

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 17872N

Thema

Entwicklung eines Schutzschichtsystems für metallische Interkonnektoren in oxid-keramischen Brennstoffzellen zur Vermeidung der Kathodenvergiftung

Berichtszeitraum

01.10.2013-31.12.16

Forschungsvereinigung

Dechema e.V.

Forschungsstelle(n)

DECHEMA-Forschungsinstitut

Frankfurt, 30.03.17

M.C. Galetz

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiter der
Forschungsstelle(n)

Zusammenfassung

Das Ziel des IGF-Projekts mit der Vorhaben-Nr. 17872N war die Entwicklung eines Schutzschichtsystems für metallische Interkonnektoren in oxid-keramischen Brennstoffzellen zur Vermeidung der Kathodenvergiftung.

Zur Verbesserung der Eigenschaften werden Mangan-Kobalt-(Eisen)-Spinell-Schichten auf die Oberfläche aufgebracht. In diesem Projekt sollte eine Spinellbildung durch die Oxidation einer metallischen Diffusionszone entstehen. Dazu wurden verschiedene Werkstoffe mit Kobalt und Mangan über eine chemische Gasphasenabscheidung, dem so genannten Pulverpackverfahren, angereichert. Standardmäßig werden vor allem Chloride als Aktivatoren in dem Verfahren eingesetzt. Allerdings haben die Kobaltchloride sehr geringe Dampfdrücke, so dass keine ausreichende Menge von Kobaltchlorid an die Oberfläche transportiert wird, um dann in den Werkstoff einzudiffundieren.

Im zweiten Schritt wurden Bromide als Aktivator untersucht. Damit ist es gelungen, Kobalt in einer ausreichend großen Menge im Randbereich anzureichern, allerdings sind nicht nur die Kobaltbromiddampfdrücke hoch, sondern auch die von Eisen- bzw. Chrombromid. Dieser Faktor hat dazu geführt, dass aus den untersuchten Stählen Eisen und Chrom verarmt wurde und sich eine sehr poröse, inhomogene Diffusionsschicht gebildet hat. Auch eine Verringerung der Beschichtungstemperatur von 1050 zu 850°C hat zu keiner Verbesserung der Auswärtsdiffusion geführt. Um diese zu verringern, wurde der Pulvermischung dann Eisen und Chrom zugegeben. Dies hat zu einer signifikanten Verringerung der Auswärtsdiffusion von Eisen und Chrom geführt, da die Bromide aus dem Aktivator dann mit Eisen und Chrom aus dem Pulver gebunden wurde. Gleichzeitig verringerte sich dadurch auch die Einwärtsdiffusion von Kobalt, so dass keine ausreichende Menge angereichert werden konnte.

Als zweites Projektpaket sollte eine Möglichkeit gefunden werden, die Proben während der Pulverpackbeschichtung zu maskieren, so dass nur ein Teil davon beschichtet wird. In der Anwendung ist es teilweise nötig, dass der Randbereich mit einem isolierenden Oxid (z.B. Aluminiumoxid) bedeckt ist. Durch eine Schlicker-Vorbehandlung eines Bereichs der Probe konnten im Pulverpackverfahren eine Aluminiumanreicherung auf der einen Seite und eine leichte Kobaltdiffusion auf der anderen Seite erzeugt werden. So dass es in einem Beschichtungsschritt mit anschließender Oxidation möglich ist, Aluminiumoxid und den Spinell zu bilden. Dieses Projektziel konnte somit umgesetzt werden.

Die Hochtemperaturoxidationsversuche in Laborluft bei 750°C haben gezeigt, dass die aufgetragenen Diffusionsschichten mit Kobalt und Yttrium zu keiner Verbesserung des Oxidationsverhaltens im Vergleich zum unbeschichteten Werkstoff K41 geführt haben. Die Anreicherung mit Kobalt über das Pulverpackverfahren ist nicht in ausreichend hoher Qualität erfolgt.

„Das Ziel des Vorhabens wurde teilweise erreicht.“

Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielsetzungen des Antrags

Im durchgeführten Forschungsprojekt wurde die Herstellung einer leistungsfähigen Diffusionsbeschichtung für metallische Interkonnektoren in oxid-keramischen Brennstoffzellen zur Vermeidung der Kathodenvergiftung untersucht. Dazu wurden folgende Lösungsansätze verfolgt:

1. Entwicklung eines Diffusionsprozesses mit Hilfe des Pulverpackverfahrens mit Optimierung der Parameter (Grundwerkstoff, Pulverzusammensetzung, Temperatur, Zeit), um Kobalt gleichmäßig in ausreichender Menge im Randbereich des Werkstoffs anzureichern.
Ergebnis: Die Werkstoffrandzone konnte zwar in ausreichender Menge mit Kobalt angereichert werden, allerdings führen die hohen Dampfdrücke von Chrom und Eisen mit dem verwendeten Halogenid zu einer porösen Randzone, die zu keiner Verbesserung des Oxidationsverhaltens im Vergleich zum Grundwerkstoff führt.
2. Untersuchung der Möglichkeit einer Maskierung von Proben, so dass im Pulverpackverfahren nur ein definierter Bereich des Bauteils beschichtet werden kann.
Ergebnis: Die Maskierung konnte mit Hilfe des Schlickerverfahrens umgesetzt werden, sodass für zukünftige Projekte eine einfache Methode zur Maskierung entwickelt werden konnte.

Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben für Personenmonate des wissenschaftlich-technischen Personals gemäß Beleg über Beschäftigungszeiten (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans), für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) und für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

Zur Durchführung des Forschungsvorhabens kam es zum Einsatz von 17 Personenmonaten einer wissenschaftlichen Mitarbeiterin und weiteren 5 Personenmonaten eines wissenschaftlichen Mitarbeiters, insgesamt 22 Monate. Es wurden keine Geräte beantragt oder Leistungen Dritter in Anspruch genommen.

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Bearbeitung des Projektes obliegt einer wissenschaftlichen Mitarbeiterin. Auf Grund der Vielfältigkeit der Arbeit mit Literaturrecherche, thermodynamischen Berechnungen, Umbau vorhandener Versuchsanlagen, Beschichtungsversuchen, Hochtemperaturoxidationsversuchen, sowie deren Auswertung bzw. Beurteilung der Qualität der Schichten ist die Stelle des wissenschaftlichen Mitarbeiters notwendig und angemessen.

Den Zuschnitt der Proben aus dem Rohmaterial und die Bearbeitung der Oberfläche wurden von einem Metallfacharbeiter (Meister) durchgeführt. Der Maschinenbau-Techniker unterstützt den Umbau der Apparaturen sowie die Versuchsdurchführung. Die Probenpräparation und die

metallografischen Untersuchungen zur Korrosions- und Schichtanalytik werden von einer versierten Chemotechnikerin durchgeführt. Die analytischen Untersuchungen umfassen den Einsatz des Lichtmikroskops, des Elektronenmikroskops (REM) und der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA).

Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Das ursprüngliche Ziel einer Beschichtung mit Kobalt und Mangan, um den Mangan-Kobalt-Spinell während der Oxidation zu bilden, konnte zwar nicht erreicht werden, allerdings konnte eine einfache Methode zur Maskierung bei gleichzeitiger Diffusion von Aluminium während dem Pulverpackprozess entwickelt werden. Dies ermöglicht kleinen- und mittelständischen Unternehmen innovative Brennstoffzellenlösungen für Spezialanwendungen zu designen, wie zum Beispiel für den Schiffsbau oder als sekundäre Versorgungseinheit für Lastkraftwagen. Auch die kostengünstige und schnelle Anreicherung mit Yttrium über das Pulverpackverfahren bringt den deutschen Firmen des projektbegleitenden Ausschusses einen Innovationsvorsprung, der zudem direkt in der aufstrebenden SOEC Technologie genutzt

Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Vorbemerkung:

Die beteiligten Partner, das DECHEMA-Forschungsinstitut und der projektbegleitende Ausschuss (PA), ermöglichten die erfolgreiche Durchführung des Projekts. Das DECHEMA-Forschungsinstitut leistete die Entwicklungsarbeit und die Vertreter der klein- und mittelständischen Unternehmen des Ausschusses brachten ihr Know-how mit ein. Der Nutzen der Forschungsergebnisse liegt primär in den Fachgebieten Werkstoffe und Materialien für die Energieversorgungstechnik. Im Speziellen werden Werkstoffhersteller und Apparatebauer im Bereich Anlagen für die Energieerzeugung als Hauptnutzer angesprochen.

| Maßnahme | Ziel | Rahmen | Datum/ Zeitraum |
|--|--|---|---|
| Während der Laufzeit | | | |
| Maßnahme A : projektbegleitender Ausschuss | Vorstellung und ausführliche Diskussion der neuen, praxisbezogenen Forschungser- gebnisse mit einheimischen klein- und mittelständischen Unternehmen; unmittelbare Weitergabe der Ergebnisse an die interessierten Industriepartner | <ol style="list-style-type: none"> 1. Kick-off- Meeting: Vorstellung des Projektes und Diskussion der geplanten Arbeiten 2. Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Diskussion über das weitere Vorgehen 3. Abschlusspräsentation und Diskussion aller erzielten Ergebnisse | <p>10.10.13</p> <p>03.04.14 21.05.15 18.11.15</p> <p>13.12.16</p> |
| Maßnahme B : Präsentation im Internet bzw. auf dem Stiftungstag des DECHEMA- Forschungsinstituts | Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit | während der Laufzeit des Forschungsvorhabens werden die Ergebnisse auf der Internetseite bzw. auf dem Stiftungstag des DECHEMA- Forschungsinstituts vorgestellt | <p>11.12.2013 10.12.2014 09.12.2015 07.12.2016</p> |
| Maßnahme C : Weiterbildungskurse und Lehrveranstaltungen | Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit | Umsetzung der Ergebnisse bei den im Hause der Forschungsstelle durchgeführten Weiterbildungskursen und Lehrveranstaltungen für Forschungs- und Industrieunternehmen | I. Quartal 2017 |

| | | | |
|---|---|--|---|
| Maßnahme D : Arbeitskreise | Ergebnistransfer in die Wirtschaft | Veröffentlichung der Ergebnisse in den entsprechenden Arbeitskreisen der DECHEMA e.V., der GfKORR e.V., der DGO e.V | IV. Quartal 2016 |
| Maßnahme E : Veröffentlichung | Diskussion und Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft | Vorträge oder Posterpräsentationen auf Fachtagungen <u>Vortrag</u> : ISHOC-2014, Hakodate, Japan <u>Posterpräsentation</u> : 11th EUROPEAN SOFC FORUM, Luzern <u>Vortrag</u> : MS+T 2015, Columbus, Ohio, USA | 23.06.- 27.06.14 01.07.- 04.07.20 04.10.- 08.10.15 |
| nach Abschluss des Vorhabens | | | |
| Maßnahme F : Zeitschriftenbeitrag | Ergebnistransfer in die Wirtschaft | Präsentation der Ergebnisse in Fachorganen und anwendungsbezogenen Zeitschriften (Fuel Cells, Solid State Ionics, International Journal of Hydrogen Energy, Journal of Power Sources) | III. Quartal 2017 |

| | | | |
|---|--|---|-------------------|
| Maßnahme G : Schlussbericht | Ergebnistransfer in die Wirtschaft und für die allgemeine Öffentlichkeit | Der Schlussbericht wird der interessierten Öffentlichkeit in gebundener Form sowie auf der Internet- Seite des Dechema e.V. und des DECHEMA-Forschungsinstituts zur Verfügung gestellt. | III. Quartal 2017 |
| Maßnahme H : Ausschüsse | Ergebnistransfer in die Wirtschaft | Bericht im ProcessNet-Arbeitsausschuss: „Materials Engineering“ | Ende 2017 |
| Maßnahme I : Präsentation im Internet bzw. auf dem Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts | Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit | Nach Abschluss des Projekts werden die Ergebnisse auf der Internetseite bzw. auf dem Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts vorgestellt | Dezember 2017 |
| Maßnahme J : Veröffentlichung | Diskussion und Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft | Vortrag bei dem 10. Workshop der AiF-Brennstoffzellen-Allianz in Duisburg | 01.06.2017 |

Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzeptes:

Eine erfolgreiche Beschichtung mit Kobalt und Mangan ist nicht gelungen, so dass dafür kein Transferkonzept vorgelegt werden kann. Allerdings wurden die Ergebnisse der allgemeinen Öffentlichkeit schon während der Projektlaufzeit über diverse Plattformen vorgestellt (z.B. DFI-Stiftungstag). Vor allem die entwickelte Maskierungsmöglichkeit und die Beschichtung mit Yttrium wurden auf drei Fachtagungen (ISHOC-2014 International Symposium on High-temperature Oxidation and Corrosion, European SOFC Forum 2014, MS+T 2015) präsentiert und werden auch nach der Projektlaufzeit der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt. Die Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses wurden mittels Sitzungen oder den hierzu erstellten Protokollen fortlaufend über die aktuellsten Ergebnisse und deren Umsetzbarkeit informiert. Aus dem projektbegleitenden Ausschuss hat sich eine bilaterale Zusammenarbeit mit der Firma ElringKlinger ergeben, die auch nach Projektende weitergeführt wird. Zur weiteren

Kommunikation der Ergebnisse und der neuen Möglichkeiten, die sich daraus ergeben haben wird das Projekt am 01.06.17 beim 10. Workshop der AiF-Brennstoffzellen-Allianz durch einen Vortrag vorgestellt. Der Schlussbericht wird auf der Internetseite des DFI veröffentlicht und somit der allgemeinen Öffentlichkeit zugänglich gemacht.

Förderhinweis

Das Projekt wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) gefördert, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

1. Technischer Hintergrund

Die Reduzierung treibhausrelevanter Emissionen sowie die umweltgerechte Deckung des weiter steigenden Energiebedarfs ist eine Herausforderung, der sich die Menschheit weltweit in den nächsten Jahrzehnten stellen muss. Neben dem verstärkten Einsatz regenerativer Energien kommt vor allem der Effizienzsteigerung der Energieerzeugung eine große Bedeutung zu. In diesem Zusammenhang sind Brennstoffzellen (Power to X) wieder aktuell geworden, welche die chemische Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Energie und Wärme umwandeln und sich durch einen hohen Wirkungsgrad und geringe Schadstoff- und Geräuschemissionen auszeichnen. Gleichzeitig ist der erwartete Wartungsaufwand bei Brennstoffzellen auf Grund der geringen Anzahl mechanischer Teile voraussichtlich deutlich geringer als bei konventionellen Anlagen.

