isolierende Dichtung besteht hier aus der Keramik BW1 + 30 Vol.% SZ2.6 und hat eine Dicke von 100 μm. 114

4.89 Kontaktwiderstand der Q50-Probe aus Abbildung 4.88 als der Funktion der Zeit bei einer Temperatur von 800 °C. 114

4.90 Kontaktwiderstand einer Q50-Sandwichprobe als Funktion der Temperatur. Die isolierende Dichtung besteht hier aus einem HVOF gespritzten Mg-Al-Spinell, der mit einem Metalllot (Ag-Cr) verlötet wurde. Die Dicke der Keramik beträgt 50 μm. 115

4.91 Kontaktwiderstand der Q50-Probe aus Abbildung 4.90 als der Funktion der Zeit bei einer Temperatur von 800 °C. 116

4.92 REM Aufnahmen (Rückstreuelektronenbilder) von Schliffen ausgelagerter Sandwichproben. Das keramische Dichtmaterial ist hier der Werkstoff BW1 + 4 Mol% SZ2.3. **Linkes Bild:** Nach einer Auslagerung an Brenngasatmosphäre von 840 h. **Rechtes Bild:** Nach einer Auslagerung an Luftatmosphäre von 840 h. 119

4.93 WDX-Untersuchung der an Luft ausgelagerten Probe aus Abbildung 4.92. Gezeigt sind die Nachweise für die Elemente B, Zr, Mg, Fe und Cr. Das Bild links oben zeigt das Rückstreuelektronenbild der Probe. 120

4.94 SIMS-Analyse an einem Schliff einer Sandwichprobe (Stahl/Keramik/Stahl) mit dem keramischen Werkstoff BW1 + 4 Mol% SZ2.3. Gezeigt sind die Intensitätsverteilungen der von der Probe kommenden Ionen. Mit Hilfe des Massenspektrometers wurde jeweils die räumliche Verteilung der Elemente Mg, B und Li aufgelöst. Das Bild links unten (total ion) zeigt die Gesamtheit der von der Probe kommenden detektierten Ionen an. 121

4.95 REM Aufnahmen (Rückstreuelektronenbilder) von Schliffen ausgelagerter Sandwichproben. Das keramische Dichtmaterial ist hier der Werkstoff BW1 + 25 Mol% SZ2.2. **Linkes Bild:** Nach einer Auslagerung an Brenngasatmosphäre von 840 h. **Rechtes Bild:** Nach einer Auslagerung an Luftatmosphäre von 840 h. 122

4.96 EDX- und WDX- Mapping der an Luft ausgelagerten Probe aus Abbildung 4.95. Nachgewiesen werden hier die Elemente B, Zr, Mg, Fe und Cr. Das Bild links oben zeigt das Rückstreuelektronenbild der Probe. 123

A.1 Phasendiagramm des Systems Li_2O-B_2O_3 [42]. Die eingezeichneten Pfeile markieren die in dieser Arbeit synthetisierten Sinteradditivzusammensetzungen. 130
A.2 Phasendiagramm des Systems $Li_2B_4O_7$-Al_2O_3 [42]. Die eingezeichneten Pfeile markieren die in dieser Arbeit synthetisierten Sinteradditivzusammensetzungen. 131
A.3 Phasendiagramm des Systems $LiBO_2$-Nb_2O_5 [42]. Die eingezeichneten Pfeile markieren die in dieser Arbeit synthetisierten Sinteradditivzusammensetzungen. 132
A.4 Phasendiagramm des Systems $LiBO_2$-CaO [42]. Die eingezeichneten Pfeile markieren die in dieser Arbeit synthetisierten Sinteradditivzusammensetzungen. 133

B.1 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW2 mit SZ2.1 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre. 136
B.2 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ2.2 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre. 136
B.3 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ2.3 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre. 137
B.4 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ2.4 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre. 137
B.5 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ2.5 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre. 138
B.6 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ2.6 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre. 138
B.7 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ9.1 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre. 139
B.8 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ9.2 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre. 139