Abbildung 1 gibt einen Überblick über den elektrischen Wirkungsgrad und die elektrische Leistung unterschiedlicher Methoden zur Stromerzeugung auf Erdgasbasis. Sowohl der Gasmotor als auch die Gasturbine erreichen einen Wirkungsgrad von 20 bis 40% bei einer maximalen Leistung von 5 MW für den Gasmotor und 100 MW für die Gasturbine.

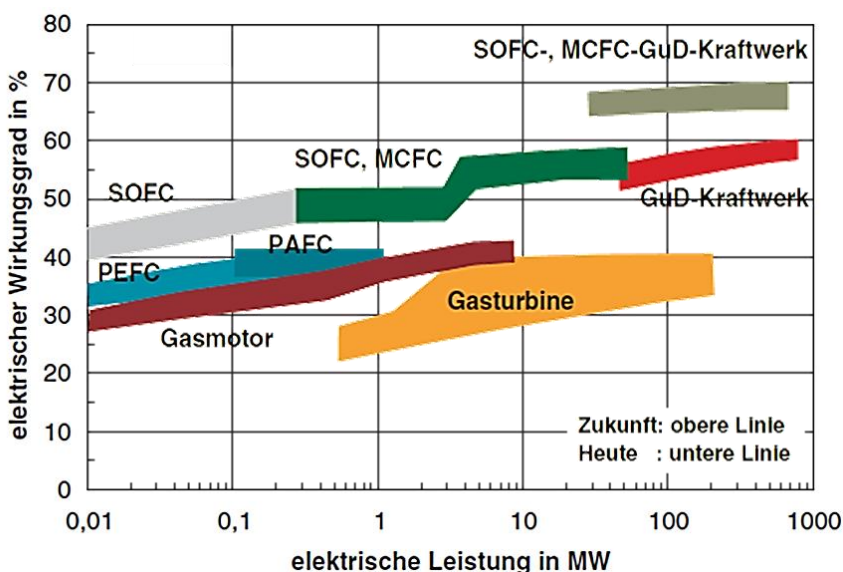


Abbildung 1: Vergleich der elektrischen Wirkungsgrade unterschiedlicher Kraftwerkstypen auf Erdgasbasis [1]

Die Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle PEFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle) und die Mitteltemperatur-Brennstoffzelle PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell, Phosphorsäure Brennstoffzelle) erreichen nur eine maximale Leistung von 0,5 MW bei einem elektrischen Wirkungsgrad von 40%. Die Hochtemperatur-Brennstoffzellen SOFC (Solid Oxide Fuel Cell, Oxidkeramische Brennstoffzelle) und MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell, Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle) erreichen elektrische Leistungen bis 80

MW bei einem Wirkungsgrad von 55%. Der thermodynamische Wirkungsgrad von Brennstoffzellen ist höher als bei einer konventionellen Verbrennung des Brennstoffes in einer Wärmekraftmaschine, da deren Wirkungsgrad aufgrund des zugrundeliegenden Carnot-Prozesses durch die maximale Temperaturdifferenz zwischen Wärmequelle und -senke beschränkt ist. Die Kombination einer oxidkeramischen Brennstoffzelle mit einem GuD-Kraftwerk führt zu einem elektrischen Wirkungsgrad von bis zu 70% bei einer Leistung von 700 MW [2].

Ein mögliches Szenario zur Kombination von Brennstoffzellen mit konventionellen Kraftwerken ist in Abbildung 2 dargestellt. In diesem Beispiel eines Hybrid-Kraftwerks werden eine Mikro-Gasturbine und eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle miteinander kombiniert. Die von außen zugeführte kalte Luft (blau) wird im Verdichter, welcher durch die Turbine angetrieben wird, erst komprimiert und durch Abwärme (blass rot), welche ebenfalls ein „Abfall“-Produkt der Turbine ist, vorgeheizt. Die durch das Abgas erwärmte Luft liefert der Brennstoffzelle vorgewärmten Sauerstoff für die Stromerzeugung. Anschließend strömt die heiße Luft weiter in die Mikro-Gasturbine. In der Brennkammer wird die heiße Druckluft dem Verbrennungsprozess zugeführt und treibt dann über die Turbine den Generator an, wobei ebenfalls Strom erzeugt wird. Bevor das Abgas der Mikro-Gasturbine abgeführt wird, dient es wieder zur Erwärmung der neu zugeführten Luft. So wird die Wärme gewissermaßen im System „gefangen“.

Brennstoffseitig bieten sich als Energieträger neben kohlenwasserstoffbasierten Brennstoffen wie Erdgas, Heizöl und Methanol auch Wasserstoff an, welcher zum Beispiel bei der Kohle- oder Biomassevergasung gewonnen werden kann.

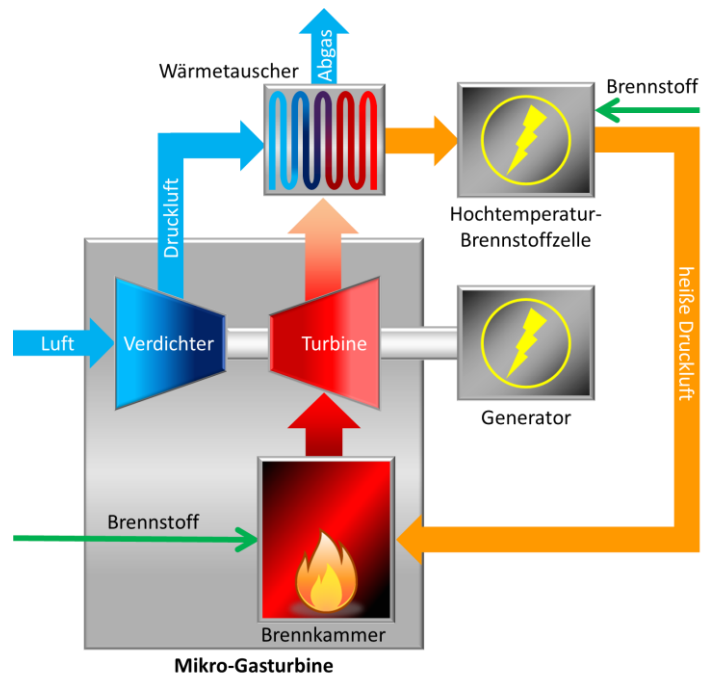


Abbildung 2: Prinzip eines Hybridkraftwerks mit Gasturbine und Hochtemperatur-Brennstoffzelle (nach [3])

Neben dem Einsatz in der stationären Energieversorgung, wo Brennstoffzellen aufgrund ihrer modularen Bauweise insbesondere für den Betrieb als dezentrales Blockheizkraftwerk im Bereich

einiger Hundert Kilowatt oder für die Einzelhausversorgung geeignet erscheinen, ist auch ein vielfältiger Einsatz im mobilen Bereich insbesondere im Nullemissionsfahrzeug möglich.

In der augenblicklichen Situation, in der Erdgas und andere kohlenstoffhaltige Energieträger favorisiert werden, besitzt die SOFC aufgrund ihrer Verträglichkeit gegenüber Kohlenmonoxid und der Möglichkeit Erdgas direkt zu reformieren gegenüber anderen Brennstoffzellentypen deutliche Vorteile. Dies ermöglicht den Verzicht auf komplexe Reformervorstufen, welche den Wirkungsgrad mindern und die Systemkosten erhöhen. Die spezifischen Schadstoffemissionen von Kohlendioxid, Schwefeldioxid sowie Stickoxiden werden sowohl durch den höheren Wirkungsgrad als auch durch die Betriebstemperatur der SOFC von 600 bis 1000°C erheblich reduziert.

Der prinzipielle Aufbau einer oxidkeramischen Brennstoffzelle ist links in Abbildung 3 erkennbar. Jede Brennstoffzelle besteht aus einer Anode und einer Kathode, welche durch den Elektrolyten getrennt sind. Der Elektrolyt in SOFC's besteht aus einem festen keramischen Werkstoff, der in der Lage ist, Sauerstoffionen zu leiten, für Elektronen jedoch isolierend wirkt. Kathodenseitig wird der Sauerstoff aus der Luft in 2-fach negativ geladene Sauerstoffionen umgewandelt. Auf der Anodenseite befindet sich der Brennstoff, z.B. reiner Wasserstoff, Methan, Erdgas oder ähnliches. Auf Grund der Potentialdifferenz diffundieren die Sauerstoffionen durch den Elektrolyten zur Anode und reagieren dort mit dem Wasserstoff zu Wasser und Elektronen. Der damit verbundene Ladungstransport sorgt dafür, dass sich ein dem Diffusionsstrom entgegen gerichtetes elektrisches Feld aufbaut und sich eine konstante Spannung einstellt.

Aufgrund der typischen Leistungsdichten ($< 1 \text{ W/cm}^2$) und Arbeitsspannungen ($< 1 \text{ V}$) von Einzelzellen werden für technische Anwendungen viele Zellen in einem Zellstapel, dem sogenannten „Stack“, seriell miteinander verschaltet (siehe Abbildung 3, rechts). Die Verbindung der einzelnen Zellen erfolgt über Interkonnektoren.

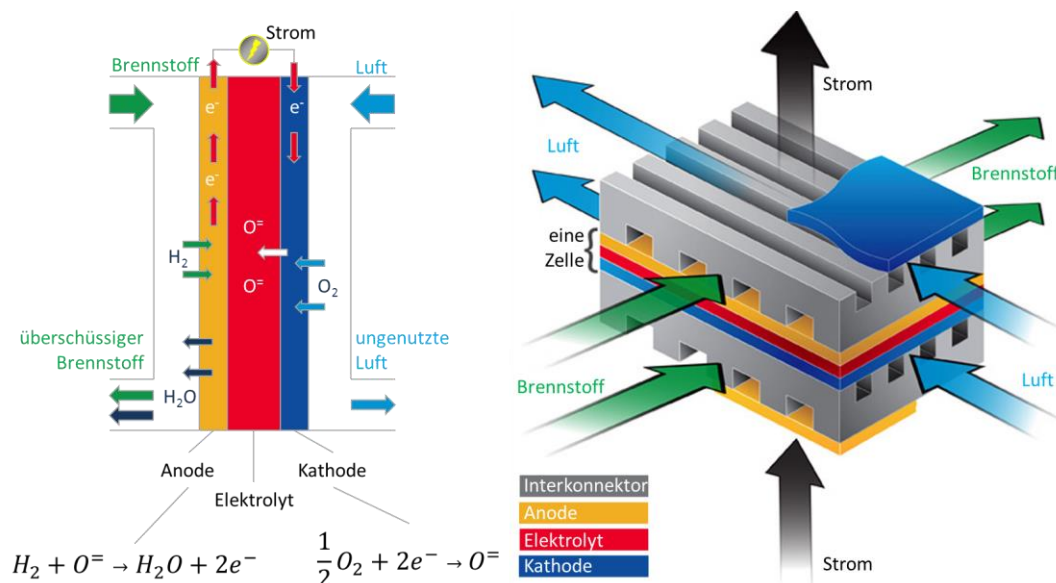


Abbildung 3: links: prinzipieller Aufbau der Einzelzelle einer oxidkeramischen Brennstoffzelle mit den Reaktionsgleichungen; rechts: planarer Aufbau eines Zellstapels („Stack“) (in Anlehnung an [4])

2. Interkonnektor: Anforderungen an den Werkstoff

Die Interkonnektoren im Zellstapel erfüllen verschiedenste Aufgaben. Die wichtigste Aufgabe ist die elektrisch leitende Verbindung der einzelnen Zellen, so dass der produzierte Strom nach außen abgeführt werden kann. Die Leitfähigkeit von Ionen sollte möglichst gering sein, so dass eine Trennung von Oxidationsmittel auf der Kathodenseite und Brennstoff auf der Anodenseite möglich ist. Weitere wichtige Eigenschaften sind [5]:

- chemische Beständigkeit sowohl an Luft als auch gegen den Brennstoff, auch bei hohen Temperaturen
- chemische Beständigkeit bezüglich der anderen Zellkomponenten (Anode, Kathode)
- thermischer Ausdehnungskoeffizient ähnlich dem der anderen Zellkomponenten
- hohe elektrische Leitfähigkeit
- ausreichende mechanische Festigkeit
- hohe Wärmeleitfähigkeit
- technisch einfache und kostengünstige Herstellung

Als Werkstoff für die Interkonnektoren in planaren oxidkeramischen Brennstoffzellen, wie in Abbildung 3 dargestellt, kommen je nach Einsatztemperatur Chrom-Basis-Legierungen (z.B. Ducrolloy $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$ der Firma Plansee), ferritische oder sogar austenitische Stähle in Frage. Die Stähle sind im Vergleich zu Keramiken besonders kostengünstig und einfach zu verarbeiten.

Die Chrom-Basis-Legierung Ducrolloy wird für Einsatztemperaturen im Bereich von 900°C verwendet. Sie weist einen passenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf und bildet in oxidierenden Atmosphären reines Cr_2O_3 , welches eine signifikante elektrische Leitfähigkeit besitzt [6]. Ein großer Nachteil des Chromoxids ist das Abdampfen bei hohen Temperaturen in Form von reinem Chromoxid oder von Chrom-Oxid-Hydroxid, welches sich mit Luft und Wasser bei den Einsatztemperaturen bildet. Dieser Aspekt verringert nicht nur die Oxidationsbeständigkeit des Werkstoffs sondern vergiftet vor allem die Kathode mit Chrom, was zu einer starken Verschlechterung der elektrischen Leistung führt [7;8]. In Abbildung 4 sind die Reaktionen, die zur Vergiftung führen, dargestellt. Das Chromoxid reagiert zu flüchtigen Spezies, die dann aus der Oberfläche verdampfen. Diese reagieren mit dem Material der Kathode zu Erdalkalichromaten und reduzieren so die elektrische Leistung der gesamten Zelle.