B.9 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ10.1 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre. 140
B.10 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ10.2 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre. 140
B.11 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ11.1 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre. 141
B.12 Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für BW1 mit SZ11.2 (siehe Tabelle 4.7) in oxidierender Atmosphäre. 141

Literaturverzeichnis

[1] A. Bieberle-Hütter und D. Beckel und A. Infortuna und U.P. Muecke und J.L.M. Rupp und L.J. Gauckler und S. Rey-Mermet und P. Muralt und N.R. Bieri und N. Hotz und M.J. Stutz und D. Poulikakos und P. Heeb und P. Müller und A. Bernard und R. Gmür und T. Hocker. A micro-solid oxide fuel cell system as battery replacement. *J. Power Sources*, 177:123–130, 2008.

[2] W. Vielstich und A. Lamm und H.A. Gasteiger. Fundamentals and Survey of Systems. *Handbook of Fuel Cells, Wiley*, 1:29, 2003.

[3] L. Blum und W.A. Meulenberg und H. Nabielek und R. Steinberger-Wilckens. Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2:482–492, 2005.

[4] D. Stöver und H.P. Buchkremer und J.P.P. Huijsmans. MEA/Cell Preparation Methods: Europe/USA. *Handbook of fuel cells: Fuel cell technology and applications Part 2*, 4:1013–1031, 2003.

[5] S.C. Singhal und K. Kendall. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Application. *Oxford U.K., Elsevier*, 2003.

[6] A. Mai. *Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und cobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2004.

[7] D.W. Dees und T.D. Claar und T.E. Easler und D.C. Fee und F.C. Mracek. Conductivity of Porous Ni/ZrO_2-Y_2O_3 Cermets. *J. Electrochem. Soc.*, 134:2141–2146, 1987.

[8] I. Yasuda und T. Ogiwara und H. Yakabe. Accumulation of Detailed Property Data for $LaCrO_3$-Based Interconnector Materials. *J. Electrochem. Soc.*, 16:783–792, 2001.

[9] L. Blum und H.P. Buchkremer und S.M. Gross und L.G.J. de Haart und W.J. Quadakkers und U. Reisgen und R. Steinberger-Wilkens und R.W. Steinbrech und F. Tietz. Overview of the Development of the Solid Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Juelich. *Electrochem. Soc. Proc., Pennington*, pages 39–47, 2005-07.

[10] J. Zarzycki. Glasses an Amorphous Materials. *Wiley, New York*, 7:330, 2001.

[11] A. Paul. Cemistry of glasses. *Chapman and Hall, New York*, 6, 1982.

[12] S.M. Gross, T. Koppitz, J. Remmel, and U. Reisgen. Glass-ceramic materials of the system BaO-CaO-SiO2 as sealants for SOFC applications. *Ceramic Engineering Science Proceedings*, 26:239, 2005.

[13] V.A.C. Haanappel und V. Shemet und S.M. Gross und Th. Koppitz und N.H. Menzler und M. Zahid und W.J. Quadakkers. Behavior of various glass-cermic sealants with ferritic steels under simulated SOFC stack conditions. *J. Power Sources*, 150:86–100, 2005.

[14] N. Laorodphan und P. Namwong und W. Thiemsorn und M. Jaimasith und A. Wannagon und T. Chairuangsri. A low silica, barium borate glass-ceramic for use as seals in planar SOFCs. *J. Non-Crystalline Solids*, 2008.

[15] T. Schwickert und P. Geasee und A. Janke und U. Diekmann und R. Conradt. Electrically insulating high-temperature joints for ferritic chromium steel. *Proc. Int. Brazing Soldering Conf., Albuquerque, New Mexico*, pages 116–122, 2000.

[16] X. Deng und J. Duquette und A. Petric. Silver-Glass Composite for High Temperature Sealing. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 4:145–151, 2007.

[17] H.R. Zerfaß, A. Diez, P. Schenk, W. Fritz, P. Lamp, M. Wier, and J. Tachtler. Dichtungsanordnung für einen Brennstoffzellenstapel und Verfahren zum Herstellen eines Brennstoffzellenstapels. *Patent DE102004047539A1*, 2004.

[18] A. Hospach und U. Maier und R. Vaßen. Development of a Thermally Sprayed Insulation Layer for SOFCs. *SOFC Forum 2008 Proceedings*, 907, 2008.

[19] E. Lugscheider. Handbook of thermal spraying technologies. *DVS-Verlag, Düsseldorf*, 4, 2002.

[20] S. Sampath und X. Jiang. Splat formation and microstructure development during plasma spraying: deposition temperature effects. *Mater. Sci. Eng.*, 304:144–150, 2001.

[21] S. Zügner. *Nickelreaktivlot/Oxidkeramik-Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2008.

[22] Werner Schatt. Sintervorgänge. *VDI-Verlag, Düsseldorf*, 1992.

[23] R.L. Coble. Sintering Crystalline Solids I. Intermediate and Final State Diffusion Models. *J. Appl. Phys.*, 32:787–792, 1961.

[24] R.L. Coble. Sintering Crystalline Solids II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts. *J. Appl. Phys.*, 32:793, 1961.

[25] J. Rödel und A.M. Glaeser. Pore Drag and Pore-Boundary Separation in Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73:3302–3312, 1990.

[26] W.H. Rhodes. Agglomerate and Particle-Size Effects on Sintering of Yttria-Stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64:19–22, 1981.

[27] E.B. Slamovich und F.F. Lange. Densification of Large Pores: II, Driving Potentials and Kinetics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75:2498–2508, 1992.

[28] R.M. German. Liquid Phase Sintering. *Plenum Press, New York*, 1985.

[29] F.V. Lenel. Sintering in the Presence of a Liquid Phase. *Trans. AIME*, 175:878–896, 1948.

[30] H.S. Cannon und F.V. Lenel. Some Observations on the Mechanism of Liquid Phase Sintering. *Plansee Proceedings, Reutte, Austria*, pages 106–121, 1953.

[31] W.D. Kingery. Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase. 1. Theory. *J. Appl. Phys.*, 30:301–306, 1959.

[32] R.K. Bordia und R. Zuo und O. Guillon und S.M. Salamone und J. Rödel. Anisotropic constitutive laws for sintering bodies. *Acta Mater.*, 54:111–118, 2006.

[33] M. Eberstein und T. Rabe und W.A. Schiller. Influences on the Glass Phase on Densification, Microstructure and Properties of Low Temperature Co-Fired Ceramics. *Int. J. of Appl. Ceram. Techol.*, 6:428–436, 2006.

[34] M. Eberstein und W.A. Schiller. Development of High-Permittivity Glasses for Microwave LTCC Tapes. *Glass Sci. Technol.*, 76:8–16, 2003.

[35] S. Kemethmüller und M. Hagymasi und A. Stiegelschmitt und A. Roosen. Viscous flow as the driving force for the densification of low-temperature co-fired ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90:64–70, 2007.

[36] O. Dernovsek und A. Naeini und G. Preu und W. Wersing und M. Eberstein und W.A. Schiller. LTCC Glass-Ceramic Composites for Microwave Application. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 21:1693–1697, 2001.

[37] R.K. Bordia und G.W. Scherer. On Constrained Sintering - II. Constitutive Model for a Sintering Body. *Acta Metall.*, 36:2393–2397, 1988.

[38] W.J. Quadakkers und D. Naumenko und E. Wessel und V. Kochubey und L. Singheiser. Growth Rates of Aluminia Scales on Fe-Cr-Al Alloys. *Oxidation of Metals*, 61:17–37, 2004.

[39] P. Huczkowski. *Effect of Geometry and Composition of Chrom Steels on Oxide Scale Properties relevant for Interconnector Applications in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC).* Dissertation, RWTH Aachen, 2005.

[40] P. Kofstad und R. Bredesen. High Temperature Corrosion in SOFC Environments. *Solid State Ionics*, 52:69–75, 1992.