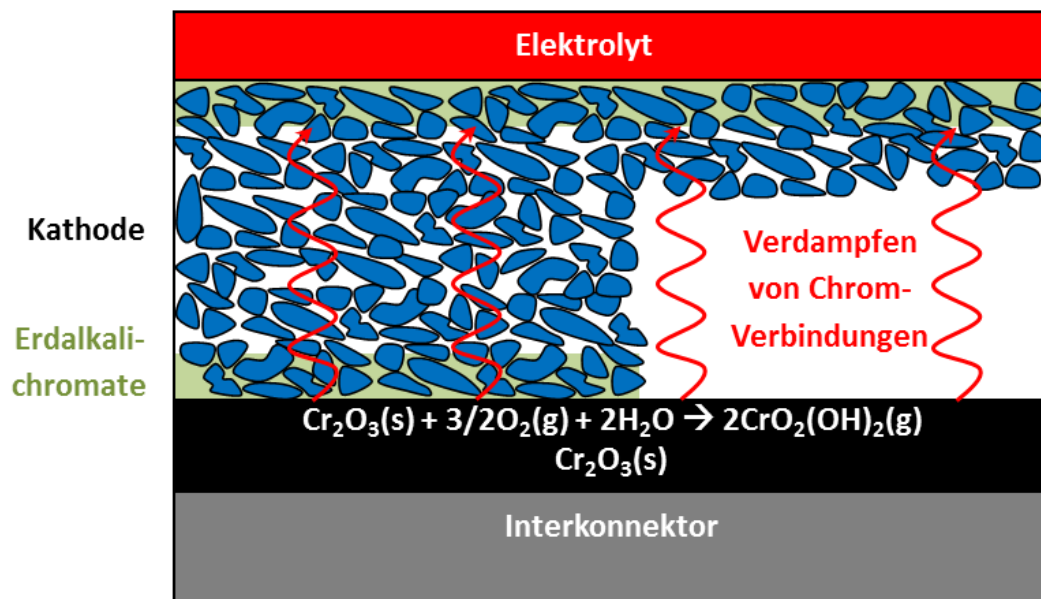


Abbildung 4: Reaktionen die zur Vergiftung der SOFC führen [9]

Zur Verbesserung des Abdampfverhaltens vor allem für den Temperaturbereich 600-800°C wurden in den letzten Jahren Stähle (z.B. Crofer22 APU [10]) entwickelt, die als schützende Oxidschicht nicht das reine Chromoxid sondern einen Mangan-Chrom-Spinell bilden. Dieser soll das Abdampfen vom Chrom-Oxid-Hydroxid reduzieren, da die Dampfdrücke der flüchtigen Phase über dem Spinell unter gleichen Bedingungen reduziert sind und erhöht gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit des Interkonnektors, da der Spinell eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit ($\gamma = 13 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$) im Vergleich zu reinem Chromoxid ($\gamma = 1,76 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$) aufweist [11].

Die Reduktion der Prozesstemperatur der oxidkeramischen Brennstoffzelle von 800°C auf 600°C, ohne dabei das Potential der direkten Reformierung zu verlieren, bringt viele Vorteile mit sich: Zum einen vermindern sich sowohl die chemischen Austauschreaktionen zwischen Interkonnektor, Anode und Kathode sowie das Abdampfen der flüchtigen Phasen, zum anderen verringert sich die Anforderung an die Diskrepanz zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Oxidationsraten der metallischen Bauteile. Dies erlaubt den Einsatz von ferritischen Stählen mit geringerem Chromgehalt (16-20%) im Vergleich zu Crofer22 APU (22% Cr) oder sogar von austenitischen Stählen [12]. Die ferritischen Stähle mit Chromgehalten von 16-20% haben gegenüber Ferriten mit noch höheren Chromgehalten den Vorteil, dass sie weniger anfällig für die Versprödung durch die σ -Phase bei gleichzeitig besserer Verformbarkeit und Herstellbarkeit sind, welches die Produktionskosten verringert.

Eine Betriebstemperatur der oxidkeramischen Brennstoffzelle bei 600°C würde trotz des höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten den Einsatz austenitischer Stähle ermöglichen. Im Vergleich zu ferritischen Stählen weisen diese eine höhere Duktilität bei Raumtemperatur und eine höhere Kriechfestigkeit bei hohen Temperaturen auf.

Das Problem aller dieser Stähle ist, dass sie eine schützende Deckschicht in sauerstoffhaltigen Atmosphären bilden, die ebenfalls Chrom enthält oder im Falle des Chrom-Mangan-Spinells eine

Chrom-Diffusion zulässt. Im Einsatz in der Brennstoffzelle bilden sich dann immer noch die flüchtigen Chrom-Verbindungen, welche zu einer Vergiftung der Zelle und zu verminderter Oxidationsbeständigkeit führen [6;7;13;14].

Zur Verminderung des Verdampfens vom Chrom-Oxid-Hydroxid in wasserdampfhaltigen Hochtemperaturatmosphären wurden in den letzten Jahren verschiedenste Untersuchungen durchgeführt. Ardigò et al. [15] haben einen Chrom-freien Werkstoff (Fe-Ni-Co) hinsichtlich der Oxidations- und elektrischen Eigenschaften in einer Brennstoffzellen-Atmosphäre untersucht. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die elektrischen Eigenschaften hervorragend sind, allerdings bildet sich auf der Oberfläche ein nicht schützendes Eisenoxid, so dass ein direkter Einsatz als Interkonnektor nicht möglich ist.

Eine andere Möglichkeit die Oxidationsbeständigkeit Chromoxid-bildender Stähle zu verbessern, ohne die mechanischen Eigenschaften zu verändern, ist die Beschichtung dieser Werkstoffe. Eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen Beschichtungsmethoden gibt eine Arbeit von Shaigan et al. [16]. Als besonders positiv haben sich vor allem auf der Kathoden-Seite auf dem Interkonnektor Spinell-Beschichtungen gezeigt, da sie die Auswärtsdiffusion des Chroms blockieren können und somit eine Verdampfung der flüchtigen Chromverbindungen verhindern. Vor allem die Kobalt-Mangan-Spinelle zeigen eine ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit [17], was sie für den Einsatz als Oberflächen-Beschichtung für ferritische Stähle als Interkonnektor besonders hervorhebt, was in vielen Arbeiten gezeigt werden konnte [18-25]. Das Ziel des Projekts ist das Aufbringen einer Diffusionsschicht mit einem industriell umsetzbaren Verfahren, die die Chromverdampfung unterdrückt und somit die Lebenszeit eines Stacks verlängern würde.

3. Experimentelles

Eine Übersicht über die verschiedenen Arbeitsschritte gibt Abbildung 5.

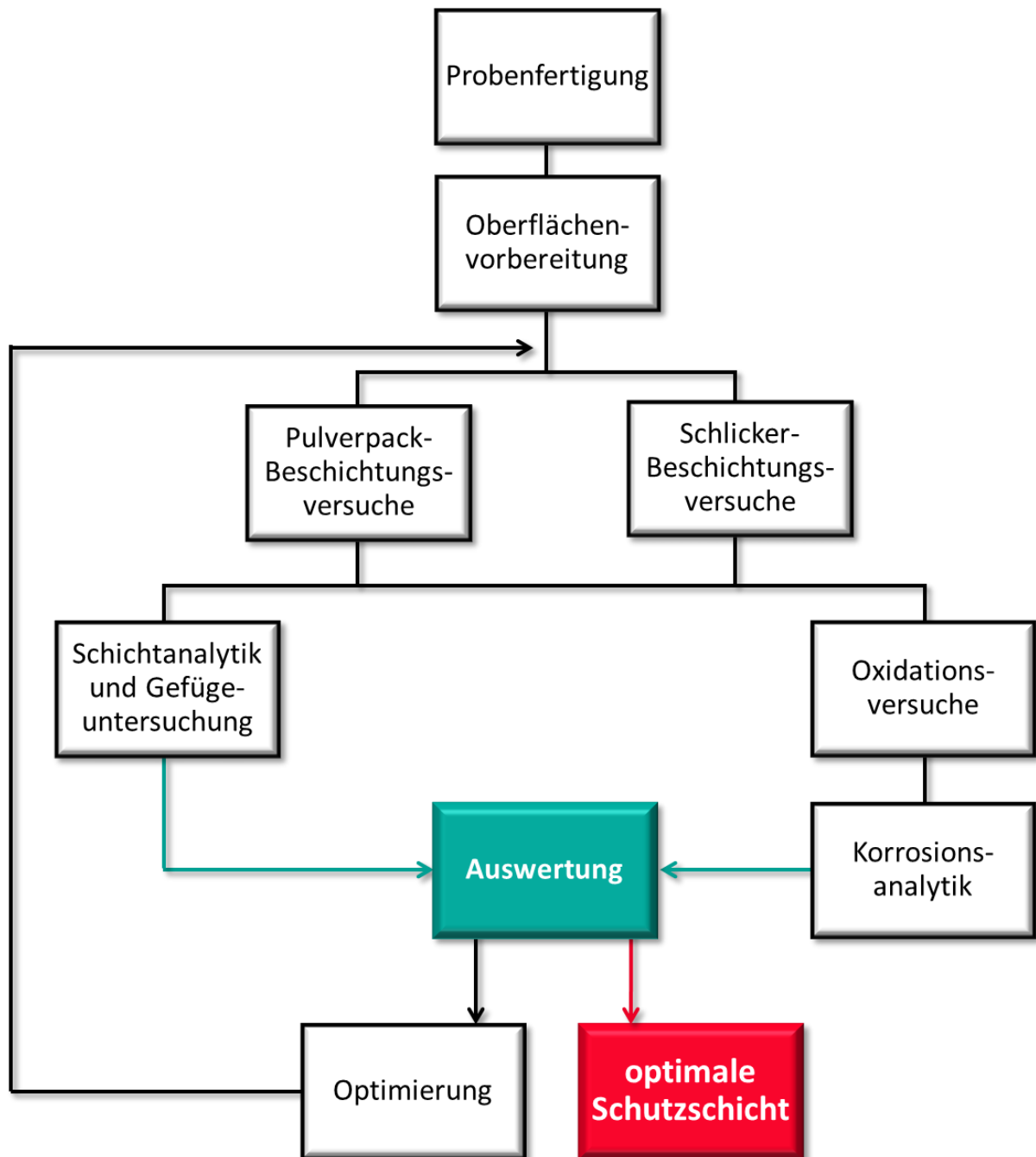


Abbildung 5: Arbeitsdiagramm des Forschungsprojekts

3.1. Werkstoffe

In diesem Projekt wurden drei unterschiedliche Werkstoffe untersucht. Die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Stähle sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Stähle P91 und P92 sind ferritisch-martensitisch und enthalten beide ca. 9% Chrom. Der P92 ist mit Wolfram

stabilisiert. Der K41 und der Crofer22APU besitzen ein ferritisches Gefüge mit höherem Chromgehalt. Der Crofer22APU ist mit Lanthan legiert.

Tabelle 1: chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle

| | P91 | P92 | K41 | Crofer22APU |
|--|----------------|------------------|--------------------|--------------------|
| Nr. | 1.4903 | | 1.4509 | 1.4760 |
| CTE/ $10^{-6}K^{-1}$ (30-800°C) | 12,6 (-600°C) | | 12,8 | 11,9 |
| Legierungszuschlag (Rohblock) €/t [DEW] | 635 | | 835 | |
| Cr | 8 – 9,5 | 8,5 – 9,5 | 17,5 – 18,5 | 20 – 24 |
| Mn | 0,3 – 0,6 | 0,3 – 0,6 | < 1 | 0,3 – 0,8 |
| Ti | | | 0,1 – 0,6 | 0,03 – 0,2 |
| Nb | | | 3 x C + 0,3 – 1 | |
| La | | | | 0,04 – 0,2 |
| Mo | 0,85-1,05 | 0,3 – 0,6 | | |
| W | | 1,5 – 2,0 | | |
| Si | | | < 1 | < 0,5 |
| C | 0,08-0,12 | 0,07 -0,13 | < 0,03 | < 0,03 |

3.2. Vorbehandlung

Die Werkstoffe wurden zu Proben mit den Maßen 20 x 10 x 3 mm³ verarbeitet. Für die Beschichtungs- und Oxidationsversuche wurden die Proben nach ISO 21608: „Corrosion of metals and alloys — Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials“ vorbereitet [26]. Dieser Prozess mit den Schritten Sandstrahlen und der Reinigung der Proben im Ultraschallbad mit Ethanol führt nicht nur zu einer fett- und schmutzfreien Oberfläche, sondern auch zu einer Aktivierung der Oberfläche, da die Oxidschichten, die sich möglicherweise gebildet haben, entfernt werden. Die Massen und Flächen der Proben wurden bestimmt, um Veränderungen durch die Beschichtung bzw. durch die Oxidation nachweisen zu können.

3.3. Pulverpack-Beschichtung

Die Pulverpackbeschichtung gehört zu den chemischen Gasphasenabscheidungen. Der Prozess wird in einer inerten Gasatmosphäre (Ar/ 5% H₂) durchgeführt. Die Pulverpackmischung besteht aus einer inerten Füllsubstanz, in diesem Fall Al₂O₃, einem Aktivator und den Substanzen, die eindiffundieren sollen, z.B. Mangan oder Kobalt oder eine Kombination aus beiden Substanzen (siehe Abbildung 6). Zur vereinfachten Darstellung fehlt die inerte Füllsubstanz in dieser schematischen Darstellung.

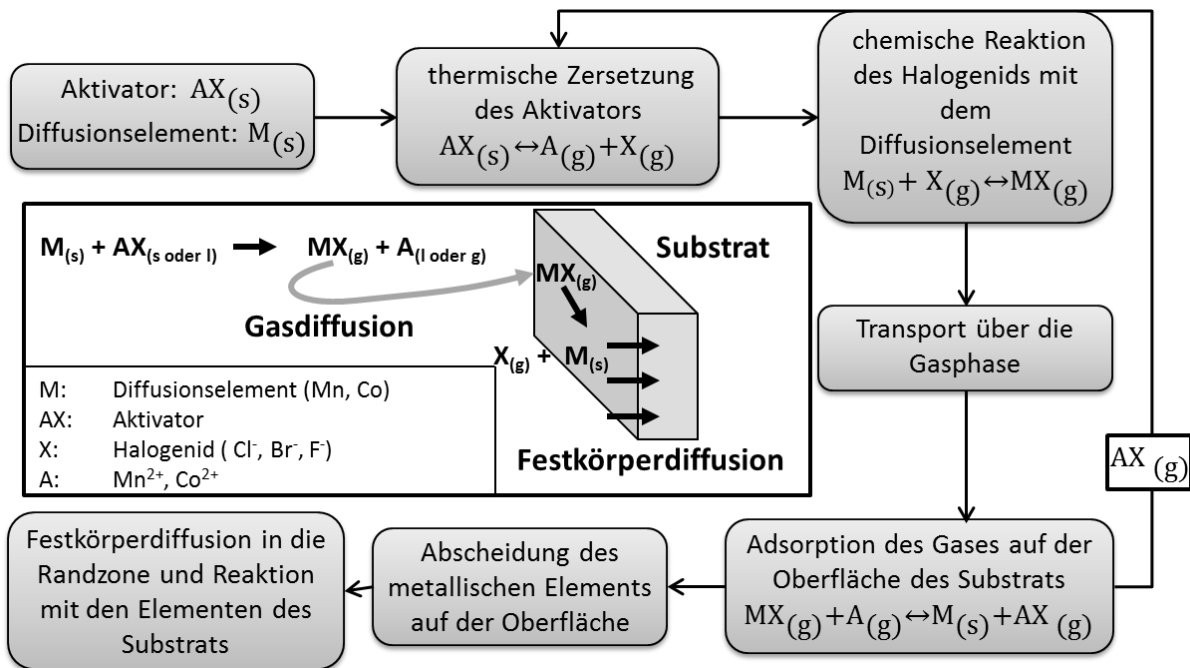


Abbildung 6: Prinzip des Pulverpackverfahrens

Das Metall zur Beschichtung der Probe wird durch den thermisch zersetzten Aktivator in eine flüchtige intermediäre Verbindung gebracht, in diesem Fall in sein Halogenid, und so durch die inerte Füllsubstanz über Gasdiffusion zur Probenoberfläche transportiert. Dort dissoziiert das Halogenid in die Beschichtungssubstanz und das Halogen-Anion. Das Anion rekombiniert mit metallischen Elementen aus dem Pulver, und so kann die Reaktion erneut ablaufen. Die Beschichtungssubstanz wechselwirkt mit der Probenoberfläche, wird adsorbiert und diffundiert in die Metallrandzone über Festkörperdiffusion ein.