[41] W.J. Quadakkers und M.J. Bennet. Oxidation Induced Lifetime Limits of thin walled, Iron based, Alumina forming, Oxide Dispersion strengthened Alloy Components. *Mat. Sci. Technol.*, 10:126–131, 1994.

[42] National Institute of Standards and Technology (NIST). ACerS - NIST: PHASE EQUILIBRIA DIAGRAMS. *The American Ceramic Society*, 2004.

[43] H. M. Rietveld. A Profile refinement Method for nuclear and magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.*, 2:65–71, 1962.

[44] R. Kriegel und Ch. Kaps. Röntgendiffraktometrische Rietveld-Analyse von nanokristallinen Precursoren und Keramiken. *Thüringer Werkstofftag, Verlag Dr. Köster, Berlin*, pages 51–56, 2004.

[45] R. Mücke. *Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2008.

[46] E. Roos und K. Maile. Werkstoffkunde für Ingenieure. *Springer-Verlag, Heidelberg*, 2002.

[47] University of Cambridge. Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS). *Department of Material Science and Metallurgy*, 2006.

[48] R.R. Tummala und A.L. Friedberg. Thermal Expansion of Composite Materials. *J. Appl. Phys.*, 41:5104, 1970.

[49] Y. Shiratori und F. Tietz und H.P. Buchkremer und D. Stöver. YSZ-Mgo composite electrolyte with adjusted thermal expansion coefficient to other SOFC components. *Solid State Ionics*, 164:27, 2003.

[50] A.M. Anthony und M.G. Champetier. Mesure de la conductibilité électrique de ZrO_2 stabilisée à 10% Y_2O_3 entre 1000 et 2400 °K. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 7:1936–1939, 1965.

[51] T.H. Etsell und S.N. Flengas. The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes. *Chem. Rev.*, 70:339–376, 1970.

[52] J.D. Nicholas und L.C. De Jonghe. Creating Dense, Constrained $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ Films at Low Temperature for SOFC Applications. *Mat. Res. Soc.*, 2007.

[53] C. Trionfetti und I.V. Babich und K. Seshan und L. Lefferts. Presence of Lithium Ions in MgO Lattice: Surface Characterisation by Infrared Spectroscopy

and Reactivity towards Oxidative Conversion of Propane. *Am. Chem. Soc.*, 24:8220–8228, 2008.

[54] T. Kiefer. *Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen.* Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2007.

[55] S. Miyagawa und S.I. Hirano und S. Somiya. Phase Relations in System MgO-B2O3. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 51:401, 1972.

[56] T. Mutluer and M. Timucin. Phase Equilibria in System MgO-B_2O_3. *J. Am. Ceram. Soc.*, 58:196–197, 1975.

[57] O. Muller und R. Roy und W.B. White. Phase Equilibria in Systems NiO-Cr_2O_3-O_2 MgO-Cr_2O_3-O_2 and CdO-Cr_2O_3-O_2 at high Oxygen Pressures. *J. Am. Ceram. Soc.*, 51:693–699, 1968.

[58] C.W. Pistorius. Phase Diagrams of Lithium Sulphate Selenate and Chromate to 40 kbar. *J. Phys. Chem. Solids*, 28:1811–1819, 1967.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand am Institut für Energieforschung (IEF-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) des Forschungszentrums Jülich GmbH in Kooperation mit der ElringKlinger AG.

Prof. Dr. Detlev Stöver danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe sowie für die Übernahme des Hauptreferats. Prof. Dr. Robert Vaßen danke ich für die Übernahme des Koreferats und Prof. Dr. Hermann-Josef Wagner für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. Frank Tietz für die Betreuung dieser Arbeit sowie für die spätere Durchsicht des Manuskripts bedanken. Gleichermaßen bedanke ich mich bei Dr. Uwe Maier für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und die angenehme Arbeitsatmosphäre die ich bei meinen Aufenthalten in Dettingen erlebt habe.

Während meiner Promotionszeit bin ich oft zwischen Jülich und Dettingen an der Erms gependelt und habe mich dementsprechend in unterschiedlichen Arbeitsumgebungen befunden. Sowohl an meinem Hauptarbeitsplatz in Jülich als auch in der Abteilung 3EB der ElringKlinger AG habe ich mich stets wohl gefühlt, was nicht zuletzt an den einzelnen Kolleginnen und Kollegen lag. Zu dem angenehmen Betriebsklima haben so viele beigetragen, dass ich an dieser Stelle gar nicht alle erwähnen kann und nur ein paar wenige herausgreifen möchte. Andreas Hospach, Dr. Katharina Brands, Dr. Felix Hauler sowie Dr. Kamran Karim, die den harten Kern der Mittagsgruppe bildeten danke ich für die vielen spaßigen Momente abseits des Forschungsalltages. Für ihre Hilfsbereitschaft und ihre zuvorkommende Art möchte ich Vicky Rostin, Marie-Theres Gerhards, Dr. Robert Mücke, Mark Kappertz, Dr. Wilhelm Meulenberg, Dr. Martin Bram, Dr. Norbert Menzler, Hannelore Rüther, Dr. Feng Han, Dr. Tim Van Gestel, Dr. Oskar Hasdinor Bin Hassan, Dr. Qianli Ma, Joon-Yong Choi, Marianne Meyer, Stefan Weitz, Sigrid Schwartz-Lückge, Hildtrud

Moitroux und Marlene Pionke danken. Für die wohlwollende technische Unterstützung danke ich Gerd Mattonet, Fred Oellers und Tobias Offermanns. Für fachliche Diskussionen und die Durchführung von Untersuchungen aller Art bedanke ich mich bei Dr. Werner Fischer, Mirko Ziegner, Dr. Uwe Breuer, Dr. Sonja-Michaela Groß und Dr. Egbert Wessel. Für das Interesse an meiner Arbeit sowie seine insgesamt menschliche Art möchte ich mich auch insbesondere bei Dr. Hans-Peter Buchkremer bedanken. Aus der Abteilung 3EB bedanke ich mich bei Marco Hoffmann, Dr. Thomas Kiefer, Dieter Coconcelli und Axel Langjahr für ihre Hilfsbereitschaft und die herzliche Aufnahme. Dr. Joris Stollenwerk danke ich für die kritische Durchsicht meiner Arbeit.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meinen Eltern und bei meiner Omi. Die Unterstützung meiner Familie über all die Jahre hat das bisher Erreichte erst möglich gemacht.

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
   von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
   ISBN: 978-3-89336-508-1

2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
   by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
   ISBN: 978-3-89336-513-5

3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
   von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
   ISBN: 978-3-89336-514-2

4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
   von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
   ISBN: 978-3-89336-515-9

5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
   von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
   ISBN: 978-3-89336-516-6

6. **Politikszenarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
   hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
   ISBN 978-3-89336-518-0

7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
   von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
   ISBN 978-3-89336-524-1

8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
   by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
   ISBN: 978-3-89336-525-8

9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
   von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
   ISBN: 978-3-89336-529-6

10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
    by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
    ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9

12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3

13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0

14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7

15. **RED-IMPACT**
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8

16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1

17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8

18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngeren Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5

19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6

21. **in Bearbeitung**

22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0

23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4

24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7

25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4

26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1

27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8

28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2

29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6

31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009), Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3

32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3

33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8

34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuerten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5

35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2

36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8

37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2

38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9

39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4

41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implanat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7

42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1

43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4

44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5

45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2

46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6

47. **Aging of ^{14}C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3

48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO_2 - Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstofzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3

50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0

51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7

52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8

53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9

54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3

55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1

56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H2-Rekombinatorelementen in Leichwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8

57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2

58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3

60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO_2**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0

61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7

62. **Politikszenarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4

63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4

64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1

65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperatur-membranen für CO2-freie Kraftwerke**
von D. Schlehuber (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9