Am häufigsten wird ein Chlorid-basierter Aktivator eingesetzt. Allerdings hat sich in Vorversuchen gezeigt, dass das Kobaltchlorid einen sehr geringen Partialdruck besitzt und somit kommen Chloride für die Beschichtung mit Kobalt nicht in Frage [27].

Die nötige Temperatur für den Diffusionsprozess variiert je nach gewünschtem Effekt. Manche Elemente diffundieren bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, z.B. Aluminium, andere, wie z.B. Mangan, benötigen höhere Temperaturen (1000-1050°C) zur Einwärtsdiffusion in Stahl. Die Anpassung der Pulverpackparameter Zeit, Temperatur und Pulverpackmischung ermöglicht eine genaue Einstellung der Diffusionsschichten.

3.4. Schlickerbeschichtung

Im Projekt wurden auch verschiedene Beschichtungen mit dem Schlickerverfahren aufgebracht. Die Schlicker enthalten das Beschichtungspulver, unter Umständen auch Aktivatoren, sowie entweder einen organischen oder einen wasserbasierten Binder. Das System kann mittels Pinseln, Tauchen oder Sprühen auf das Bauteil aufgebracht werden. Dabei können noch zwei

verschiedene Methoden unterschieden werden, die entweder zu einer Deck- oder Diffusionsschicht führen. Bei der Deckschichtbildung wird mit dem Schlickerverfahren ein Element oder eine Verbindung aufgebracht, die durch die anschließende Wärmebehandlung nur versintern. Eine Diffusionsschicht entsteht bevorzugt dann, wenn das Element bei der Wärmebehandlung flüssig wird bzw. durch Phasenbildung eutektische Verbindungen oder exotherme Reaktionen auftreten, die die Temperatur lokal weiter erhöhen [28]. Falls diese Reaktionen nicht ablaufen, sind üblicherweise sehr hohe Temperaturen für Feststoffdiffusion nötig. Die durchgeführten Wärmebehandlungen werden dann je nach gewünschten Effekten eingestellt.

3.5. Hochtemperaturoxidationsversuche

Um die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit nachzuweisen, wurden Hochtemperaturoxidationsversuche bei 750°C in Laborluft mit unbeschichteten und beschichteten Proben in einem Kammerofen durchgeführt.

3.6. Nachuntersuchung

Als erster Schritt der Nachuntersuchungen werden die Proben mit Hilfe einer Analysewaage von MettlerToledo gewogen. Dies ermöglicht sowohl eine Kontrolle des Beschichtungsergebnisses als auch wurden die Proben mit der Röntgenbeugung (XRD) hinsichtlich der vorhandenen Phasen untersucht. Die XRD-Messungen wurden mit dem D8 Gerät der Firma Bruker mit einer Kupfer-Kathode und dem Lynxeye-Halbleiter Detektor durchgeführt.

Die metallographische Untersuchung besteht aus Aufnahmen mit der Stereolupe, Lichtmikroskopie (LM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse (ESMA). Teilweise wurden die Proben vor der Analyse mit einer galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht bedeckt, um einen besseren Kontrast zwischen der Probe und dem Einbettmaterial zu haben und Kanteneffekte durch die Präparation zu vermindern.

Die Aufnahmen mit der Stereolupe (Fa. Leica MZ16A) ermöglichen einen optischen Vergleich der Oberflächen zwischen verschiedenen Grundwerkstoffen und verschiedenen Beschichtungsparametern. Durch die lichtmikroskopischen Aufnahmen (Fa. Leica DM6000M) lassen sich Rückschlüsse auf die Schichtdicke und den -aufbau ziehen. Das Rasterelektronenmikroskop (Philips XL40) mit dem BSE-Detektor (Back Scattered Electrons; Rückstreuungselektronen) erzeugt Materialkontrastbilder und ermöglicht Rückschlüsse auf die Verteilung verschiedener Elemente im Bild. Mit der Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse (JEOL JXA-8100) lassen sich Elementverteilungsbilder und Konzentrationsverläufe über eine WDX-Analyse (wellenlängendispersive Analyse) erstellen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die ersten Beschichtungsversuche wurden auf dem Werkstoff P92 mit zwei verschiedenen Bromidaktivatoren durchgeführt, Kobalt- und Ammoniumbromid. In Abbildung 7 sind die Ergebnisse der ESMA-Analyse und die Massenveränderung dargestellt. Die Pulverzusammensetzung und die Beschichtungsparameter sind immer in den Bildunterschriften notiert. Auf den ersten Blick ist ersichtlich, dass die Proben leichter geworden sind. In den beiden oberen Kobaltverteilungsbildern ist zwar eine signifikante Kobaltanreicherung erkennbar, aber die BSE-Bilder zeigen in beiden Fällen viele Kirkendall-Poren. Diese entstehen durch schnelle Auswärtsdiffusion von Legierungselementen ohne eine mögliche Nachdiffusion dieser Elemente aus dem Inneren des Werkstoffs oder Kompensation durch Kobalt. In den Elementverteilungsbildern von Chrom und Eisen ist erkennbar, dass diese Elemente in den Poren verarmt sind. Beide Elemente werden während des Beschichtungsvorgangs aus der Randzone entfernt. Das Brom aus dem Aktivator reagiert nicht nur mit dem metallischen Diffusionselement Kobalt, sondern auch mit Eisen und Chrom aus dem Werkstoff. Die gebildeten Bromide sind dann unter den Temperaturbedingungen ebenfalls gasförmig und verdampfen aus der Oberfläche, was die Verringerung der Masse bei gleichzeitiger Anreicherung mit Kobalt erklärt.

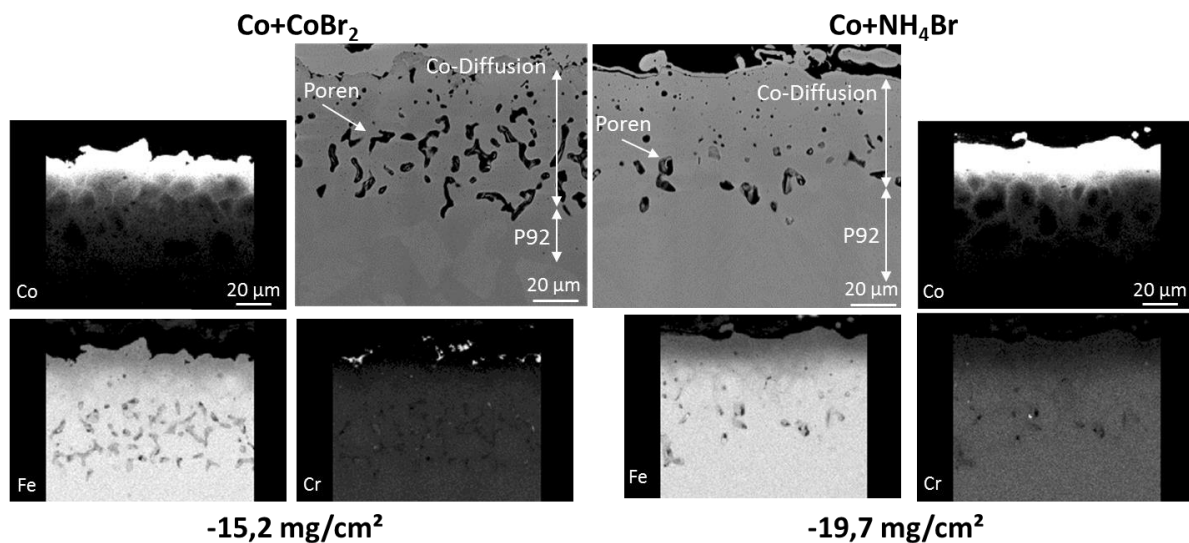


Abbildung 7: Kobaltdiffusion mit zwei verschiedenen Aktivatoren (ESMA- BSE und Elementverteilung, Massenänderung) (Werkstoff: P92, Pulver: 5% Co, 2% CoBr₂ bzw. NH₄Br, Temperatur: 1050°C, Zeit: 2 h, Atmosphäre: Ar/ 5% H₂)

Eine Vergleichbarkeit der Einwärtsdiffusion ist durch Integration der Konzentrationsverläufe möglich. Dazu sind in Abbildung 8 nur die Kobalt-Konzentrationsverläufe der beiden in Abbildung 7 dargestellten Proben in at.% aufgetragen. Die Probe, die mit Ammoniumbromid (rechts) beschichtet wurde, zeigte eine höhere Massenabnahme, aber gleichzeitig ist auch eine größere Menge an Kobalt (Dreieck) diffundiert. Mit Kobaltbromid sind 200 at.-%µm bis in eine Tiefe von ca. 17 µm angereichert. Mit Ammoniumbromid konnte die Anreicherung bis 30 µm mit 357

at.% μm erfolgen. Die Unterschiede zwischen den beiden Bromidaktivatoren sind also klar erkennbar.

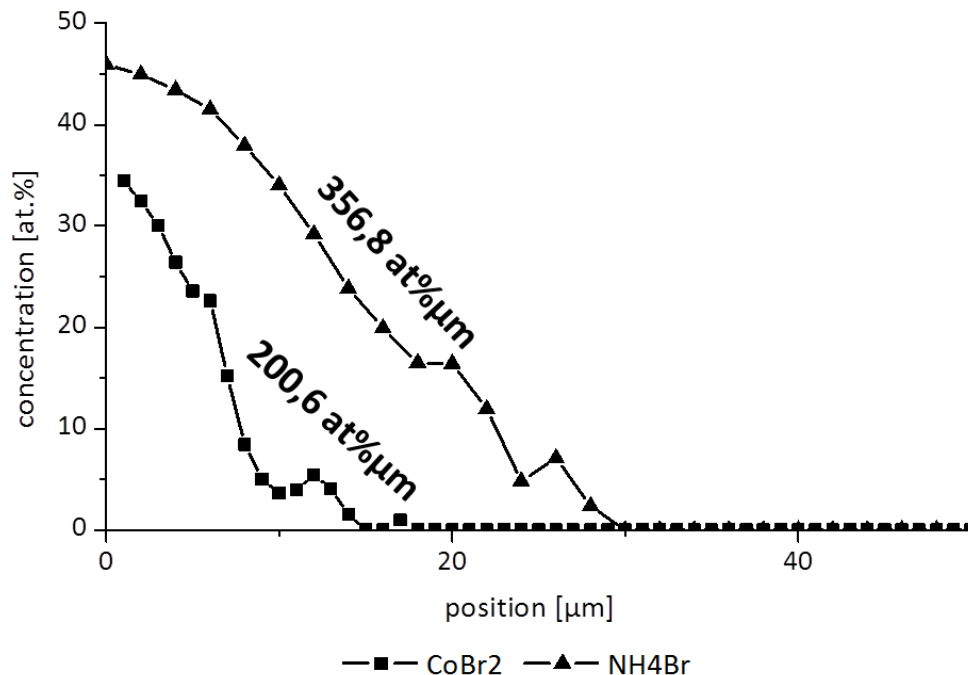


Abbildung 8: Kobaltdiffusion mit zwei verschiedenen Aktivatoren (ESMA-Konzentrationsverlauf) (Werkstoff: P92, Pulver: 5% Co, 2% CoBr₂ bzw. NH₄Br, Temperatur: 1050°C, Zeit: 2 h, Atmosphäre: Ar/ 5% H₂)

Eine weitere Fragestellung ist der Einfluss verschiedener Werkstoffe auf das Beschichtungsergebnis. Dazu sind in Abbildung 9 die lichtmikroskopischen Aufnahmen und die Massenänderung drei verschiedener Kobalt-beschichteter Werkstoffe abgebildet. Als Aktivator wurde in diesen Fällen Kobaltbromid genutzt. Die helle Schicht auf der Oberfläche des P92 (linkes Bild) ist die galvanisch abgeschiedene Nickelschicht. Sie ist nicht bei allen Proben zu erkennen. Die beiden höher legierten Werkstoffe K41 und Crofer22APU zeigen jeweils eine doppelt so hohe Massenabnahme im Vergleich zum P92. Durch den höheren Chromgehalt von ca. 18% beim K41 und 22% beim Crofer22APU ist der Drang vom Chrom nach außen zu diffundieren und mit dem Bromid zu reagieren weitaus höher. Die Kirkendall-Poren, die sich während der Beschichtung bilden, sind auf Grund der hohen Temperatur und der starken Konzentrationsunterschiede schon nach außen gewachsen und haben die Oberfläche geöffnet. Dies führt auch zu einer signifikanten Vergrößerung der Oberfläche der Probe, da es tiefe Einschnitte im Material gibt, die zur Gesamtoberfläche beitragen. Im Vergleich dazu besitzt der beschichtete P92 eine geschlossene Oberfläche. Die Kirkendall-Poren sind zwar im unteren Bereich der Diffusionszone entstanden, aber auf Grund des geringen Konzentrationsunterschieds vom Chrom noch nicht nach außen durchgedrungen. Die Homogenität und Rauheit der Oberfläche hat natürlich einen signifikanten Einfluss auf das Oxidationsverhalten, welches durch Hochtemperaturversuche bestimmt wurde.

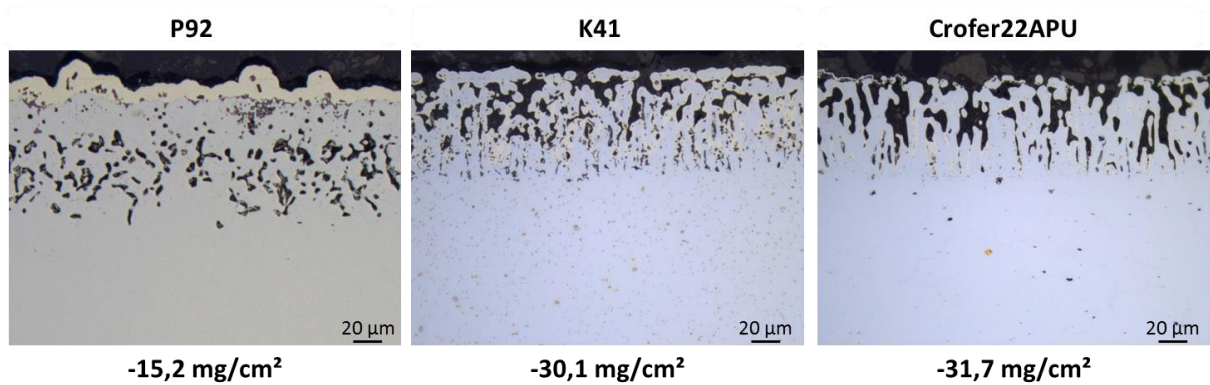


Abbildung 9: Kobaltdiffusion auf drei verschiedenen Werkstoffen (Lichtmikroskop, Massenänderung)
 (Werkstoffe: P92, K41, Crofer22APU, Pulver: 5% Co, 2% CoBr₂, Temperatur: 1050°C, Zeit: 2 h, Atmosphäre: Ar/ 5% H₂)

Da die Beschichtung nicht erfolgreich war, wurden weitere Einflussparameter untersucht. In Abbildung 9 ist der beschichtete Crofer22APU dargestellt. Das linke Bild zeigt das Resultat bei 1050°C, welches oben schon beschrieben wurde. Das rechte Bild zeigt das Ergebnis nach der Beschichtung bei 850°C mit ansonsten gleichen Parametern. Auch hier ist auf der Oberfläche die galvanisch abgeschiedene Nickelschicht erkennbar. Bei der Massenabnahme ist kein Unterschied messbar. Allerdings haben die gebildeten Poren ein anderes Aussehen. Die Poren, die sich bei 1050°C gebildet haben, sind länglich und die bei 850°C rund. Die Angriffstiefe durch die Beschichtung ist allerdings temperaturunabhängig. Da das Herauslösen allerdings durch die Diffusionsgeschwindigkeit von Chrom und Eisen bestimmt ist, müsste sich bei der höheren Temperatur von 1050°C ein größerer Verlust auftreten. Sowohl die Massenabnahme als auch die Angriffstiefe müssten höher sein. Eine genauere Betrachtung ist mit der Mikrosondenanalyse möglich.

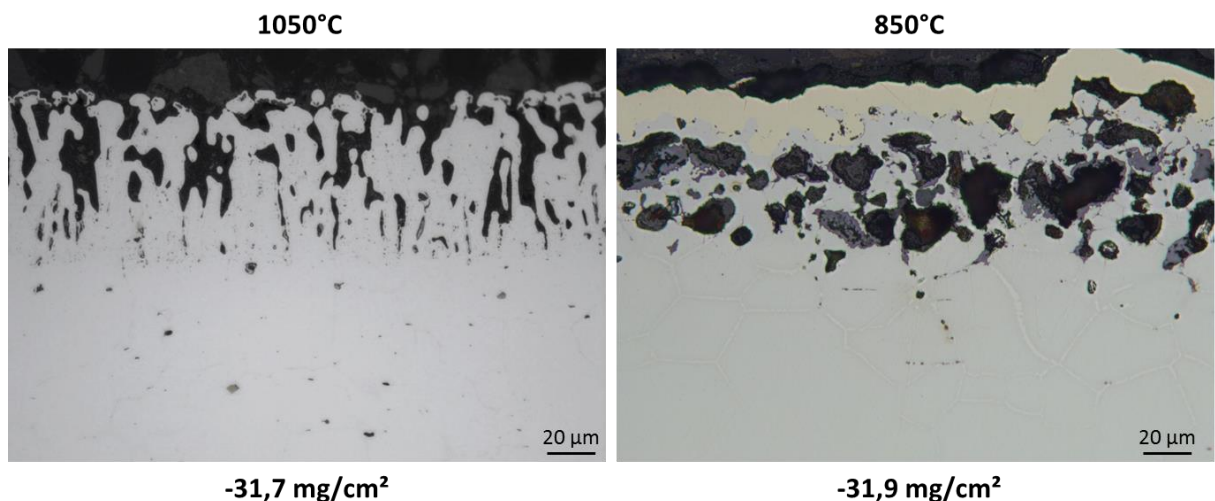


Abbildung 10: Kobaltdiffusion bei zwei verschiedenen Temperaturen (Lichtmikroskop, Massenänderung)
 (Werkstoff: Crofer22APU, Pulver: 5% Co, 2% CoBr₂, Temperaturen: 850°C, 1050°C, Zeit: 2 h, Atmosphäre: Ar/ 5% H₂)

In Abbildung 11 sind dazu die Elementverteilungsbilder von Eisen, Chrom und Kobalt zum Vergleich dargestellt. Dabei sind deutliche Unterschiede in der Verarmungszone sichtbar. Die Beschichtungstemperatur von 1050°C führt zu einer gleichmäßigen Verarmung im Randbereich des Werkstoffs. Bei 850°C ist die Verarmung vor allem an den Korngrenzen zu sehen, da bei der niedrigen Temperatur die Korngrenzendiffusion dominierend ist. Bei zu starker Verarmung der Korngrenzen um ein Korn, wird dann vermutlich das komplette Korn rausgelöst, so dass zu erklären ist, warum die Massenabnahme und auch die Angriffstiefe durch die Beschichtung trotz dieses hohen Temperaturunterschieds gleich ist. Eine Reduktion der Temperatur hat somit nicht zur Verbesserung des Beschichtungsergebnisses beigetragen, da auch die Kobaltanreicherung sehr inhomogen (siehe Abbildung 11, unten) ist.

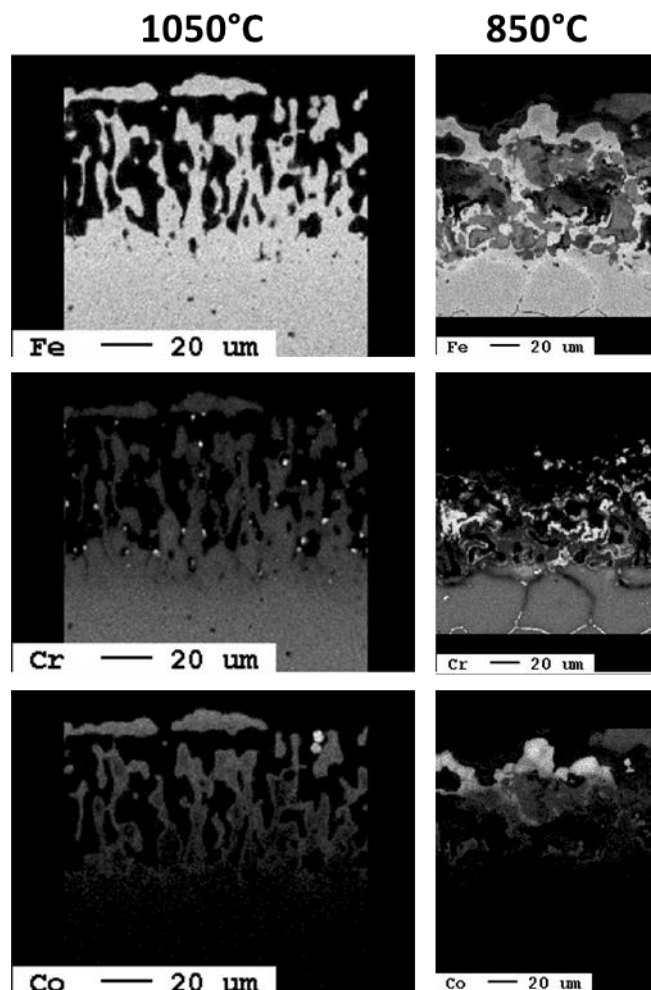


Abbildung 11: Kobaltdiffusion bei zwei verschiedenen Temperaturen (ESMA-Elementverteilung) (Werkstoff: Crofer22APU, Pulver: 5% Co, 2% CoBr₂, Temperaturen: 850°C, 1050°C, Zeit: 2 h, Atmosphäre: Ar/ 5% H₂)

Eine Verringerung des Herauslösen der Legierungselemente Eisen und Chrom könnte durch Zugabe dieser zur Pulvermischung des Beschichtungsprozess erfolgen. In Abbildung 12 sind die Querschliffe der dazu durchgeführten Beschichtungen abgebildet. Die Versuche wurden bei 850°C mit dem Crofer22APU durchgeführt. Das linke Bild ist somit vergleichbar mit Abbildung 10 und Abbildung 11. Durch die Zugabe von Eisen und Chrom (jeweils 2 Gew.%) verringert sich die

Porenbildung signifikant. Im rechten Bild sind keine Poren mehr erkennbar. Die Oberfläche und Metallrandzone ist aber auch nicht homogen.

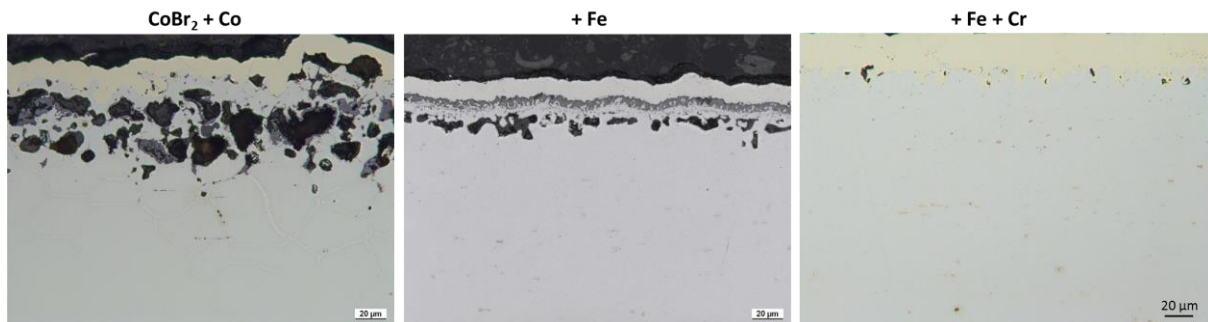


Abbildung 12: Kobaltdiffusion mit Zugabe von Fe und Cr (Lichtmikroskop, Massenänderung) (Werkstoff: Crofer22APU, Pulver: 5% Co, +Fe sowie + Fe + Cr, 2% CoBr₂, Temperatur: 850°C, Zeit: 2 h, Atmosphäre: Ar/ 5% H₂)

Die weitere Analyse mit der ESMA ermöglicht eine genauere Interpretation. Die oberen Bilder in Abbildung 13 zeigen die Probe bei der nur Eisen dem Packpulver hinzugefügt wurde. Auch hier sind die Korngrenzen an Eisen und Chrom verarmt. Dafür sind Brom-Rückstände (ganz rechts) in diesen Bereichen nachweisbar. Das gasförmige Brom gelangt somit über die Korngrenzen in den Werkstoff und löst dort Eisen und Chrom heraus. Die Zugabe von Eisen vermindert die Auswärtsdiffusion signifikant bei gleichzeitiger geringfügiger Anreicherung mit Kobalt im Randbereich (siehe Co-Elementverteilungsbild). Die weitere Zugabe von Chrom verringert die Auswärtsdiffusion weiter. Allerdings wird kaum Kobalt angereichert. Die Eisen- und Chrombromidaktivitäten sind scheinbar so hoch, dass kein bzw. sehr wenig Kobaltbromid gebildet wird.

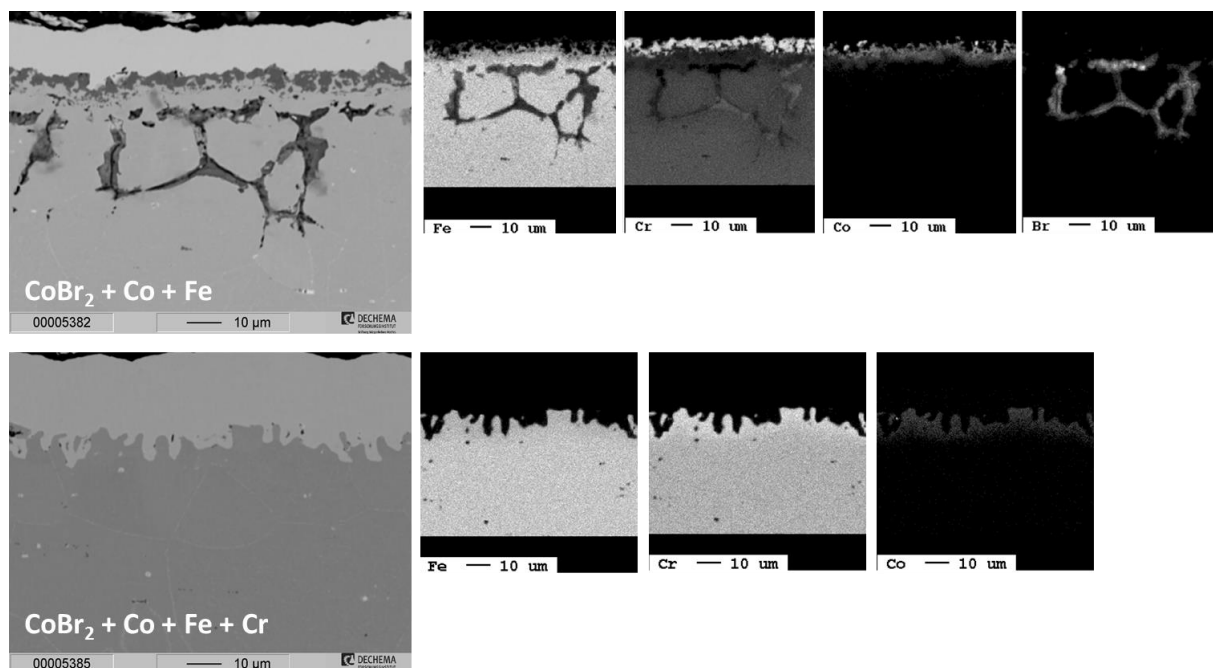


Abbildung 13: Kobaltdiffusion mit Zugabe von Fe und Cr (ESMA- BSE und Elementverteilung) (Werkstoff: Crofer22APU, Pulver: 5% Co +Fe sowie + Fe + Cr, 2% CoBr₂, Temperatur: 850°C, Zeit: 2 h, Atmosphäre: Ar/ 5% H₂)

In den durchgeführten Beschichtungsversuchen hat sich das Kobaltbromid als Aktivator auf Grund der hohen Affinität zur Eisen und Chrom nicht bewährt.

Ein weiteres Halogenid ist das Fluorid, welches vor allem zur Beschichtung von Titanlegierungen mit Aluminium eingesetzt wird [29]. Im Projekt wurde der Werkstoff P91 mit Kobalt und Kobaltfluorid beschichtet. Leider hat sich auch hier gezeigt, dass es zu einem korrosiven Angriff durch das Halogenid kommt und nicht zu einer Einwärtsdiffusion mit Kobalt (siehe Abbildung 14).

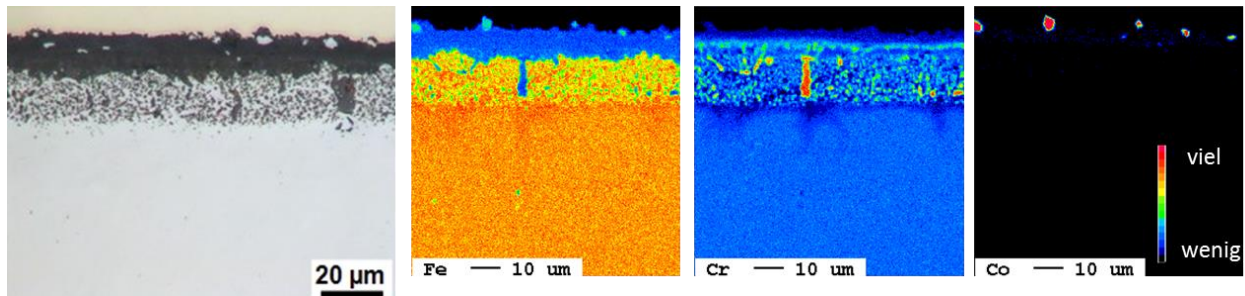


Abbildung 14: Kobaltdiffusion mit Fluorid-Aktivator (Lichtmikroskop und ESMA-Elementverteilung) (Werkstoff: P91, Pulver: 10% Co, 1% CoF₂, Temperatur: 1050°C, Zeit: 2 h, Atmosphäre: Ar/ 5% H₂)

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass eine Diffusionsbeschichtung mit Kobalt über das Pulverpackverfahren nicht möglich erscheint. Deshalb wurden parallel weitere Technologien untersucht, die für eine erfolgreiche Umsetzung von Diffusionsbeschichtungen für Interkonnektoren nötig sind. Die Firma ElringKlinger war beispielsweise sehr daran interessiert, ob es möglich ist, unterschiedliche Beschichtungen in einem Wärmebehandlungsschritt aufzubringen. Der metallische Interkonnektor soll nämlich nicht auf der gesamten Oberfläche leitend sein (siehe Schema in Abbildung 15), sondern nur im mittleren Bereich. Im Randbereich sollte sich möglichst ein isolierendes Oxid, z.B. Aluminiumoxid bilden. Dazu sind dann aber verschiedene Beschichtungen nötig.

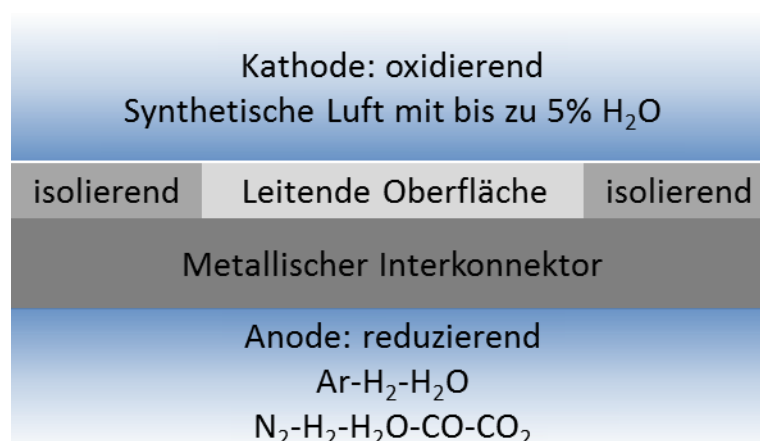


Abbildung 15: Schema des beschichteten Interkonnektors mit anodischer und kathodischer Gasatmosphäre

Im Projekt wurde auf einen Bereich einer Coupon-Probe Aluminium über eine Schlackerbeschichtung aufgebracht (siehe Abbildung 16). Im Anschluss wird das komplette

Bauteil per Pulverpackverfahren beschichtet. In dem Bereich der Probe ohne vorige Al-Schlackerbeschichtung (rechte Seite) findet eine ganz „normale“ Kobaltbeschichtung statt (siehe Abbildung 12 zum Vergleich). Der Randbereich ist leicht mit Kobalt angereichert, aber die Oberfläche ist sehr inhomogen, auf Grund des korrosiven Angriffs durch das Bromid. Auf der vorher mit Aluminium bedeckten Seite hat durch die hohe Beschichtungstemperatur, die als Wärmebehandlung und Diffusionsschritt für die Schlackerbeschichtung dient, eine gleichmäßige Einwärtsdiffusion von Al stattgefunden. Eine Maskierung des Bauteils und damit die Möglichkeit zwei verschiedene Diffusionschichten aufzubringen, ist also ohne weiteres möglich und eröffnet ganz neue Möglichkeiten für die Modifizierung von Werkstoffen.

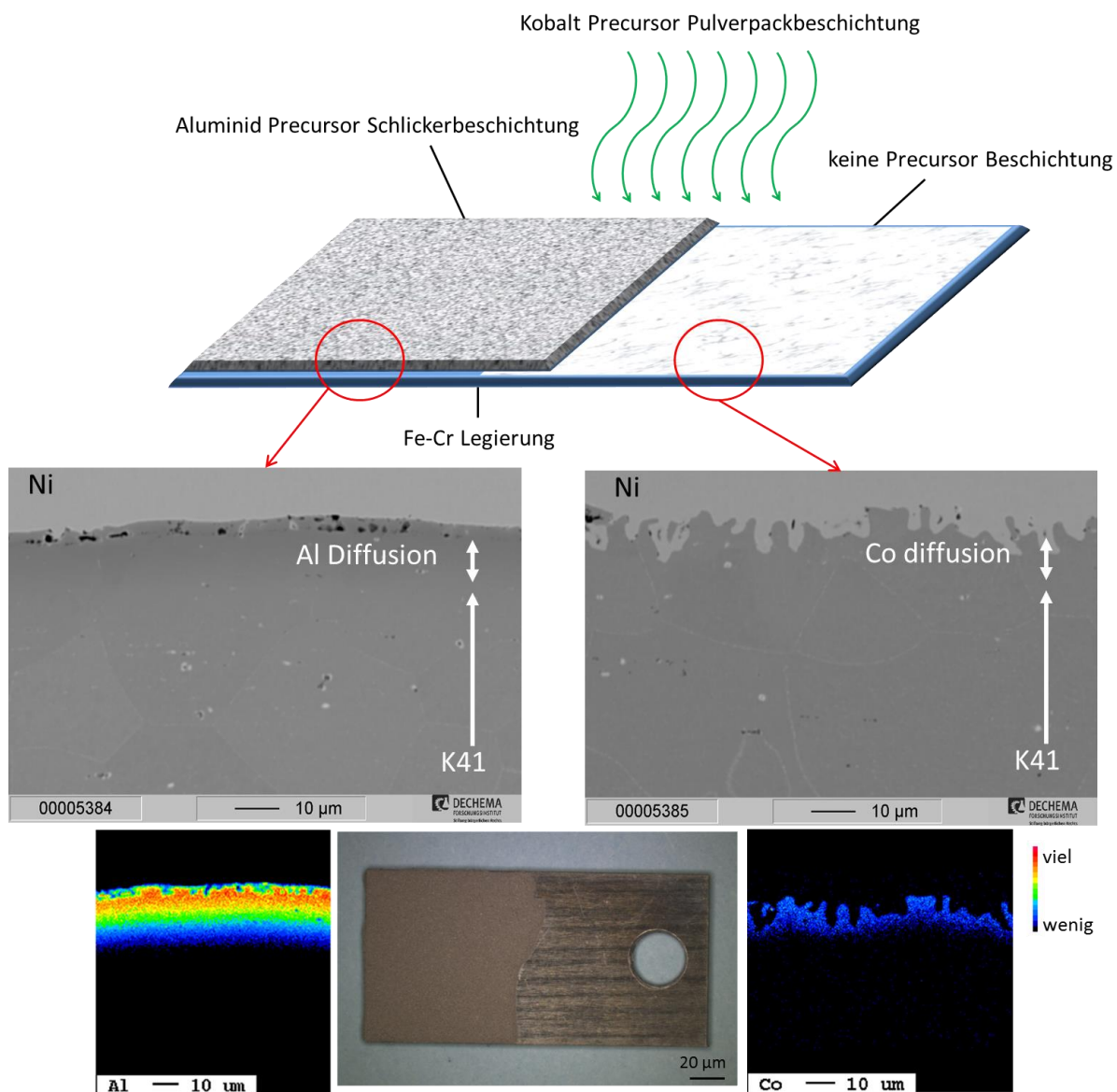


Abbildung 16: Möglichkeit zur Maskierung, um verschiedene Diffusionsbeschichtungen auf ein Bauteil aufzubringen

Aus der Literatur ist aus vielen Arbeiten bekannt, dass reaktive Elemente wie Yttrium oder Hafnium einen positiven Einfluss auf das Oxidationsverhalten haben können [30-32]. Dabei

beeinflussen sie die Oxidationskinetik, sodass die Oxide langsamer und dichter und somit schützender wachsen. Da es nicht möglich ist, diese Elemente über ein normales Pulverpackverfahren in den Werkstoff einzubringen, wurde in diesem Projekt eine abgewandelte Gasphasendiffusion, dass so genannte reaktive Pulverpackverfahren getestet. In Abbildung 17 ist ein Schema dieses reaktiven Pulverpackprozesses dargestellt. Der Halogenid-Aktivator (AX) findet auch in diesem Fall Anwendung. Aber das reaktive Element, welches in den Werkstoff eindiffundieren soll, liegt nicht als reines Metall vor, sondern als Metalloxid (MO). Dazu wird dann ein reaktives Metall (R), z.B. Magnesium, verwendet. Dieses besitzt die Fähigkeit, das Metalloxid zu trennen, da die Affinität vom Magnesium zum Sauerstoff so groß ist, dass es die oxidische Bindung des Diffusionselements löst. Es entsteht dann ein Magnesiumoxid und das frei gewordene reaktive Element reagiert mit dem bei der hohen Temperatur zersetzten Halogenid zu MX. Dieses kann dann wieder über die Gasphasendiffusion zum Substrat gelangen und anschließend über die Festkörperdiffusion in den Werkstoff wandern.

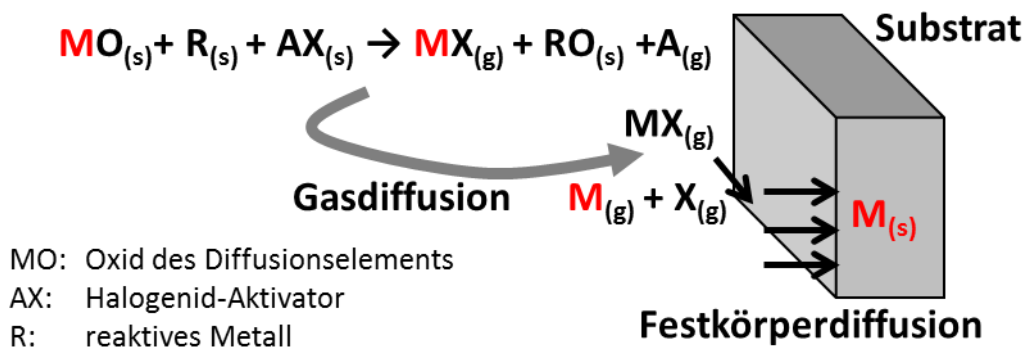


Abbildung 17: Schema des reaktiven Pulverpackprozesses

Im Projekt wurde der Werkstoff P91 über das reaktive Pulverpackverfahren mit Yttrium beschichtet. Die Anreicherung von Yttrium unter der Oberfläche ist deutlich erkennbar. Der äußerste Messwert liegt bei 15 Gew.% Y. Die Anreicherung ist relativ homogen in der Oberfläche ausgebreitet. Gleichzeitig lässt sich aber auch Sauerstoff, Magnesium und Mangan nachweisen.

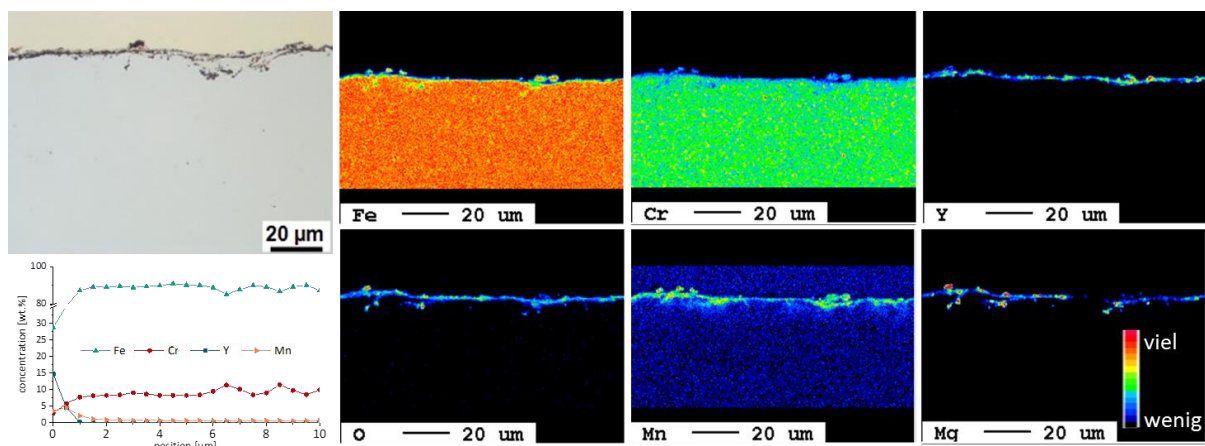


Abbildung 18: reaktives Y-Beschichtung (Lichtmikroskop, ESMA-Konzentrationsverlauf und -Elementverteilung) (Werkstoff: P91, Pulver: 2% Mg, 1% MnCl₂, Y₂O₃, Temperatur: 850°C, Zeit: 2 h, Atmosphäre: Ar/ 5% H₂)

Die Röntgenbeugung ermöglicht eine Analyse der Phasen, die sich in Oberflächen-nähe gebildet haben. Die Probe wurde vor dem Einbetten mit dem XRD untersucht. Das aufgenommene Diffraktogramm mit der dazugehörigen Auswertung ist in Abbildung 19 dargestellt. Das Yttrium ist unter der Oberfläche als Yttrium-Oxid (Y_2O_3) abgeschieden. Dazu ist Mangan und Magnesium als reine Elemente und der Eisen-Chrom-Mischkristall im Diffraktogramm nachweisbar. Inwieweit das Oxid des reaktiven Elements Yttrium die Oxidationsbeständigkeit verbessern kann, muss durch die Hochtemperaturversuche im Kammerofen geklärt werden.

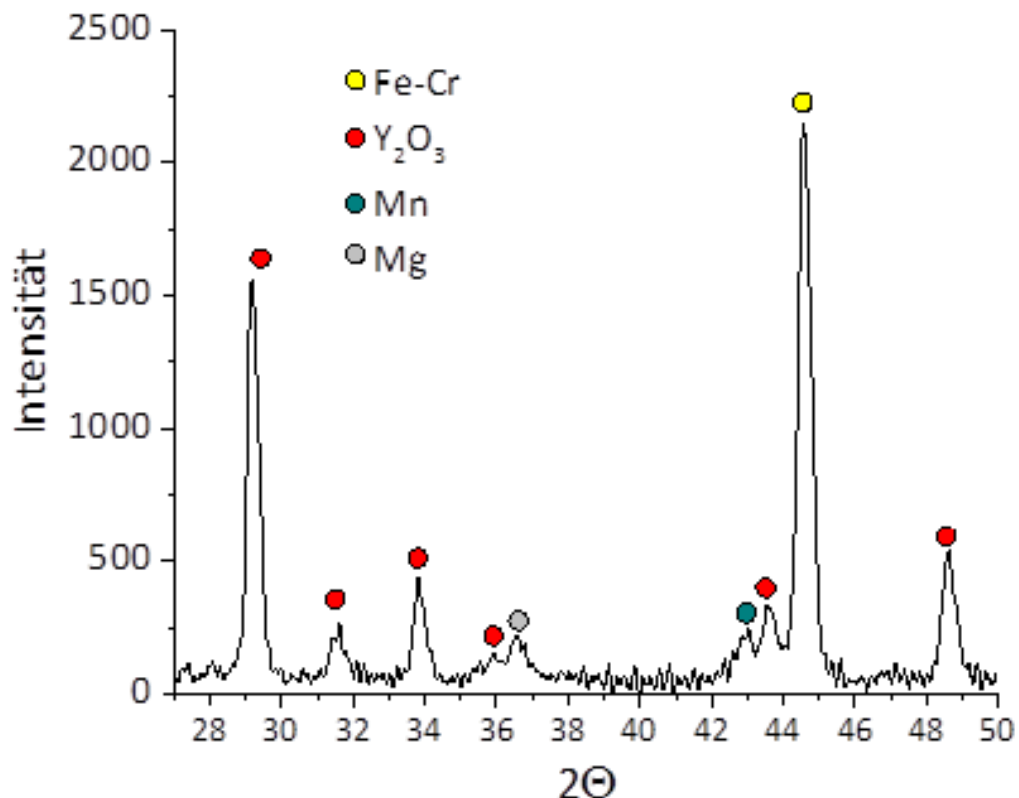


Abbildung 19: XRD-Diffraktogramm der Probe mit reaktiver Y-Beschichtung (Werkstoff: P91, Pulver: 2% Mg, 1% $MnCl_2$, Y_2O_3 , Temperatur: 850°C, Zeit: 2 h, Atmosphäre: Ar/ 5% H_2)

Für die Oxidationsversuche wurde der Werkstoff K41 noch mit dem Spinell $MnCo_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ über das Schlickerverfahren beschichtet. Dies ermöglicht eine bessere Vergleichbarkeit nicht nur zum unbeschichteten Werkstoff sondern auch zum Standardbeschichtungsverfahren. Die Wärmebehandlung des Schlickers erfolgte auf drei verschiedene Arten. Diese sind zur besseren Erklärung in Abbildung 20 in einem Diagramm aufgetragen. Die Standardbehandlung (blau) des MnCoFe-Spinells kennzeichnet sich durch eine Wärmebehandlung bei 850°C für 2 h in einer Argon-Wasserstoff-Atmosphäre. Dies führt zur Reduktion des Spinells und soll eine homogene und dichte MnCoFe-Schicht auf dem Werkstoff bilden. Die im Diagramm in rot dargestellte Wärmebehandlung, das sogenannte reaktive Verfahren, beginnt mit der Standardbehandlung. Nach 2 h wird aber die Atmosphäre auf Luft umgestellt, so dass im Anschluss an die Reduktion des Spinells eine erneute Oxidation stattfindet. Dies führt zu einem Versintern der Metallpartikel, so dass die gebildete Schicht dichter wird. Bei der dritten untersuchten Wärmebehandlung

wurde die Temperatur auf 1000°C erhöht und auch für 2 h gehalten. Als Atmosphäre wurde nur Luft eingesetzt, so dass die gespritzten Oxidpartikel bei dieser Temperatur weiter versintern sollen ohne vorher reduziert wurden zu sein.

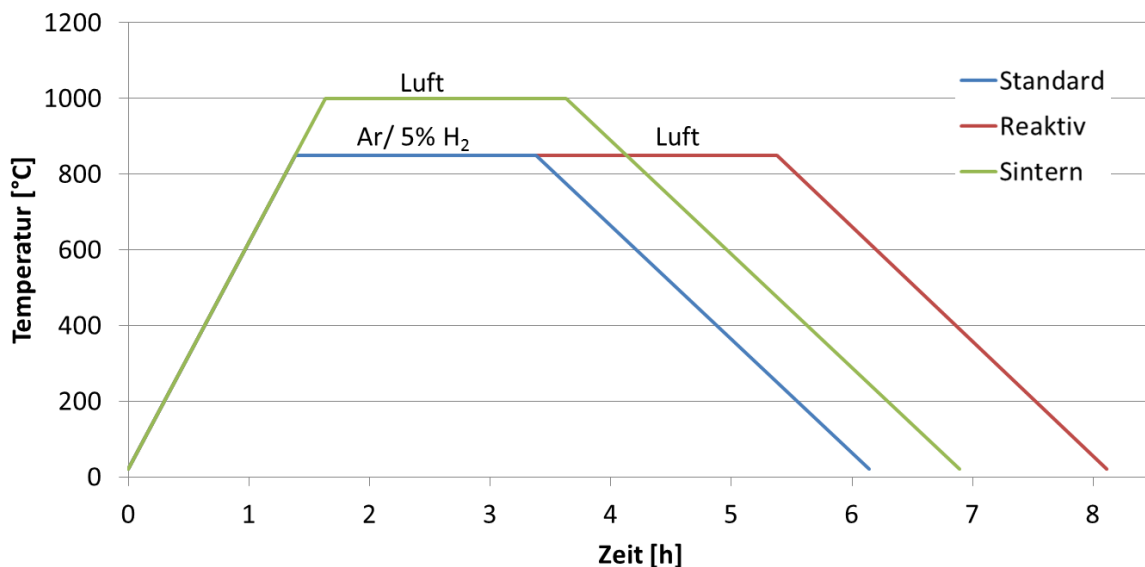


Abbildung 20: unterschiedliche Wärmebehandlungen der Mn-Cr-Fe-Spinelle (Schlicker-Verfahren)

Die Hochtemperaturoxidationsversuche wurden mit dem unbeschichteten Werkstoff K41 und beschichteten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse der aufgenommenen Massenveränderung sind Abbildung 21 aufgetragen. Die rechte Grafik ist eine vergrößerte Darstellung, so dass auch die Proben mit kleinerer Massenzunahme gut erkennbar sind. Aufgetragen ist jeweils die Netto-Massenänderung, d.h. die Proben wurden ohne die auftretenden Abplatzungen gewogen. Im rechten Diagramm ist die oberste Kurve, die des unbeschichteten Werkstoffs K41. Diese zeigt das typische parabolische Oxidschichtwachstum. Zu Beginn wächst die Oxidschicht und die Masse nimmt zu. Das Wachstum verlangsamt sich mit der Zeit, da der Prozess diffusionsgesteuert ist und der Diffusionsweg immer länger wird. Die grüne Kurve in der linken Grafik gibt die Daten für die reine Kobaltbeschichtung wieder, die oben ausführlich beschrieben wurde. Die Probe zeigte eine anfänglich sehr starke Massenzunahme, d.h. das Oxid ist sehr schnell gewachsen, ohne in ein parabolisches Wachstum überzugehen. Nach 300 h zeigten sich starke Abplatzungen, so dass die Masse danach sinkt. Das aufgewachsene Oxid platzt auf Grund starker Spannung ab. Die Beschichtung führt somit zu keiner Verbesserung des Oxidationsverhaltens. Ähnlich sieht es für die Yttrium-beschichtete Probe aus. Die Massenzunahme ist zu Beginn sehr stark und wird dann allerdings stark verlangsamt. Auch hier ist keine Verbesserung aufgetreten, da der Yttrium-Gehalt in der Randzone nach der Beschichtung scheinbar zu gering war. In der rechten Grafik sind dann die durchgeführten Schlickerbeschichtungen aufgetragen. Die beiden Variationen der Schlickerbeschichtung (reaktiv und sintern, Erklärung siehe oben) zeigen leichte Abplatzungen. Das beste Oxidationsverhalten ist durch die Standard Schlickerbehandlung mit dem MnCoFe-Spinell erreicht wurde. Eine genauere Betrachtung dieser Proben erfolgt in Abbildung 22.

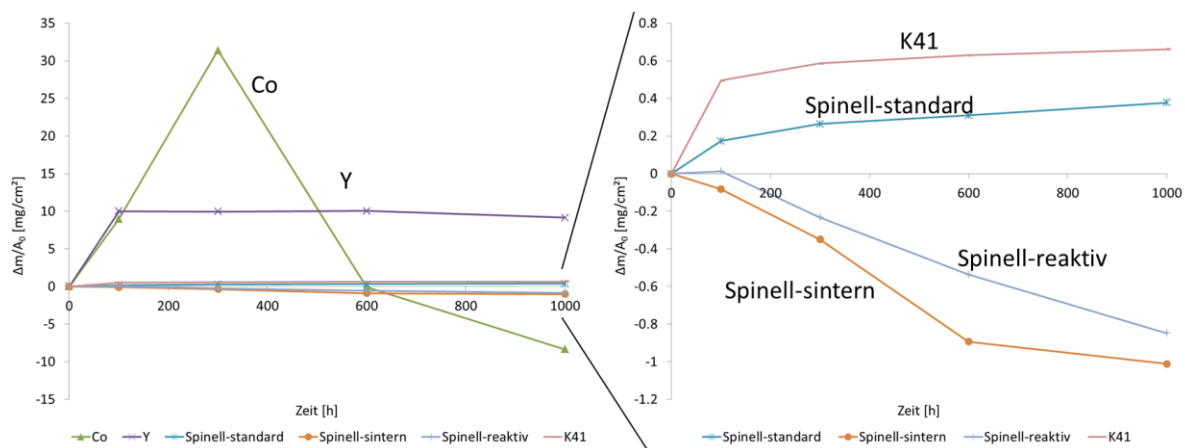


Abbildung 21: Netto-Massenveränderung des unbeschichteten und beschichteten Werkstoffs K41 durch die Oxidation an Laborluft bei 750°C für 1000 h

Alle Proben sind von der Schlickerschicht bedeckt. Die Standard-Behandlung und der reaktive Prozess führen zu einer verbundenen aber porösen Schicht auf der Oberfläche. Auf dem Werkstoff hat sich aber eine dünne Oxidschicht gebildet, die dieses vor weiterer Oxidation schützt. Die Schicht, die nur bei 1000°C gesintert und nicht reduziert wurde, zeigt die höchste Porosität ohne wirkliche Deckschicht auf der Oberfläche.

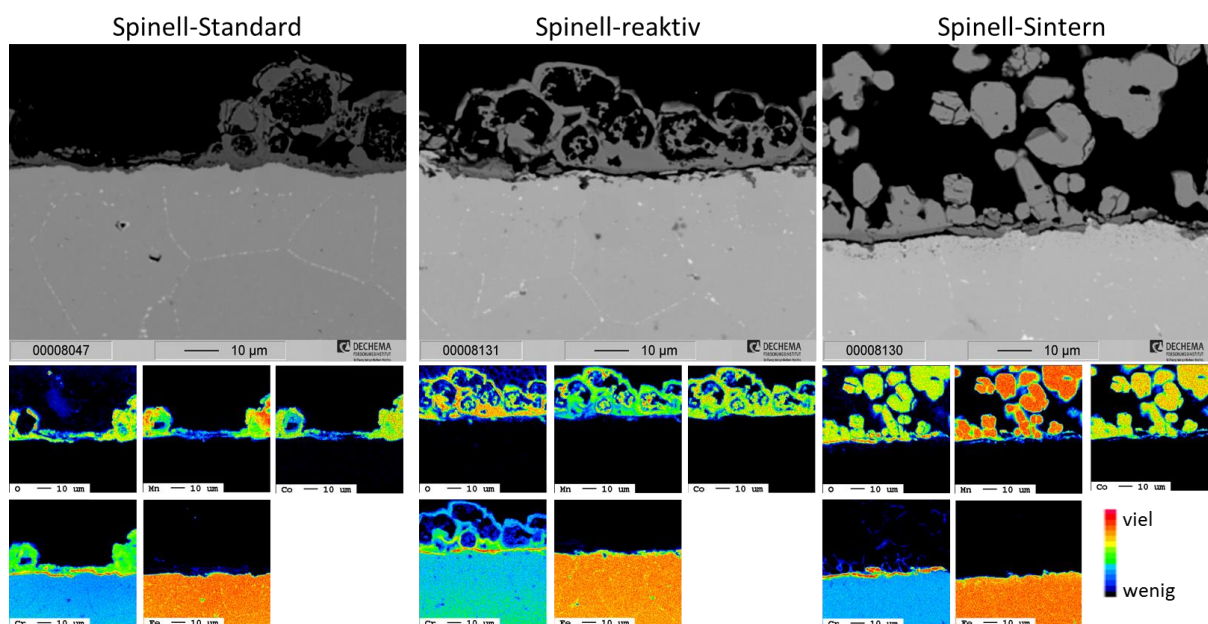


Abbildung 22: Mikrosondenanalyse des Schlicker-beschichteten Werkstoffs K41 nach der Oxidation (Laborluft, 750°C, 1000 h)

Diese hohe Porosität hat vermutlich einen negativen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Interkonnektors, so dass diese durch Anpassung der Schlickerparameter oder Nachbehandlung verringert werden sollte.

Eine optimale Kobaltanreicherung mit Hilfe des Pulverpackverfahrens konnte im Projektverlauf nicht erreicht werden. Allerdings konnte gezeigt werden, dass eine Maskierung mit dem

Verfahren möglich ist und eine Anreicherung mit reaktiven Elementen über eine Abwandlung des klassischen Pulverpackverfahrens möglich ist.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel des IGF-Projekts mit der Vorhaben-Nr. 17872N war die Entwicklung eines Schutzschichtsystems für metallische Interkonnektoren in oxid-keramischen Brennstoffzellen zur Vermeidung der Kathodenvergiftung.

Die Kathodenvergiftung wird durch das Abdampfen vom Chrom-Oxid-Hydroxid aus der Oxidschicht hervorgerufen. Dabei reagiert das Chromoxid mit Wasserdampf und Sauerstoff zu der flüchtigen Spezies, die dann mit dem Material der Kathode reagiert und die elektrische Leistung signifikant verringert. Es wurden in der Vergangenheit erfolgreich neue Materialien entwickelt, die die Chromverdampfung verringern, allerdings sind diese sehr teuer und weisen teilweise schlechte mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen auf.

Zur Verbesserung der Eigenschaften werden Mangan-Kobalt-(Eisen)-Spinell-Schichten auf die Oberfläche aufgebracht. In diesem Projekt sollte eine Spinellbildung durch die Oxidation einer metallischen Diffusionszone entstehen. Dazu wurden verschiedene Werkstoffe mit Kobalt und Mangan über eine chemische Gasphasenabscheidung, dem so genannten Pulverpackverfahren, angereichert. Eine Variation der Beschichtungsparameter ermöglicht dabei die genaue Einstellung der Schichten. Im Verlauf des Projekts hat sich allerdings gezeigt, dass eine gezielte Anreicherung mit Kobalt über dieses Verfahren nicht möglich ist. Standardmäßig werden vor allem Chloride als Aktivatoren in dem Verfahren eingesetzt. Allerdings haben die Kobaltchloride sehr geringe Dampfdrücke, so dass keine ausreichende Menge von Kobaltchlorid an die Oberfläche transportiert wird, um dann in den Werkstoff einzudiffundieren.

Im zweiten Schritt wurden Bromide als Aktivator untersucht. Damit ist es gelungen, Kobalt in einer ausreichend großen Menge im Randbereich anzureichern, allerdings sind nicht nur die Kobaltbromiddampfdrücke hoch sondern auch die von Eisen- bzw. Chrombromid. Dieser Faktor hat dazu geführt, dass aus den untersuchten Stählen Eisen und Chrom verarmt wurde und sich eine sehr poröse, inhomogene Diffusionsschicht gebildet hat. Auch eine Verringerung der Beschichtungstemperatur von 1050 zu 850°C hat zu keiner Verbesserung der Auswärtsdiffusion geführt. Um diese zu verringern, wurde der Pulvermischung dann Eisen und Chrom zugegeben. Dies hat zu einer signifikanten Verringerung der Auswärtsdiffusion von Eisen und Chrom geführt, da die Bromide aus dem Aktivator dann mit Eisen und Chrom aus dem Pulver gebunden wurde. Gleichzeitig verringerte sich dadurch auch die Einwärtsdiffusion von Kobalt, so dass keine ausreichende Menge angereichert werden konnte. Auch die Variation des Aktivators in Fluoride hat keine Verbesserung gebracht. Die Oberfläche wurde korrosiv angegriffen. Das Ziel Kobalt über das Pulverpackverfahren in einer homogenen Diffusionszone in dem Werkstoff anzureichern konnte somit aus den oben genannten Gründen nicht erreicht werden.

Als zweites Projektpaket sollte eine Möglichkeit gefunden werden, die Proben während der Pulverpackbeschichtung zu maskieren, so dass nur ein Teil davon beschichtet wird. In der Anwendung ist es teilweise nötig, dass der Randbereich mit einem isolierenden Oxid (z.B. Aluminiumoxid) bedeckt ist. Durch eine Schlicker-Vorbehandlung eines Bereichs der Probe konnten im Pulverpackverfahren eine Aluminiumanreicherung auf der einen Seite und eine leichte Kobaltdiffusion auf der anderen Seite erzeugt werden. So dass es in einem Beschichtungsschritt mit anschließender Oxidation möglich ist, Aluminiumoxid und den Spinell zu bilden. Dieses Projektziel konnte somit umgesetzt werden.

Durch eine Anpassung des Standard-Pulverpackverfahrens konnten das reaktive Element Yttrium unter der Oberfläche der Stähle angereichert werden. In den durchgeführten Hochtemperaturoxidationsversuchen konnte sich der aus der Literatur bekannte positive Effekt von Yttrium allerdings nicht zeigen. Die angereicherte Menge war scheinbar zu gering.

Die Hochtemperaturoxidationsversuche in Laborluft bei 750°C haben gezeigt, dass die aufgetragenen Diffusionsschichten mit Kobalt und Yttrium zu keiner Verbesserung des Oxidationsverhaltens im Vergleich zum unbeschichteten Werkstoff K41 geführt haben. Die Anreicherung mit Kobalt über das Pulverpackverfahren ist nicht in ausreichend hoher Qualität erfolgt.

Für den Ausblick auf mögliche weitere Möglichkeiten Kobalt anzureichern, wurden erste Vorversuche gemacht. In Abbildung 23 links ist der Querschliff einer Probe dargestellt, die mit dem Schlickerverfahren auf der Oberfläche mit Kobalt angereichert wurde. Eine reine Kobaltbeschichtung ist damit also möglich. Als weiteres bildet Kobalt mit Yttrium ein Eutektikum (Y_8Co_5) mit einem Schmelzpunkt von 728°C. Somit ist auch diese Verbindung für das Schlickerverfahren geeignet.

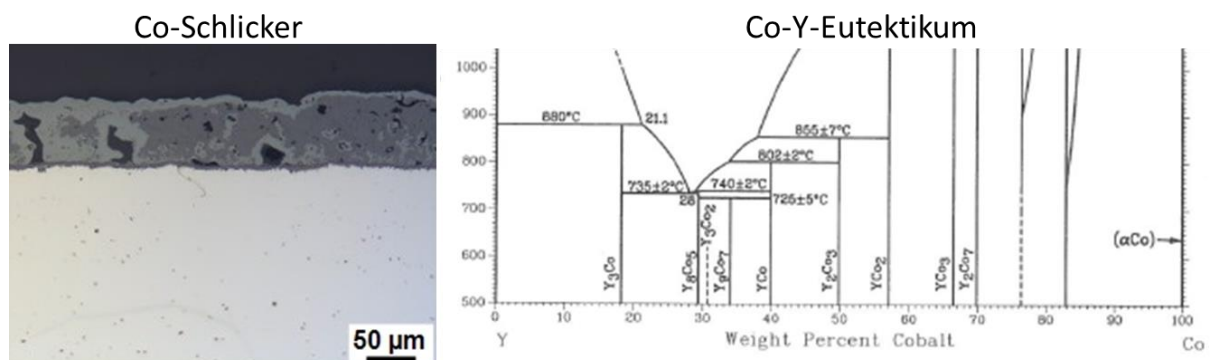


Abbildung 23: Möglichkeiten der Anreicherung von Kobalt mit dem Schlickerverfahren

Beide Methoden konnten eine Möglichkeit sein, Kobalt in ausreichendem Maße porenfrei in der Werkstoffrandzone anzureichern.

6. Literaturverzeichnis

1. U. Flach, U. Burchardt, A. E. Fischer, H.-J. Fell, and A. Marquardt, "Technikfolgenabschätzung Brennstoffzellen-Technologie," Deutscher Bundestag, 14. Wahlperiode, Berlin, 14/5054, 2001.
2. Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe Gesellschaft für wiss.-technische Information mbH, "<http://www.kraftwerkforschung.info/quickinfo/hybridkraftwerke/gasturbine-und-brennstoffzelle/>," 2012.
3. Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe Gesellschaft für wiss.-technische Information mbH, "<http://www.kraftwerkforschung.info/quickinfo/hybridkraftwerke/gasturbine-und-brennstoffzelle/>," 2012.
4. U.S.Department of Energy National Energy Technology Laboratory, "<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/fuelcells/seca/primer/cell.html>," 2012.
5. H. U. Anderson and F. Tietz, "Chapter 7 - Interconnects," in *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells*. C. S. Subhash and K. Kevin, Eds. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, S. 173-195.
6. E. Konyshva, H. Penkalla, E. Wessel, J. Mertens, U. Seeling, L. Singheiser, and K. Hilpert, "Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy Cr5Fe1YO and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 4, S. A765-A773, 2006.
7. Y. Matsuzaki and I. Yasuda, "Electrochemical properties of a SOFC cathode in contact with a chromium-containing alloy separator," *Solid State Ionics*, vol. 132, no. 3-4, S. 271-278, 2000.
8. K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D. H. Peck, and R. Weiß, "Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 11, S. 3642-3647, 1996.
9. X. Montero, "Development of a stable contact between cathode and interconnect for a metal-supported SOFC." 2008.
10. R. Hojda, W. Heiman, and W. J. Quadackers, "Großserientaugliches Werkstoffkonzept für Hochtemperatur-Brennstoffzellen," *ThyssenKrupp techforum*, vol. Juli 2003, S. 11-12, 2003.
11. N. Sakai, T. Horita, Y. P. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, M. E. Brito, H. Yokokawa, and T. Maruyama, "Structure and transport property of manganese-chromium-iron oxide as a main compound in oxide scales of alloy interconnects for SOFCs," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 7-8, S. 681-686, 2005.
12. L. Niewolak, E. Wessel, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, "Potential suitability of ferritic and austenitic steels as interconnect materials for solid oxide fuel cells operating at 600°C," *J. Power Sourc.*, vol. 195, no. 22, S. 7600-7608, 2010.
13. M. Stanislawski, J. Froitzheim, L. Niewolak, W. J. Quadackers, K. Hilpert, T. Markus, and L. Singheiser, "Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings," *J. Power Sourc.*, vol. 164, no. 2, S. 578-589, 2007.
14. L. Singheiser, P. Huczowski, T. Markus, and W. J. Quadackers, "1.19 - High Temperature Corrosion Issues for Metallic Materials in Solid Oxide Fuel Cells," in *Shreir's Corrosion*. J. A. R. Editor-in-Chief: Tony, Ed. Oxford: Elsevier, 2010, S. 482-517.

15. M. R. Ardigo, I. Popa, S. Chevalier, C. Desgranges, and R. Bousquet, "Evaluation of a new Cr-free alloy as interconnect material for hydrogen production by high temperature water vapour electrolysis: Study in cathode atmosphere," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 10, S. 8177-8184, 2012.
16. N. Shaigan, W. Qu, D. G. Ivey, and W. Chen, "A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects," *J. Power Sourc.*, vol. 195, no. 6, S. 1529-1542, 2010.
17. W. Qu, L. Jian, J. M. Hill, and D. G. Ivey, "Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects," *J. Power Sourc.*, vol. 153, no. 1, S. 114-124, 2006.
18. C. C. Mardare, H. Asteman, M. Spiegel, A. Savan, and A. Ludwig, "Investigation of thermally oxidised Mn-Co thin films for application in SOFC metallic interconnects," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 5, Part 1, S. 1850-1859, 2008.
19. M.-R. Bateni, P. Wei, X. Deng, and A. Petric, "Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 8, S. 4677-4684, 2007.
20. Z. Yang, G. Xia, S. P. Simner, and J. W. Stevenson, "Thermal growth and performance of manganese cobaltite spinel protection layers on ferritic stainless steel SOFC interconnects," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, S. A1896, 2005.
21. Y. Xu, Z. Wen, S. Wang, and T. Wen, "Cu doped Mn-Co spinel protective coating on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications," *Solid State Ionics*, vol. 192, no. 1, S. 561-564, 2011.
22. N. V. Gavrilov, V. V. Ivanov, A. S. Kamenetskikh, and A. V. Nikonov, "Investigations of Mn-Co-O and Mn-Co-Y-O coatings deposited by the magnetron sputtering on ferritic stainless steels," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, no. 6, S. 1252-1258, 2011.
23. J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson, and X. Liu, "DC electrodeposition of Mn-Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application," *J. Power Sourc.*, vol. 177, no. 2, S. 376-385, 2008.
24. K. O. Hoyt, P. E. Gannon, P. White, R. Tortop, B. J. Ellingwood, and H. Khoshuei, "Oxidation behavior of (Co,Mn)3O4 coatings on preoxidized stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 1, S. 518-529, 2012.
25. X. Chen, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, "Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 5-6, S. 425-433, 2005.
26. "International Standard: Corrosion of metals and alloys - Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials," ISO TC156 WG 13 (High Temperature Corrosion), ISO 21608:2012, 2012.
27. D. Schmidt, M. C. Galetz, and M. Schütze, "Deposition of Manganese and Cobalt on Ferritic-Martensitic Steels via Pack Cementation Process," *Oxid. Met.*, vol. 79, no. 5-6, S. 589-599, 2013.
28. M. C. Galetz, X. Montero, M. Mollard, M. Günthner, F. Pedraza, and M. Schütze, "The role of combustion synthesis in the formation of slurry aluminization," *Intermetallics*, vol. 44, S. 8-17, 2014.

29. J. Grüters and M. C. Galetz, "Influence of thermodynamic activities of different masteralloys in pack powder mixtures to produce low activity aluminide coatings on TiAl alloys," *Intermetallics*, vol. 60, S. 19-27, 2015.
30. T. Amano, H. Isobe, K. Yamada, and T. Shishido, "The morphology of alumina scales formed on Fe-20Cr-4Al-S alloys with reactive element (Y, Hf) additions at 1273 Kt," in *Proceedings of the Fifth International Conference on the Microscopy of Oxidation, Limerick, 26-28 August 2002*. S. B. Newcomb and G. Tatlock, Eds. 2003, S. 141-148.
31. I. J. Bennett and W. G. Sloof, "The influence of reactive element additions to beta-NiAlCr alloys on the morphology of thermally grown oxides," in *Proceedings of the Fifth International Conference on the Microscopy of Oxidation, Limerick, 26-28 August 2002*. S. B. Newcomb and G. Tatlock, Eds. 2003, S. 149-158.
32. S. Chevalier, "What did we learn on the reactive element effect in chromia scale since Pfeil's patent?," *Mater. Corros.*, vol. 65, no. 2, S. 109-115, 2014.