66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-631-6

67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages
ISBN: 978-3-89336-632-3

68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten
ISBN: 978-3-89336-634-7

70. **Satellitengestützte Schwerewellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**
von S. Höfer (2010), 81 Seiten
ISBN: 978-3-89336-637-8

71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten
ISBN: 978-3-89336-638-5

72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten
ISBN: 978-3-89336-640-8

73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoff-zellen-Systems**
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten
ISBN: 978-3-89336-642-2

74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten
ISBN: 978-3-89336-643-9

75. **Characterization of natural porous media by NMR and MRI techniques: High and low magnetic field studies for estimation of hydraulic properties**
by L.-R. Stingaciu (2010), 96 pages
ISBN: 978-3-89336-645-3

76. **Hydrological Characterization of a Forest Soil Using Electrical Resistivity Tomography**
by Chr. Oberdörster (2010), XXI, 151 pages
ISBN: 978-3-89336-647-7

77. **Ableitung von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff aus Satellitendaten und deren Abhängigkeit vom solaren Zyklus**
von C. Lehmann (2010), 127 Seiten
ISBN: 978-3-89336-649-1

78. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010 Proceedings**
Speeches and Plenary Talks
ed. by D. Stolten, B. Emonts (2010)
ISBN: 978-3-89336-658-3

78-1. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010 Proceedings**
Parallel Sessions Book 1:
Fuel Cell Basics / Fuel Infrastructures
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 460 pages
ISBN: 978-3-89336-651-4

78-2. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010 Proceedings**
Parallel Sessions Book 2:
Hydrogen Production Technologies – Part 1
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 400 pages
ISBN: 978-3-89336-652-1

78-3. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010 Proceedings**
Parallel Sessions Book 3:
Hydrogen Production Technologies – Part 2
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 640 pages
ISBN: 978-3-89336-653-8

78-4. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010 Proceedings**
Parallel Sessions Book 4:
Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 500 pages
ISBN: 978-3-89336-654-5

78-5. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010 Proceedings**
Parallel Sessions Book 5:
Stategic Analysis / Safety Issues / Existing and Emerging Markets
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 530 pages
ISBN: 978-3-89336-655-2

78-6. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010 Proceedings**
Parallel Sessions Book 6:
Stationary Applications / Transportation Applications
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 330 pages
ISBN: 978-3-89336-656-9

78 Set (complete book series)

18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010 Proceedings
eb. by D. Stolten, T. Grube, B. Emonts (2010)
ISBN: 978-3-89336-657-6

79. **Ultrafast voltex core dynamics investigated by finite-element micromagnetic simulations**
by S. Gliga (2010), vi, 144 pages
ISBN: 978-3-89336-660-6

80. **Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO_2-Abtrennung in fossilen Kraftwerken**
von F. Hauler (2010), XVIII, 178 Seiten
ISBN: 978-3-89336-662-0

81. **Experiments and numerical studies on transport of sulfadiazine in soil columns**
by M. Unold (2010), xvi, 115 pages
ISBN: 978-3-89336-663-7

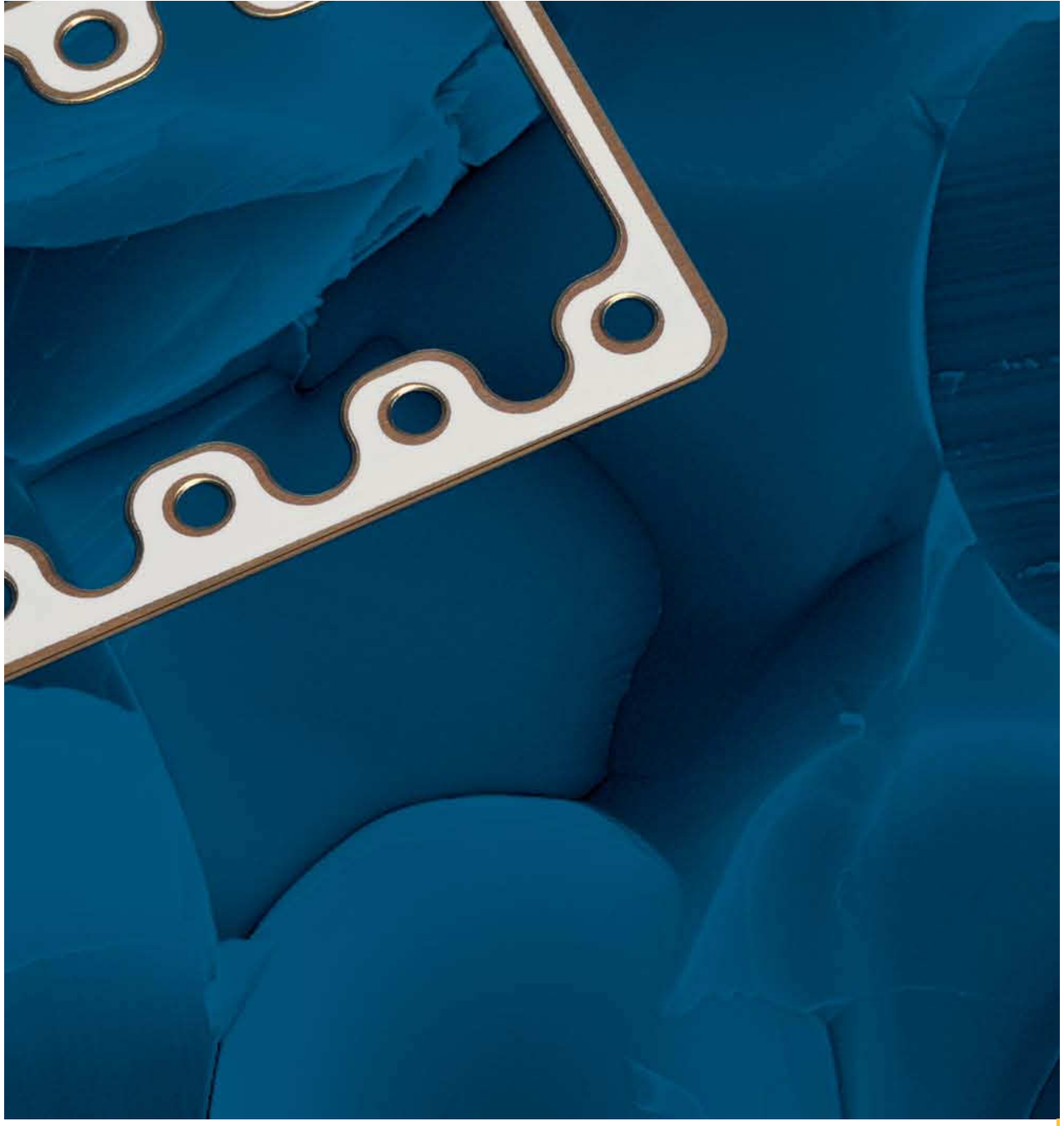
82. **Prompt-Gamma-Neutronen-Aktivierungs-Analyse zur zerstörungsfreien Charakterisierung radioaktiver Abfälle**
von J.P.H. Kettler (2010), iv, 205 Seiten
ISBN: 978-3-89336-665-1

83. **Transportparameter dünner geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle**
von C. Wedershoven (2010), vi, 137 Seiten
ISBN: 978-3-89336-666-8

84. **Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet**
von S. Urban (2010), vi, 211 Seiten
ISBN: 978-3-89336-669-9

85. **Optics of Nanostructured Thin-Film Silicon Solar Cells**
by C. Haase (2010), 150 pages
ISBN: 978-3-89336-671-2

86. **Entwicklung einer Isolationsschicht für einen Leichtbau-SOFC-Stack**
von R. Berhane (2010), X, 162 Seiten
ISBN: 978-3-89336-672-9



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 86
ISBN 978-3-89336-672-9

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM