



Final report

---

# Fermi

## Massiv umgeformte metallische Interkonnektoren für SOFC-Systeme

---

**Date:** 20.12.2018

**Place:** Bern

**Publisher:**

Swiss Federal Office of Energy SFOE  
Research Programme XY  
CH-3003 Bern  
[www.bfe.admin.ch](http://www.bfe.admin.ch)  
[energieforschung@bfe.admin.ch](mailto:energieforschung@bfe.admin.ch)

**Agent:**

Hexis AG  
CH-8404 Winterthur  
[www.hexis.com](http://www.hexis.com)

**Author:**

Felix Vandercruysse, Hexis AG, [felix.fleischhauer@hexis.com](mailto:felix.fleischhauer@hexis.com)  
Thomas Hocker, ZHAW-ICP, [hoto@zhaw.ch](mailto:hoto@zhaw.ch)  
Andre Heel, ZHAW-IMPE, [heel@zhaw.ch](mailto:heel@zhaw.ch)  
Dirk Penner, ZHAW-IMPE, [penr@zhaw.ch](mailto:penr@zhaw.ch)  
Arne Wahlen, FHNW-IPPE, [arne.wahlen@fhnw.ch](mailto:arne.wahlen@fhnw.ch)  
Arnd Jung, ZHAW-IMPE, [jung@zhaw.ch](mailto:jung@zhaw.ch)  
Andreas Mai, Hexis AG, [andreas.mai@hexis.com](mailto:andreas.mai@hexis.com)  
Darius Burnat, ZHAW-IMPE, [burz@zhaw.ch](mailto:burz@zhaw.ch)  
Roman Kontic, ZHAW-IMPE, [kont@zhaw.ch](mailto:kont@zhaw.ch)

|                                |                   |
|--------------------------------|-------------------|
| <b>SFOE head of domain:</b>    | Rolf Schmitz      |
| <b>SFOE programme manager:</b> | Stefan Oberholzer |
| <b>SFOE contract number:</b>   | SI/500084-05      |

The author of this report bears the entire responsibility for the content and for the conclusions drawn therefrom.

## Summary

The life-time of SOFC-stacks is currently one of the main hurdles to overcome in the area of  $\mu$ -CHPs. One crucial aspect is hereby the degradation of the electrical contact between metallic interconnect (MIC) and cell. Hence, the main goal of this project is to develop a bulk ferritic MIC with superior resistance towards oxidation, which allows to operate a stack for more than 100'000 hours.

In the Fermi project, a ferritic interconnector including a cost-effective protective layer was successfully developed to production maturity. This allows a positive outlook regarding the manufacturing costs of future Hexis fuel cell systems and their expected performance degradation. In this regard, this key outcome of the project is considered to be an extremely important and strategically important starting point for future product development. The project has shown that the thermo-mechanical compatibility of the ferritic interconnector to the current cell design is vital and key for the future application. Furthermore, seal concepts could be successfully established at the stack level, which make it possible to use thinner and therefore more efficient electrolytes.

In addition, the following aspects have been developed in the framework of the project which will form the basis for future development activities:

- Promising new protective coating for 1.4509 and Crofer22 APU
- Development and further development of elementary test benches for future development
- Deepened understanding of thermo-mechanical aspects of RU level
- In-depth understanding of how MIC affects structure degradation

## Zusammenfassung

Die Lebensdauer von SOFC-Stapeln im  $\mu$ -KWK-Segment stellt gegenwärtig die noch größte Entwicklungshürde, die es zu überwinden gilt. Eine wesentliche Rolle spielt hierbei die Degradation des elektrischen Kontakts zwischen metallischen Interkonnektor (MIC) und Zelle. Ziel dieses Projektes ist daher die Etablierung massiv umgeformter ferritischer MICs, welche durch ihre hohe Passivität Betriebszeiten von bis zu 100'000 h ermöglichen.

Im Projekt Fermi wurde ein ferritischer Interkonnektor inklusive einer kostengünstigen Schutzschicht bis zur internen Serienreife entwickelt. Dies ermöglicht einen positiven Ausblick bezüglich den Herstellkosten zukünftiger Brennstoffzellen Systeme der Hexis und deren zu erwartender Leistungsdegradation. Diesbezüglich ist dieses zentrale Ergebnis des Projekts als überaus wesentlicher und strategisch wichtiger Ausgangspunkt zu bewerten für die zukünftige Produktentwicklung. Das Projekt hat gezeigt, dass die thermomechanische Kompatibilität des ferritischen Interkonnektors mit dem aktuellen Zellendesign von entscheidender Bedeutung für die zukünftige Anwendung ist. Weiterhin konnten im Projekt erfolgreich Dichtungskonzepte auf Stack-Level etabliert werden, die es ermöglichen dünnere und damit leistungsfähigere Elektrolyte einzusetzen.

Ausserdem wurden folgende Aspekte im Rahmen des Projekts entwickelt die Grundlage für zukünftige Entwicklungstätigkeiten sein werden:

- Aussichtsreiche neue Schutzschicht für 1.4509 und Crofer22 APU
- Aufbau und Weiterentwicklung elementarer Prüfstände für zukünftige Entwicklung
- Vertieftes Verständnis bezüglich thermomechanischer Aspekte RU-Ebene
- Vertieftes Verständnis wie MIC Struktur Degradation Beeinflusst



# Contents

|                                                                            |                                           |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>Summary .....</b>                                                       | <b>2</b>                                  |
| <b>Zusammenfassung.....</b>                                                | <b>2</b>                                  |
| <b>Contents .....</b>                                                      | <b>4</b>                                  |
| <b>1      Einleitung und Context .....</b>                                 | <b>6</b>                                  |
| <b>2      Ansatz und Methode .....</b>                                     | <b>8</b>                                  |
| 2.1    AP 1: MIC-Herstellung.....                                          | 8                                         |
| 2.2    AP 2: Entwicklung MIC-Schutzschichten .....                         | 12                                        |
| 2.3    AP 3: MIC-Zell-Dichtung.....                                        | 16                                        |
| 2.4    AP 4: Thermisch-mechanisch-fluidische und Degradationsmodelle ..... | 17                                        |
| <b>3      Resultate.....</b>                                               | <b>21</b>                                 |
| 3.1    AP 1: MIC-Herstellung .....                                         | 21                                        |
| 3.1.1    Projektziele .....                                                | 21                                        |
| 3.1.2    Status Meilensteine .....                                         | 22                                        |
| 3.1.3    Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse .....             | 22                                        |
| 3.1.4    Referenzen .....                                                  | 29                                        |
| 3.2    AP 2: MIC-coating development.....                                  | 29                                        |
| 3.2.1    Project goals .....                                               | 29                                        |
| 3.2.2    Status Milestones .....                                           | 30                                        |
| 3.2.3    Completed tasks and achieved results.....                         | 32                                        |
| 3.2.4    References .....                                                  | 66                                        |
| 3.3    AP 3: MIC-Zell-Dichtung.....                                        | 66                                        |
| 3.3.1    Projektziele .....                                                | 67                                        |
| 3.3.2    Status Meilensteine .....                                         | 68                                        |
| 3.3.3    Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse .....             | 68                                        |
| 3.3.4    Referenzen .....                                                  | 78                                        |
| 3.4    AP 4: Thermisch-mechanisch-fluidische und Degradationsmodelle ..... | 79                                        |
| 3.4.1    Projektziele .....                                                | 79                                        |
| 3.4.2    Status Meilensteine .....                                         | 79                                        |
| 3.4.3    Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse .....             | 80                                        |
| 3.4.4    Referenzen .....                                                  | 94                                        |
| <b>4      Conclusions and Outlook .....</b>                                | <b>95</b>                                 |
| 4.1    Conclusio .....                                                     | 95                                        |
| 4.2    Outlook .....                                                       | 95                                        |
| <b>5      Publications and Project Works .....</b>                         | <b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b> |
| 5.1    Publications .....                                                  | 96                                        |
| 5.2    Patents.....                                                        | 96                                        |
| 5.3    Bachelor Thesis .....                                               | 96                                        |



|     |                     |    |
|-----|---------------------|----|
| 5.4 | Master Thesis ..... | 96 |
|-----|---------------------|----|

# 1 Einleitung und Context

Zwei der wesentlichsten Hürden für die Marktdurchdringung von Brennstoffzellen-Heizgeräten (BZH) sind deren Preis und die Degradation der Effizienz des Brennstoffzellenstapels (Stack), mit der dieser elektrische Energie erzeugt. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus dem ebenfalls BFE-geförderten Projekt SOFCH-ESC, konnte der metallische Interkonnektor (MIC) als das Bauteil identifiziert werden, welches hinsichtlich beider Aspekte den grössten Entwicklungshebel bietet.

Preis und Degradation werden im Wesentlichen durch die Wahl des Grundmaterials des MICs bestimmt. Aus der wissenschaftlichen Literatur ist bekannt, dass spezielle ferritische Stähle während des Einsatzes innerhalb eines Stacks eine relativ geringe Erhöhung der Kontaktwiderstände zeigen [1, 2]. Diese Kontaktwiderstände sind massgeblich für die Verminderung der Effizienz eines Stacks über der Betriebsdauer verantwortlich. Durch die prinzipielle Umformbarkeit dieser Stähle im Gegensatz zu herkömmlichen Chromlegierungen eröffnen sich überdies Fertigungsrouten, die deutlich günstiger zu einem funktionalen Bauteil führen.

In einem Arbeitspaket des SOFCH-ESC wurde bereits am Beispiel der Legierung Crofer 22-APU der prinzipielle Nachweis erbracht, dass Hexis-spezifische MICs über ein Rückwärtsfliesspressen herstellbar sind [3]. Die aktuelle Herausforderung besteht nun darin, die für den Hexis-Stack optimale Legierung zu finden, welche sich im Spannungsfeld Verfügbarkeit, Herstellbarkeit, thermische Ausdehnung und Degradation (in Kombination mit einer geeigneten Schutzschicht) am besten bewährt. Das Entwicklungspotential liegt dabei hinsichtlich Herstellkosten und Degradation bei einem Faktor grösser zwei.

Die mit der verminderten Degradation verbundene erhöhte Lebensdauer des Stacks hätte dabei grösseren Einfluss als die Herstellkosten des MICs auf die Gesamtkosten eines BZH, da die Zahl der über die gesamte Betriebszeit einzusetzenden Brennstoffzellmodule halbiert werden könnte. Dies hätte auch zur Folge, dass sich durch den geringeren Ressourceneinsatz der ökologische Fussabdruck eines BZH verringert. Daher soll der Fokus in der Tendenz innerhalb des hier skizzierten Projekts auf der Degradationsseite liegen.

Die eigentliche Innovation bestünde nun darin, einen preiswerten Stack zu entwickeln, welcher die herausragende Langlebigkeit der Hexis' eigenen Zellen [4] mit einem vergleichbar haltbaren Interkonnektor vereint und somit als Ganzes eine sehr geringe Degradationsneigung aufweisen würde.

Ausgehend von diesen Überlegungen kann das Projektziel als die Entwicklung eines Stahl-Interkonnektors formuliert werden, welcher folgende Eigenschaften aufweist:

- Geeignet für Kaltumformung, so dass sich die Formgebung des Grundkörpers ausgehend von einem Blechrohling auf prägende und schleifende Fertigungsverfahren beschränken darf
- gewisse Formstabilität während des Betriebs und vor allem während Aufheiz- und Abkühl-Zyklen
- eine thermische Ausdehnung, die kompatibel mit der aktuellen Hexis-Zelltechnologie ist und nicht zu erhöhten Bruchraten der Zellen führt
- Kontaktwiderstände, die in Kombination mit auf die Grundlegierung abgestimmten in diesem Projekt ebenfalls zu entwickelnden Schutzschichten nicht mehr als  $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2/1000\text{h}$  anwachsen (so dass mehr als 11 Jahre Lebensdauer erreicht werden können)
- eine beidseitige Struktur, die eine optimale Gasführung der Kathodenluft und des Brenngases ermöglicht
- langlebige Dichtungen, die über die gesamte Lebensdauer eine möglichst perfekte Separation zwischen der Kathodenluft und des Brenngases gewährleistet



- Schutzschichten, die die Oxidation des Grundmaterials vermindern, eine hohe spezifische Leitfähigkeit aufweisen und die Chromabdampfung aus dem Grundmaterial auf ein Mindestmass beschränken
- Charakterisierung des anodenseitigen Druckverlustes der Interkonnektoren, Herausarbeiten von Massnahmen für eine homogene Gasverteilung

Als besonders relevant für die zukünftige Einsatzfähigkeit sind dabei die Kompatibilität des Interkonnektors hinsichtlich seiner thermischen Ausdehnung mit der Zelle, die Formstabilität nach bis zu 50 An-Aus-Zyklen und besonders die niedrige Degradation hervorzuheben. Wenn diese Punkte nicht erfüllt werden, wäre die allgemeine Funktionsfähigkeit des Brennstoffzellenstapels gefährdet bzw. der eigentliche Nutzen nicht gegeben. Die weiteren oben genannten Anforderungen sollen zusätzlich eine möglichst optimale Umgebung für das Funktionieren der Brennstoffzellen bereitstellen.

Darüber hinaus wird der Kontaktwiderstand des MICs als Funktion der Temperatur, Zyklenzahl und Betriebszeit beschrieben werden. Davon ausgehend kann eine optimale Temperaturführung des Stacks berechnet werden, welche die effektive Degradation weiter verringern wird.

Die individuellen Aspekte der Entwicklung des oben beschriebenen Interkonnektors werden in vier verschiedenen Arbeitspaketen bearbeitet. Im Folgenden sei kurz die jeweilig Thematik des Arbeitspaketes und die zu erwartenden Ergebnisse beschrieben.

AP1: Im ersten Arbeitspaket wird die eigentliche Umformbarkeit verschiedener Stähle untersucht, welche das Potential besitzen, den Projektzielen zu genügen. Am Projektende soll eine Fertigungsroute etabliert sein, welche ausgehend von einem Blechrohling über Wärmebehandlung, Umform- und Schleifschritte ein Bauteil liefert, das eine optimale Grundstruktur für den Einsatz als Interkonnektor bietet.

AP2: In diesem Arbeitspaket wird für das in AP1 verwendete Grundmaterial die optimale Schutzschicht entwickelt, welche Chromabdampfung und Oxidation minimieren soll. Wesentlichstes Ziel ist dabei, die Degradation des Kontaktwiderstandes auf unter  $90 \mu\Omega$  pro 1000 h Betriebszeit zu reduzieren.

AP3: Ausgehend von der aktuellen Hexis-Zelltechnologie und dem in AP1 festgelegten Stahl soll eine für beide Komponenten kompatible Dichtung entwickelt werden, die am Zentralloch des Stacks Kathodenluft und Brenngas separiert. Als konkretes Ergebnis dieser Bemühungen soll ein Stack stehen, welcher nach 2000 h Betriebszeit keine kritische Leckage zeigt. Kritisch bedeutet hierbei, dass keine chemische Interaktion zwischen Kathode und Elektrolyt in der Nähe der Dichtung nachweisbar ist, welche eine direkte Folge der Leckage ist (siehe detaillierte Erklärung in der Beschreibung des AP3).

AP4: Im Rahmen dieses Arbeitspakets werden die thermischen, fluidischen und mechanischen Wechselwirkungen zwischen Interkonnektor und Zelle modelliert. Die davon abgeleiteten Simulationen sollen für eine optimale Brenngas- und Luftverteilung und mechanische Kompatibilität zwischen Interkonnektor und Zelle sorgen. Zusammen mit dem aufzubauenden Gasdruckverlustteststand ist das ultimative Ziel, ein BZM zu bauen, welches mit einer Brenngasausnutzung von  $>96 \%$  betrieben werden kann. Dies erfordert eine genaue Kenntnis der Gasverteilung im Stack.

## 2 Ansatz und Methode

Ziel des Projekts ist die Entwicklung eines kostengünstigen, sehr langlebigen und mit der aktuellen Zelltechnologie von Hexis kompatiblen Interkonnektors, welcher dem aktuellen pulvermetallurgisch hergestellten Interkonnektor in den zwei ersten Punkten deutlich überlegen ist. Ein wesentliches Resultat des Vorgängerprojektes SOFCH-ESC ist, dass sich hochchromhaltige und sehr degradationsstabile Stähle wie 1.4750 und 1.4509 prinzipiell durch ein relativ einfaches Umformverfahren in eine Geometrie überführen lassen, die der aktuellen und optimalen Geometrie des aktuellen pulvermetallurgisch hergestellten Interkonnektors sehr nahe kommt. Im Arbeitspaket 1 wird daher untersucht, wie sich geeignete Stähle durch optimierte Wärmebehandlung und Gefügeeinstellung hinsichtlich ihrer Umformbarkeit verbessern lassen. In Arbeitspaket 4 wird dabei überprüft, dass die umformoptimierte Geometrie sich nicht nachteilig auf die Gasverteilung und elektrische Kontaktierung der Zelle auswirkt und das Bauteil mechanisch kompatibel zur Zelle ist. Die Herstellung wird die wesentliche Hürde innerhalb dieses Projekts darstellen.

Damit der fertige Stahlkörper eine hohe Oxidationsbeständigkeit in reduzierenden und oxidierenden Medien erhält, bedarf es geeigneter Schutzschichten. Ohne diese wäre die Oxidationsneigung der Grundlegierung zu hoch, um die angestrebte niedrige Degradationsrate zu erreichen [1]. Des Weiteren gilt es, die Chromabdampfung des Grundmaterials während des Betriebs durch die Schutzschicht zu minimieren. Ausgehend von bereits bekannten Schichtwerkstoffen wie Lanthan-Strontium-Manganat (LSM) oder Mangan-Cobaltat soll in dem Arbeitspaket 2 eine Schutzschicht inklusive Beschichtungstechnik entwickelt werden, die den spezifischen Anforderungen eines Interkonnektors in einem Hexis-Stack Rechnung trägt. Hervorzuheben sind dabei die ungewöhnlich hohen Betriebstemperaturen, welche 900°C übersteigen können und eine zwingende mechanische sowie chemische Kompatibilität mit den Elektroden der Zelle.

Neben einer geringen Degradationsneigung hinsichtlich der elektrischen Kontaktierung ist ausser-dem eine beständige Dichtung der Gasseite von der Luftseite ein wesentliches Merkmal eines voll funktionsfähigen Interkonnektors. Die aktuell eingesetzte LSM- basierte Dichtung hält der reduzierenden Atmosphäre brenngasseitig nicht Stand und führt dazu, dass während des Betriebs Brenngas auf die Luftseite der Zelle leckt. Um dies zu verhindern, werden in Arbeitspaket 3 keramische Dichtungen entwickelt, die sowohl in Luft und Brenngas als auch bei erhöhten Temperaturen chemisch beständig sind.

Der experimentelle Lösungsansatz ist in den einzelnen Arbeitspaketen näher beschrieben.

### 2.1 AP 1: MIC-Herstellung

Der Brennstoffzellenstapel der Hexis AG zeichnet sich durch sein radiales Design aus und seine spezielle Luft- und Brenngasführung (siehe Abbildung 0.1). Die optimale Verteilung der Prozessgase wird durch den MIC gewährleistet, wobei die luft- und brenngasseitigen Strukturen auf dem MIC unabhängig voneinander sind. So ist die Gasseite z. Bsp. nicht ein spiegelbildliches oder davon durch Inversion abgeleitetes Abbild der Luftseite. Die Formgebung des MICs muss dem Rechnung tragen, weshalb der aktuelle Hexis-MIC pulvermetallurgisch hergestellt wird. Hier kann ein Pulver-haufwerk in eine beliebige Form gepresst werden, um im Anschluss durch Sintern ein fertiges Bauteil zu erhalten. Dieser Prozess ist allerdings verhältnismässig aufwändig und führt nicht zwangs-läufig zu gasdichten Bauteilen. Andere SOFC-Designs ermöglichen es, auf MICs, welche durch eine weniger aufwändige Blechumformung erhalten werden und wesentlich oxidationsstabileres Grundmaterial nutzen, zurückzugreifen. Bei der Blechumformung kann allerdings die Geometrie der Luftseite niemals unabhängig von der der Gasseite sein, weshalb dieser ebenfalls etablierte Prozess nicht für den Hexis MIC in Frage kommt. Blechumformung und Sintern sind bis heute die einzigen für die Serienfertigung etablierten Verfahren zur Herstellung von MICs für planare SOFC-Stackdesigns.



Ziel eines Arbeitspaketes des Vorläuferprojektes SOFCH-ESC war es daher neuartige Fertigungsverfahren zu evaluieren, welche es ermöglichen, dichte niedrig poröse MICs aus einem Blech mit einer sehr geringen Oxidationsneigung herzustellen, wobei den jeweiligen Anforderungen an die Strömungsführung auf beiden Seiten Rechnung getragen werden kann [5]. Resultat dieser Forschung war der Nachweis, dass sich prinzipiell Bleche der Legierung Crofer APU über Rückwärtsfliesspressen, ein Verfahren, welches zusammen mit dem projektexternen Partner Thyssen-Krupp-Presta (Liechtenstein) entwickelt wurde, in eine für den Hexis-Stack konforme Geometrie überführen lassen [3]. Aufbauend auf diesen Ergebnissen soll in diesem Arbeitspaket direkt an diese Arbeiten angeknüpft werden, wobei darüber hinaus auch weitere höher feste Stähle wie z. Bsp. Crofer H oder NIROSTA® 4509 auf die Möglichkeit hin, mit diesem Verfahren umgeformt zu werden, untersucht werden sollen.

Gegenstand der weiteren Forschung ist die Umsetzung der bestehenden Designs von Ø120 mm MICs in reale Bauteile mittels des oben erwähnten Pressverfahrens. Aus den Erkenntnissen der Pressversuche werden die Ziel-Geometrie und die Geometrie des Presswerkzeugs hinsichtlich einer verbesserten Ausformung angepasst. Dieser Prozess wird solange iteriert, bis ein einsatzfähiges Bauteil mit möglichst geringen Nacharbeiten (z.Bsp. Nachschleifen) erhalten werden kann. Die Einsatzfähigkeit richtet sich dabei nach der Ausformung der Dichtflächen und Planarität des Bauteils. Da jede geometrische Veränderung im MIC Design Einfluss auf die Gas- und Luftführung hat, werden diesbezügliche Simulationen im Arbeitspaket 4 die Weiterentwicklung des MIC-Designs begleiten. Die in diesem Arbeitspaket 1 angestrebten Arbeiten werden sich hierbei auf vier im Folgenden näher beschriebene Teilarbeitspakete verteilen.

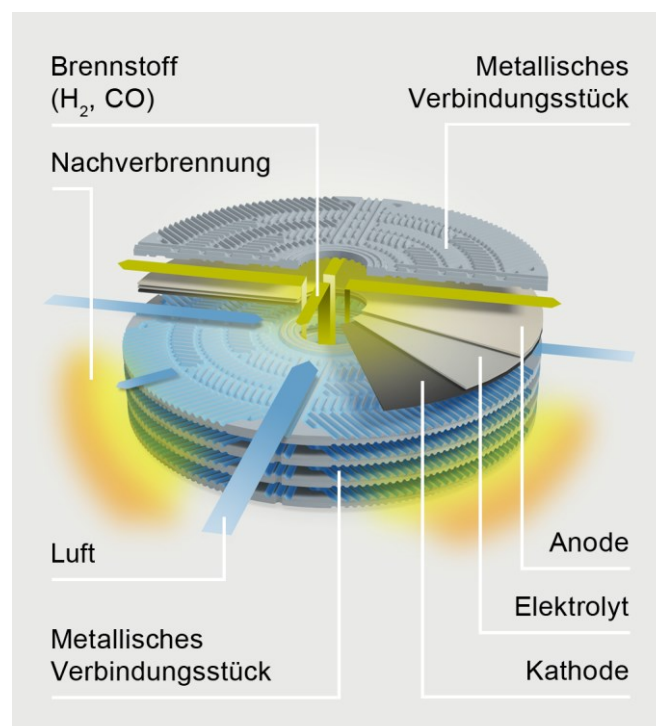


Abbildung 0.1: Prinzipielles Design und Funktionsweise des Hexis-Stack

### AP 1.1: Fertigungsgerechtes MIC-Design

Wesentliche Hürde beim Rückwärtsfliesspressen ist die Zielgeometrie so anzupassen, dass diese durch einen möglichst gleichmässigen Werkstofffluss erreicht wird. Dies reduziert die notwendigen Presskräfte und hilft den Pressling mit geringer Ausstosskraft und damit mit hoher Planarität aus dem Werkzeug zu entfernen. Dabei muss der Materialfluss allerdings zu lokal unterschiedlichen Strukturen führen. Das heisst, durch die Geometrie muss lokal immer ein Gleichgewicht zwischen Materialquellen und Senken sichergestellt sein. Dies gilt insbesondere für die Dichtstellen am Gas- und Lufteintritt (siehe Abbildung 0.2), wo zwingend auch auf der gegenüberliegenden Seite eine Struktur aufgebaut werden muss.

Jedwede Anpassung der Grundgeometrie, die sich durch herstellungs- und/oder funktionsseitige Probleme ergibt, soll in diesem Arbeitspaket vorgenommen und so ausgeführt werden, dass nominell ein optimaler Materialfluss beim Pressen erhalten bleibt und die Strömungsverteilung nicht nachteilig beeinflusst wird. Die dafür notwendigen Umformsimulation werden wie auch im Vorgängerprojekt im IPPE der FHNW durchgeführt.

Meilensteine:

M1.1 (Monat 12): Nach Abschluss des ersten Projektjahres wird der Meilenstein M1.1 fällig (siehe Zeitplan unten), wo die Zielgeometrie eingefroren wird und somit alle etwaigen Veränderungen, die sich herstellungs-, strömungs- und funktionsseitig ergeben haben, eingeflossen sind. Mit dem Meilenstein ist auch die Option verbunden, das „Einfrieren“ der Zielgeometrie um ein halbes Jahr (M18) zu verschieben, falls nach wie vor kritische Anpassungen vorzunehmen sind.

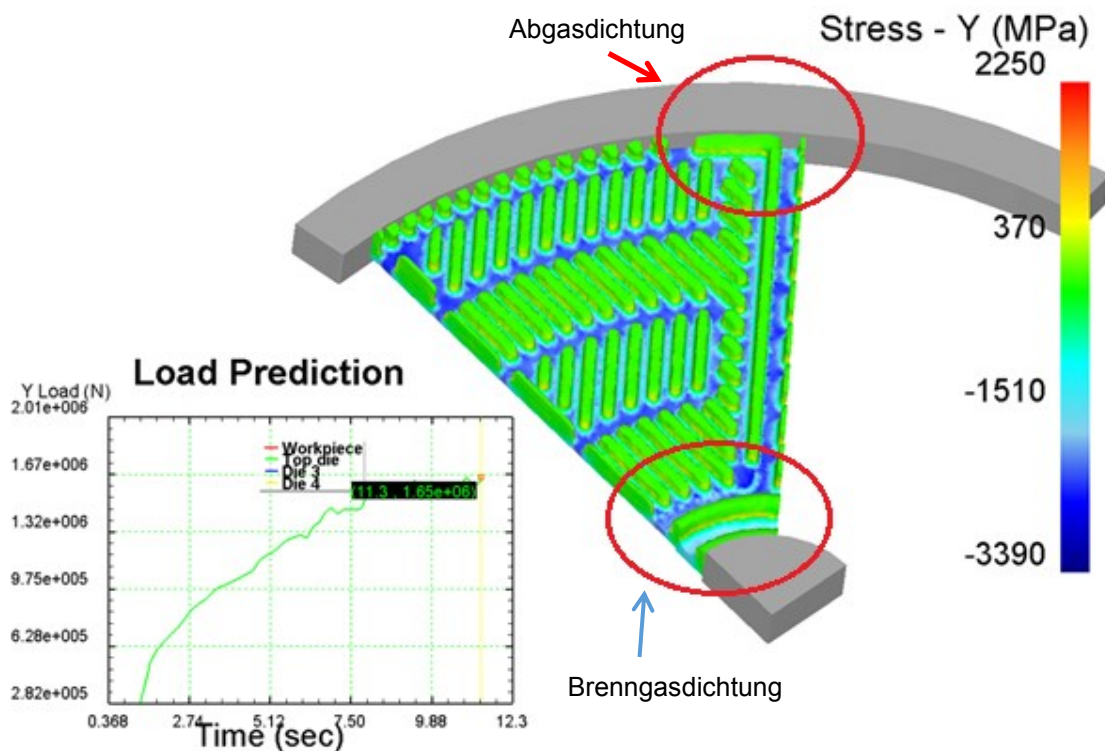


Abbildung 0.2: Aktuell favorisiertes MIC-Design mit welchem die erste Design-Herstellungsentwicklungsschleife begonnen werden wird. Dargestellt ist die Spannungsverteilung beim Erreichen der angestrebten finalen Presskraft. Im unteren Inlet ist der simulierte Presskraftverlauf als Funktion der Stempelverschiebung dargestellt. Hervorgehoben sind die Gas und Abgasdichtflächen auf der Luftseite.



### *AP 1.2: MIC Herstellung*

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wird die im Teilarbeitspaket 1.1 modellierte Zielgeometrie des MICs ausgehend von einem Blechrohling mittels Rückwärtsfliesspressen realisiert. In einem ersten Schritt wird auf Grundlage der Simulationen ein Werkzeug gefertigt, welches die entsprechende Geometrie erzeugen und auf einer geeigneten Presse eingesetzt werden kann. Durch anschliessende Pressversuche wird das vorhergesagte Umformverhalten der verschiedenen Materialien validiert. Durch Analyse der Presslinge hinsichtlich dem Erreichen der Zielgeometrie und Analyse des allgemeinen Pressverhaltens (Auf tretende Presskräfte, Verhalten des Werkzeugs und Auswurfverhalten des Presslings aus der Pressmatrize) wird die Güte des Pressprozesses evaluiert und durch Anpassungen in der Ausführung des Presswerkzeugs und der Zielgeometrie des MICs weiter optimiert.

Diese skizzierten Arbeiten laufen unter der Regie der Hexis AG und werden auf deren Kosten im Unterauftrag der Thyssen-Krupp-Presta AG (Eschen/Liechtenstein) durchgeführt.

Meilensteine:

M1.2 (M30): Nach dem Einfrieren der Zielgeometrie mit dem Meilenstein M1.1 soll mit diesem Meilenstein die Ausführung des Werkzeugs finalisiert sein und das allgemeine Vorgehen während des Pressens festgelegt sein. Auch wird an diesem Meilenstein eine Entscheidung getroffen, welches Grundmaterial, in welchem Gefügestand für die zukünftige Fertigung vorgesehen wird. Auf dieser Grundlage soll dann in der weiteren Projektzeit Versuchsteile hergestellt und am Übergang hin zu einer Serienfertigung gearbeitet werden.

### *AP 1.3: Optimierung Umformeigenschaften des Grundmaterials*

Um einem Blechrohling mittels Massivumformung eine komplexe Struktur zu verleihen, ist seine Umformbarkeit massgebend. Die Umformbarkeit ist stark vom Gefüge des Blechs der verschiedenen zu untersuchenden Stähle (Crofer APU, Crofer H, Sandvik Sanergy HAT, Nirosta 4509 ) abhängig. So haben z. Bsp. Korngrösse, Textur, Umformverfestigung und Ausscheidungen einen starken Einfluss darauf, wie leicht sich ein Material verformen lässt. All diese Eigenschaften lassen sich durch eine gezielte Wärmebehandlung positiv verändern. In diesem Teilarbeitspaket wird daher ausgehend von theoretischen Überlegungen basierend auf Phasen- und ZTU-Diagrammen durch Wärmebehandlung versucht werden, die Umformbarkeit zu maximieren. Die Wärmebehandlung wird dabei durch Metallographie und Ermittlung von Fliesskurven begleitet, um einen Zusammenhang zwischen Wärmebehandlung, Gefügeeinstellung und Fliessverhalten herstellen zu können. Die Arbeiten hierzu finden sowohl am IPPE der FHNW und am IMPE der ZHAW statt.

Meilensteine:

M1.3 (M12): Mit Erreichen dieses Meilensteins wird für jeden der vier untersuchten Stähle die optimale Wärmebehandlungsrouten festgelegt, wobei das Optimum anhand des Aufwands und der Umformbarkeitssteigerung zu beurteilen ist. Als Resultat dieser Untersuchungen kann sich auch der Anlieferungszustand der Bleche als Optimum herausstellen

## 2.2 AP 2: Entwicklung MIC-Schutzschichten

A Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) converts fuels like H<sub>2</sub>, natural gas or biogas by an electrochemical process into electricity. A typical voltage of such an operating fuel cell is about 0.7 Volt. In order to have an application relevant voltage, several cells have to be connected electrically in series into stacks. The electrical connection between the cells is commonly made by a metal interconnector plate (MIC). In case of the combined heat and power SOFC system of Hexis ( $\mu$ -CHP), the stack consists of about 60 cells or repeating units, respectively. For this purpose, special metallic interconnect materials are developed, which meet the requirements of the stack, such as limited corrosion under oxidising and reducing conditions as well as under high water loads, high electrical conductivity, and the thermal expansion coefficient (TEC) must be comparable to cell materials (electrolyte, anode, cathode) to avoid thermomechanical failures.

Common interconnect materials are either ferritic steels, which typically contain about 18 wt% (1.4509), 22 wt% (Sandvik Sanergy HT) and 22 wt% (Crofer H and APU) of chromium or even 95 wt% chromium when CFY is used, which all should prevent the metal from further oxidation by forming an electrically conductive chromium oxide layer.

The degradation of the contact resistance between the MIC and the cell causes about 40 % of the total stack degradation (Figure 0.3). The major cause for this is the growth of a non-conductive chromium oxide layer and related effects on the cathode side (c.f. predecessor SOFC CH ESC project).

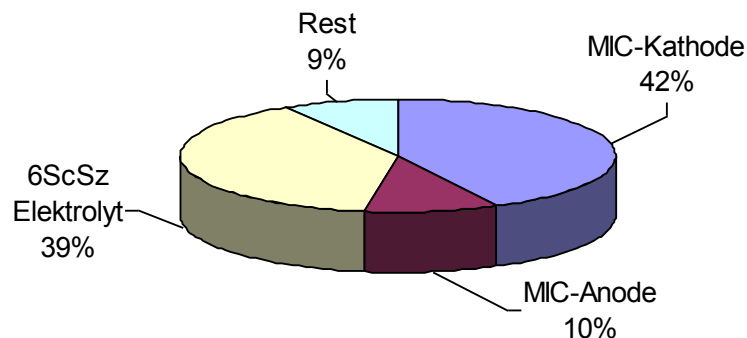


Figure 0.3: Estimation of the contribution of the single degradation effects to the total degradation after 20'000 h in a Hexis SOFC-system (steady-state operation).

Formation history and morphology of such a chromium oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) layer is quite different for different MIC materials and especially in combination with a barrier layer. Nevertheless, a slow evaporation of chromium species (mainly CrO<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>(OH) and CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) from this Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer can poison the cathode and can also penetrate the stack over the intended 100.000h of operation time (Figure 0.4).

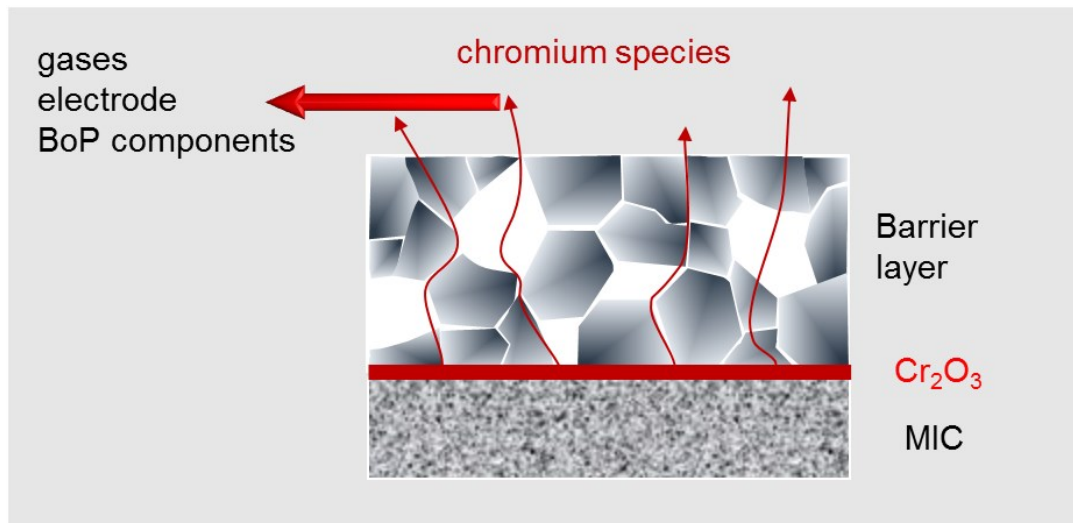


Figure 0.4: Scheme of the chromium evaporation from MIC materials.

While the high chromium content in the CFY offers a huge reservoir of chromium, the ferritic steels with low chromium content would suffer in their integrity with continuous chromium losses. Thus, one strategy for the use of ferritic steels is to reduce chromium evaporation and simultaneously minimize the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer thickness by a new “barrier layer” on top of the metallic interconnect surface. The current used LSM layer is not applied as a protection layer, since it fulfils other tasks.

#### *Workplan WP2: Development of a conductive barrier layer for the MIC*

The main objective of this WP2 is to evaluate effective barrier layer concepts and establish one of these on the designated new MIC material. This work package is therefore subdivided into 3 work tasks in order to solve this task:

- I) selected MIC materials are investigated towards their “intrinsic” chromium evaporation rate
- II) a “protective barrier layer” need to developed to reduce the chromium evaporation and minimize the resistance increase by avoiding a thick and non-conductive  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer
- III) a suitable processing and pre-treatment of MIC and/or barrier layer to guarantee adhesion on the MIC material and establish a well-defined, low-resistance contact at the MIC –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – barrier layer interface

#### *A) Approach, design of activities, description of methods and procedures*

Within the work tasks different strategies and alternative materials will be evaluated and the best performing ones are subsequently transferred into the application for the fabrication of barrier layer coated MIC.

#### *WT2.1: Chromium evaporation of MIC materials*

Material changes in the fuel cell stack as well as changes in the operation conditions are considered or take place for the upcoming fuel cell system of Hexis AG. This will lead to different chromium evaporation and chromium species concentrations in the cathode compartment from the MIC. Analysis techniques like online mass spectroscopy (MS), ICP-OES or XRD are applied to determine realistic chromium evaporation rates from the reference MIC (CFY w/o LSM) and alternative MIC materials

(Crofer H, Crofer APU, Sanergy HT and 1.4509 (Nirosta)). Reference materials and selected alternative materials are examined as pristine and coated samples.

#### Milestones:

D2.1 (M12): Chromium evaporation rates from unprotected MIC material compositions under realistic humidity conditions in the range of 750 – 900°C.

D2.2 (M30): Chromium evaporation rates from protected MIC material compositions under realistic humidity conditions in the range of 750 – 900°C.

#### *WT2.2: Development and application of a protective barrier layer for ferritic MIC*

##### Material development

This sub task focusses on approaches and strategies to reduce depletion of chromium from the ferritic MIC materials and subsequent Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale growth as well as chromium species evaporation. It is the aim to provide a protective barrier material, which influences the chromium oxide layer growth in such way, that the layer thickness is reduced but also offers an increased electric conductivity to overcome the non-conductive properties of pure Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Within this WP several material strategies will be screened and applied to provide a suitable protective layer. Materials used for protective coatings will evolve from mixed oxides such as perovskite and spinel compounds or from reactive single oxides such as Mn, Mo, Co or Ni and will be investigated in terms of:

- “Rapid screening” of MIC- coating powder combinations by XRD
- LSM with B-site overstoichiometry of e.g. Mn to allow formation of Cr spinel for
- “Reactive metal” coating such as Ni, Co, Mn or Mo:
- On ferritic MIC - avoidance of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer formation
- On coating powder - chromium getter within coating
- Spinel coating for chromium uptake and getter function

##### Application of the protective barrier layer

The targeted protective properties, namely low electric losses, low resistance at the interface as well as low chromium penetration through the barrier layer can only be achieved by uniform coatings without porosity and an excellent adherence to the metallic interconnect. This sub task is therefore responsible to develop a “concept”, comprising the protective barrier layer, its application and a possible surface treatment together with processing conditions, to reach this. This means, the concept must include the developed material in dependence of a necessary pre-treatment of the metallic interconnect surface, e.g. by sand blasting and other surface pre-treatments to manufacture and reproduce the required high quality, uniform and dense coatings. The application of the protective coating itself is outsourced and carried out by experienced industrial partners. This potentially implies new manufacturing method for the barrier layer on the MIC surface (e.g. galvanic deposition, sputtering, coating, etc.)



### Degradation

Performance and degradation of the new ferritic MIC material are evaluated in combination with the protective barrier layer in a two-fold way:

- a) Area specific resistance (ASR, resistivity setup in WT 2.2)
- b) Chromium distribution (MS, SEM, EDS, XRD in WT 2.3)

While WT 2.3 is tracing microstructural effects at the interface, such as Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and chromium de-rived layer formation (e.g. spinels) as well as on chromium species distribution in the adjacent regions of the interface, this sub task is focussing on the development of the resistivity in terms of ASR caused by these phenomena. ASR measurements of the cathode-side compartment under air are crucial to judge online about the performance of the individual protective coating. However, information of both work tasks is needed to correlate degradation phenomena (microstructure) with resulting performance (ASR).

#### Milestones:

- D2.3 (M24): Effective protective barrier strategy (material, surface treatment) is identified and can be applied for long term testing in 5 cell stacks.
- D2.4 (M36): Identified protective barrier layer is described by ASR degradation on base of coupons.
- D2.5 (M36): Degradation is evaluated on base of 5 cell stacks at Hexis.

### *WT2.3: Quantitative microstructure studies*

The evaluated protective barrier materials (concepts) developed within the project undergo different degradation and need to be examined. While ASR degradation is determined in WT2.2, quantitative microstructure studies are investigated in parallel in WT2.3 by IMPE and ICP (both ZAHW).

Visualising and quantification of the development of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales, correlated secondary phases like spinel structures as well as porosities or delamination is the main task. The gained microstructure information will be correlated to the ASR measurements from WT2.2 and to the microstructure information after shaping of the ferritic steels in WP1 (FHNW & ZHAW-IMPE).

Therefore, accompanying studies are carried out via SEM-EDS by ZHAW-IMPE on short, mid and long-term operated working samples and track layer development with respect to its composition, growth behaviour, thickness and microstructure as well as chromium penetration as function of time and protective layer concept. On specified or 5-cell stack samples a more comprehensive and in-depth analysis is carried out from ZHAW-ICP. Both activities should provide an in-depth analysis for a phenomenological and quantitative microstructure development over time.

#### Milestones:

- D2.6 (M36): Quantitative analysis of chromium-related microstructure and phenomenological description of chromium distribution

## 2.3 AP 3: MIC-Zell-Dichtung

Post-Mortem-Analysen an Stacks haben gezeigt, dass eine Schwachstelle des Gesamt-Materialsystems im Bereich der Dichtung zwischen Brenngaszufuhrkanal und Kathodenraum der Zellen besteht. Dort ist zwischen dem MIC und ZrO<sub>2</sub>-Elektrolyt eine geeignete, elektrisch isolierende (Gas-)Dichtung einzubringen. Bisher wurde eine Dichtpaste aus Lanthan-Strontium-Manganat (LSM) verwendet. Die Analysen an über längere Zeit betriebenen Stacks zeigten im Bereich der Dichtung eine signifikante Degradation in der Form, dass unter Betriebsbedingungen der ZrO<sub>2</sub>-Elektrolyt mit LSM unter der Bedingung reduziertem Sauerstoffpartialdrucks reagiert (s. Abb. 0.5 unten, ‚Zellfrass‘). Die Reaktionsfront schreitet mit der Betriebsdauer fort und es besteht die Gefahr der lokalen vollständigen Zerstörung des Elektrolyten. Dies wird insbesondere signifikant, je dünner der Elektrolyt ist, wobei die Verwendung dünnerer Elektrolyten in Hinblick auf die Spezifische Leitfähigkeit vorteilhaft ist.

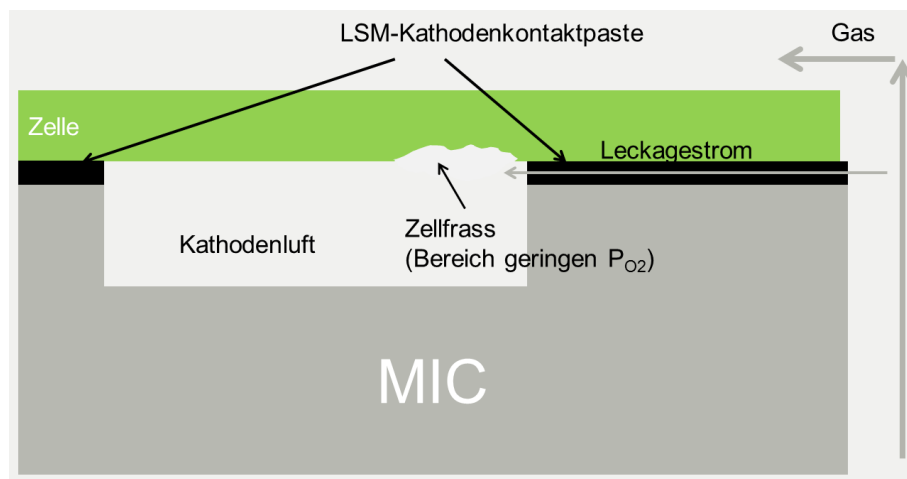


Abb. 0.5: Problemskizze; Ziel des Arbeitspaketes 3: Entwicklung einer kathodenseitigen Innendichtung, welche den Gas-Leckagestrom minimiert

Das Material, welches geeignet für eine Funktion als Dichtung an der erwähnten Position sein soll, muss neben unter Betriebsbedingungen geforderter Dichtwirkung gegen den Zutritt des Brenngases auf die Kathodenseite einen angepassten Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen, darf keine chemische Reaktion mit MIC, LSM und ZrO<sub>2</sub> eingehen, darf weder unter statischen noch unter dynamischen Bedingungen zu stark degradieren und sollte einfach applizierbar sein.

Ziel des Arbeitspaketes 3 ist es, Strategien für neue Dichtungslösungen an der genannten Position aufzuzeigen, zu erproben und die geeignetste Lösung herauszuarbeiten. Dazu werden folgende Teilarbeitspakete definiert:

*Arbeitspaket 3.1: Assessment der bestehenden und nutzbaren Dichtungstechnologien, Materialauswahl (6 Monate)*

Im ersten Teilpaket soll der Stand der Technik der Dichtungstechnologien im SOFC-Bereich sowie verwandten Technologiefeldern evaluiert und geeignete Konzepte für die folgenden Versuche ausgewählt werden sowie die relevanten Materialien beschafft werden. Es wird eine entsprechende Zusammenstellung dokumentiert werden (Meilenstein M 3.1).



### *Arbeitspaket 3.2: Konzeption, Aufbau, Evaluation Teststand (12 Monate)*

Von zentraler Bedeutung für die Entwicklung einer geeigneten Dichtungslösung sind die Konzeption, der Aufbau und die Evaluation eines geeigneten Testsetups. Der Teststand soll mit Teilen der Originalkomponenten unter H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> und typischen Betriebstemperaturen mit möglichst hohem Probendurchsatz betrieben werden können. Im Fokus der Untersuchungen stehen die Dichtigkeit, Degradation und Chemische Kompatibilität der zu untersuchenden Materialkombinationen.

Um die Anforderungen an das Testsetup zu erfüllen, müssen verschiedene Konzepte geprüft werden, umfangreiche Beschaffungen getätigt werden (Ofen, Keramikteile, Sensoren...), die Installation ausgeführt und Evaluationen durchgeführt werden. Am Ende des Arbeitspaketes ist ein testbereiter Prüfstand aufgebaut und dokumentiert (Meilenstein M 3.2).

### *Arbeitspaket 3.3: Materialauswahl, Test, Post-Mortem-Analyse (21 Monate)*

Die mittels Prüfstand zu untersuchenden Materialkombinationen werden selektiert, getestet und anschliessend einer Analyse hinsichtlich Degradation und Wechselwirkung der Komponenten miteinander unterzogen. Elektrochemische Aspekte werden in diesem Arbeitspaket nicht adressiert, sondern in Arbeitspaket 3.4. Am Ende des Arbeitspaketes sind verschiedenste Materialien und Kombinationen wie beschrieben charakterisiert (Meilenstein M 3.3).

### *Arbeitspaket 3.4: Evaluation 5-Zellen-Prüfstand (21 Monate)*

Die vielversprechendsten Konzepte werden im 5-Zellen-Prüfstand unter realen Betriebsbedingungen bei Hexis getestet. Dabei wird dann auch der Einfluss der Dichtung auf die elektrochemische Performance bestimmt werden können. Dieser Einfluss sollte im Idealfall natürlich vernachlässigbar sein. Schliesslich soll eine Wahl des optimalsten Materials auf Basis der vorliegenden Daten dieses Arbeitspaketes getroffen werden können (Meilenstein M 3.4).

## **2.4 AP 4: Thermisch-mechanisch-fluidische und Degradationsmodelle**

Die metallischen Interkonnektoren (MICs) sind neben den eigentlichen Zellen die zentralen Bauteile im Brennstoffzellensystem (BZ-System) von Hexis. Dies liegt daran, dass das verwendete Material, das verwendete Design sowie die Fertigungsgüte der MICs die elektrische Leistung des Brennstoffzellenstapels, dessen Robustheit und Alterungsbeständigkeit sowie dessen Kosten entscheidend beeinflussen. Dies hat zur Folge, dass MICs zahlreiche Kriterien erfüllen müssen, die sich teilweise gegenläufig verhalten – wie beispielsweise einerseits der Wunsch nach sehr hoher Fertigungsqualität bei andererseits möglichst niedrigen Fertigungskosten. MICs mit optimalen thermisch-fluidisch-mechanischen Eigenschaften zu entwickeln, stellt aufgrund der grossen Anzahl an Einflussgrössen somit eine zentrale Herausforderung dar. Hierbei spielen Computersimulationen eine entscheidende Rolle.

Das im Rahmen früherer gemeinsamer Forschungsprojekte aufgebaute Knowhow in der Modellbildung und Simulation des Hexis BZ-Systems soll im geplanten Projekt genutzt und ausgebaut werden. Einerseits, um die dazu parallel laufenden experimentellen Arbeiten optimal zu unterstützen, und andererseits, um die vielfältigen Anforderungen an metallischen Interkonnektoren (MICs) gesamtheitlich zu berücksichtigen. Denn häufig hat eine Verbesserung an einer Stelle eine Verschlechterung an anderen Stellen zur Folge. Wesentliche Anforderungen an MICs, die sich im

Rahmen des geplanten Projekts mithilfe von Computermodellen analysieren und optimieren lassen, sind:

- APs 2.0 und 4.3: Minimierung der Ohm'schen Verluste (= Degradation) des MIC-Zelle Verbunds durch Optimierung des Schichtaufbaus des Stacks und der MIC-Geometrie
- APs 4.1, 4.2 und 4.4: Optimierung der mechanischen Belastung der Belastung durch Optimierung des MIC-Zelle Verbunds durch Anpassungen der thermischen Ausdehnungen einzelner Schichten, Anpassungen der Stackmontage sowie der Stackverspannung
- APs 3.0 und 4.4: Gewährleistung der Dichtungsfunktionen des MIC durch optimalen Kraftfluss durch Stack, der von der Stackverspannung und der MIC-Geometrie abhängt
- APs 1.0, 4.3 und 4.6: Minimierung der Druckverluste der Kathodenströmung zur Reduzierung des Eigenverbrauchs sowie Minimierung der Druckdifferenz zwischen Anoden- und Kathodenkanälen zur Minimierung von Leckagen im Fall von Zellenrissen
- APs 1.0 und 4.3: Minimierung von Totzonen in den Anoden- und Kathodenkanälen zur Optimierung der lokalen Brennstoff- und Sauerstoffzufuhr durch Anpassungen der MIC-Geometrie
- APs 4.3 und 4.3: Homogenisierung der Temperaturverteilung des Stacks zur besseren Kontrolle von Degradationseffekten und zur Minimierung von Zellenrissen durch Anpassungen der MIC-Geometrie
- AP 4.5: Bei bekanntem Degradationsverhalten Optimierung des Stackbetriebs zur Minimierung der Langzeitdegradation

Im Folgenden werden die einzelnen Arbeitspakete und die damit verbundenen Meilensteine näher erläutert.

#### *AP 4.1: Beschreibung der thermo-mechanischen Lastsituation MIC und Zelle*

Untersucht werden soll der Einfluss der Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Zelle und MIC (CTE-Mismatch) bei Umgebungs- und Betriebstemperaturen in Abhängigkeit der von der Stackverspannung (AP 4.4) und verschiedenen Betriebszuständen wie OCV, Teillast- und Volllastbetrieb.

#### *AP 4.2: Erarbeiten von Konzepten zur Spannungsminimierung einer Stack Repeat Unit*

Evaluation des Potentials und Auslegung von Gleit- und Pufferschichten um die mechanische Belastung der Zellen zu minimieren. Entwickeln von alternativen Konzepten unter Einbezug der Stackmontage, An- und Abschaltvorgängen sowie der Betriebsführung zur Verringerung der mechanischen Belastung der Zellen. Darüber hinaus sind Konzepte denkbar, bei denen bereits während der Herstellung durch Einbringen von Fehlerstellen ein Spannungsabbau stattfindet.

#### *AP 4.3: Designoptimierung hinsichtlich Strömungsführung, Druckverlusten, Wärmetransport und Ohm'schen Verlusten (auf RU und Stackebene)*

In enger Zusammenarbeit mit Arne Wahlen (AP 1) soll das MIC-Design hinsichtlich Umformbarkeit, Geschwindigkeits-, Temperatur- und Druckverteilungen optimiert werden. Die Minimierung der Ohm'schen Verluste im Zusammenspiel mit Schutzschichten und angrenzenden Stackschichten soll in enger Zusammenarbeit mit Andre Heel und Lorenz Holzer im Rahmen des AP 2 bearbeitet werden.



#### *AP 4.4: Optimierte Stack-Verspannung*

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass die Stackverspannung im Zusammenspiel mit der MIC-Geometrie einen grossen Einfluss auf die Homogenität des Kraftflusses durch den Stack hat. Inhomogene Kraftverteilungen durch den Stack haben eine Reihe von Nachteilen: sie können zu Leckagen führen (falls Dichtungskomponenten nicht ausreichend aufeinander gepresst werden), die Ohm'schen Verluste vergrössern (falls der Kontakt zwischen Zellen und MICs teilweise unterbrochen ist) und zu Zellenrissen führen (falls lokale Spannungsspitzen auftreten). Deshalb soll im Rahmen dieses Arbeitspakets der Kraftfluss durch den Stack für verschiedene Verspannungs- und MIC-Geometrien simuliert werden.

#### *AP 4.5: Temperaturgeführter degradationsoptimierter Betrieb des Stacks*

Basierend auf der Dissertation von Markus Linder (im Rahmen des Vorgängerprojekts SOF-CH ESC) soll ein 0D Degradationsmodell des Stacks dazu genutzt werden, Konzepte für einen temperaturgeführten Betrieb über die gesamte Stacklebensdauer zu erarbeiten, die zur einer Minimierung der Gesamtdegradation führen. Hierfür müssen alle wesentlichen Degradationseffekte und ihre Abhängigkeit von der Temperatur berücksichtigt werden.

#### *AP 4.6: Entwicklung, Aufbau und Anwendung Druckverlustteststand*

Die Druckverluste in den Anoden- und Kathodenkanälen bestimmen darüber, wie sich die anoden- und kathodenseitigen Massenströme über den Stack verteilen. Hierbei spielt das Design der MIC-Kanäle und die damit verbundenen Druckverluste eine entscheidende Rolle. Durch unvermeidliche Herstellungstoleranzen der verwendeten MICs und Montagetoleranzen beim Zusammenbau können die Strömungsquerschnitte in der Realität jedoch deutlich von den Sollwerten abweichen. Eine Unter- oder Überversorgung der Zellen mit Brennstoff und/oder Sauerstoff hat wiederum gravierende Folgen für die Performance und das Degradationsverhalten des Stacks. Es wird vermutet, dass sich die immer wieder beobachteten Streuungen in Feldtest- und Laborversuchen zwischen verschiedenen, nominell gleichen Stacks zumindest teilweise auf Ungleichverteilungen von Brenn- und/oder Sauerstoff zurückführen lassen. Die Arbeiten von Markus Linder legen dies auch nahe – selbst bei Versuchen unter idealisierten Bedingungen in 5-Zellen Laborstacks. Aus diesem Grund soll im Rahmen des AP 4.6 ein neuer Druckverlustprüfstand konzipiert, aufgebaut und angewendet werden. Im engen Zusammenspiel mit thermo-mechanischen Simulationen und Strömungssimulationen so analysiert werden, wie sich Ungleichverteilungen im Brenn- und/oder Sauerstoff deutlich reduzieren lassen.

Da einzelne Themen in den Teilarbeitspakten AP4.1, 4.2 und 4.4 eine gewisse Verwandtschaft mit bereits untersuchten Problemstellungen aus dem BFE-geförderten Projekt SOF-CH haben, wird ein gewisser Teil im Unterauftrag durch die Firma NM-Numerical Modelling GmbH und dem vormals Projektpartner Markus Ross bearbeitet werden.

#### *Meilensteine*

- M 4.1: Aufzeigen, unter welchen Bedingungen (Montage, transiente Betriebszustände, OCV, Teil- und Vollastbetrieb) die höchsten mechanischen Belastungen der Zelle auftreten und wie sich eine Verkleinerung des CTE-Mismatches auswirkt.
- M 4.2: Potential von Gleit- und Pufferschichten überprüft und Designvorschläge für experimentelle Untersuchungen gemacht.

- M 4.3: Vorschläge für MIC-Geometrien, die bezüglich Geschwindigkeits-, Temperatur- und Druckverteilungen und den Ohm'schen Verlusten (im Zusammenspiel mit angrenzenden Stack-schichten) optimiert wurden.
- M 4.4: Kraftfluss durch den Stack wird für verschiedene Verspannungs- und MIC-Geometrien simuliert. Daraus werden Vorschläge für eine optimierte Stackverspannung abgeleitet.
- M 4.5: 0D Degradationsmodell von Markus Linder wurde so weiterentwickelt, dass es alle wesentlichen Degradationseffekte und ihre Abhängigkeit von der Temperatur beinhaltet. Darauf aufbauend Konzepte für den temperaturgeführten Betrieb entwickeln, die zu einer Minimierung der Gesamtdegradation führen.
- M 4.6: Konzeption, Aufbau und Betrieb eines neuen Druckverlustprüfstands. Im Zusammenspiel mit thermo-mechanischen Simulationen und Strömungssimulationen Konzepte erstellen, wie sich Ungleichverteilungen im Brenn- und/oder Sauerstoff deutlich reduzieren lassen.



## 3 Resultate

### 3.1 AP 1: MIC-Herstellung

Im Projektjahr 2017 wurden basierend auf den Erkenntnissen betr. des idealen Gefügezustandes (vgl. Jahresbericht 2016) beim Industriepartner ThyssenKrupp Presta zwei weitere MIC-Prototypenserien auf Grundlage der Stähle Crofer 22 APU und 1.4509 gefertigt.

Um die Herstellgenauigkeit und Reproduzierbarkeit des Pressvorganges näher zu untersuchen, wurde an der FHNW mittels 3D-Scanning die gepresste Ist-Geometrie mit der Soll-Geometrie aus dem CAD-Modell verglichen. Diese Ergebnisse wurden mit Permeabilitätsmessungen verglichen, um mögliche Korrelationen zwischen Unebenheit und Gas-Permeabilität festzustellen.

Ausserdem wurden die Stähle bezüglich ihres Oxidationsverhaltens in Abhängigkeit zum Ausgangsgefüge untersucht.

#### 3.1.1 Projektziele

##### **Arbeitspaket 1.1: MIC-Design**

Ziel dieses Unterarbeitspaketes ist das Definieren einer angepassten Zielgeometrie, um einen möglichst gleichmässigen Werkstofffluss während des Umformens zu erreichen. Dies auch im Hinblick auf eine geringe Ausstosskraft nach dem Pressen und damit verbunden einer hohen Planarität nach dem Umformprozess. In diesem Unterarbeitspaket sollen weitere Geometrie Anpassungen vorgenommen werden, welche herstellungs- oder/und funktionsbedingt weitere Vorteile bringen könnten.

##### **Arbeitspaket 1.2: MIC Herstellung**

Basierend auf der in AP1.1 optimierten Zielgeometrie wird mit Hilfe von FEM-Umformsimulationen die Werkzeugkonstruktion unterstützt und ein reales Werkzeug gefertigt. Auf einer geeigneten industriellen Presse werden MICs hergestellt und die Ergebnisse mit der Simulation validiert. Ebenfalls werden die auf diese Weise produzierten MICs genau vermessen.

##### **Arbeitspaket 1.3: Wärmebehandlung, Umformeigenschaften, Mikrostruktur**

Um einem Blechrohling mittels Massivumformung eine komplexe Struktur zu verleihen, ist seine Umformbarkeit massgebend. Die Umformbarkeit ist stark vom Gefüge Materials abhängig. So haben z. Bsp. Korngrösse, Textur, Umformverfestigung und Ausscheidungen einen starken Einfluss darauf, wie leicht sich ein Material verformen lässt. All diese Eigenschaften lassen sich durch eine gezielte Wärmebehandlung positiv verändern. In diesem Unterarbeitspaket wird daher durch Wärmebehandlung versucht werden, die Umformbarkeit zu maximieren. Die Wärmebehandlung wird dabei durch Metallographie und Ermittlung von Fliesskurven begleitet, um einen Zusammenhang zwischen Wärmebehandlung, Gefüge und Fliessverhalten herstellen zu können. Ausserdem wird der Einfluss des Gefüges auf die Oxidationseigenschaften näher untersucht werden.

### 3.1.2 Status Meilensteine

#### M1.1

Wurde mit der Finalisierung und Freigabe eines neuen und optimierten MICs Designs erfüllt – siehe Jahresbericht Fermi 2016.

#### M1.2

Wurde mit der erfolgreichen Herstellung von bereits 4 MIC-Prototypenchargen mit insgesamt 400 MICs beim Industriepartner Thyssen-Krupp Presta sowohl auf Basis des Stahls Crofer 22 APU und 1.4509 erfüllt. Die Herstellung wurde dabei hinsichtlich der reproduzierbaren Masshaltigkeit, Gasdurchlässigkeit der anodenseitigen Struktur und auf Stackebene hinsichtlich Funktion qualifiziert.

#### M1.3

Wird durch die Erkenntnis erfüllt, dass Crofer 22 H trotz Wärmbehandlung nicht die Umformeigenschaften der anderen Stähle annehmen kann und dass für Crofer 22 APU und 1.4509 der Ausgangszustand bereits sehr nah am Optimum liegt und daher aus Kostengründen favorisiert wird – siehe Jahresbericht Fermi 2016. Zudem konnte geschlossen werden, dass die Oxidation des Grundmaterials kaum sensitiv auf die Korngrösse oder den applizierten Stromfluss reagiert und somit das rekristallisierte Gefüge, welches sich im Betrieb des Bauteils infolge der Herstellung einstellt, nicht nachteilig auswirkt.

| Projektjahr                                            | Jahr 1 |    |     |      | Jahr 2 |      |     |    | Jahr 3 |      |     |    |
|--------------------------------------------------------|--------|----|-----|------|--------|------|-----|----|--------|------|-----|----|
| Quartal                                                | I      | II | III | IV   | I      | II   | III | IV | I      | II   | III | IV |
| AP1-MIC-Herstellung                                    |        |    |     |      |        |      |     |    |        |      |     |    |
| MIC-Design                                             |        |    |     | M1.1 |        | M1.1 |     |    |        |      |     |    |
| MIC-Herstellung                                        |        |    |     |      |        |      |     |    |        | M1.2 |     |    |
| Wärmebehandlung,<br>Umformeigenschaften, Mikrostruktur |        |    |     | M1.3 |        |      |     |    |        |      |     |    |

### 3.1.3 Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

#### Arbeitspaket 1.1

Nachdem im Frühling 2016 durch die Firma Hexis die MIC-Geometrie erneut optimiert wurde (s. Abbildung 1a), konnten zwei Erstserien à 60 MICs bei ThyssenKrupp Presta erfolgreich produziert werden, Abbildung 1b. Aktuell werden die MICs mit einem geschlossenen Anoden- und einem offenen Kathodenwerkzeug gefertigt. Die Motivation für das offene Kathodenwerkzeug liegt in einer besseren Ausformung der stärker (=höher) ausgeprägten MIC-Geometrie auf der Kathodenseite.

Um eine homogene Dicke des geprägten MICs zu gewährleisten, wurde die Kathode anschliessend auf Nennmass überschliffen.

Die auf diese Weise produzierten Bauteile wurden anschliessend hinsichtlich ihrer Permeabilität untersucht und in 5er-Stack-Versuchseinrichtungen eingebaut.

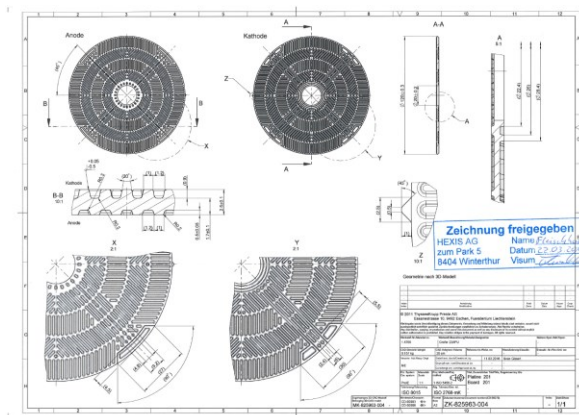


Abb. 1.1a: Aktuelles MIC-Design

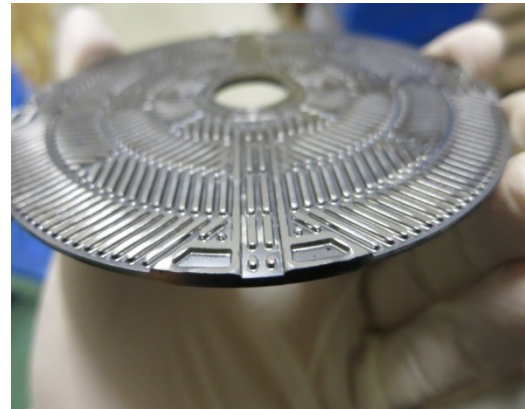


Abb. 1.1b: Mittels Massivprägen hergestellter MIC-Prototyp

Erste Permeabilitätsmessungen auf einem Druckverlustprüfstand zeigten eine sehr enge Verteilung (s. Abbildung 2). Mit der Permeabilität wird die Gasdurchlässigkeit der einzelnen MICs gemessen. Für den optimalen Betrieb des Stacks ist eine Gleichverteilung des Gasflusses äusserst wichtig. Durch die sehr enge Verteilung der Permeabilität innerhalb einer Prototypencharge ist dies gewährleistet.

## Arbeitspaket 1.2

Um eine möglichst quantitative Aussage über die geometrische Qualität der gepressten MICs treffen zu können, wurden mit Hilfe eines ATOS 3D-Scanners 6 gepresste MICs eingescannt (s. Abbildung 1). Diese 6 MICs waren eine repräsentative Auswahl aus den durchgeführten Permeabilitätsmessungen. Ziel war es, eine mögliche Korrelation zwischen der Permeabilität eines einzelnen MIC und dessen Planarität bzw. geometrischer Gestalt aufzuzeigen.

Beim Einscannen jedes einzelnen MIC entsteht eine dreidimensionale Punktwolke, die mittels einer softwaregesteuerten Flächenrückführung zu einer definierten Oberflächenbeschreibung transformiert werden kann. Diese CAD-taugliche (vektorbasierte) Oberfläche kann nun anschliessend mit der Soll-Geometrie aus dem CAD-Modell des MIC verglichen werden, bzw. die Abweichung numerisch und grafisch dargestellt werden. Exemplarisch ist in Abbildung 2 eine solche Abweichungsverteilung für die beiden Seiten eines MIC farblich dargestellt.



Abbildung 1.2: ATOS 3D-Scanner (Fa. GOM).

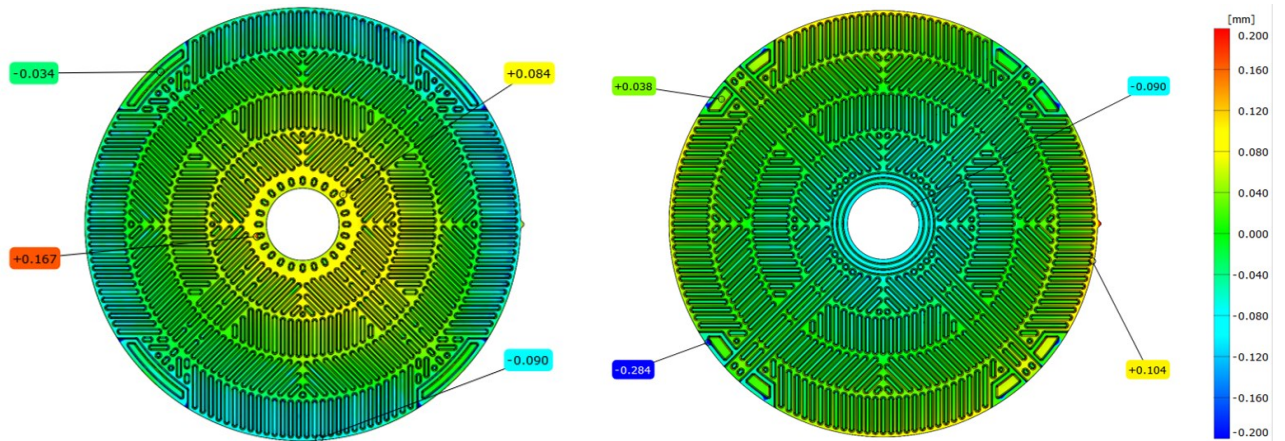


Abbildung 1.3: Abweichungen Soll-/Ist-Geometrie Anodenseite (links), Kathodenseite (rechts) eines MIC.

Man erkennt in Abbildung 2 (und bei sämtlichen eingescannten MICs) eine leichte Schüsselbildung mit einer Gesamthöhe von ca. 0.17 bis 0.19 mm. Diese Schüsselbildung stammt aus dem Press-/Prägevorgang, bei welchem der Pressdruck offenbar radial von innen nach aussen abnahm. In Abbildung 3 ist die Abweichungsverteilung der Soll-/Ist-Geometrie der Anodenseite von zwei MICs dargestellt, bei welchen unterschiedlich grosse Permeabilitätswerte gemessen wurden. Obwohl marginale Unterschiede zwischen den beiden geometrischen Abweichungen erkennbar sind, lässt sich daraus nicht auf die Unterschiede in den Permeabilitätswerten schliessen. Die Permeabilitätsunterschiede, welche innerhalb einer Pressserie aber schon per se sehr eng verteilt sind (ca.  $\pm 2.0\%$ ) resultieren also nicht aus Varianzen in der Makrostruktur.

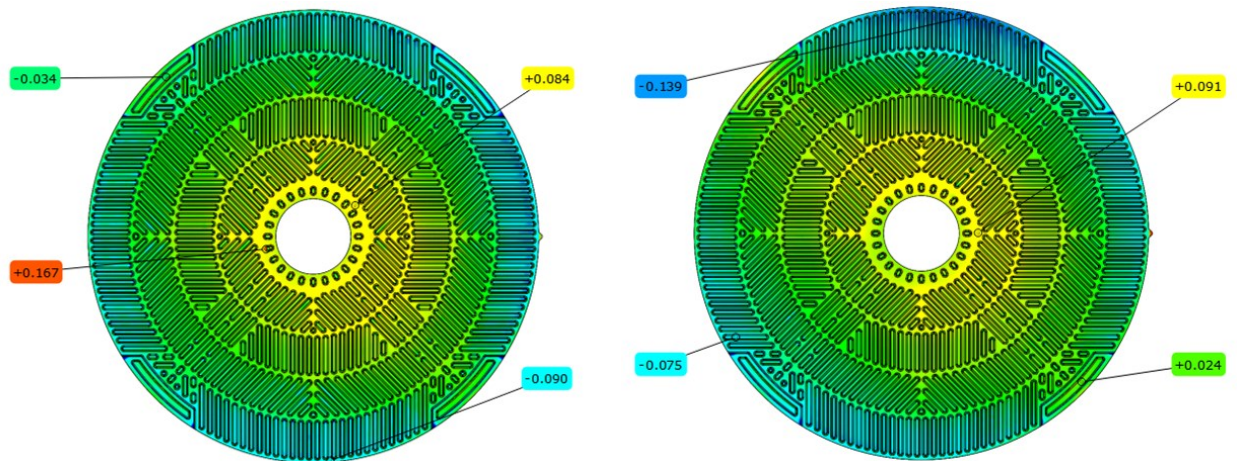


Abbildung 1.4: Vergleich von zwei MIC mit einer Permeabilitätsabweichung vom Mittelwert von -2.2% (links) und 0.0% (rechts).



### Arbeitspaket 1.3

Den Schwerpunkt der Arbeiten bildeten die mikrostrukturellen Analysen des unbeschichteten 1.4509, um den Einfluss:

- der Korngrösse des Grundwerkstoffes
- des Stromdurchflusses

auf den Typ und die Morphologie der gebildeten Oxide zu untersuchen. Dabei wird zwischen innerer – und äusserer Oxidation unterschieden. Der verwendete 1.4509 wies gemäss Abnahmeprüfzeugnis von Thyssen-Krupp die folgende Zusammensetzung auf: 0,016%C, 0,38%Si, 0,22%Mn, 0,028%P, 0,001%S, 18,5%Cr, 0,37%Nb, 0,25%Ni, 0,12%Ti, 0,035%Mo, 0,016%N, Rest Fe; 4mm Blech).

Der 1.4509 wurde einerseits im ASR-Prüfstand bei 850°C/1500h/Luft und andererseits unter statischen Oxidationsbedingungen im Ofen bei ebenfalls 850°C/1500h/Luft ausgelagert. Für die Untersuchung des Korngrösseneinflusses auf das Oxidationsverhalten wurden vorgängig Rekristallisationsbehandlungen durchgeführt, um zwei unterschiedliche Korngrössen einzustellen: „Feinkorn“ = ASTM 4.5 sowie „Grobkorn“ = ASTM 1.0.

Im Gegensatz zu den unbeschichteten Grundwerkstoffen Crofer 22 H und Crofer 22 APU zeigte der 1.4509 starke Fluktuationen des flächenspezifischen Widerstandes ASR (area specific resistance) als Funktion der Zeit im Leitfähigkeitsprüfstand bei 850°C und an Luft (=Kathodensituation). Diese Fluktuationen konnten insbesondere für den grobkörnigen 1.4509 mit makroskopischen Oxidabplatzungen korreliert werden (Abbildung 4).

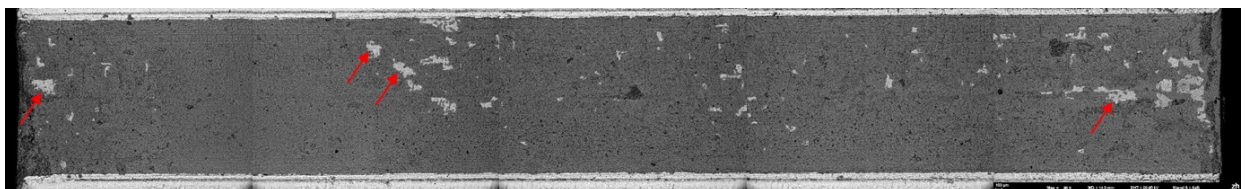


Abbildung 1.5: Übersicht Oberfläche 1.4509 („Grobkorn“) nach ASR-Messung (850°C/1500h/Luft). Oxidabplatzungen markiert.

Um den Aufbau der inneren und der äusseren Oxidschicht zu untersuchen, wurden deren Aufbau qualitativ (REM, BSE) und quantitativ (REM, EDS) nahe einer Oxidabplatzung im Querschliff untersucht. Die äussere Oxidschicht weist folgenden Aufbau auf: Grundwerkstoff/SiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr-Mn-Spinell/singuläre MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinelle (siehe Abbildung 5 und 6). Sowohl die Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht als auch die übrigen Oxidschichten wachsen diskontinuierlich auf. Der im Vergleich zum Crofer 22 APU höhere Si-Gehalt des 1.4509 (Crofer 22 APU: 0,02%, 1.4509: 0,38%) führt zur Ausbildung einer SiO<sub>2</sub>-Schicht, die einerseits die Haftung des Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf dem Grundwerkstoff herabsetzt und andererseits die elektrische Leitfähigkeit mindert [1].

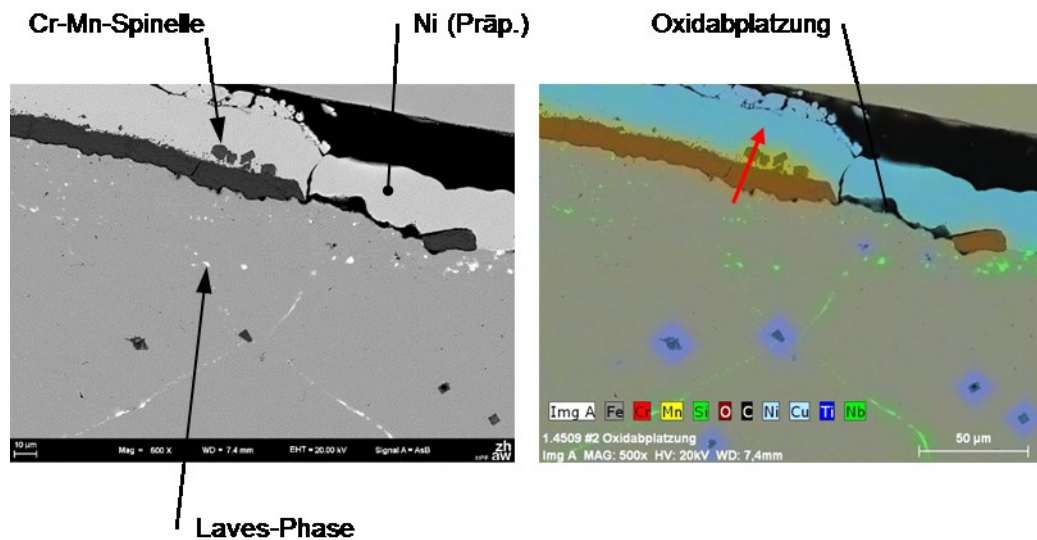


Abbildung 1.6: Querschliff 1.4509 („Grobkorn“) im Bereich einer Oxidabplatzung nach ASR-Messung 850°C/1500h/Luft.

### Aufbau der äusseren Oxidschicht: Gesamte Oxidschichtdicke ca. 12 µm

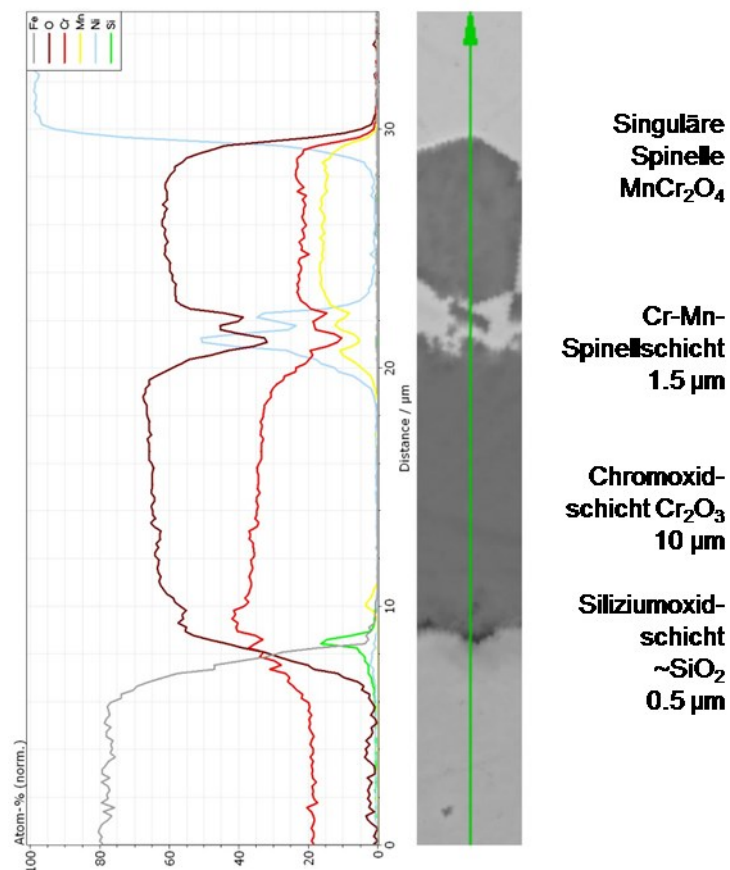


Abbildung 1.7: Elementverteilung in der äusseren Oxidschicht von 1.4509 („Grobkorn“) aus Abb. 2 (Lage des Line-Scans markiert).



Bei der inneren Oxidation wurde im grobkörnigen 1.4509 nur die Laves-Phase  $(\text{Fe, Cr, Si})_2\text{Nb}$  gefunden (keine Oxidation im eigentlichen Sinne; siehe Abb. 7). Hingegen konnte im feinkörnigen 1.4509 neben der Laves-Phase  $(\text{Fe, Cr, Si})_2\text{Nb}$  zusätzlich globulares  $\text{TiO}_2$  nachgewiesen werden (Abb.8 und Abb. 9). Der Aufbau, die Morphologie und die Dicke der äusseren Oxidschicht sind weitgehend unabhängig von der Korngrösse des 1.4509. Die Korngrösse des 1.4509 beeinflusst nur die innere Oxidation im Hinblick auf die Existenz von  $\text{TiO}_2$  und die Tiefe bzw. den bevorzugten Ort (Korn vs. Korngrenze) des Auftretens der Laves-Phase  $(\text{Fe, Cr, Si})_2\text{Nb}$ .

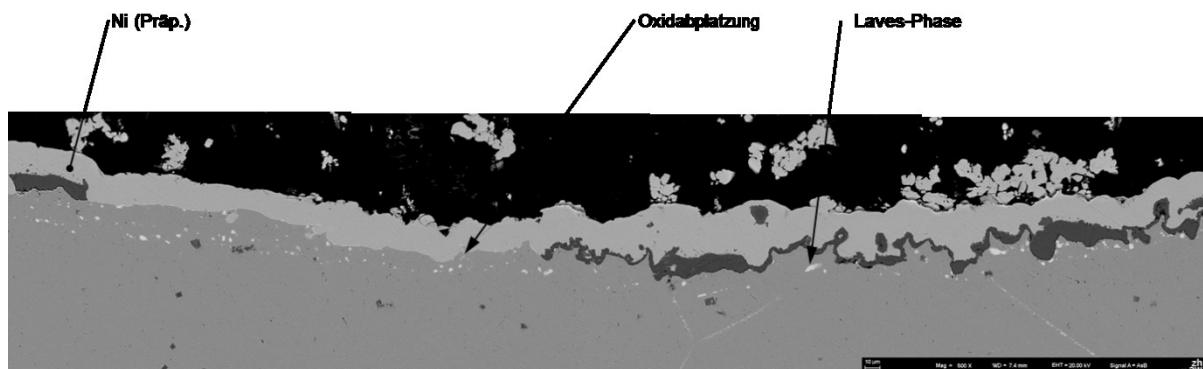


Abbildung 1.8: Übersicht 1.4509 („Grobkorn“) nach ASR-Messung 850°C/1500h/Luft.

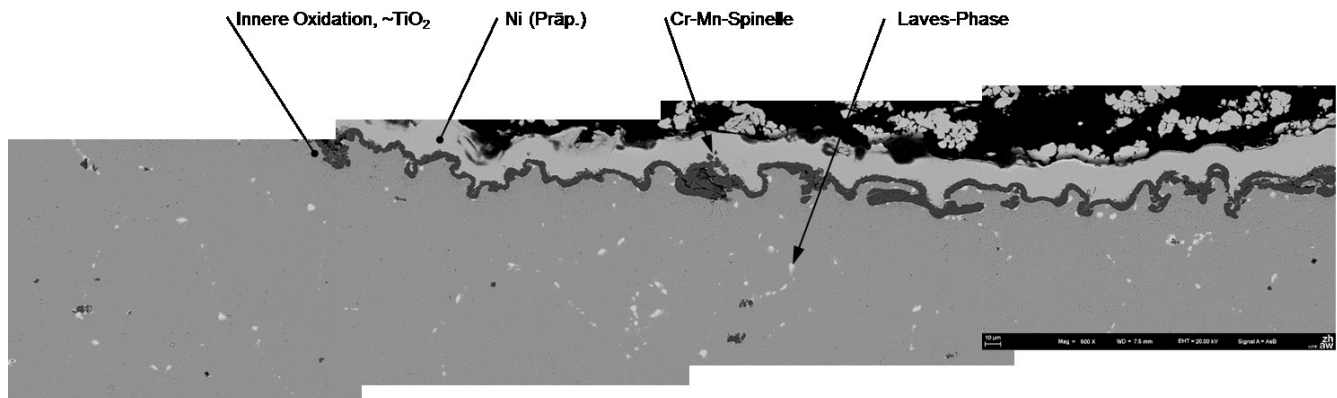


Abbildung 1.9: Übersicht 1.4509 („Feinkorn“) nach ASR-Messung 850°C/1500h/Luft.

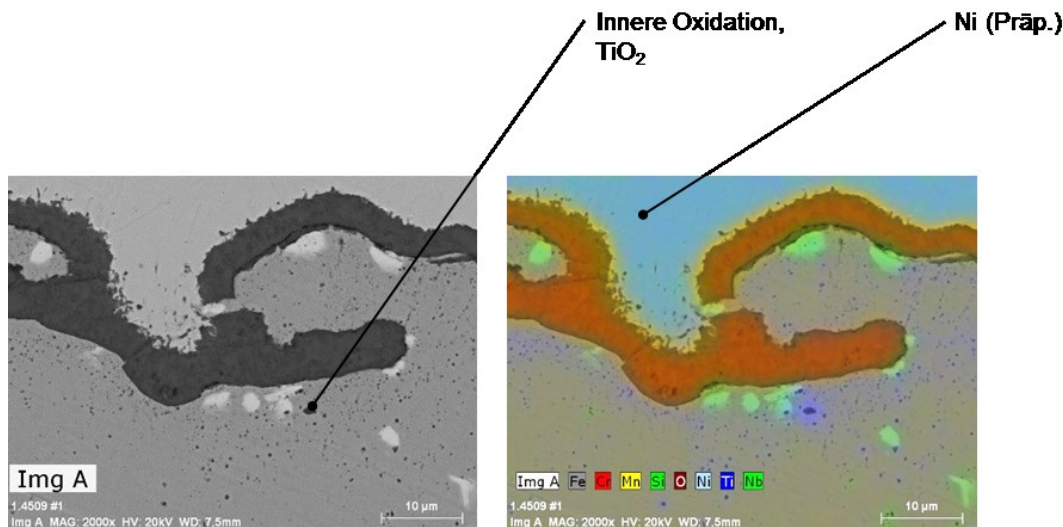


Abbildung 1.10: Verteilung  $\text{TiO}_2$  im Grundwerkstoff 1.4509 („Feinkorn“) nach ASR-Messung  $850^\circ\text{C}/1500\text{h}/\text{Luft}$ .

Die mikrostrukturelle Analyse des 1.4509 nach statischer Oxidation bei  $850^\circ\text{C}/1500\text{h}/\text{Luft}$  zeigte bezüglich Aufbau, Morphologie und Dicken der äusseren und inneren Oxidschichten keinen signifikanten Unterschied im direkten Vergleich zu 1.4509 nach ASR-Messung (siehe Abb. 10). Dies lässt den Schluss zu, dass sich das Oxidationsverhalten des 1.4509 durch den Stromfluss unter den vorliegenden Bedingungen nicht verändert.

Das Deckschichtwachstum des 1.4509 lässt sich mit dem parabolischen Oxidationsgesetz beschreiben. Der Vergleich mit Literaturwerten zeigt eine gute Übereinstimmung (siehe Abb. 11).

| ASR-Prüfstand<br>«Feinkorn»     |                         |                |                     |                                     | ASR-Prüfstand<br>«Grobkorn»     |                         |                |                     |                                     | Ofen <sup>1)</sup><br>«Feinkorn» |                         |                |                     |                                     | Ofen <sup>1)</sup><br>«Grobkorn» |                         |                |                     |                                     |
|---------------------------------|-------------------------|----------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------|---------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------|---------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------|---------------------|-------------------------------------|
| Äussere Oxidation <sup>2)</sup> |                         |                | Innere Oxidation    |                                     | Äussere Oxidation <sup>2)</sup> |                         |                | Innere Oxidation    |                                     | Äussere Oxidation <sup>2)</sup>  |                         |                | Innere Oxidation    |                                     | Äussere Oxidation <sup>2)</sup>  |                         |                | Innere Oxidation    |                                     |
| $\text{MnCr}_2\text{O}_4$       | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2^{4)}$ | $(\text{Fe,Cr,Si})_2\text{Nb}^{3)}$ | $\text{MnCr}_2\text{O}_4$       | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2^{4)}$ | $(\text{Fe,Cr,Si})_2\text{Nb}^{3)}$ | $\text{MnCr}_2\text{O}_4$        | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2^{4)}$ | $(\text{Fe,Cr,Si})_2\text{Nb}^{3)}$ | $\text{MnCr}_2\text{O}_4$        | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2^{4)}$ | $(\text{Fe,Cr,Si})_2\text{Nb}^{3)}$ |
| <2                              | 6                       | ≤ .5           | 30                  | 250                                 | 1                               | 6                       | ≤ .5           | –                   | 15                                  | <2                               | 6                       | ≤ .5           | 20                  | 230                                 | 1                                | 5                       | ≤ .5           | –                   | 20                                  |
| <2                              | 5                       | ≤ .5           | 20                  | 250                                 | 1                               | 9                       | ≤ .5           | –                   | 20                                  | <2                               | 6                       | ≤ .5           | 20                  | 230                                 | 1                                | 5                       | ≤ .5           | –                   | 20                                  |

Messungen im Stegbereich (Kontaktflächenbereich)

Messungen im Rillenbereich

<sup>1)</sup> Stromlose Auslagerung unbeschichteter/unkontaktierter Proben

<sup>2)</sup> Bei Oxidabplatzungen → Schichtdicken = 0  $\mu\text{m}$

<sup>3)</sup> Korngrenzenausscheidungen

<sup>4)</sup> Matrixausscheidungen



Abbildung 1.11: Approximative Oxidschichtdicken von 1.4509 bei 850°C/1500h/Luft. Vergleich ASR-Prüfstand vs. stromlose Oxidation, jeweils für Fein- und Grobkorn.

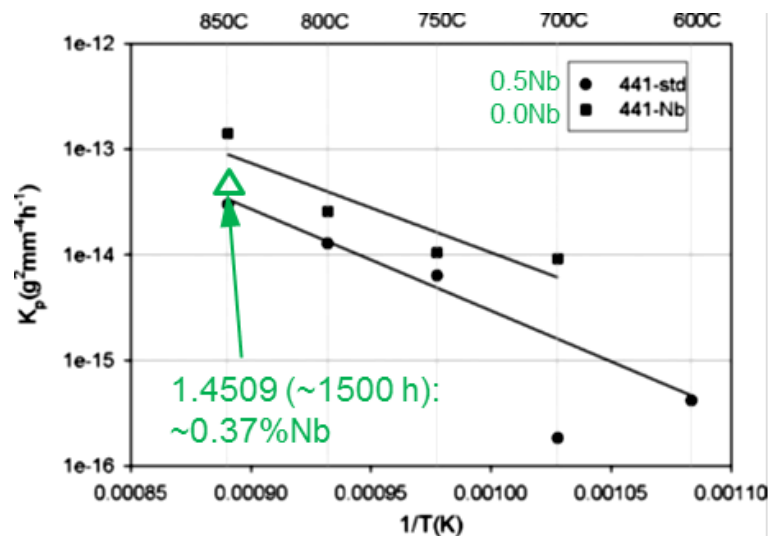


Abbildung 1.12: Parabolische Oxidationskonstante des untersuchten 1.4509 im Vergleich zu Messungen an AISI 441 von [2].

### 3.1.4 Referenzen

[1.1] P. Huczowski, N. Christiansen, V. Shemet, L. Niewolak, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, Growth mechanisms and electrical conductivity of oxide scales on ferritic steels proposed as interconnect materials for SOFC's, Fuel Cells 6 (2006) 93–99

[1.2] P.D. Jablonski et al., Exploration of alloy 441 chemistry for solid oxide fuel cell interconnect application, Journal of Power Sources 195 (2010) 813–820

## 3.2 AP 2: MIC-coating development

### 3.2.1 Project goals

The main objective of this WP is to develop effective coatings, which would prevent or limit a formation of non-conductive chromium oxide on the surface of a metallic interconnector. It is also desirable, that such coating limits at the same time the evaporation of chromium species from the surface of newly formed chromium oxide. This WP has been therefore subdivided into five sub-WP:

#### WP 2.1: Chromium Evaporation

Estimation of chromium evaporation rates for unprotected as well for protected steel components were evaluated to observe the material changes in the fuel cell stack as well as changes in the operation conditions. A denuder technique combined with Ionic Coupled Plasma Oxygen Emission Spectroscopy (ICP-OES) was used to determine the evaporation rate of Cr species.

#### WP 2.2: Protective Coating

Development of protective coatings, which are applied on selected materials, leading to lower material degradation by means of ohmic resistance change and chromium evaporation. This subtask has been doubled and was carried out in two independent strategies for each of the selected MIC materials safe and low-cost solution: 22 APU and 1.4509 respectively. This WP includes an identification of a suitable

processing and pre-treatment of MIC and/or barrier layer to guarantee adhesion on the MIC material and establish a well-defined, low-resistance contact at the MIC – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – barrier layer interface

### WP 2.3: Degradation ASR

Pure steel components as well as coated ones are exposed to high temperatures corrosive environment and are simultaneously measured by means of their area specific resistance. Through a long-term exposure to high temperature and constant monitoring of the resistance values suitable candidates are predicted.

### WP 2.4: Degradation 5-Cell-Stack

Coatings, which are successfully developed within WP2.3 and WP2.4 are scaled-up and deposited on larger (12 cm diameter disks) MICS and are *in-operando* tested. Electrochemical impedance spectroscopy as well as voltammetry measurements on the stack level are conducted to monitor the stack performance and degradation rates of its components.

### WP 2.5: Quantitative Analysis of Microstructure

Detailed, qualitative and quantitative analysis of the scale stoichiometries developed during the aging process are conducted within this WP. This information is used to discover the degradation mechanism and predict the long-term stability

#### 3.2.2 Status Milestones

Milestone summary: The WPs ran according to the project plan. All planned milestones were reached on time, deliverables D2.1, D2.2 and D2.4 prior than scheduled. In addition to that D2.3, D2.5 and D2.6 will be supported by the latest findings from ZHAW-ICP activities. These activities are pursued on own resources beyond the project end.

| Projektjahr                             | Jahr 1 |    |     |      | Jahr 2 |    |     |      | Jahr 3 |      |     |      |
|-----------------------------------------|--------|----|-----|------|--------|----|-----|------|--------|------|-----|------|
| Quartal                                 | I      | II | III | IV   | I      | II | III | IV   | I      | II   | III | IV   |
| AP2-Protective Coatings                 |        |    |     |      |        |    |     |      |        |      |     |      |
| Chromium Evaporation                    |        |    |     | D2.1 |        |    |     |      |        | D2.2 |     |      |
| Protective Coating                      |        |    |     |      |        |    |     | D2.3 |        |      |     |      |
| Degradation of ASR                      |        |    |     |      |        |    |     |      |        |      |     | D2.4 |
| Degradation 5-Stack                     |        |    |     |      |        |    |     |      |        |      |     | D2.5 |
| Quantitative Analysis of Microstructure |        |    |     |      |        |    |     |      |        |      |     | D2.6 |

**D2.1** Chromium evaporation rates from unprotected MIC material compositions under realistic humidity conditions in the range of 750 – 900°C.

The Cr evaporation rate from unprotected MIC materials (CFY, Crofer 22 H, CRofer APU, 1.4509) were determined at 800°C. Construction, built up and operation of an experimental setup, in which coated and uncoated MIC samples can be subjected to corrosion under Hexis specific conditions (T, gas flow rates, humidity) has been accomplished. For this purpose, a high temperature tube furnace was equipped with a quartz tube connected to a gas control unit, a vacuum pump and humidification system with a subsequent and newly developed Cr getter system. (Fig. A1)



**D2.2** Chromium evaporation rates from protected MIC material compositions under realistic humidity conditions in the range of 750 – 900°C.

Identical to D2.1 the evaporation rates were measured for 500h at 800°C for each MIC/protection layer combination. In addition, several non-foreseen materials, but within the scope of the project (e.g. Hexis state-of-the-art manufacturer: “Grunewald” MCF-APS) were used as a reference under the same experimental conditions.

### **D2.3** Effective protective barrier layer

A protective layer strategy with respect to material composition and surface treatment is identified and can be applied for long term testing in 5 cell stacks. From a dozen of material concepts (Co, Ni, and Mn layers as well as MCF, n-MCF, NSP powders, etc) and multiple processing techniques (dip coating, sol-gel, electroless plating, wet powder spraying, galvanic, PVD), two successful material and processing candidates were chosen (1.4509/Ca/n-MCF and Crofer 22 APU/MCF) and thoroughly tested by means of Cr-evaporation rates, ASR degradation and microstructure development. Galvanic Co coating as well as protective nMCF coating outperformed other material combinations.

### **D2.4** Degradation on 5 cell stack level

The two identified MIC/protection barrier layer combinations (D2.3) are described by ASR degradation on base of coupons. The protective coatings were deposited on the selected steel candidates and for up to 3500 h long-term aged to identify their high temperature stability and degradation rates. Measurements were conducted at 850°C under ambient air conditions, mimicking the real stack environment.

### **D2.5** Quantitative Analysis

Degradation is quantitatively described on base of 5 cell stacks at Hexis. Two selected (D2.3 and D2.4) coating-processing-material couples were scaled-up and long term tested in a 5-cell stack. Galvanic cobalt coatings and wet powder sprayed nMCF coatings were deposited on the surface of the Crofer 22 APU steel MICs, which were then assembled into a 5-cell stack.

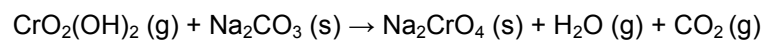
### **D2.6** Quantitative analysis of chromium-related microstructure and phenomenological description of chromium distribution

Visualising and quantification of the development of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales, correlated secondary phases like spinel structures as well as porosities or delamination is the main task.

### 3.2.3 Completed tasks and achieved results

#### WP 2.1: Chromium Evaporation

**Method development:** During the initial stage of the project, several analytical techniques were screened in order to identify their suitability for an online and/or offline analysis of volatile chromium species. The transpiration technique, i.e. a chromium getter, combined with inductively-coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) as quantitative elemental analysis for Cr, has been developed as a highly precise and suitable technique to distinguish and evaluate evaporation rates of the chromium species from various MIC steels. The principle of this technique is the reaction between sodium carbonate with volatile chromium species:



Accumulated  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  is soluble in aqueous liquids and therefore easily fed and detected by ICP-OES with the expected sensitivity to Cr in the range of  $<10^{-10} \text{ kg} / (\text{m}^2 \text{ s})$ .

As compared to conventional “deposition methods”, in which lengthy procedures combine boiling in nitric acids is applied, this technique requires a simple and single-step sample preparation prior to analysis. As sodium chromate is easily water soluble, only a single clean-out step with deionized water is required before the sample can be analysed directly via ICP-OES based elemental analysis. This, together with ICP-OES analysis contributes to a high data preciseness and reliable reproducibility. The technique itself and the test bench were validated on base of the Crofer 22 APU reference material, for which evaporation rates were measured and compared to known literature values (Fig. 2.1.). Positive match of the obtained data for different flows with the reference values confirm that the developed test-bench and the employed technique itself delivers reliable and precise data, a prerequisite for all later material combinations.

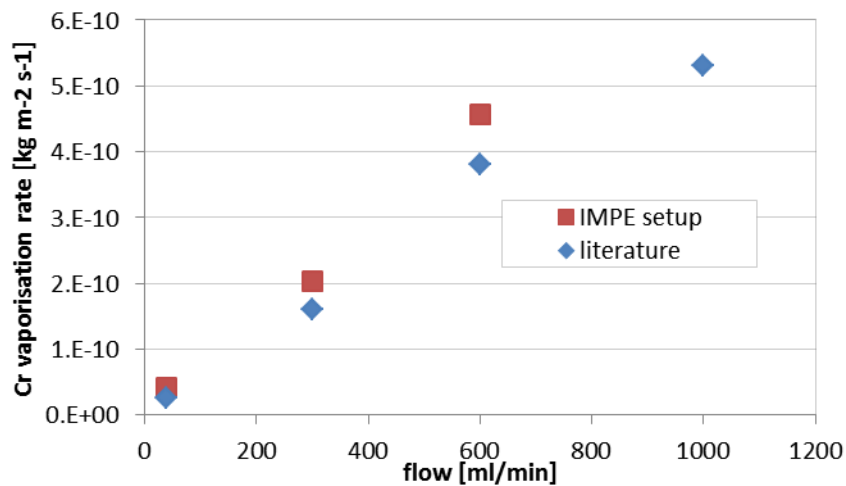


Fig. 2.1: Chromium evaporation rates as function of flow rate of Crofer 22 APU, measured at IMPE, and compared to literature values [1]. Gas flow rates beyond 600 ml/min were not tested, since they not applied in a Hexis setup.

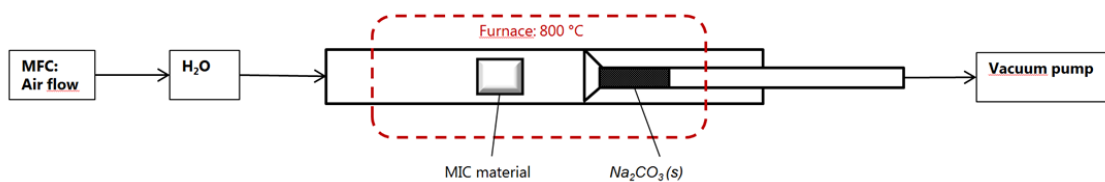


Fig. 2.2: Scheme of chromium evaporation setup at IMPE.



### Cr-evaporation from unprotected steels:

The chromium evaporation rates of unprotected steel were evaluated as a baseline for further material development (D2.1). Aging of the CFY interconnect material leads, as expected, to the highest chromium evaporation (Fig. 2.3.). The following MIC materials have been suggested and tested: Crofer 22 APU, Crofer 22 H and Sandvik 1.4509. Crofer 22 APU and Crofer 22 H contain approximately the same Cr amount (Tab. A) and therefore similar evaporation rates are measured. Due to lower production costs, Crofer 22 APU and 1.4509 steel (the latter is the cheapest of all materials) are in particular interesting for further development of chromium protection layers. Both types of steel were further explored as potential SOFC interconnectors.

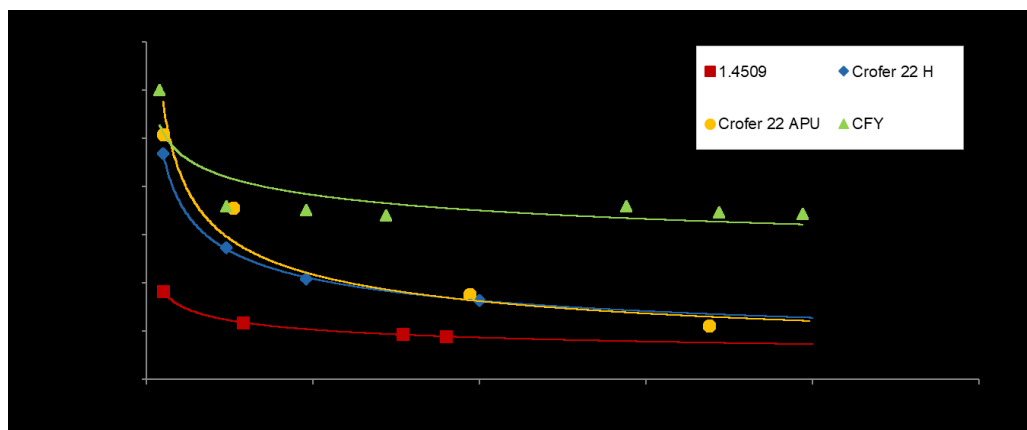


Fig. 2.3: Cr evaporation rates of pure, unprotected steel measured by ZHAW, measured at  $600 \text{ lmin}^{-1}$ .

Tab. 2.1. Comparison of steel types, Cr content and elemental composition.

|                      | Cr content | Fe      | Other elements                     |
|----------------------|------------|---------|------------------------------------|
| CFY                  | 95         | Balance | Y                                  |
| <b>Crofer 22 APU</b> | 20-24      | Balance | Mn, Ti, Si, Cu, Al                 |
| <b>Crofer 22H</b>    | 20-24      | Balance | Mn, Ti, <b>Si (0.02%)</b> , Cu, Al |
| <b>1.4509</b>        | 18         | Balance | Mn, Ti, Nb, <b>Si (0.4%)</b> , Al  |

### Cr Evaporation of protected steel:

Fig. 2.4. compares the efficiency of new coatings at longer exposure times. The data denoted as 22 APU was measured for an uncoated material and hence represents the baseline. From this data it becomes evident that all of the tested coatings improved and therefore decreased the evaporation rates of 22 APU. Evaporation of Cr species could be decreased after an application of a thick-film based NSP protective coating (company abbreviation of “New Spinel”, red line). However, much lower evaporation rates were measured for Co coating deposited by a galvanic process (Galvotec, Switzerland) and later for thin Co coating (ELBIT, Poland), whereby 10 to 14 times lower Cr release from 22 APU was measured. Other elements, such as Mn and Ni, did not perform well as reactive

coating and were removed from the test list in this early phase (c.f. Fig. 2.4). Same results were achieved by an in-house developed protective MCF coating (yellow line), which is suspected to demonstrate Cr-getter properties. A nanosized variation of the same coating, had improved and reduced the evaporation rate even further, whereby values as low as  $6.55 \cdot 10^{-12} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  were measured. These values are identical to chromium evaporation as of Air Plasma Sprayed MCF (APS-MCF) coating, which is a dense protective coating, and which is taken as performance reference and comparison. As consequence, Co coating and nanostructured MCF (nMCF), have been recognized as very promising coatings strategies with respect to counteracting against the evaporation of Cr species.

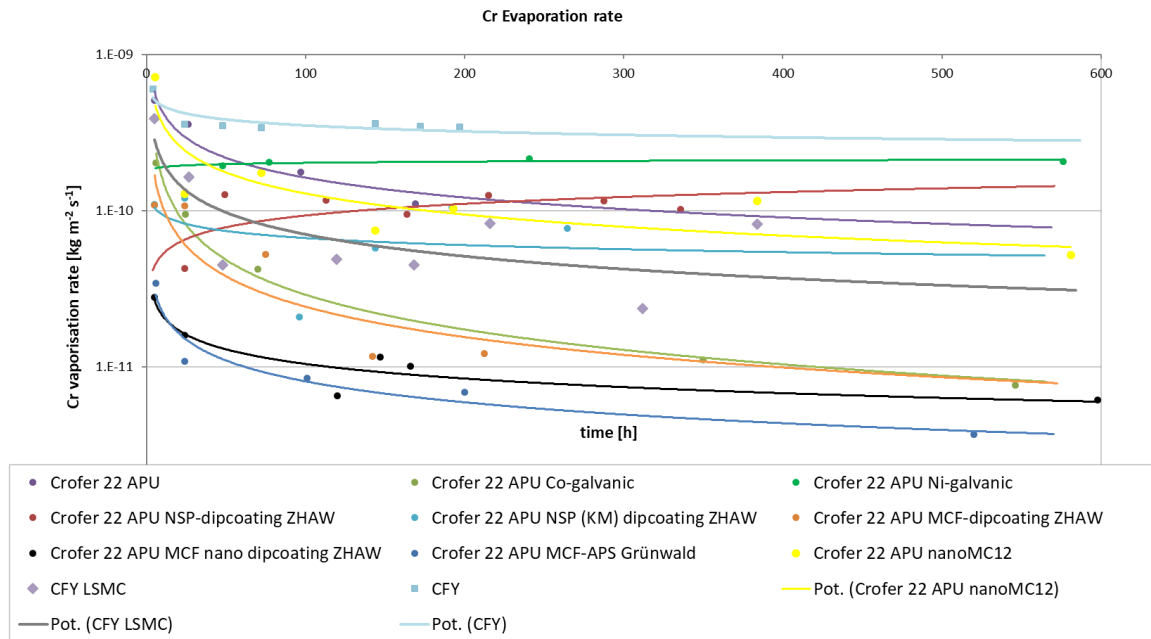


Fig. 2.4: Comparison of Cr evaporation rates for most important protective coatings tested within the project. Manganese coatings were removed from comparison as it spalled off after 200 h of testing (not visualized here).

## WP 2.2: Coatings

It is mandatory for the development of protective coatings to reveal a degradation mechanism of the unprotected steel. It has been decided to take double efforts in the coating development by elaborating independently two different steel candidates: Highly stable Crofer 22 APU and highly risky but economically advantageous 1.4509 (also denoted as 441). The results of the project are therefore discussed for two independent research strategies, which doubled the work load.

### *Microstructural degradation of selected steel candidates: Steel Crofer 22 APU and 1.4509 aged for 150 hours:*

The microstructure of Crofer 22 APU, oxidized for 150h in air at 850°C is illustrated in Fig. 2.5. The Crofer MIC (M) is covered with a Cr-oxide scale (S) which has an average thickness of 0.9  $\mu\text{m}$  (average of 10 measurements). However, it should be noted that the scale thickness after 150 hours oxidation shows a strong variation from one location to the other (between 0.3 to 2.1  $\mu\text{m}$ ).

In some areas, SEM imaging provides microstructure evidence for a duplex scale, which consists of inner ( $S_i$ ) and outer scales ( $S_o$ , e.g. in Fig. 2.5). The inner scale contains small pores of 50-300 nm ( $S_{i1}$ ) and ferritic islands in the Cr-oxide matrix ( $S_{i2}$ ). The boundary between inner and outer scales (marked as IF2) represents the location of the initial MIC surface (prior to oxidation), indicating that the outer scale ( $S_{o3}$ ) has formed by outward diffusion (relative to the initial MIC surface) of Cr and Mn cations. Fig. 2.5 with MIC islands does not represent the most typical microstructure, which is in most



locations dense and homogeneous. The duplex structure consisting of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (inner scale) and Mg-Cr-spinel (outer scale) is clearly revealed by EDX analyses (as shown in Fig. 2.6).

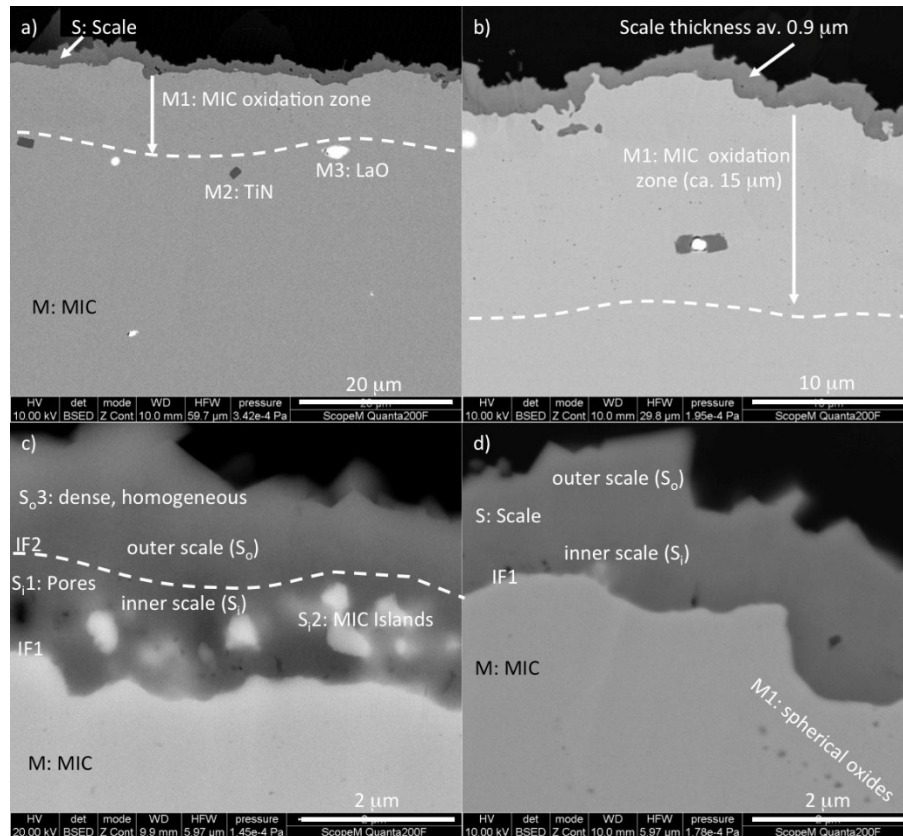


Fig. 2.5: SEM/BSE images showing BIB cross-sections of sample 1a (ferritic alloy Crofer 22 APU, no coating, 150h@850°C in Air). Figs. 1.1a to 1.1d illustrate with increasing magnification the most typical and characteristic microstructure phenomena in the MIC-domain (M) and in the scale-domain (S). These phenomena (M1-M3 and S1-S3) are described in the text.

The interface (IF1) between Crofer 22 APU and inner scale is very dense and mechanically stable in contrast to the ferritic MIC (i.e. 1.4509, compare to Fig. 2.7). Adjacent to this interface, the Crofer 22 APU MIC contains numerous spheres (see Fig. 2.5d, marked as phenomenon M1) of about 50 nm diameter, which are interpreted as  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Linder et al [1] also reported the formation of Cr-nitride). These oxides can be found in a so-called MIC (internal) oxidation zone. In addition, the MIC also shows a few randomly distributed inclusions of euhedral Ti-Nitride (dark BSE contrast, M2) and anhedral La-oxides (bright, M3, see Fig. 2.5a). The interface has a predictable scale and is of acceptable thickness.

The element distribution (Fig. 2.6) clearly documents the duplex structure, with a Cr-rich inner scale ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) and a Mn-Cr-(Fe) containing outer scale (interpreted as spinel phase). The line-scan provides ZAF corrected compositions in atomic % and shows the Cr-rich inner scale having an oxygen contents close to 60%, which is a characteristic value for the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -phase. The outer scale has a lower oxygen content of 55%, which is close to the nominal oxygen content of 57.1% for the spinel ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ).

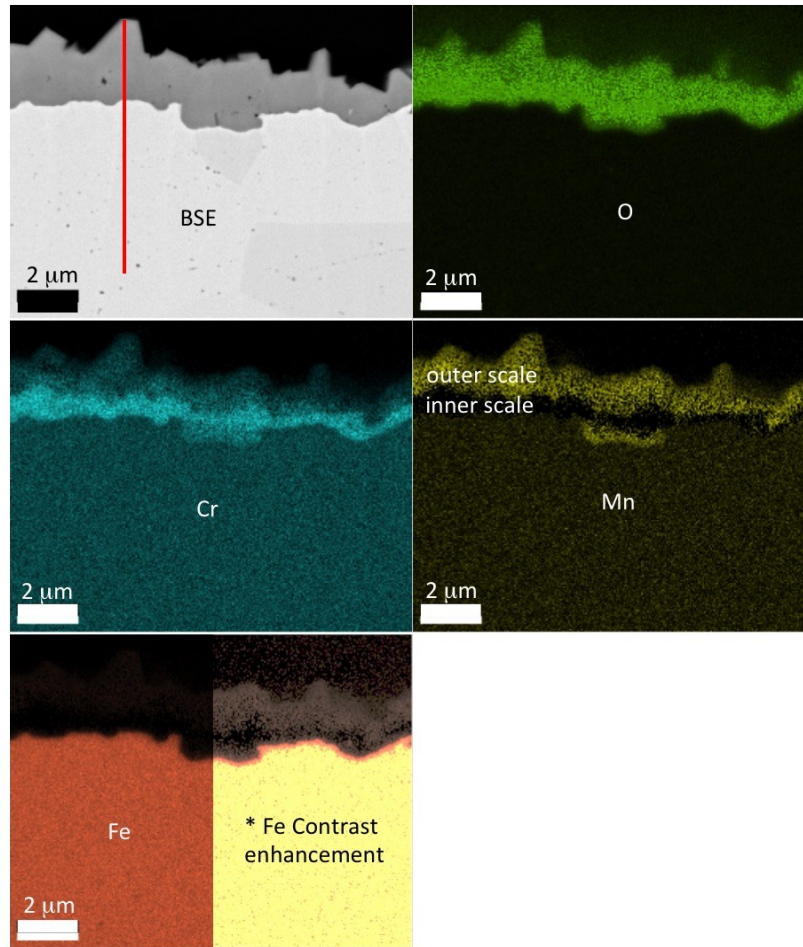


Fig. 2.6: EDX element distribution maps (atomic %, ZAF corrected) of sample 1a (Crofer 22 APU, oxidized for 150 hours @ 850°C. Acquisition parameters: 10 kV, spot 4, AmpTime 0.24  $\mu\text{s}$ , 12.5 kx mag, 12  $\mu\text{m}$  width, map: 256x200 Pixels, 48 nm Pixel-resolution.

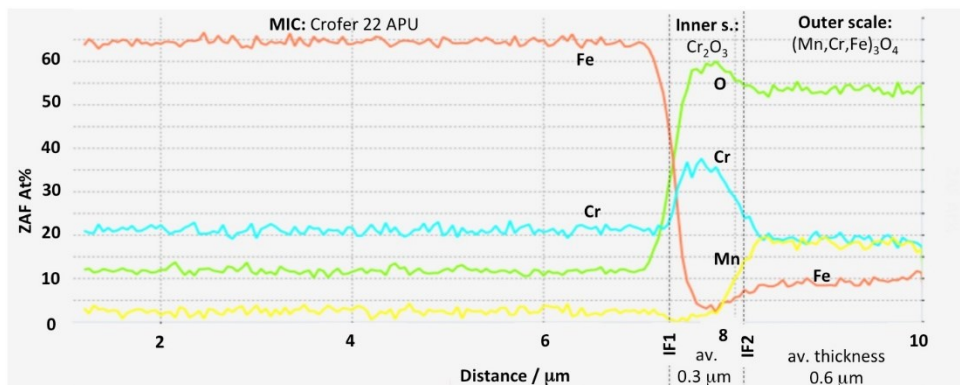


Fig. 2.7: EDX line-scan (atomic %) across Crofer 22 APU, oxidized for 150 hours @ 850°C (sample 1a). The location of the profile line is shown in Fig. 2.6 (top-left).

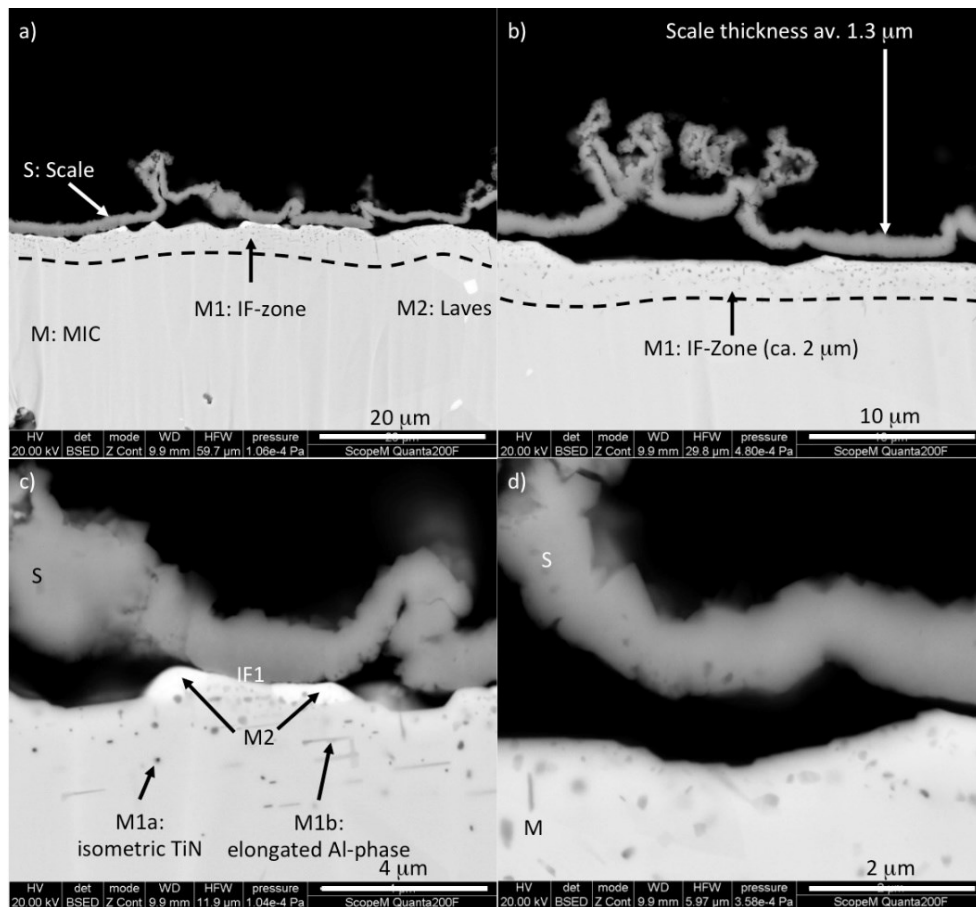


Fig. 2.7: SEM/BSE images showing BIB cross-sections of sample 21a (ferritic alloy 1.4509, no coating, 150h@850°C in air). Figs. 2.1a to 2.1d illustrate with increasing magnification the characteristic microstructure phenomena in the MIC (M) and scale-domains (S).

In contrast to Crofer 22 APU, the duplex structure of the scale layer on 1.4509 is less clear defined (Fig. 2.7). In the EDX analysis some evidence for duplex structure is found in the Cr and Mn mapping. However, the Cr-rich inner scale and the Mn-rich outer scale do not form continuous layers (Fig. 2.8). In some areas they may form domains that cover the entire scale thickness, which is then dominated by either Cr- or Mn-rich composition. The EDX profile in Fig. 2.8 represents an area where the scale covers both compositions. Thereby the outer scale is interpreted as Cr-Mn spinel. EDX maps further reveal that Si is enriched at the interface with MIC (IF1) and also inside the gap. It is assumed that migration of Si to the interface plays an important role for the observed delamination. Inside the MIC domain element mappings reveal the composition of previously described features, with Si- and Nb-rich laves phases (M2), as well as Ti-rich (M1a) and Al-rich inclusions (M1b). According to the EDX mappings, the MIC contains relatively high oxygen contents (ca. 10%).

Separate EDX spot analyses provide lower oxygen contents of the MIC (4 at%). Some oxygen in the MIC can be attributed to spherical inclusions of Cr-oxides (see Fig. 2.5b, marked as M1). The microstructure of oxide scale on ferritic stainless steel 1.4509 is very different from the one in Crofer 22 APU. Fig. 2.7 illustrates that the scale has very poor adhesion with the underlying substrate (1.4509) – the opposite of Crofer 22APU. Except for rarely appearing locations the scale-MIC interface (IF1) is characterized by a prominent gap. In addition, the scale layer has a curved shape, which forms an irregular pattern of loops. Occasionally, the loops are clustered and form cauliflower-like structures (not shown here). Within the MIC domain (M), there is a so-called interfacial zone (2 μm width after

150 hours) with isometric inclusions (M1a) and elongated sheets or needles (M1b). As revealed by the EDS (see Fig. 2.8), the isometric inclusions are Ti-rich. Another prominent feature of 1.4509 are laves phases (marked as M2).

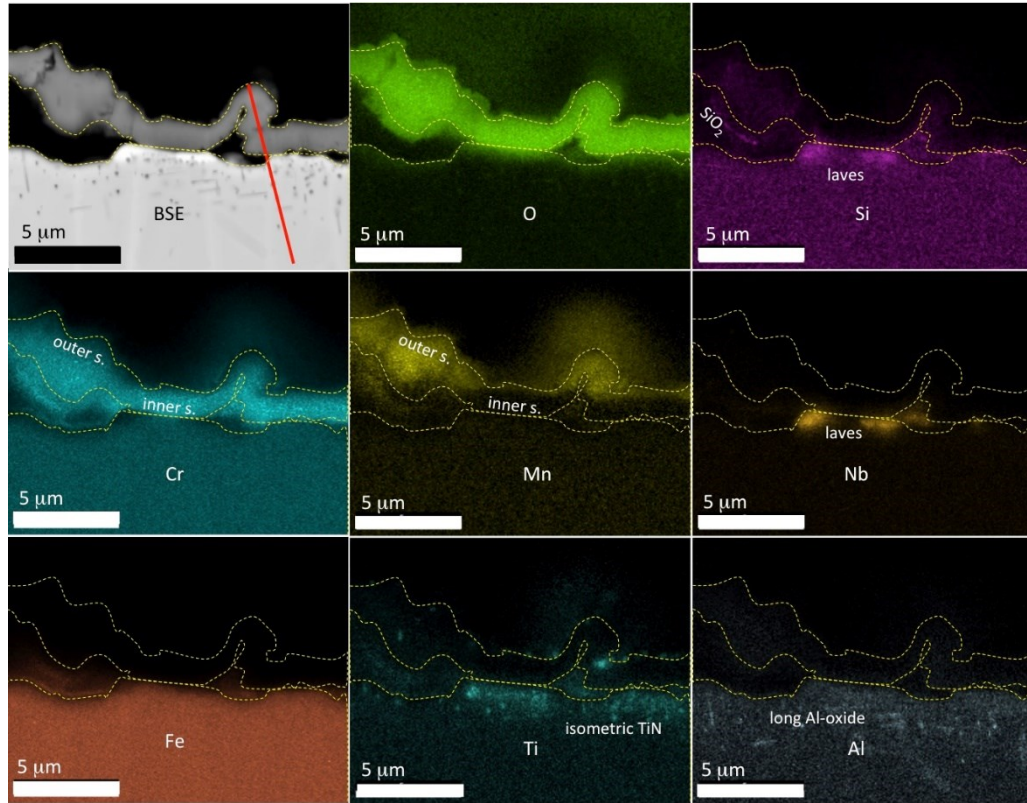


Fig. 2.8: EDS element distribution maps (atomic %, ZAF corrected) of sample 21a, 1.4509, oxidized for 150 hours @ 850°C. (Acquisition parameters: 20 kV, spot 4, AmpTime 1.92 µs, 10 kx mag, 15 µm width, map: 256x200 Pixels, 60 nm Pixel-resolution)

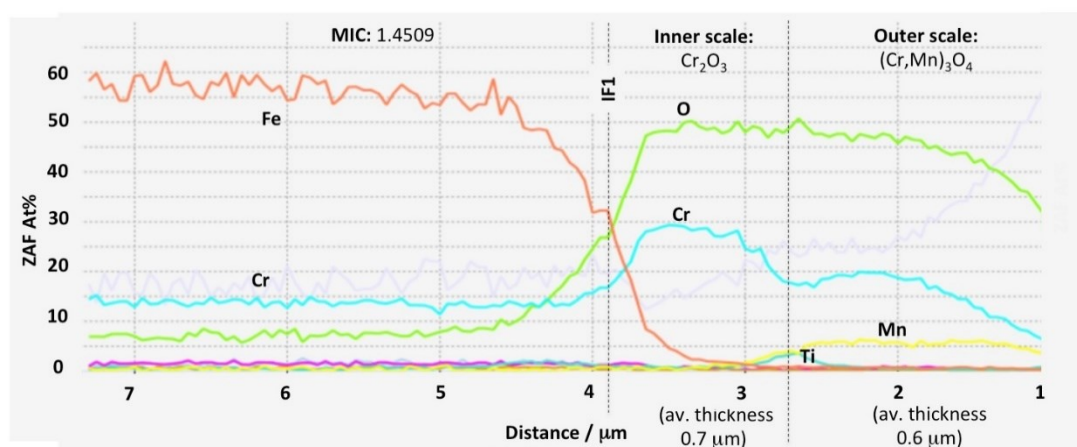


Fig. 2.9: EDS line-scan (atomic %) across sample 21a (1.4509, oxidized for 150 hours @ 850°C). The location of the profile line is shown in Fig. 2.8 (red line, top-left).

#### **Reactive coatings:**

A reactive coating, here by means of a thin, active, metallic or metallic-oxide layer, deposited on the MIC, usually undergoes a reaction with a subsequent development of a chromium oxide layer. From



this reaction formation of an oxide scale is expected that is more conductive than undoped (unreacted)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on its own. For this purpose, Ni, Mn and Co elements were chosen as potential reactive coatings and deposited by several techniques: galvanic (Ni, Co, Mn) and Physical Vapour Deposition (Ni, Mn). Ni and Mn coatings were found to be ineffective to decrease the evaporation of Cr species. In addition, the adhesion of Mn coatings deposited by two different applications was found to be modest (Galvanic) or even poor (PVD). Cobalt coatings from an industrially common galvanic process was found to provide an effective protection layer, which was then applied on Crofer 22 APU as well as on 1.4509 type of steels.

*Crofer 22APU and 1.4509 steels with Co-coating: Oxidation for 500h @ 850°C:*

The microstructure after 500 hours (Fig. 2.10) is similar to the one after 150 hours (not shown here), whereby the interface between MIC and Cr-scale (F1) as well as the interface between Cr-scale and Co-oxide layers (IF2) show good adhesion, despite some local porosity (C1). Also, the rather large voids (S1 at IF1) with elongations up to 10  $\mu\text{m}$  are still present. The oxidized Co-layer (C) varies strongly in thickness (0.5-5.2  $\mu\text{m}$ ), especially in locations with large voids and associated loop structure (S2) both observed oxide layers are relatively thin.

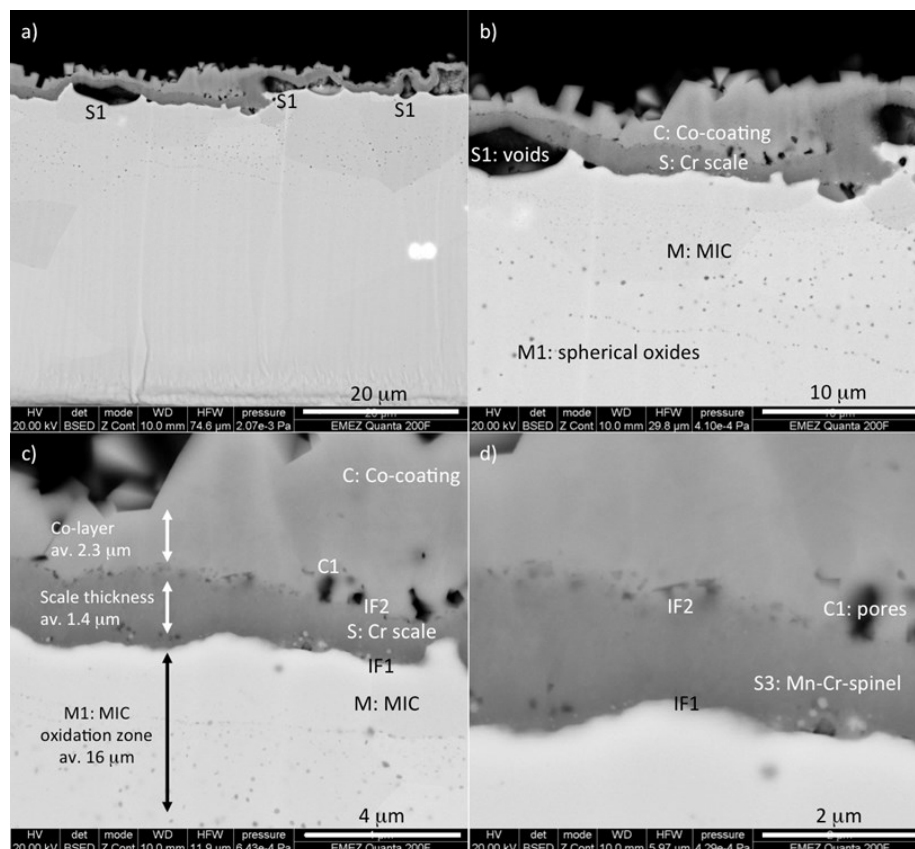


Fig. 2.10: SEM/BSE images from Co coated 22 APU MIC, oxidized at 850 °C for 500 hours.

This indicates that voids tend to slow down the growth rate of the overlying oxide layers. At the surface large cubic crystals are observed, which give evidence for growth of spinel phases on the surface of the top layer. A new phenomenon compared to shorter oxidation times is the formation of bright spots, which are hosted in the Cr-scale matrix close to IF1. This becomes apparent at higher magnification (Fig. 3.10). EDX results reveal that these spots are enriched in Mn, likely to consist of Cr (Mn-Cr spinel). Within the MIC substrate the oxidation zone has increased from 7  $\mu\text{m}$  (150 h) to 16  $\mu\text{m}$  (500 h). The scale formation is low and has a predictable, stable character.

The microstructure of oxidation layers on MIC 1.4509 with Co-coating are characterized by some marked differences compared to Crofer 22 APU with Co-coating. One of the most important difference is the low quality of the contact between MIC and Cr-scale at the interface IF1 in samples with 1.4509. As shown in Fig. 2.11 this interface is characterized by an almost continuous succession of pores with an average size of 100-200 nm). At high magnification small needles become apparent and EDX analyses indicate an enrichment of Si at the interface. Hence the migration of Si and formation of  $\text{SiO}_2$  needles at IF1 is interpreted as a main reason for the formation of pores and delamination at IF1.

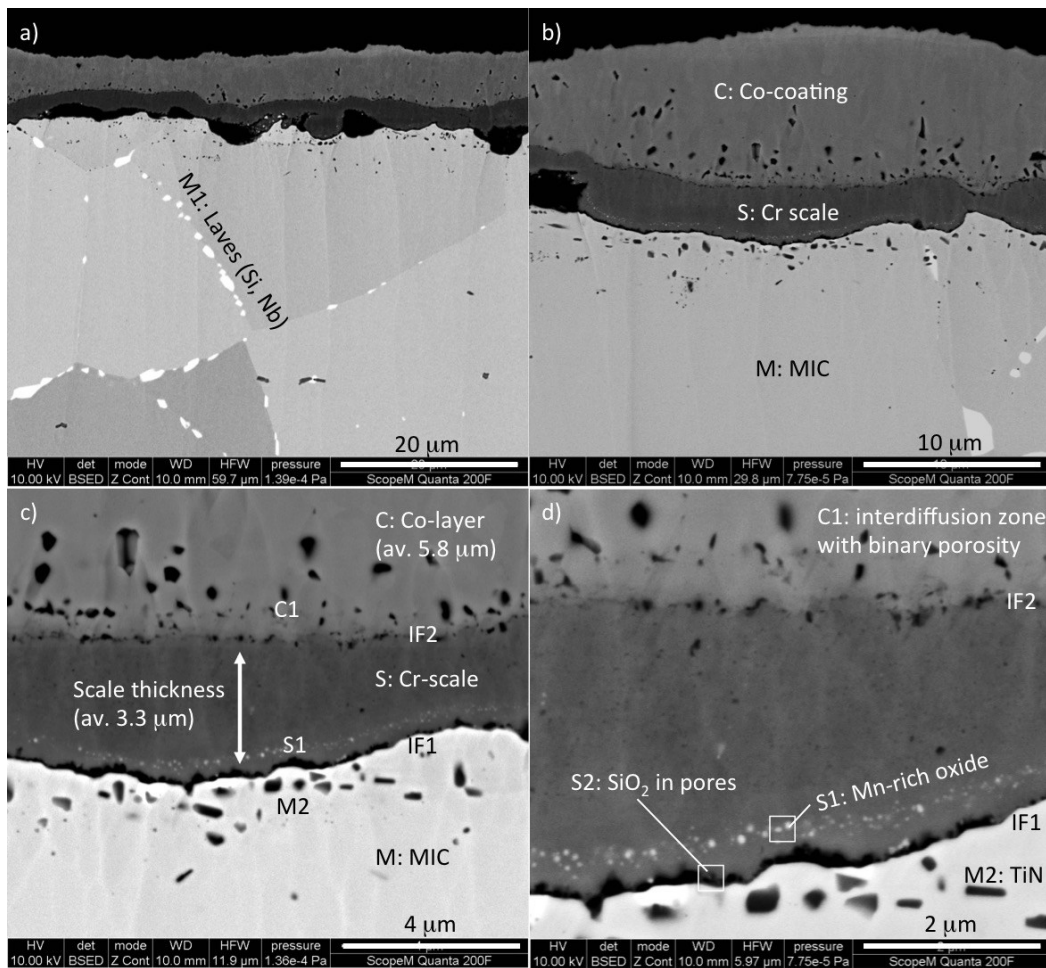


Fig. 2.11: SEM/BSE images illustrating microstructure of MIC 1.4509 with Co-coating, oxidized at 850 °C for 500 hours.

A second important phenomenon in the oxidation layer is the formation of an interdiffusion zone, which is marked as C1 in Fig. 2.11. It represents the bottom of the oxidized Co-layer (C), which is in contact with the underlying Cr-scale (S). The interdiffusion zone has a relatively high porosity (ca. 20 vol%) and its thickness varies from 0 to 5 µm. Additionally, in the main Co-oxide layer numerous, larger pores in the µm range can be found (phenomenon C2).

Inside the thin Cr-scale layer with an average thickness of 0.8 µm, numerous small, bright dots (20 - 50 nm) form a distinct band at a certain distance (0.4 µm and parallel to IF1 (phenomenon S1). This band coincides with an enrichment of Mn, which is revealed by EDX. Inside the 1.4509 MIC 100 nm sized inclusions have formed in a 1 µm wide zone adjacent to IF1 (marked as M2). Based on EDX data these dark inclusions are interpreted as TiN. In addition, bright minerals are enriched at the internal grain boundaries of the steel (M1), which is identified as Laves phase (Nb, Si).



#### *Description of identified domains:*

##### Domain S: Cr-oxide scale

The average thickness of the Cr-oxide scale is 3.3  $\mu\text{m}$  (average of 19 measurements). XRD and EDX analyses indicate that it consists of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Bright spots of ca. 50 nm size can be found in a narrow zone (1  $\mu\text{m}$  wide) adjacent to the MIC-scale interface IF1. EDX analyses show that these bright spots coincide with an enrichment of Mn (S2). The bright spots are interpreted as Cr-Mn-spinel, which is hosted in the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  matrix. IF2 interface between Cr-scale (S) and interdiffusion zone (C1) or Co-oxide layer (C), respectively: The two oxide layers are well bonded at IF2, i.e. there is no delamination, although small pores of about 30-50 nm are strongly enriched along the interface.

##### Domain C: Co-oxide layer

The Co-oxide layer represents the former Co-coating, which is now fully oxidized. the Co-layer also contains a relatively high amount of Fe ( $\text{Fe} > \text{Co}$ , EDX data not included), which is uniformly distributed. In addition, in a zone adjacent to the interface IF2, the Co-Fe-oxide layer also contains some Mn. The EDX map of Mn (Fig. 4.6) indicates that Mn is not uniformly distributed, but it is enriched in single small grains, which are supposed to be Mn-Fe-Co spinel. Furthermore, the microstructure of this zone (2 to 4  $\mu\text{m}$  wide) is characterized by a binary porosity with two populations of smaller (50 nm) and larger (0.5 - 1  $\mu\text{m}$ ) pores. The porous zone with Mn-spinel is interpreted as an interdiffusion zone (C1). Finally, the surface of the Co-Fe-oxide layer, i.e. the air interface is characterized by a 1  $\mu\text{m}$  thin layer of pure Co-oxide (C2).

As a bottom-line the MIC domain reveals two prominent microstructure phenomena: laves phases consisting of Si and Nb (bright spots, M1) are predominantly found at internal grain boundaries. In addition, short prisms (100 - 350 nm length) of TiN (M2) can be found in a 2  $\mu\text{m}$  wide zone adjacent to the MIC-scale interface (IF1). The interface IF1 is characterized by a very weak bonding between MIC and scale, which is marked by a narrow gap (ca. 0.2  $\mu\text{m}$  wide). From this experiment it is evident that the enrichment of  $\text{SiO}_2$  at IF1 is responsible for the formation of a gap and for the weak mechanical bonding between MIC and Cr-scale.

#### *Reactive elements as a bond-coat promotor for 1.4509:*

The literature research upon the effect of chromia spallation discusses a positive effect of rare earth metals on the formation, suppression and adhesion of chromia layers [3-6]. With respect to the scarce literature sources, such a strategy has been carried out, in order to improve the adhesion of chromia layer to the MIC, thereby avoiding the spallation. Lanthanum, cerium, yttrium and calcium have been identified as promising elements and investigated as possible metal elements. All of these elements are able in theory to react with Si, which was documented to diffuse to the interface with the scale and possibly cause a delamination. Such newly created phases are believed to serve as a "reactive" bond coat and additionally improve the adhesion of the formed scale on the MIC substrate. Several precursors types (cerium nitrate, lanthanum nitrate, yttrium nitrate, calcium nitrate as well as calcium acetate) were deposited on 1.4509 in a hot state and with various surfaces temperatures of 320°C, 260°C and 210°C and aged afterwards at 850 °C. Their mass gain with respect to precursor type and deposition temperature are shown in Fig. 2.12.

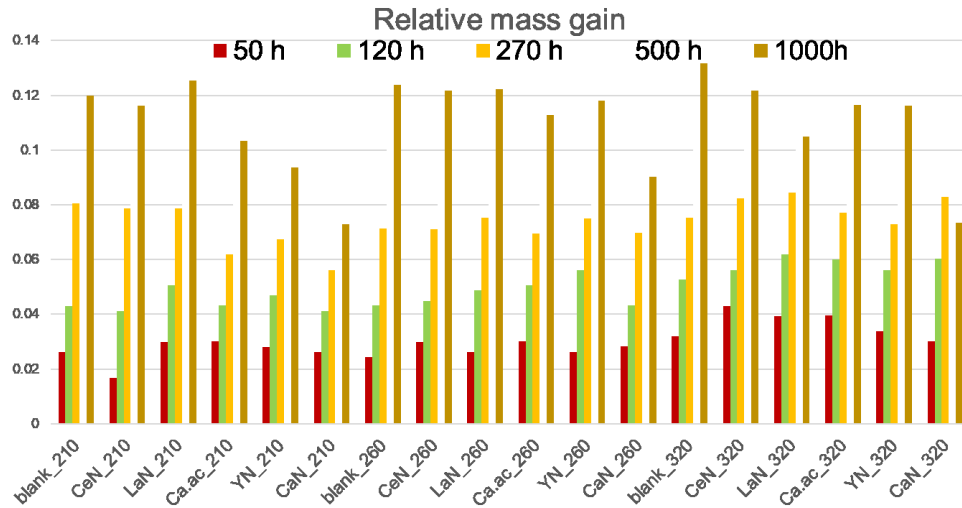


Fig. 2.12: The influence of the precursor type and deposition temperature on relative mass gain of 1.4509 steel.

From this comparison it can be seen, that a successful suppression of the chromia scale formation has been achieved for calcium nitrate and yttrium nitrate deposited at 210 °C. This trend becomes clearer at aging times of 500 h and longer, whereby a remarkably lower mass gain is achieved for calcium nitrate precursor as compared to other elements and blank (untreated) samples. This trend could not be easily seen from EDS imaging, most likely due to the drawback of the microscopy technique, which is based on local and not statistical sample probing (see Fig. 2.13).

The same material combination was aged at 500 h and revealed features, which are characteristic for 1.4509 steel. BSE image and EDS data in Fig. 2.13. reveal a still reasonably thick scale formation, mainly composed of Cr and Mn. An evident spallation of the scale is seen on multiple analysed spots of the specimen. It is not clear to what extent this delamination is caused during operation (due to poor interface adhesion) or during the cool-down procedure. However, very important and in contrast to all conventional 1.4509 MIC materials without a reactive Ca bond-coat, an enrichment of the newly-formed scale with Si elements was evidenced, whereas Ca-free coatings do evidence a formation of a Si-rich interface at the MIC. This clearly proves the successful modification of the interface wetting properties and suggests an improved adhesion of the scale to the MIC. From this gained knowledge, the reactive Ca element was implemented as procedure into the next generation of coatings based on 1.4509, which was based on protective nMCF (nanoscale MCF) coating as described in the next paragraph.

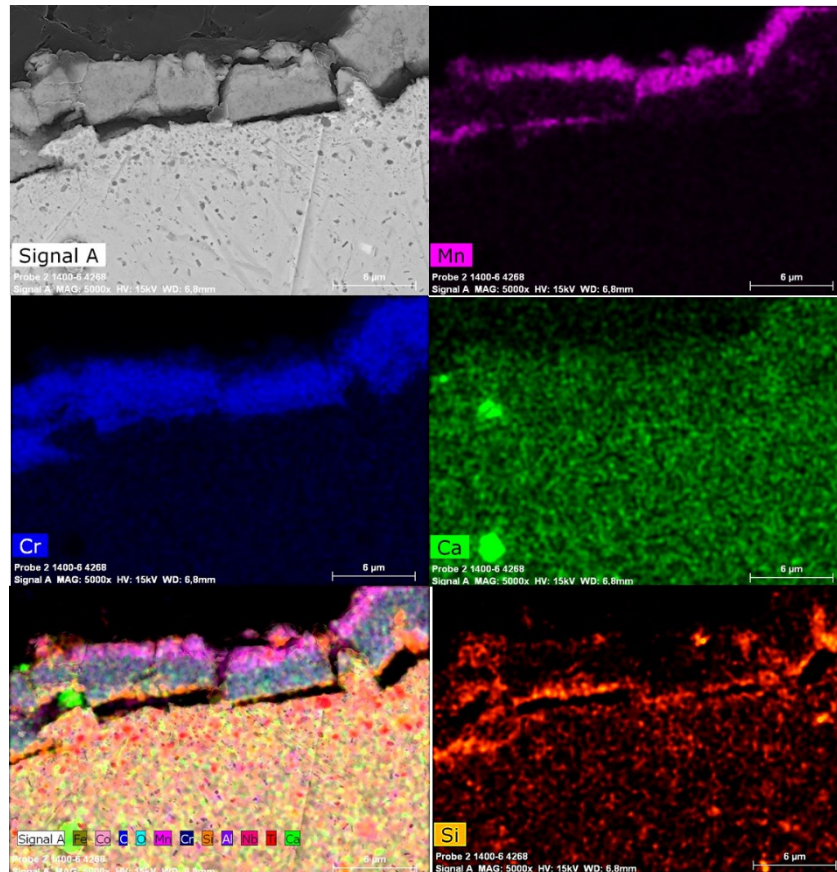


Fig. 2.13: The EDS analysis of 1.4509 steel with deposited Ca precursor from Calcium Nitrate as a form of reactive bond coat.

#### *Protective coatings:*

A protective coating is a layer which is usually thicker than a reactive coating and deposited on the MIC as an oxide layer or amorphous oxide layer, and which decreases the oxygen partial pressure at the interface between the coating and MIC and/or simultaneously acts as a getter for Cr species.

#### **a) Protective coating based on conventional Mn-Co-(Fe) spinel composition**

Through a careful literature research, a series of spinel stoichiometries with varying Mn, Co and also Fe content were defined as potential candidates for protective coatings. As a conclusion of the protective coating material evaluation a spinel composition with the stoichiometry of  $\text{MnCo}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  was chosen (MCF from H.C. Starck) and deposited by a cost-efficient dip coating technique.

Inorganic solvent (Terpineol) and oligomeric dispersant (Solspers 3000) have been recognized as successful vehicle and dispersing agent respectively. The dip coating of two suspensions with varying solid contents V1 (47%) and V2 (52%) allowed deposition of well adhering and uniformly thick layers (Fig. 2.14). The elemental analysis by EDS has shown trace amounts of Cr species after the sintering step, indicating some chromium uptake functionality of the coating. Experimentally gained chromium evaporation rates of Crofer 22 APU with V1 released ten times less Cr-species as unprotected Crofer 22 APU steel (Fig. 2.14). These initial tests show that the protective coating is as good as Co-reactive coating with respect to Cr evaporation. The development of conventional spinel protective coating included various other material stoichiometries, such as  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ , and  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , which were discontinued due to less promising properties.

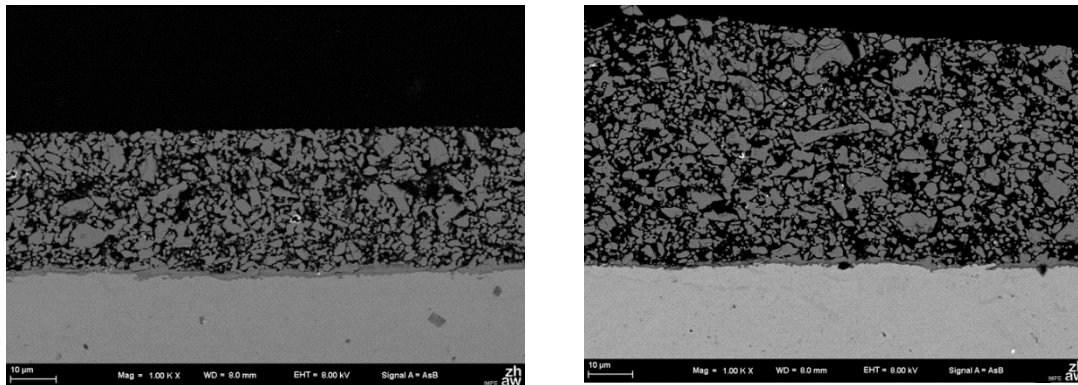


Fig. 2.14: SEM micrographs of MCF-based protective coatings (V1: left, V2: right) after the sintering at 1000 °C for 2 hours.

#### b) Protective coating based on nMCF

A nanostructured MCF, which was produced in-house is abbreviated as nMCF. It is a subcategory of the MCF coating, which differs marginally from conventional MCF material by the stoichiometry, initial particle size distribution and phase purity. The target composition of nMCF is a slightly understoichiometric  $\text{Mn}_{0.96}\text{Co}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  and is achieved through the reaction of nanosized and partly amorphous particles of the following phases  $\text{CoO}$ ,  $\text{Mn}_x\text{Co}_{1.9-x}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ , and  $\text{Mn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$  directly at the surface of the MIC. Due to nanosized particles used for the preparation of layer and partially amorphous phase the nMCF exhibits superior sintering properties and is hence fired *in-situ* during the initial stack heat-up procedure. After operation for 530 hours the nMCF coated Crofer 22 APU MIC shows marginal traces of the scale formed (Fig. 2.15) and good ASR values (discussed later). Initially the nMCF was deposited by the dip coating process and later replaced by the wet powder spraying. This coating was also successfully applied on both selected steel candidates: Crofer 22 APU as well as on 1.4509 but with Ca as a reactive element.

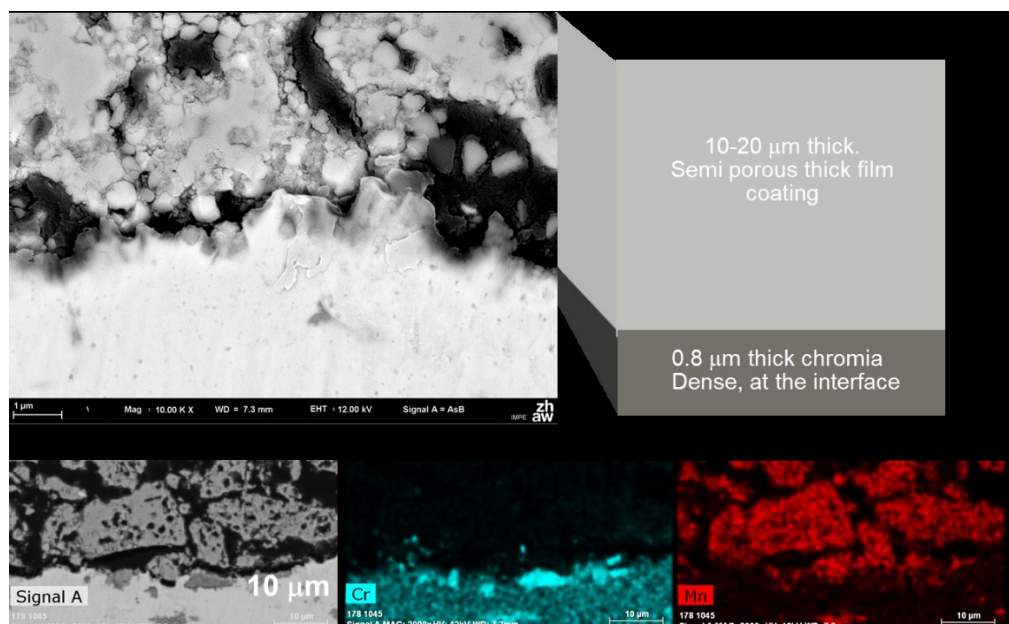


Fig. 2.15: nMCF coating deposited on 22APU after 530h of operation at 850°C. Top: magnification on the interface between the coating and the MIC. Bottom: BSE image and corresponding Cr/Mn mapping.



### c) Protective coating based on novel Cu-Ni-Mn spinel composition

Novel spinel composition based on Cu-Ni-Mn (manufacturer's name: NSP from New Spinel Phase) was tested as commercially available, easily applicable and able to densify (sinter) at low temperatures. The powders were processed at ZHAW to tailor the specific surface area, then dispersed in a medium with low polarity (terpene alcohol) and deposited on Crofer 22 APU MIC samples by dip coating. The achieved specific surface area of  $11.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and application of terpene alcohol and Solsperser 3000 as dispersing vehicle and dispersant, respectively, allowed to reach 40% solid loading content in the dispersion. Such prepared specimens were subjected to testing via ASR, Cr Evaporation tests, post-mortem analysis.

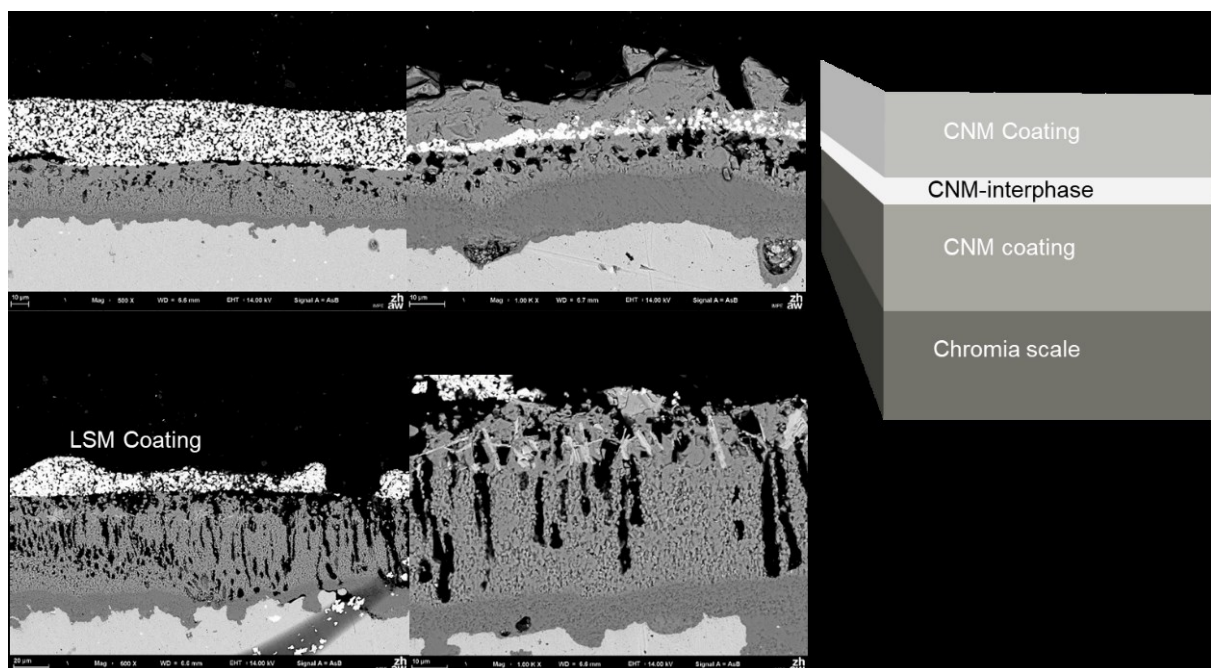


Fig. 2.16: Representative microstructure of Crofer 22APU coated with NSP (CuNiMn, CNM) coating and aged for 530 h at 800°C.

Fig. 2.16 (top) features a microstructure containing a thick chromia scale formed at the interface with the MIC, followed by a dens layer of NSP and a very porous layer or NSP coating, which is adjacent to a Bi-containing phase. The presence of Bi was confirmed through the EDX Analysis. Completely different microstructural features are represented by another spot (bottom) observed on the same specimen, whereby multiple finger-like pores developed. During the initial testing, this material has shown promising performance with respect to microstructure development, ASR values and degradation rate. However, further development of NSP coating was not continued due to several observations, that caused some concerns about long-term applicability of this material. The reason for this are mainly microstructural features, which could be summarised as follows:

- severe microstructural variation after prolonged aging
- existence of unwanted microstructural features, such as finger-like pores, that easily initiate crack formation and limit the lateral bulk conductivity within the layer
- presence of large amounts of Bi which may lead to microstructural modifications during further aging.

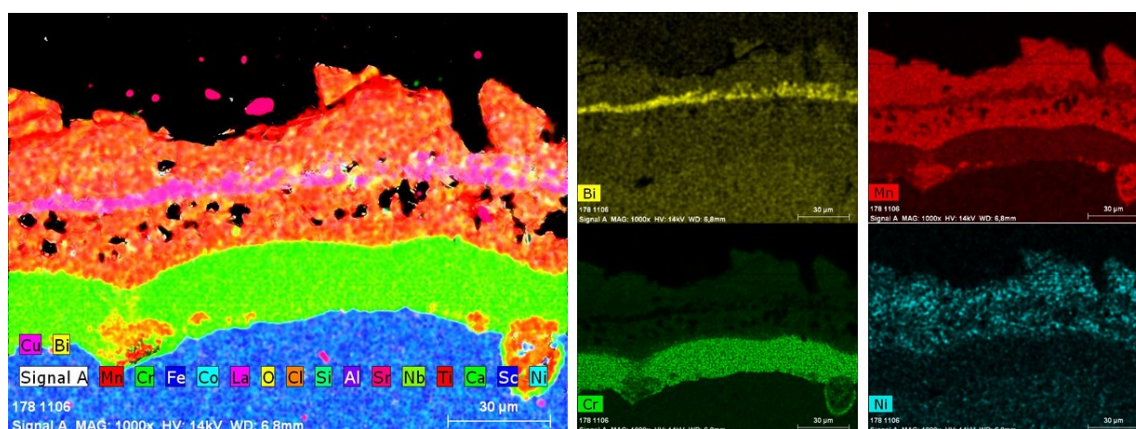


Fig. 2.17: Exemplary microstructure EDS mapping of Crofer 22APU coated with NSP coating and aged for 530 h at 800°C.

## WP 2.3: ASR Degradation

The assessment of the electrical performance and the long-term degradation was investigated from the very beginning of the project. The experiments covered from 3300 and up to 4500 h of operation, depending on the coating type, its activation/degradation characteristics. A project relevant collection of various ASR measurements, which are important for the further understanding and made decisions are given in Fig. 2.18 and Fig. 2.19 and are shortly summarised in Tab.2. These will be explained in the following section.

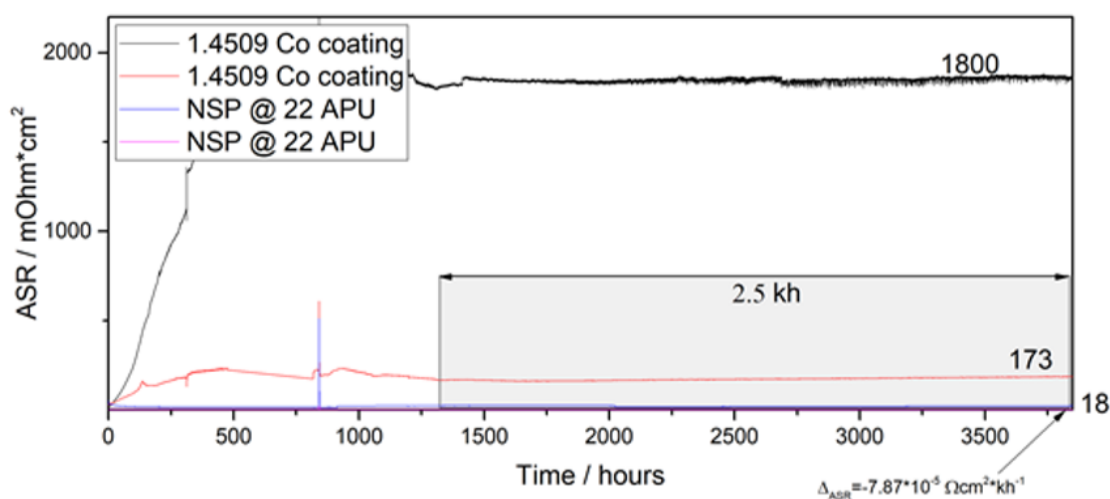


Fig. 2.18: Long term ASR measurements of 22 APU steel with NSP coating and with 1.4509 coating with galvanic cobalt coating.

Crofer 22 APU steel samples coated with thick (3  $\mu\text{m}$ ) cobalt coating have demonstrated a stable performance (data not shown) and after almost 5000 hours still low ASR values of low 16 - 20  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ . This proves that the Co coating on 22 APU steel is a very stable and highly performing material combination. This coating was also tested as a thinner variation (c.f. Fig. 2.20) and was selected for scale-up up to large MICs. A good performance was also achieved for a thick film-based MCF protective coating on Crofer 22 APU, which returned the ASR of 24  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$  at the end of the test. This ASR was identical to Co coating deposited by a galvanic process. Similar conclusions could be drawn with respect to Crofer 22 APU coated with NSP protective coating (Fig. 2.18), but which was ruled out from further development due to a tendency towards unpredictable



microstructural development, as described in the section above (see Fig. 2.16 and 2.17).

In contrast to Crofer 22 APU, the cobalt coating on the steel 1.4509 has shown an unstable behaviour, which was exemplarily shown in Fig. 2.18. In this test two identical specimens demonstrated rather random ASR behaviour (Fig. 2.19). The ASR values of these two specimens differ from each other by the factor of 10 and scatter randomly, most likely due to an interface spallation between the coating itself and measurement contacts. The macroscopic inspection of the specimen revealed clear spallation of the scale from the surface.

The ASR long-term performance of promising candidates were assessed in parallel by another test bench running at HEXIS. Four sets of samples (three of each kind) consisting of Co@22APU, Co@1.4509, nMCF@22APU and nMCF(CaN)@1.4509 (nanostructured MCF with addition of Calcium nitrate as a bond coat) were investigated. The results given in Fig. 2.19 confirm a stable operation of Co on 22APU and nMCF on 22APU, which demonstrate identical degradation slope and good ASR values in the range of 20 - 40  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ . Unstable behaviour of specimens containing Co on 1.4509 was again confirmed together with an unexpected drift-off of one Co@22APU specimen, likely due to a troubleshooting of the measurement terminal. Noteworthy is a stable operation of nMCF(CaN)@1.4509 with calcium nitrate bond coat, throughout the entire test run. This confirms the positive impact of calcium nitrate bond coat on the scale adherence with respect former experiments (mass gain, Fig. 2.12, spallation by ASR Fig. 2.18).

As of the official project end the test bench is still under operation and will be continued for another 1000 hours, followed by a *post-mortem* microstructural analysis. The summary of the most important ASR related MIC-coatings is given in the Tab. 2.3. Based on low ASR values and stable operation, Co as well as nMCF coatings were upscaled for a full-size MIC under a real operation conditions as they are used in real Hexis stack (WP 2.5).

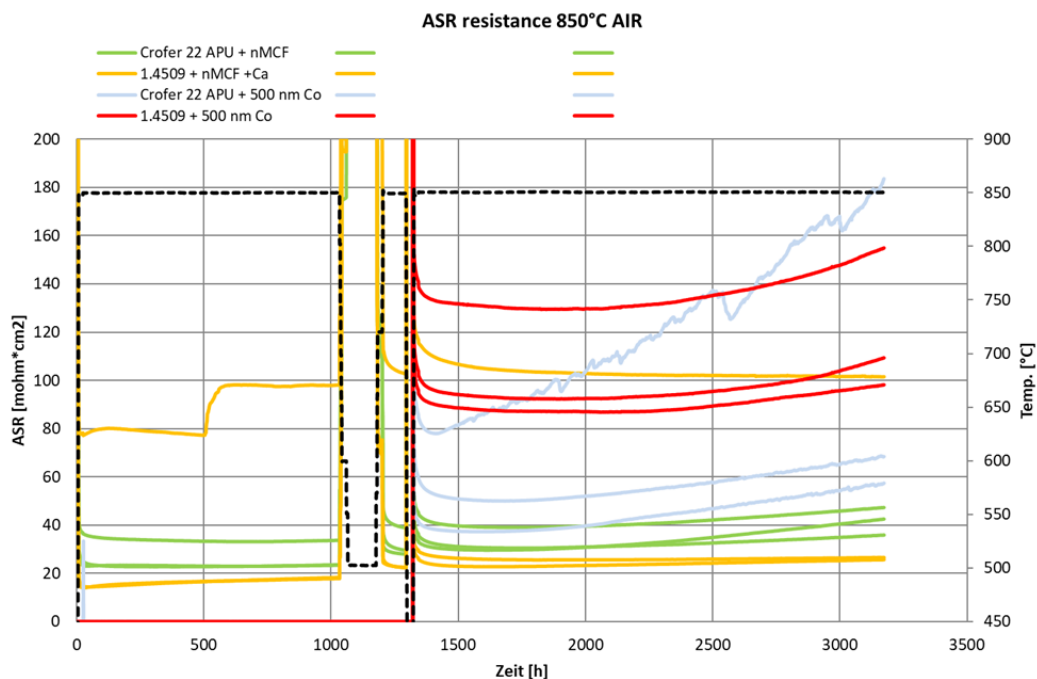


Fig. 2.19: Long term ASR measurements of cobalt @ 22 APU, Co@1.4509, NSP@22APU and nMCF@22APU materials.

Tab. 2.3: Summary of the test results from selected, relevant MIC and coating combinations and determined ASR behaviour.

| Sample        | MIC    | Production         | Thickness<br>μm | Degradation<br>rate μcm <sup>2</sup> kh <sup>-1</sup> | Behaviour       | Running<br>time | End ASR<br>value mΩ |
|---------------|--------|--------------------|-----------------|-------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| <b>MCF V1</b> | 22 APU | ZHAW               | 20-40           | -1.62*10 <sup>-3</sup>                                | Stable          | 4700            | 24                  |
| <b>NSP</b>    |        | KceraCell/<br>ZHAW | 20-40           | -7,87*10 <sup>-5</sup>                                | Stable          | 3700            | 10                  |
| <b>Co</b>     | 22 APU | Galvotec           | 3               | -3.24*10 <sup>-4</sup>                                | Stable          | 4700            | 18                  |
| <b>Co</b>     | 1.4509 | Galvotec           | 3               | <b>failure</b>                                        | <b>Unstable</b> | 3700            | <b>1800</b>         |
| <b>Co</b>     | 22APU  | Elbit              | 0.5             | 9.71 *10 <sup>-3</sup>                                | Stable          | 4200            | 25                  |
| <b>Co</b>     | 1.4509 | Elbit              | 0.5             | <b>8.03*10<sup>-3</sup></b>                           | <b>Unstable</b> | 3200            | <b>110</b>          |
| <b>nMCF</b>   | 22APU  | ZHAW               | 10-20           | 4.04*10 <sup>-3</sup>                                 | Stable          | 4200            | 40                  |
| <b>nMCF</b>   | 1.4509 | ZHAW               | 10-20           | 3.7*10 <sup>-4</sup>                                  | Stable          | 4200            | 17                  |

## WP 2.4: Degradation 5-Cell-Stack

Co and nMCF coatings were selected as promising candidates and transferred from the material investigation phase to large prototype testing by means of a full stack consisting of large MIC samples. For this purpose, the coating processes were upscaled: nMCF was now deposited on larger MIC samples via wet powder spraying, while thin Co coating was deposit by an external company Elbit (Poland). The MICs were tested *in-operando* and *in-situ* measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). A tentative analysis shows that all the spectra appear similar to each other and vary mainly in ASR magnitude. The spectra consist of an ohmic contribution (virtual intercept with Z' defined by the project partners as at resistance at 2000 Hz) consisting of three semicircles: high frequency arc HF1, medium frequency arc MF2 and the largest low frequency arc LF3.

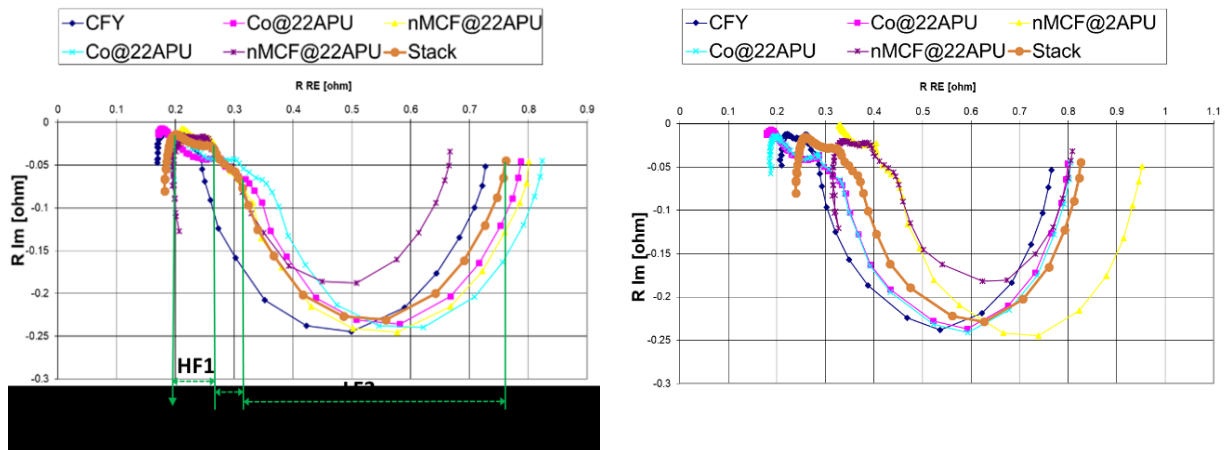


Fig. 2.20. EIS data of pristine (left, 14 hours initial) and aged (right, 710 hours total) full cell components in a 5-cell stack.

The first two semicircles HF1 and MF2 are attributed to processes occurring at the cathode and anode, while the largest LF1 semicircle is attributed to a gas concentration impedance and represents high fuel utilisation rates at the anode. It is important to highlight that there is a good repeatability and therefore consistency of the spectra measured for MICs with the same coating. In this case the pink and turquoise (for Co@22APU) and yellow and violet dataset (nMCF@22APU) in Fig. 2.20 overlap closely.

Extracted EIS data parameters (Fig. 2.21) show a high stability of the Co coatings from the analysis of



ohmic resistances in Fig. 2.21 (left) and resistances of cathode and anode processes present under the MF2 semicircle in Fig. 2.21 (right). This performance is measured *in-operando* and can be compared to State-of-the-art CFY or is even better, when the final ASR values are compared to Co on 22APU and CFY. However, at the same time, a degradation of nMCF coating occurred. While the results obtained for Co coatings are in perfect agreement with all prior small sized coupon tests (19 x 19 mm), the nMCF stays in contradiction to previously achieved results. The reason for such degradation is not understood at this time and will be studied beyond the project end through *post-mortem* analysis of the microstructure.

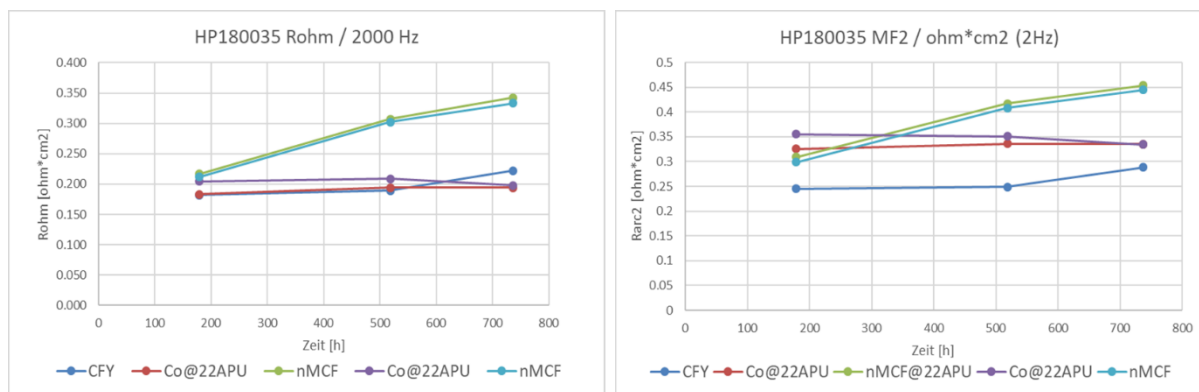


Fig. 2.21. Comparison of the ohmic resistance ( $Z'$  collected at 2000 Hz) and the medium frequency semicircle ( $Z'$  until 2 Hz value) of various cells and MICs.

## WP 2.5: Quantitative microstructure analysis

This WP is dealing with (qualitative) and quantitative analysis of microstructure, composition and layer thicknesses, which evolve upon oxidation of ferritic interconnectors. All samples are oxidized at 850°C in air. Two different MIC types (Crofer, 1.4509) are investigated. In this report we focus on the microstructure of ferritic steel with Co-coating, which was investigated in greater detail. Non-coated samples are analysed as a reference.

Remark: The chapter represents a summary of a more extensive internal report, which includes thorough investigations by means of BIB-SEM, FIB-SEM, EDX, and for some selected samples also (S)TEM-EDX and EBSD. This report will then also serve as a basis for publication, which is currently in preparation.

Table 2.2: List of samples for quantitative microstructure analysis.

| Sample name | name of MIC   | type of coating | exposure time/hrs | exposure temp./°C |
|-------------|---------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 1a          | Crofer 22 APU | no coating      | 150               | 850               |
| 1b          | Crofer 22 APU | no coating      | 500               | 850               |
| 2a          | 1.4509        | Co (galvanic)   | 150               | 850               |
| 2b          | 1.4509        | Co (galvanic)   | 500               | 850               |
| 2c          | 1.4509        | Co (galvanic)   | 3200              | 850               |
| 3a          | Crofer 22 APU | 'NSP'           | 150               | 850               |
| 3b          | Crofer 22 APU | 'NSP'           | 500               | 850               |
| 4a          | Crofer 22 APU | 'nano-MCF'      | 150               | 850               |
| 4b          | Crofer 22 APU | 'nano-MCF'      | 500               | 850               |
| 11a         | Crofer 22 APU | no coating      | 150               | 850               |
| 11b         | Crofer 22 APU | no coating      | 500               | 850               |
| 12a         | Crofer 22 APU | Co (galvanic)   | 150               | 850               |
| 12b         | Crofer 22 APU | Co (galvanic)   | 500               | 850               |
| 12c         | Crofer 22 APU | Co (galvanic)   | 3200              | 850               |
| 13a         | Crofer 22 APU | 'NSP'           | 150               | 850               |
| 13b         | Crofer 22 APU | 'NSP'           | 500               | 850               |
| 14a         | Crofer 22 APU | 'nano-MCF'      | 150               | 850               |
| 14b         | Crofer 22 APU | 'nano-MCF'      | 500               | 850               |
| 21a         | 1.4509        | no coating      | 150               | 850               |
| 21b         | 1.4509        | no coating      | 500               | 850               |
| 21c         | 1.4509        | no coating      | 1000              | 850               |
| 21d         | 1.4509        | no coating      | 2000              | 850               |
| 31a         | Crofer 22 APU | no coating      | 150               | 850               |
| 31b         | Crofer 22 APU | no coating      | 500               | 850               |
| 31c         | Crofer 22 APU | no coating      | 1000              | 850               |
| 31d         | Crofer 22 APU | no coating      | 2000              | 850               |
| 41c         | 1.4509        | 'nano-MCF'      | 1000              | 850               |

#### *Qualitative Microstructure phenomena:*

##### a) Microstructure evolution upon oxidation of Crofer 22 APU (no Coating):

Upon oxidation (exposure to air at 850°C) a so-called duplex scale forms on the surface of Crofer 22 APU, which consists of inner ( $S_i$ ) and outer ( $S_o$ ) scale layers. Typical microstructure phenomena are shown in Fig. 2.22 and can be characterized as follows. The outer scale consists of Mn-Cr-spinel and its internal structure is dense and homogeneous. The inner scale is composed of  $Cr_2O_3$  and usually it is also dense and homogeneous. Locally it can have some pores ( $S_{i1}$ ), islands/remnants of MIC ( $S_{i2}$ ), Mn-rich pits ( $S_{i3}$ ) at the MIC-interface (IF1). With time (after 1000 hours) also some local cracks ( $S_{i4}$ ) can be observed in inner (and outer) scales. Inside the MIC domain inclusions of Ti-nitride (M2) and La-oxide (M3) are initially present. Upon oxidation some small spherical Ti-oxides are formed ( $TiO_2$ ), in the so-called MIC oxidation zone, adjacent to the scale-MIC interface (IF1). This interface is dense and mechanically stable.

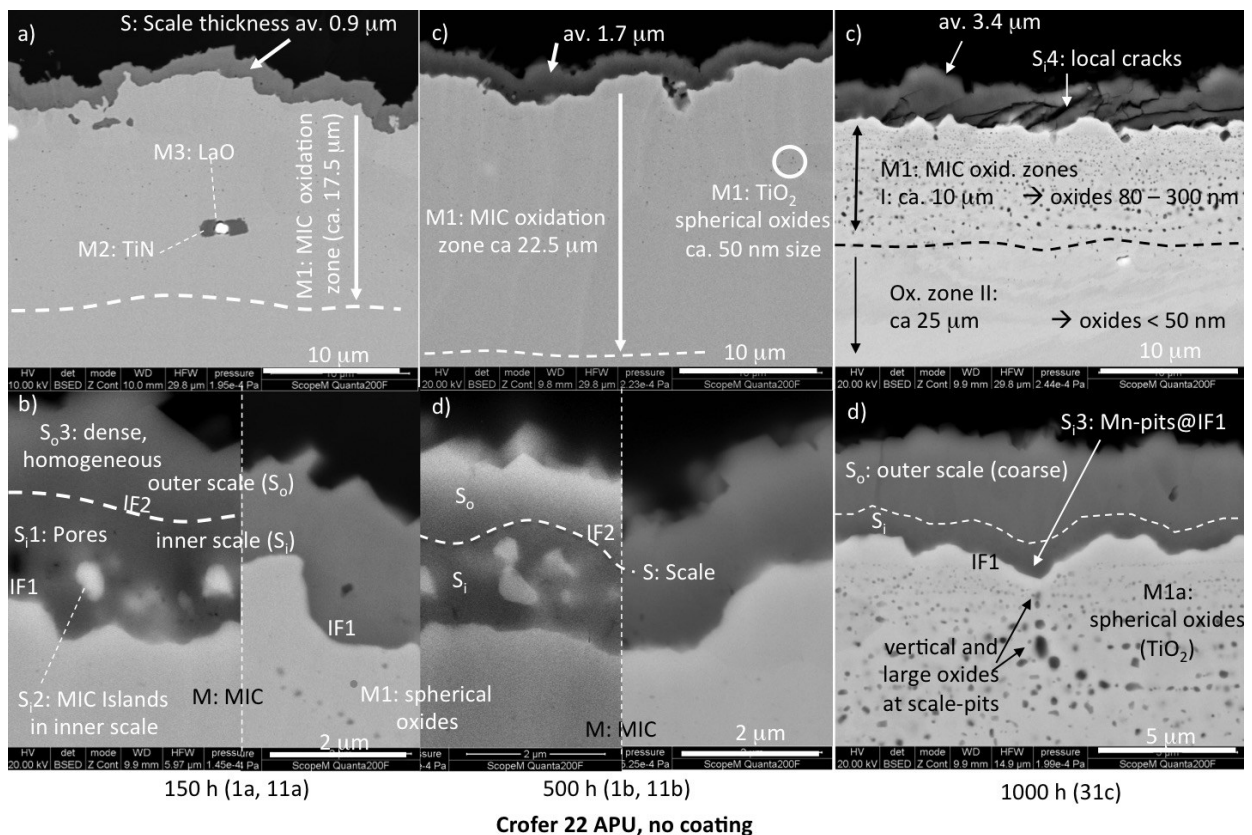


Fig. 2.22: Qualitative microstructure evolution of Crofer 22 APU upon oxidation in Air at 850°C after 150 hours (a,b), 500 hours (c,d) and 1000 hours (e,f)

When comparing the microstructure after 150, 500 and 1000 hours, basically the same microstructure phenomena can be observed. It is mainly the thickness of the scale layers (S) and depth of the MIC oxidation zone (M), which are changing with time. In addition, from 500 to 1000 hours the size and abundance of the spherical Ti-oxides in the MIC oxidation zone increases significantly (compare e.g. Figs. 2.22 b vs f).

b) Microstructure evolution upon oxidation of ferritic steel 1.4509 (unprotected and no coating):

The oxidation of 1.4509 reveals the following microstructure characteristics: Delamination at scale-MIC interface (IF1) is a prominent feature. At high magnification nanosized needles of  $\text{SiO}_2$  can be detected. The delaminated scale layer tends to form loop-structures. In the MIC close to the interface a relatively thin oxidation zone has formed. It contains Ti-oxides (M1a, isometric) as well as Al-oxides (M1b, elongated).

Oxidation of 1.4509 also leads to formation of a duplex structure, with inner ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) and outer scales (Mn-Cr spinel). However, after 500 hours the scale structure is much more complex. A multi-layer structure has formed with a 1st-layer (consisting of inner and outer scales) and a 2nd-layer (consisting also of Cr-Mn spinel, similar as the 1st outer layer). Delamination at IF2 between the 1st and 2nd layer is a prominent feature. Also,  $\text{SiO}_2$  is enriched in this interface (IF2). After 500 and 1000 hours the microstructures are very similar structures (except that layer thickness increased).

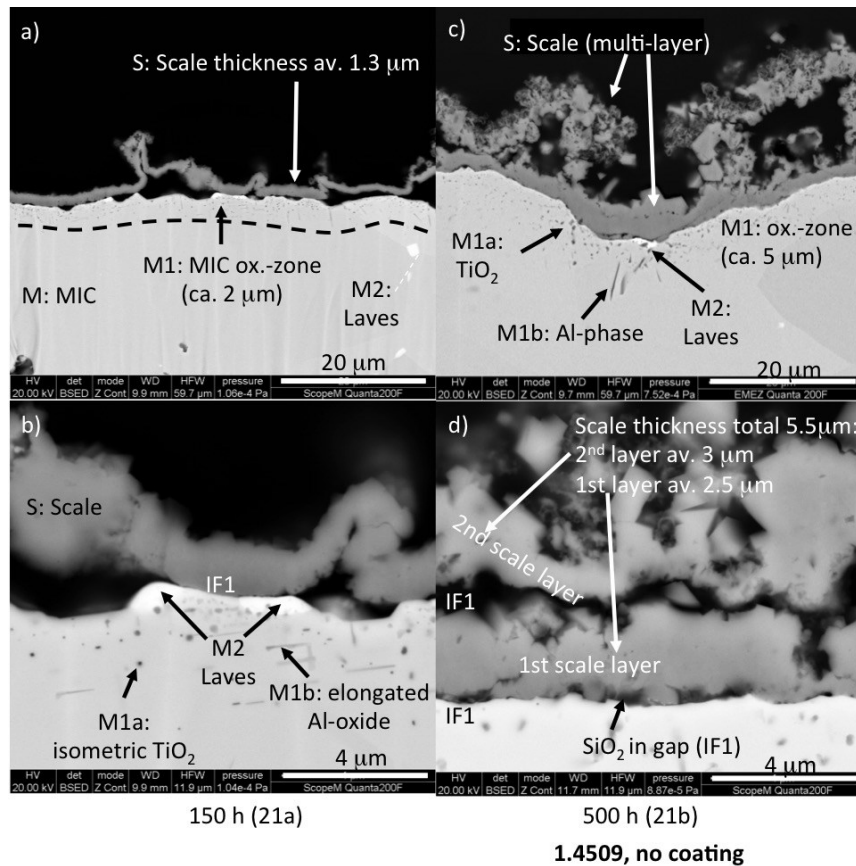


Fig. 2.23: Qualitative microstructure evolution of ferritic steel 1.4509 upon oxidation in Air at 850°C after 150 hours (a,b) and 500 hours (c,d)

Hence, compared to Crofer 22 APU the ferritic steel 1.4509 reveals some marked problems, which are: a) enrichment of SiO<sub>2</sub> at both interfaces IF1 and IF2, b) delamination at these interfaces and, c) formation of a second oxidation layer. Thereby, delamination and formation of a second layer are interpreted as consequence of the SiO<sub>2</sub> enrichment at these interfaces. Other marked differences consider the MIC oxidation zone which is much thinner in 1.4509 and it contains Al-oxides in addition to Ti-oxides. The high abundance of laves phases in 1.4509 is another difference compared to Crofer.

#### c) Microstructure evolution upon oxidation of Crofer 22 APU with Co-coating:

The oxidation of Crofer 22 APU with Co-coating leads to formation of two different oxide layers. The bottom layer is a Cr-oxide scale (S) and the top layer consists of Co-Mn-Cr- spinel. Both layers reveal very good adhesion with the adjacent layers at the corresponding interfaces (IF1, IF2). The typical microstructure phenomena associated with oxidation do not change in principle during the first 3200 hours, except for the layers thicknesses which increase continuously. The main microstructure phenomena are the following. In the MIC domain, the internal oxidation layer contains numerous small, spherical Ti-oxides (M1). At the interface to the overlying Cr-scale, 'pits' are formed which are either empty (S2a, voids) or filled with Mn-rich spinel (S2b).

Furthermore, at IF1 large voids are locally formed (S1). The oxide layers are then bent around these voids (i.e. the oxide scale forms 'loop structures' around the voids). In addition, some small Mn-Cr-spinel inclusions are found inside the scale (S3) close to IF1. Overall, the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale (S) is very dense. In contrast, the Co-oxide layer contains numerous pores (C1), which are mainly localized close to the interface (IF2) with the underlying Cr-scale.

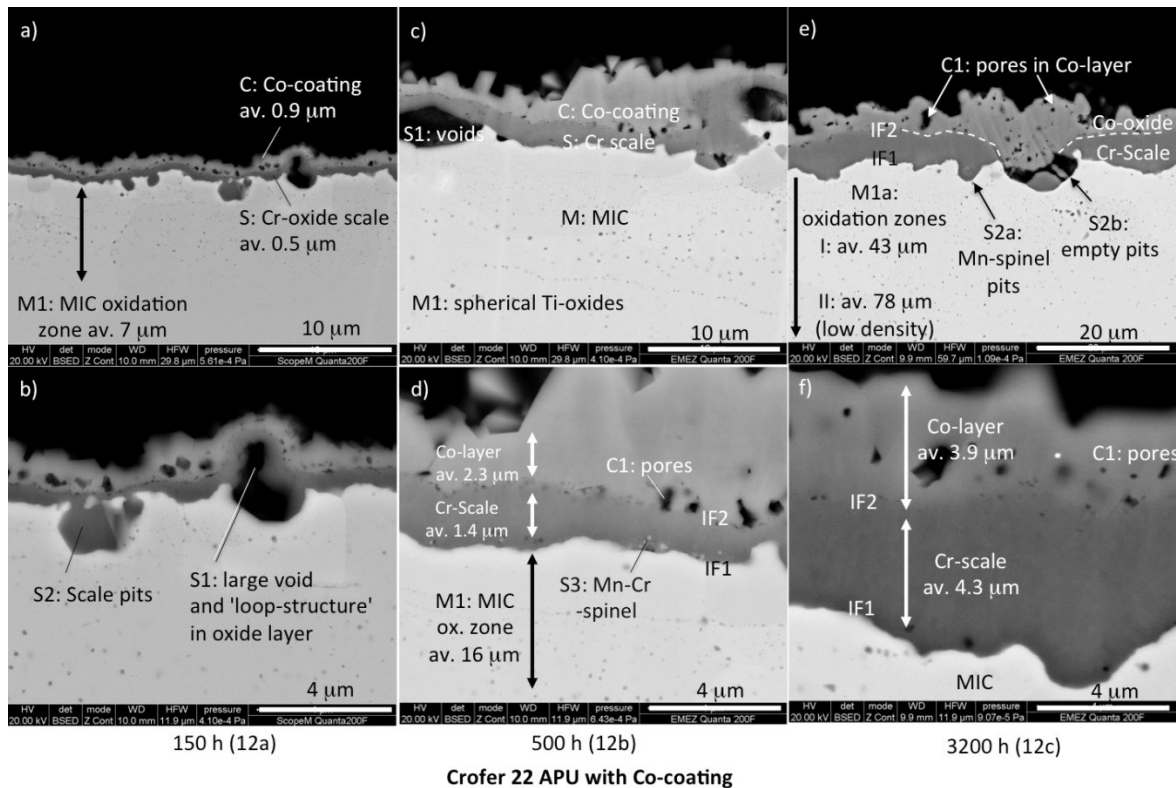


Fig. 2.24: Qualitative microstructure evolution of Crofer 22 APU with galvanic Co-coating upon oxidation in Air at 850°C after 150 hours (a,b), 500 hours (c,d) and 3200 hours (e,f).

#### d) Microstructure evolution upon oxidation of fss 1.4509 with Co-coating:

Oxidation of 1.4509 with Co-coating is in many ways different compared to 1.4509 (no coating) and also compared to Crofer with Co-coating. In general, there are two oxide layers: Cr-oxide scale at the bottom and Co-(Mn-Cr) spinel on top. In this material, the composition of the Co-oxide layer as well as its adhesion and mechanical integrity changes significantly over time.

- Change of adhesion and mechanical integrity: After 150 hours the oxidation layer is relatively dense and adhesion with MIC is good. After 500 hours numerous pores have formed at the interface between Cr-scale with MIC (IF1) as well as at the interface between Cr- and Co-oxide layers (IF2). In the pores at IF1 small  $\text{SiO}_2$  needles can be found, which lead to a reduction of adhesion. At longer oxidation times (i.e. 3200 hours) the Scale layer is completely disintegrated/fractured. The scale is completely delaminated from the MIC substrate (IF1). In addition, the Cr-scale layer is divided by an internal crack. In this crack and in the delamination zone at IF1 Si-oxide is enriched.

- Change of composition in Co-oxide layer and change of Cr-oxide thickness: After 150 hours the Cr-oxide layer is very thin ( $<1 \mu\text{m}$ ) and the Co-oxide layer is much thicker. The massive Co-oxide layer is divided into three zones. The bulk Co-layer in the middle consist of a Co-Mn-spinel. Below this bulk layer there is an interdiffusion zone where Cr is enriched (i.e. Co-Mn-Cr spinel). On top of it there is a thin layer that consists almost of pure Co-oxide. After 500 hours the Cr-oxide layer is slightly thicker ( $3.3 \mu\text{m}$ ). The thickness of the Cr-rich interdiffusion zone has increased at the expense of the bulk Co-(Mn) oxide layer. After 3200 the main part of the oxide scale consists now of Cr-oxide ( $22.5 \mu\text{m}$ ). In the lower part at IF1 the Cr-oxide is replaced by Cr-Mn oxide. The Co-layer on top (i.e. Co-Mn-Cr spinel) is only ca  $4 \mu\text{m}$  thick.

No explanation can be presented considering mechanisms associated with the observed compositional changes, non-continuous growth and 'shrinkage' of oxide layer thicknesses as well as delamination/fracturing. It is obvious that enrichment of Si-oxide triggers delamination, but this cannot account for all observed degradation phenomena.

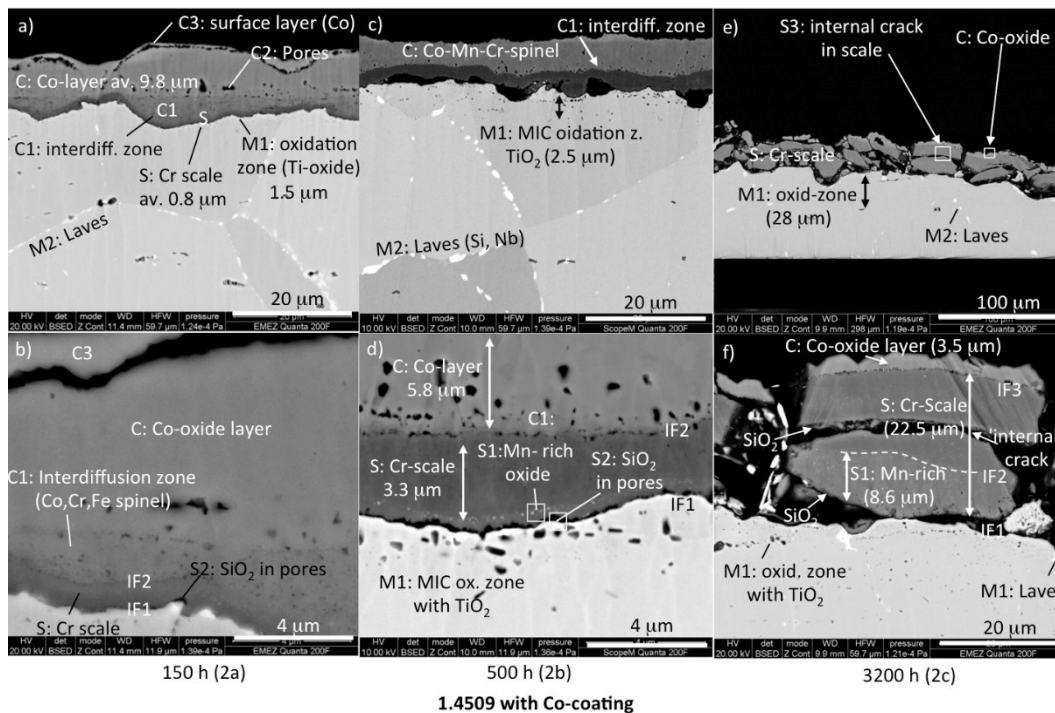


Fig. 2.25: Qualitative microstructure evolution of ferritic steel 1.4509 with galvanic Co-coating upon oxidation in Air at 850°C after 150 hours (a,b), 500 hours (c,d) and 3200 hours (e,f)

#### Thickness evolution of oxide layers (scale growth)

Fig. 2.26 represents a compilation of scale layers thicknesses and their evolution with oxidation time. The evolution of duplex scale layers consisting of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (blue) and spinel (red, green, violet) is shown in Fig. 2.26. The growth rate of Cr-oxide scale (blue) is generally lower on non-coated samples than Co-coated samples. This may be attributed to higher Cr-evaporation rates without coating (i.e. in non-coated samples lose more Cr by transport through the thinner scale layers).

As shown in Fig. 2.26 Si-oxide tends to be enriched at some specific interfaces in the layered scale structure of 1.4509 (without/coating). This Si-enrichment seems to trigger delamination e.g. at the scale-MIC interface (IF1).

Fig. 2.27 shows how deep the oxidation (i.e. mainly formation of Ti-oxides) propagates into the MIC substrate. In general, the oxidation zone is thicker in samples that are not coated. This is again compatible with the measured thicknesses of oxide layers, which are thinner for non-coated samples, which leads to better/faster supply of oxygen into the metal substrate of non-coated samples.

It must be emphasized that the oxidation zones in Crofer and 1.4509 are both dominated by formation of  $\text{TiO}_2$ , however not only the thickness of internal oxidation zone but also the microstructure and composition of co-precipitations are very different. Of particular importance is the abundance of laves phases (Si-Nb) at grain boundaries in 1.4509. This may hinder grain boundary diffusion (of oxygen), which may be a reason for relatively thin internal oxidation zone in 1.4509.



Last but not least, the thickness ratio of inner Cr-scale layer over outer spinel layer must be considered (especially for 1.4509). In contrast to the broad picture reported in literature, in our samples the spinel layer (outer scale) dominated over the Cr-oxide layer (inner scale). One reason for this unexpected result may be explained with relatively high Cr-evaporation rates, leading to Cr-depletion and thin Cr-oxide layers.

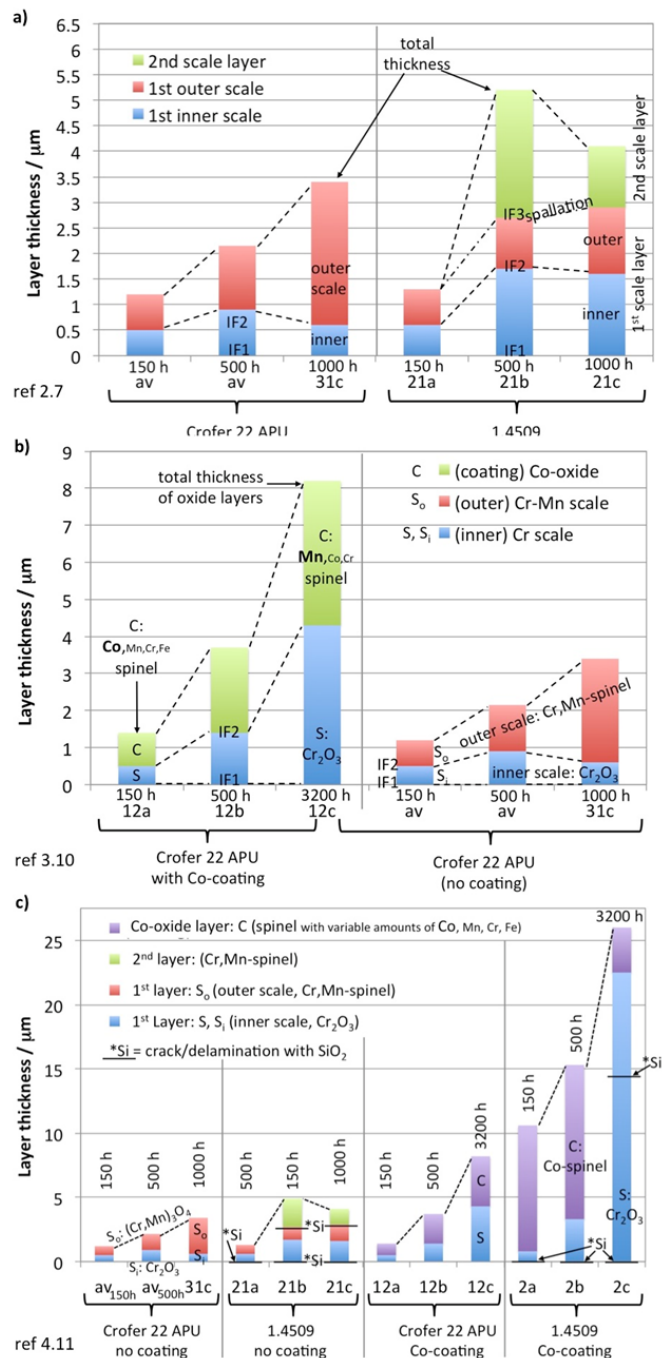


Fig. 2.26: a) Comparison of two non-coated ferritic stainless steels fss: left: Crofer 22 APU; right: 1.4509; b) Comparison of Co-coated and non-coated ferritic stainless steels fss: left: Crofer with Co-coating; right: Crofer without coating; c) Comparison of Crofer - no coating, 1.4509 - no coating, Crofer - with Co-coating, 1.4509 - with Co-coating

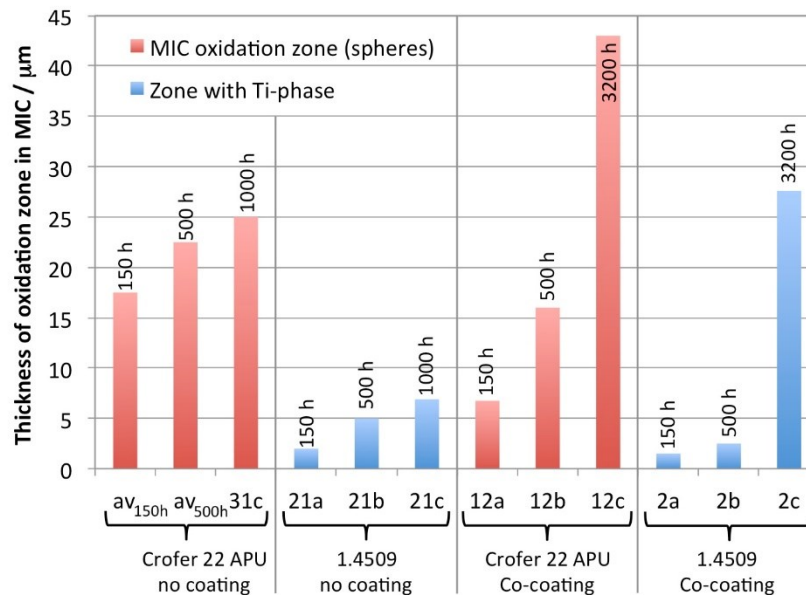


Fig. 2.27: Depth of internal oxidation in MIC, which is mainly associated with formation of Ti-oxides (ref 4.12).

#### Compositions of oxide layers:

##### a) Composition of oxide layers in Crofer 22 APU (no coating)

In Fig. 2.28 EDX profiles (a-c) and EDX spot analysis (d) are shown for Crofer that was oxidized for 150, 500 and 1000 hours. The EDX analyses are ZAF corrected, given in atom %. The nominal compositions for  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (inner scale) are 60% oxygen and 40% cations for spinel (outer scale,  $(\text{AB}_3\text{O}_4)$ ) 57.1% oxygen and 42.9%.

In Fig. 2.28a and 2.28b (i.e. 150 and 500 hours) the oxygen contents are close to 60% in inner scales (i.e.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) and distinctively lower in outer scales (spinel), which corresponds with the expected nominal compositions. However, in Fig. 2.28c (1000 hours) this difference in oxygen content between inner and outer scales has vanished.

A similar picture is obtained for the contents of cations. Fig. 2.28a and 2.28b (i.e. 150 and 500 hours) the inner scale is characterized by relatively high concentrations of Cr, whereas the outer layer consists of a mixture with Cr, Mn and some Fe. These results are compatible with the interpretation of inner scale being Cr-oxide and outer scale being Cr-Mn-(Fe) spinel. In Fig. 2.28c there is no clear compositional difference between inner and outer scale. Rather continuous compositional gradients are observed, with outward decreasing Cr and increasing Mn.

The compositional gradients after 1000 hours may be attributed to diffusion limitation associated with Cr-evaporation, which leads to a depletion of Cr and passive enrichment of Mn in the spinel which is growing on the surface/air side. At shorter times, the diffusion limitation may be less stringent, because of lower scale thicknesses.

In Fig. 2.28d the spot analyses are taken from the centre of each layer (inner and outer scales). Surprisingly the results for Cr-oxide (inner layer) reveal significant amounts of Mn (and sometimes also some Fe). This points, either to the existence of some secondary phases (spinel), or it may be artefacts associated with a large EDX excitation volume, which may result from a mixed analysis with contributions from the neighbouring layers (MIC or outer scale). For the outer scale (spinel) the Cr:Mn-ratio is roughly 50:50, which is observed for all three oxidation times (with mentioned variations/gradients after 1000 hours). At short oxidation times, the outer layer contains some Fe. After 1000 hours Fe is depleted in the outer layer, which indicates that Cr-scale acts as a barrier for outward diffusion of Fe.

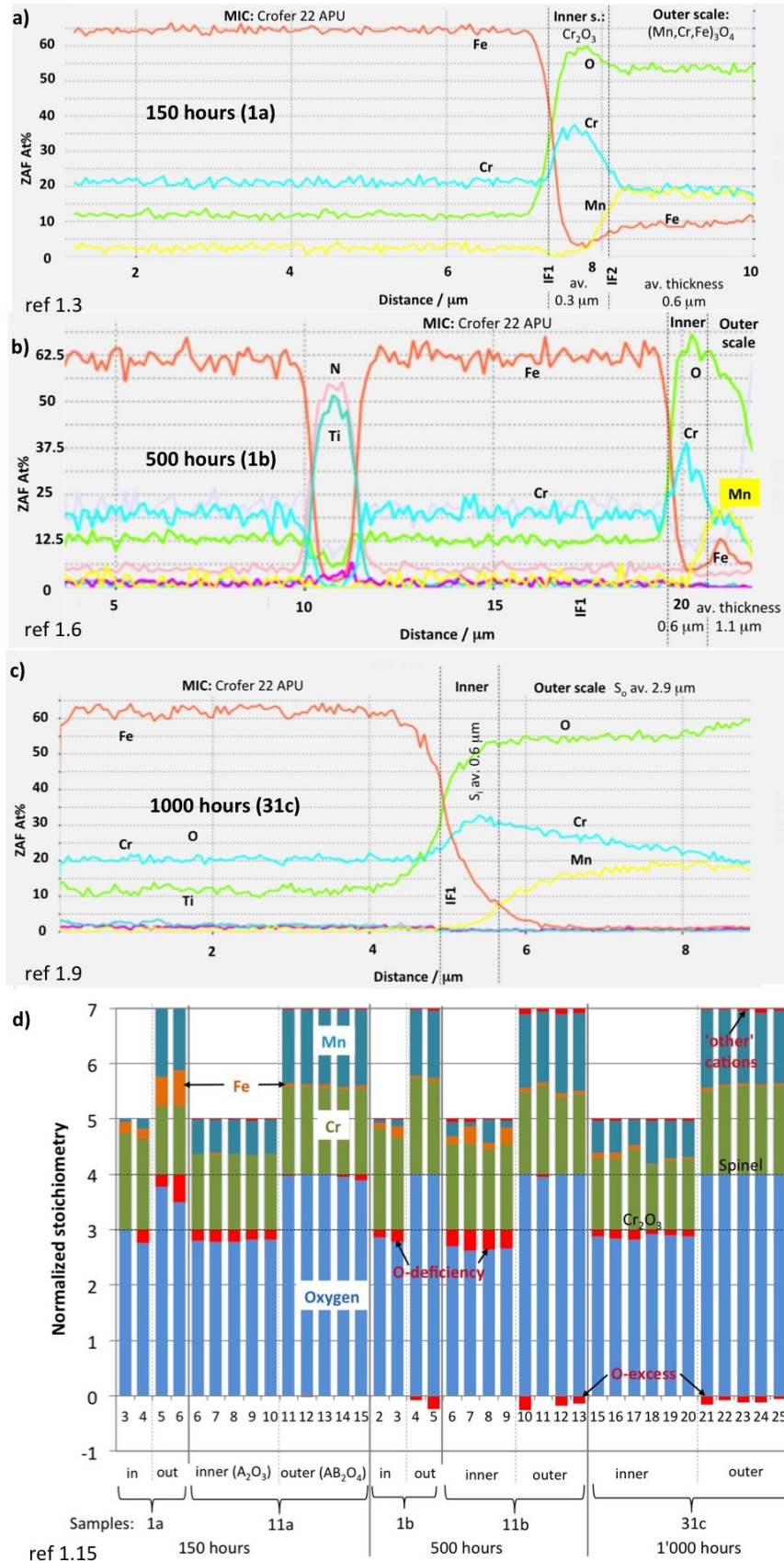


Fig. 2.28a-c) EDX profiles for Crofer 22 APU (no coating) oxidized for 150, 500 and 1000 hours, respectively.

Fig. 2.28d) EDX spot analyses (normalized to stoichiometric oxide and cation contents) for oxidized Crofer (no coating).

b) Composition of oxide layers in 1.4509 (no coating)

The EDX profiles (Fig. 2.29a, b) for 1.4509 show a Cr-rich inner layer and a Cr-Mn mixture for the outer (spinel) layer. After 500 hours there is also some detectable Si at the interfaces IF1 (MIC - scale) and IF2 (internal detachment between 1st and 2nd scale layer).

The spot analyses (Fig. 2.29c) reveal that the oxide compositions are different from the ones in Crofer scales. The inner scale in 1.4509 is almost pure Cr-oxide. In the outer scale the Cr:Mn-ratio is roughly 70:30, hence much higher Cr-contents in the outer layer. This result may indicate that in contrast to Crofer 22 APU diffusion limitation (associated with Cr-evaporation) is less stringent and thus Cr is not depleted in the spinel forming on the air side (i.e. at the scale surface).

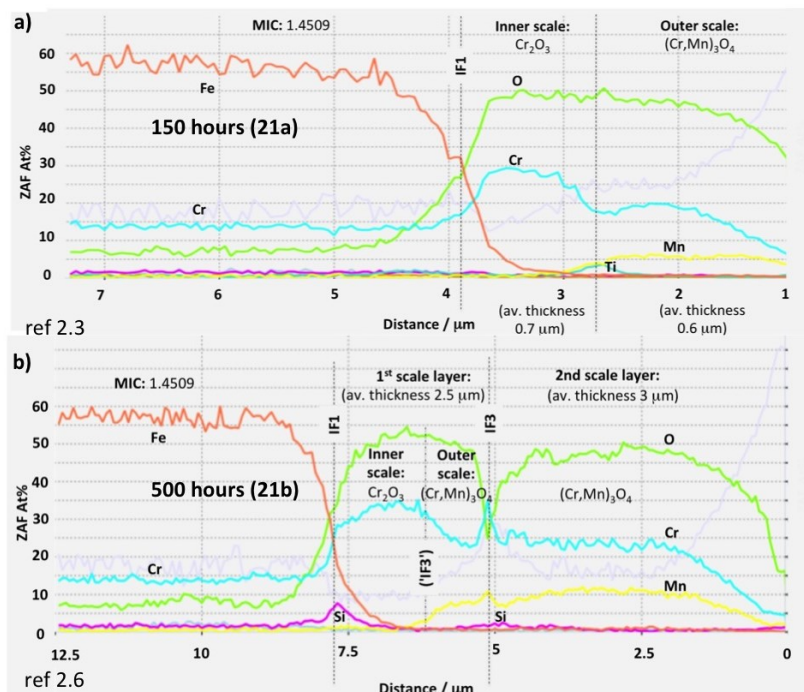


Fig. 2.29a-b) EDX profiles for 1.4509 (no coating) oxidized for 150, 500 and 1000 hours, respectively.

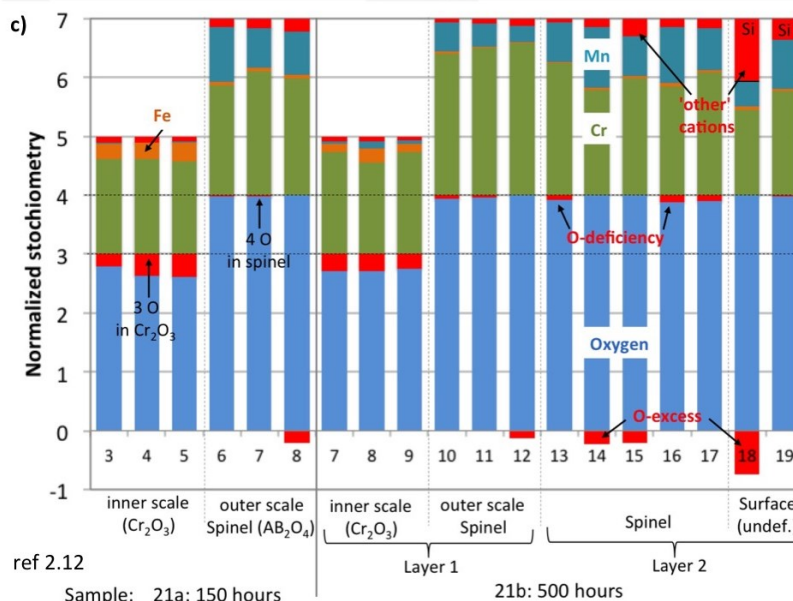


Fig. 2.29c) EDX spot analyses (normalized to stoichiometric oxide and cation contents) for oxidized 1.4509 (no coating)



### c) Composition of oxide layers in Crofer 22 APU with Co-coating

The scale of Crofer 22 APU with Co-coating basically consists of a Cr-oxide layer (inner scale) and a Co-oxide layer on top of it. The EDX profiles (Fig. 2.30a-c) document that the composition in the Co-oxide layer is continuously changing over time. At short oxidation time (150 hours) Co is the dominant species, with some lower amounts of Cr and Mn (and Fe). With increasing oxidation time, the amounts of Mn and Cr are growing at the expense of Co. Hence, there is a continuous supply of Cr and Mn from the MIC by outward diffusion. As a result of growing Co-oxide layer with finite 'Co-reservoir' this leads to a passive depletion of Co. Unfortunately, lower Co- and higher Cr-contents will lead to lower electrical conductivity of the spinel layer. The change of spinel compositions over time is quantified by means of EDX spot analyses (see Fig. 2.30d).

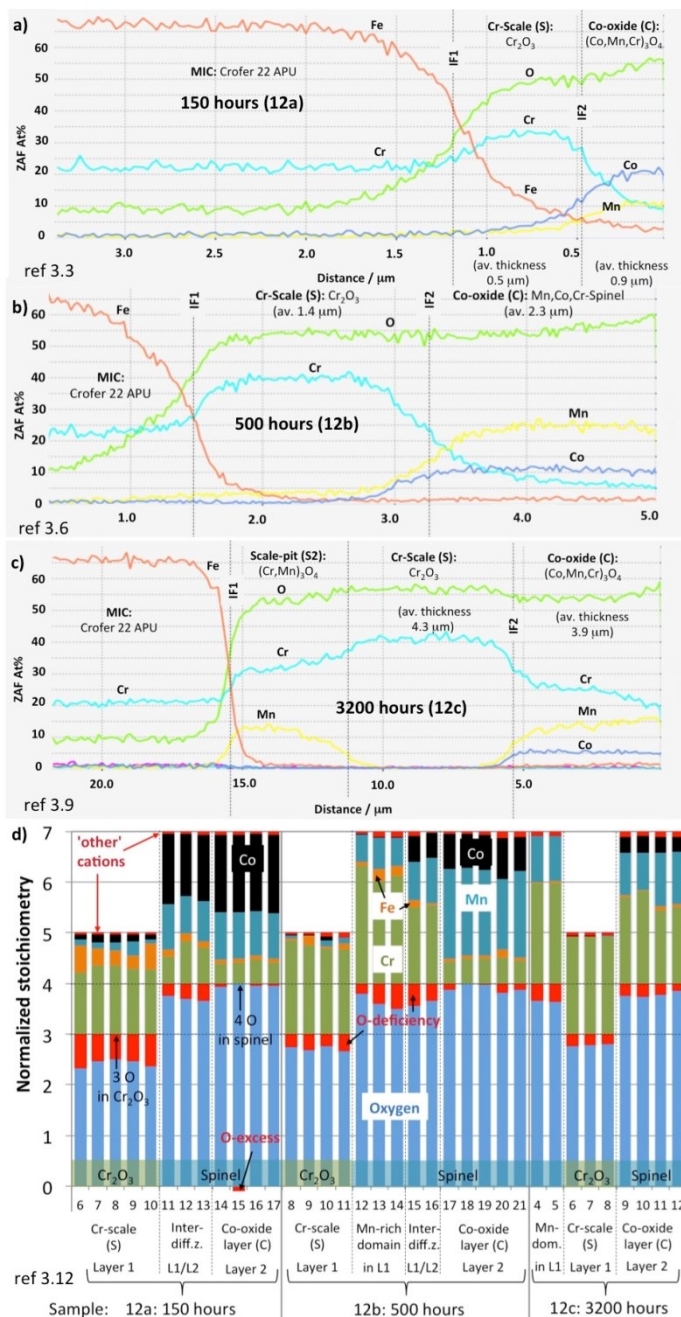


Fig. 2.30a-c) EDX profiles for Crofer 22 APU with Co-coating, oxidized for 150, 500 and 3200 hours, respectively.

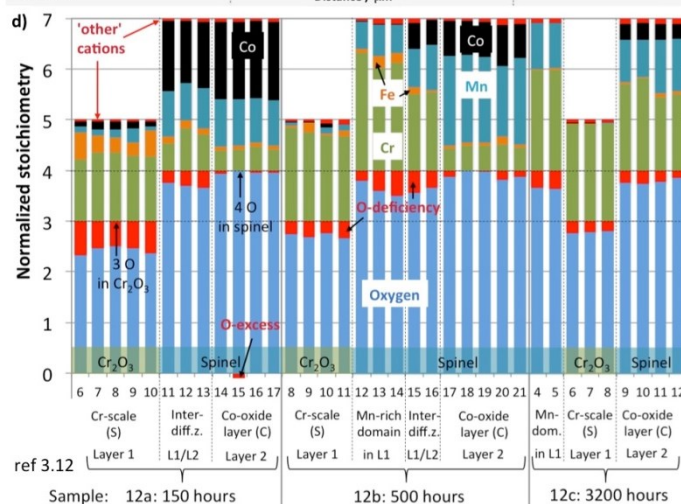


Fig. 2.30d) EDX spot analyses (normalized to stoichiometric oxide and cation contents) for oxidized Crofer with Co-coating

d) Composition of oxide layers in 1.4509 with Co-coating

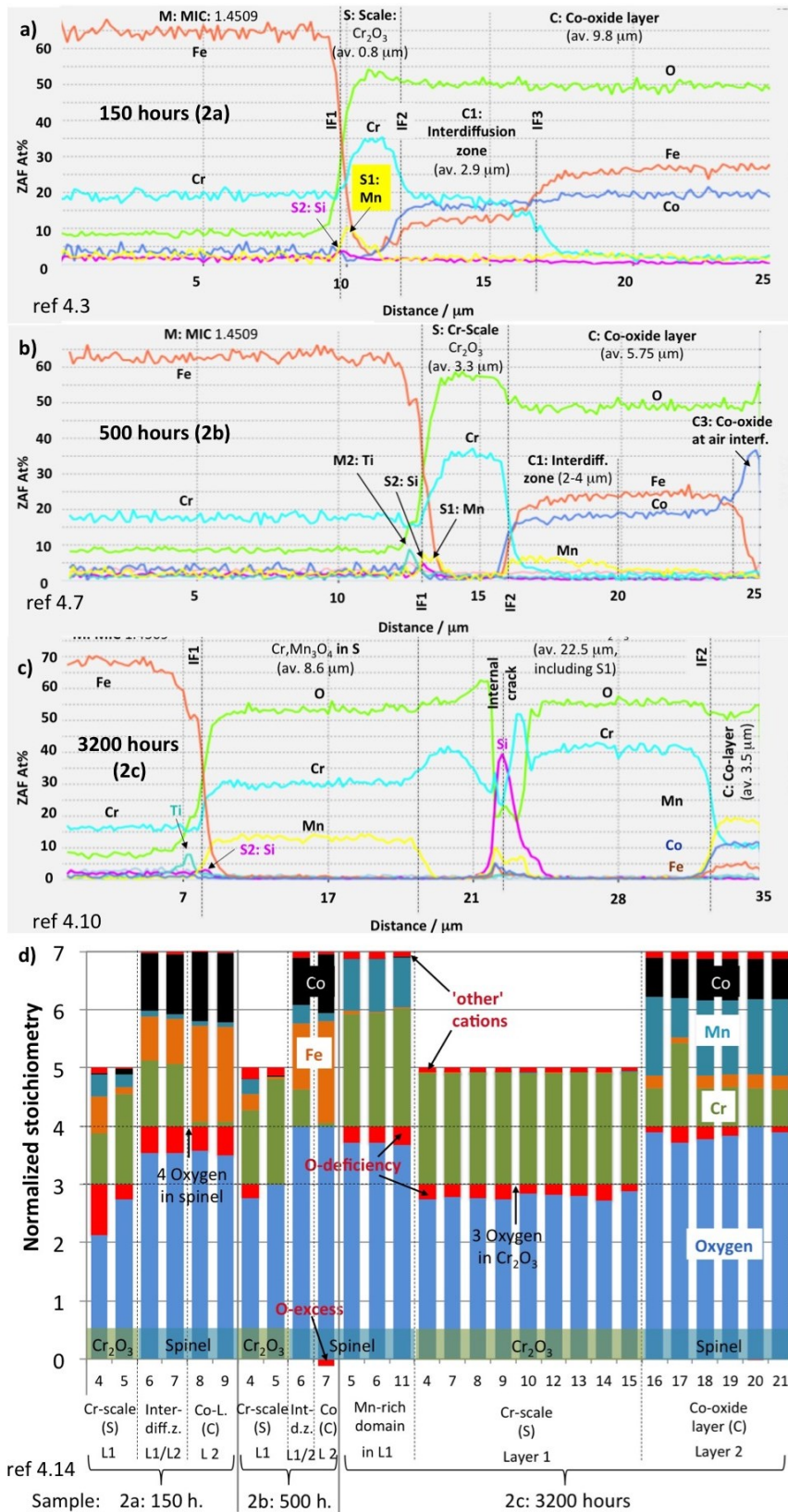


Fig. 2.31a-c) EDX profiles for 1.4509 with Co-coating, oxidized for 150, 500 and 3200 hours, respectively.

Fig. 2.31d) EDX spot analyses (normalized to stoichiometric oxide and cation contents) for oxidized 1.4509 with Co-coating.



The evolution of oxide layers and their compositions show a complex pattern for 1.4509 with Co-coating (See Fig. 9a-c). At short oxidation times of about 150 and 500 hours, there is only a thin  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  scale underneath a massive Co-oxide layer. This Co-oxide layer contains significant amounts of Fe and Cr, but lesser amounts of Mn. After 1000 hours composition, thickness and microstructure of the oxide layers have drastically changed. The thick  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer is now the dominant layer. The Co-oxide layer has now higher amounts of Mn, but lower amounts of Cr, and Fe has almost vanished. Hence with time Mn is increasing at the expense of Cr and Fe.

An important feature in 1.4509 is the enrichment of Si-oxide at IF1 (MIC-scale interface) and also in the internal delamination zone (between 1st and 2nd scale layers). Hence, Si enrichment at the bottom of and inside the scale most probably triggers scale detachment at prolonged oxidation times.

e) Summary of (average) oxide compositions from EDX spot analyses:

**Crofer 22 APU, no coating:**

|                                                             |            |                                                                          |
|-------------------------------------------------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Inner scale ( $\text{A}_2\text{O}_3$ ) in samples 1a, 1b    | 150 hours  | = $\text{Cr}_{1.73}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_{3-\square}$  |
| Inner scale ( $\text{A}_2\text{O}_3$ ) in samples 11a, 11b  | 500 hours  | = $\text{Cr}_{1.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\square}$  |
| Inner scale ( $\text{A}_2\text{O}_3$ ) in samples 31c       | 1000 hours | = $\text{Cr}_{1.31}\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{3-\square}$ |
| Outer scale ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) in samples 1a, 1b   | 150 hours  | = $\text{Cr}_{1.48}\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.32}\text{O}_{4-\square}$  |
| Outer scale ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) in samples 11a, 11b | 500 hours  | = $\text{Cr}_{1.53}\text{Mn}_{1.37}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4-\square}$  |
| Outer scale ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) in samples 31c      | 1000 hours | = $\text{Cr}_{1.6}\text{Mn}_{1.35}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{4-\square}$  |

**1.4509, no coating:**

|                                                          |            |                                                                               |
|----------------------------------------------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Inner scale ( $\text{A}_2\text{O}_3$ ) in samples 21a    | 150 hours  | = $\text{Cr}_{1.7}\text{Mn}_{0.01}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\square\square}$ |
| Inner scale ( $\text{A}_2\text{O}_3$ ) in samples 21b    | 500 hours  | = $\text{Cr}_{1.76}\text{Mn}_{0.07}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_{3-\square}$      |
| Inner scale ( $\text{A}_2\text{O}_3$ ) in samples 21b    | 1000 hours | = in prep.                                                                    |
| Outer scale ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) in sample 21a    | 150 hours  | = $\text{Cr}_{2.11}\text{Mn}_{0.83}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{4-\square}$      |
| Outer scale ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) 1st layer in 21b | 500 hours  | = $\text{Cr}_{2.58}\text{Mn}_{0.39}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{4-\square}$      |
| Outer scale ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) 2nd layer in 21b | 500 hours  | = $\text{Cr}_{2.1}\text{Mn}_{0.86}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{4-\square}$       |
| Outer scale ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) in 21c           | 1000 hours | = in prep.                                                                    |

**Crofer 22 APU, with Co-coating:**

|                                                       |        |                                                                                                |
|-------------------------------------------------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /Cr-scale layer of sample 12a | 150 h  | = $\text{Cr}_{1.32}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.13}\text{O}_{3-\square\square}$ |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Cr-scale layer of sample 12b | 500 h  | = $\text{Cr}_{1.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{3-\square\square}$  |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /Cr-scale layer of sample 12c | 3200 h | = $\text{Cr}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_{3-\square\square}$                                |
| Mn-rich pits (spinel) at IF1 (MIC-L1), 12b            | 500 h  | = $\text{Cr}_{2.22}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.19}\text{O}_{4-\square}$                       |
| Mn-rich pits (spinel) at IF1 (MIC-L1), 12c            | 3200 h | = $\text{Cr}_{2.03}\text{Mn}_{0.93}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{4-\square}$                       |
| Spinel, interdiffusion zone (L1/2), 12a               | 150 h  | = $\text{Co}_{1.33}\text{Mn}_{0.82}\text{Fe}_{0.14}\text{Cr}_{0.7}\text{O}_{4-\square}$        |
| Spinel, interdiffusion zone (L1/2), 12b               | 500 h  | = $\text{Co}_{0.52}\text{Mn}_{0.83}\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_{1.52}\text{O}_{4-\square}$        |
| Spinel, Co-oxide layer (L2), 12a                      | 150 h  | = $\text{Co}_{1.54}\text{Mn}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{Cr}_{0.41}\text{O}_{4-\square}$       |
| Spinel, Co-oxide layer (L2), 12b                      | 500 h  | = $\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{1.71}\text{Fe}_{0.08}\text{Cr}_{0.48}\text{O}_{4-\square}$       |
| Spinel, Co-oxide layer (L2), 12c                      | 3200 h | = $\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{Fe}_{0.04}\text{Cr}_{1.68}\text{O}_{4-\square}$       |

*Relationship between oxide layer thickness, composition and ASR: Towards quantitative prediction of ASR-evolution associated with scale formation:*

The measured growth of oxide layer is currently compared with literature data for the same or similar materials system. Fig. 2.32 shows an example for Crofer 22 APU. The scale growth described by Linder et al and by Park et al is faster than what is measured with our experiments. In addition, the thin Cr-inner layer is in marked contrast to most descriptions in literature. As discussed in chapter 2.5.3, the Cr-depletion in the outer layer and the thin Cr-oxide scale indicate high evaporation rates and limitation by Cr-diffusion. Apparently, this was not so much the case in the experiments reported in literature.

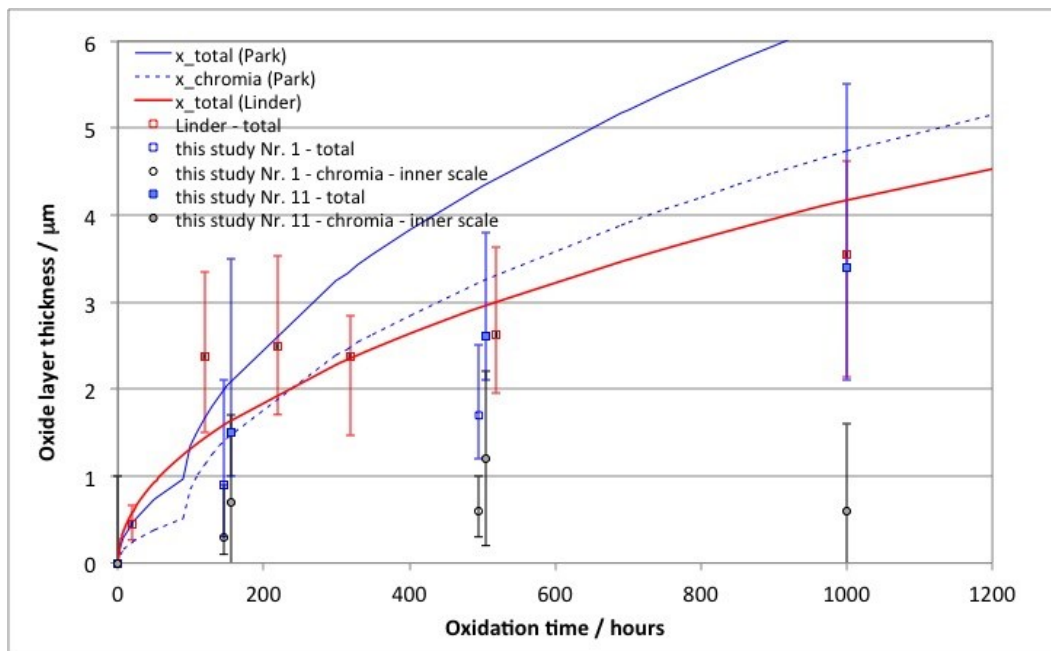


Fig. 2.32: Example of comparison of measured thicknesses of oxide layers with data from literature. Curves represent growth laws (parabolic from Park et al, and non-parabolic from Linder et al).

As an outlook, we can now calculate the evolution of ASR (associated with scale formation), based on the measured thickness evolution for different oxide layers. Since we also know the exact compositions of Cr-oxide and the various spinel layers (Mn-Cr / Co-Mn-Fe / Mn-Co-Cr), we can have a good estimation of the corresponding electrical conductivities. These that thus allow to compute the ASR evolution. The comparison with experimental ASR curves allows to identify effects that are not covered with thickness and composition, such as delamination increased porosity and enrichment of Si-oxide at the interfaces.

#### *Mass balance model for MIC oxidation:*

A mass balance model is developed for the oxidation of metallic interconnectors (MIC) consisting of ferritic stainless steel, whereby a duplex layer with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  inner scale and Cr-Mn spinel outer scale is typically formed. The model is based mainly on the consideration of the time dependent changes of layer thicknesses and it also takes into account the compositions and densities of reactants and products. For this purpose, input from exposure experiments and post-mortem analysis is used. Such exposure experiments were performed with Crofer 22 APU and industrial ferritic steel (1.4509) in air (2%  $\text{H}_2\text{O}$ ) at 850°C over a time span of up to 2000 hours. During exposure tests, samples were removed periodically for time-lapse analysis by BIB-SEM (determination of layer thicknesses) and EDX (determination of chemical compositions in each layer/phase). In addition, Cr-evaporation rates (from literature) are also included in the mass balance model.



For the derivation of the bulk material balance at the reaction site we consider the reactants nos. 1 and 2 (MIC and Air.), which are replaced by two product phases (nos. 3 and 4 or  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ ). The mass change of the  $i^{\text{th}}$  component associated with this replacement may be given by:

$$\Delta m_{i(t)} = \omega_i^3 \rho_3 V_3 (1 - \phi_3) + \omega_i^4 \rho_4 V_4 (1 - \phi_4) + \int_0^t k_i(t) dt - \omega_i^1 \rho_1 V_1 - \omega_i^2 \rho_2 V_2$$

where  $\omega_i$  is the weight fraction of the  $i^{\text{th}}$  component in the reactants and products,  $\rho$  denotes density, and  $V$  is the volume of the newly formed phases ( $V_3$  and  $V_4$ ) and consumed MIC ( $V_1$ ).  $V_2$  is a hypothetical volume of air from which the oxygen was used for the oxidation.  $\phi_3$  and  $\phi_4$  are the porosities in the two scale layers.  $K_i$  is the evaporation given in  $\text{gcm}^{-2}\text{h}^{-1}$  and  $t$  is the time during which the oxide scale grew.

The oxidation of ferritic steel may be associated with an increase in volume, whereby the change in volume is largely unknown. Thus, the initial position of the MIC-air interface is unknown, and no values are known for volume  $V_1$  (consumed MIC) in eq. 1. By setting the length of the system in  $y$ - and  $z$ -directions to one unity of length we rewrite equation 1 as

$$\Delta m_i = \omega_i^3 \rho_3 d_1 (1 - \phi_3) + \omega_i^4 \rho_4 d_2 (1 - \phi_4) + \int_0^t k_i(t) dt - \omega_i^1 \rho_1 \frac{x}{f_{V1}} (d_1 + d_2) - \omega_i^2 \rho_2 \frac{1-x}{f_{V2}} (d_1 + d_2)$$

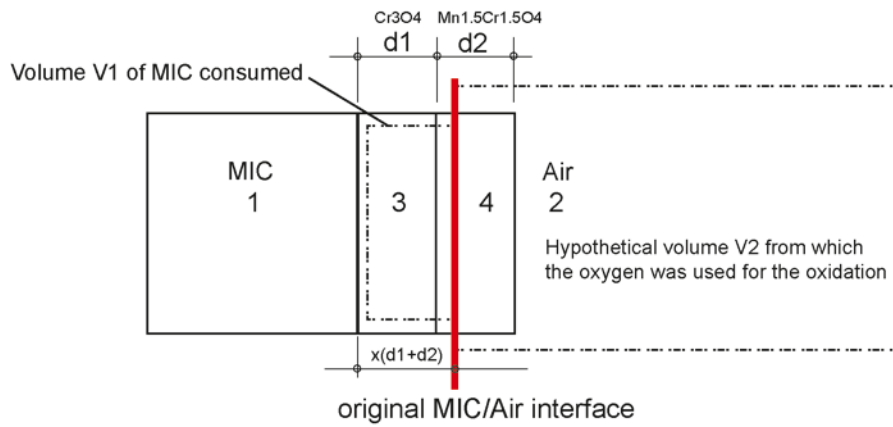


Fig. 2.33. a) Schematic sketch showing the geometry of a two-layer oxide scale that grows on the expense of MIC. The sketch shows some variables that were used for the mass-balance considerations. Note:  $d_1$  and  $d_2$  (layer thicknesses) and phase compositions of oxide layers are known from post mortem analysis (BIB-SEM and EDX) where  $f_{V1}$  describes the change in volume associated with the replacement at the MIC-scale replacement front.  $f_{V2}$  is the ratio between the scale volume that grows into air and the air volume from which the oxygen was used for the oxidation. The calculations are made for a number of possible positions of the original MIC-Air interface, where the parameter  $x$  accounts for the position of this MIC-Air interface. The values related to the weight fractions, densities and scale widths used in the calculations are given in the table.

Table 2.3: Mass fractions, densities and scale widths for MIC and oxide phases in duplex scale. The data represents a sample of oxidized ferritic steel (Crofer 22 APU) after exposure to air at  $850^\circ\text{C}$  for 500 hours.

| Mass fraction/Density   | MIC    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Air (850C) |
|-------------------------|--------|--------------------------------|-------------------------------------|------------|
| w <sub>Cr</sub> [-]     | 0.185  | 0.495                          | 0.354                               | -          |
| w <sub>Mn</sub> [-]     | 0.005  | 0.161                          | 0.335                               | -          |
| w <sub>Fe</sub> [-]     | 0.796  | 0.036                          | 0.025                               | -          |
| w <sub>O</sub> [-]      | -      | 0.312                          | 0.285                               | 0.231      |
| W <sub>Si</sub> [-]     | 0.005  | -                              | -                                   | -          |
| W <sub>Ti</sub> [-]     | 0.0035 | -                              | -                                   | -          |
| ρ [g cm <sup>-3</sup> ] | 7.7    | 5.22                           | 4.93                                | 3.14e-04   |
| l [m]                   | -      | 1.2                            | -                                   | -          |
| l <sub>2</sub> [m]      | -      | -                              | 1.4                                 | -          |

Holcomb and Alman (2006) determined maximal reactive Cr evaporation rates by calculating partial pressures of Cr bearing gaseous species from thermodynamic data. These figures were compared with experimentally determined evaporation rates recently determined by Falk-Windisch et al. (2016) (Fig. 2.34). For the temperature (850°C) and growth time (500h) related to our experiments we obtain  $1.16\text{e-}3 \text{ g cm}^{-2}$  and  $1.13\text{e-}4 \text{ g cm}^{-2}$  of evaporated Cr using the evaporation rates of X and Y, respectively. Of the total Cr that must be transferred through MIC towards the growing oxide scale, most evaporates when reactive evaporation rates are taken into account. In such a case, the extent of Cr transfer is dominated by evaporation, which seems unrealistic. Experimentally derived evaporation is one order of magnitude smaller and the proportion of Cr, which evaporates from the total amount of transported Cr is significantly reduced when considering these evaporation rates (see below). Hence, we used the evaporation rates determined by X for the mass balance calculations.

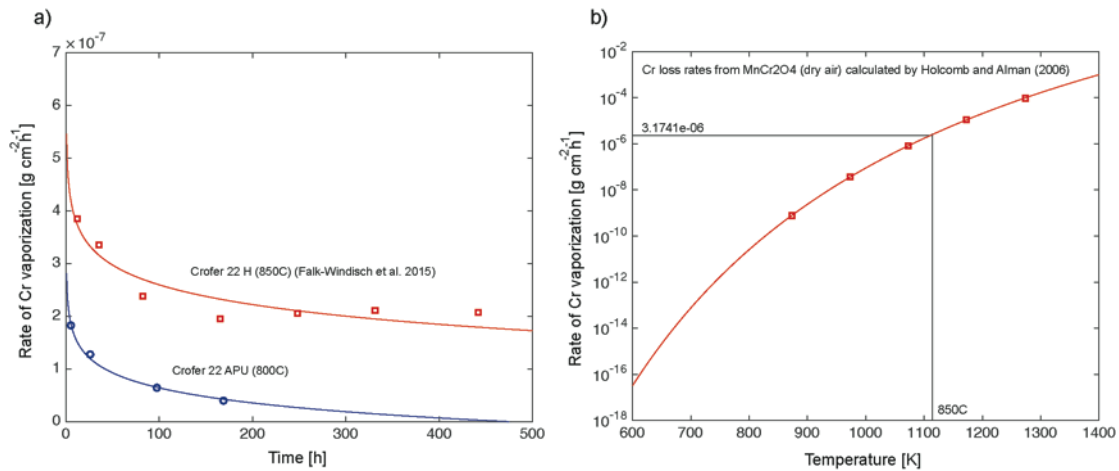


Fig. 2.34: a) Experiments (left) and b) Reactive evaporation over spinel (right).

Bulk gains ( $\Delta n > 0$ ) and losses ( $\Delta n < 0$ ) of Cr, Mn, Fe and O associated to scale formation are shown as function of volume changes along the reaction interface in Fig. 2.35a. Calculations were done for a range of feasible positions of the original MIC-Air interface at  $0.3(d_1+d_2)$ ,  $0.46(d_1+d_2)$  and  $0.8(d_1+d_2)$  from the MIC-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> replacement front. The position  $0.46(d_1+d_2)$  corresponds to the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interface according to SEM analysis. The porosity in the two layers was set zero and  $f_{v_2} = 1$ . Fig. 2.35a shows that for the considered range of volume changes and positions of original MIC-Air contacts, Cr, Mn and O must be transferred towards the growing scale. Except in the very unlikely case that the complete scale grows inward ( $x=1$ ) and for a substantial decrease in volume ( $f_v < 0.5$ ), no Cr has to be transported towards the growing scale. Because the scale grows due to metal oxidation a growth scenario associated with a volume decrease is considered as being unlikely. Fe is released from the reaction interface. The released amount becomes bigger with increasing inward growth and decrease in volume change. It is expected that Cr and Mn diffuse towards the MIC-Scale reaction interface and the excess Fe diffuses away from that interface back into the MIC.

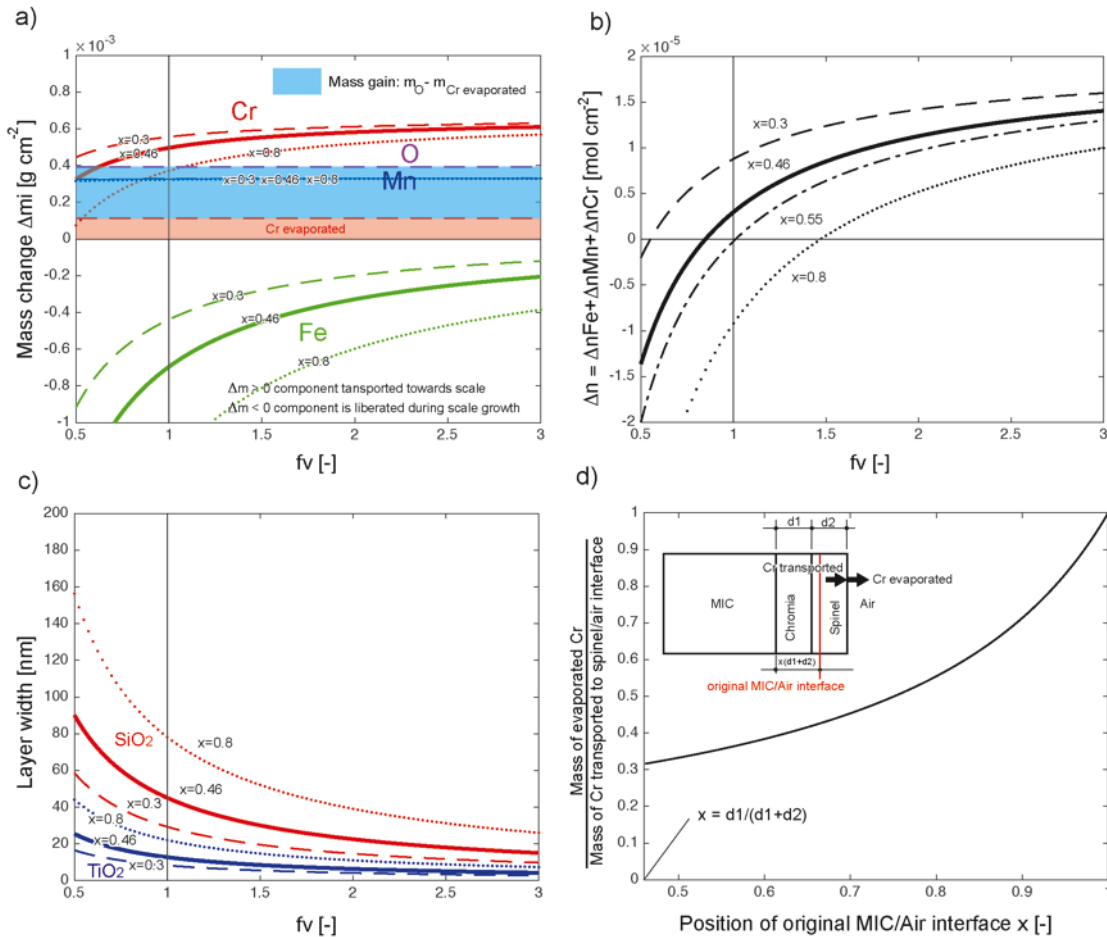


Fig. 2.35: a) Gains and losses of Cr, Mn, Fe, and O related to the formation of a two-layer oxide scale on the expense of MIC as a function of volume changes at the reaction interface. The O is the quantity, which has to be transported from the air to the growing scale. Positive values mean that these species had to be transported from the bulk MIC towards (or through) the MIC-scale interface and negative values indicate that the Fe species has to diffuse away from the interface ('back-diffusion' into the MIC) b) Summed quantity of lost and gained transition metals at the reaction interface as function of volume changes at the reaction interface. c) Width of the precipitated layer of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> that can be expected if all Si and Ti that is released from reaction interface oxidizes. d) Ratio between the mass of Cr that vaporize at the spinel-air boundary and total mass of Cr that arrives at the spinel-air interface. The part that is not evaporated is used for spinel growth.

In order to draw conclusions on the position of the original interface and possible volume changes, the mass changes in units of grams are converted into number of moles by a division of molar mass. The summed quantity of lost and gained transition metals in moles/cm<sup>2</sup> at the reaction interface give insight into the reaction kinetics (Fig. 2.35b). It is interesting to note that if the original MIC-Air interface lies close the present chromia-spinel interface but within spinel ( $x \sim 0.55$ ), the supplied and removed amount of metals will cancel out provided that the transformation occurs at constant volume conditions. Microstructural observations indicate that the original interface was indeed at this position. There is no microstructural evidence of stress-induced deformation, which may be associated with an increase in volume. Hence, we favour a volume constant transformation scenario where the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interface corresponds to the original MIC-Air interface. Assuming that this is indeed the case, mass balance considerations indicate that Cr, Mn and Fe diffusion in MIC occurs as coupled multicomponent diffusion where the fluxes are balanced.

Si that was released from the reaction interface (due to inward growth of the oxidation front) is expected to oxidize. Assuming that it precipitates as amorphous  $\text{SiO}_2$  along the interface, the precipitated layer width can be calculated. A density of  $2.196 \text{ g/cm}^3$  was used for  $\text{SiO}_2$ . Depending on the volume change and position of the original MIC-Air interface the calculated  $\text{SiO}_2$  layer widths ranges between several tens and 200 nanometers. The same was calculated for  $\text{TiO}_2$  whereas the density was set to  $4.24 \text{ g/cm}^3$ . The width of the  $\text{TiO}_2$  layer is expected to not exceed about 20 nm (Fig. 2.35c).

From the point of view of kinetics it is interesting to know how much of the Cr arriving at the spinel-air boundary is vaporized, respectively how much is used for the growth of spinel. Fig. 2.35d shows that depending on the position of the original interface, the proportion of vaporized Cr varies between 0.3 and 1.0. For the case where MIC oxidation is controlled by coupled multicomponent diffusion (and associated balanced fluxes), we obtained  $x=0.55$ . In this case the proportion of vaporized Cr is relatively low (i.e. ca. 1/3).

At this stage the model only describes the oxidation of uncoated Crofer 22 APU. But it can be adapted in future also for interconnectors with protective coating (e.g. Co-coating) and for other types of interconnectors (1.4509). The quantitative microstructure analysis presented above (2.5.1-2.5.4) serves as a thorough basis for these modelling attempts.

### 3.2.4 References

- [2.1] J. Froitzheim, H. Ravash, E. Larsson et al. J. Electrochem. Soc 2010, 157 B1295-B1300
- [2.2] Linder, M., et al., Model-based prediction of the ohmic resistance of metallic interconnects from oxide scale growth based on scanning electron microscopy, Journal of Power Sources, 2014, 272, p. 595-605.
- [2.3] Yan, Y., et al., *Fabrication of reactive element oxide coatings on porous ferritic stainless steel for use in metal-supported solid oxide fuel cells*. Surface and Coatings Technology, 2015. **272**(Supplement C): p. 415-427.
- [2.4] Landkof, M., et al., *The Effect of Surface Additives on the Oxidation of Chromia-Forming Alloys*. CORROSION, 1985. **41**(6): p. 344-357.
- [2.5] Hou, P.Y. and J. Stringer, *The effect of surface-applied reactive metal oxides on the high temperature oxidation of alloys*. Materials Science and Engineering, 1987. **87**(Supplement C): p. 295-302.
- [2.6] Mrowec, S., J. Jedliński, and A. Gil, *The influence of certain reactive elements on the oxidation behaviour of chromia- and alumina-forming alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1989. **120-121**(Part 1): p. 169-173.

## 3.3 AP 3: MIC-Zell-Dichtung

Beim bisherigen System ist keine spezielle Dichtung zwischen dem zentralen Brenngaszufuhrkanal und dem Kathodenraum vorgesehen. Unter Betriebsbedingungen tritt daher eine Reaktion zwischen



der Lanthan-Strontium-Manganat (LSM) Kathode und dem Elektrolyten auf.<sup>[3.1]</sup> Diese Reaktion, auch „Zellfrass“ genannt, führt zu einer Reaktionszone in welcher alle Elemente der Kathode neue Verbindungen bilden, Abbildung 3.1. Die Dichtungseigenschaften dieser Zone gelten zwar als akzeptabel, von einem mechanischen Standpunkt hingegen ist diese fortschreitende Reaktionsfront unerwünscht. Zudem verhindert diese Reaktion die Verwendung dünnerer Elektrolyte, mit welchen der Zellwiderstand gesenkt werden könnte.

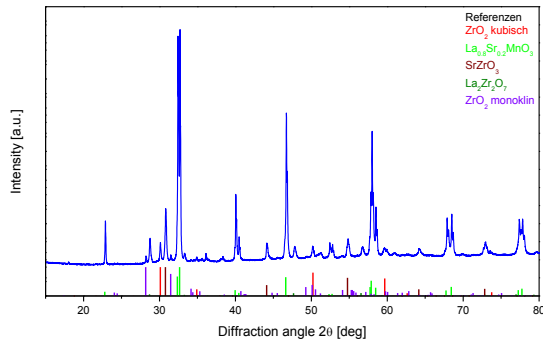
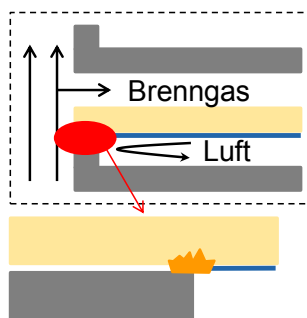


Abbildung 3.1: *links*: Schema zur Dichtungsthematik zwischen dem Brenngaskanal und der Kathode. *rechts*: Diffraktogramm der Phasen aus der Reaktionszone.

Die Aufgabe dieses Arbeitspakets ist es, eine Dichtung zu finden, welche folgenden Anforderungen genügt:

- Keine fortschreitenden Reaktionen mit Elektrolyt, MIC oder Kathode sowie keine Degradation unter SOFC-Bedingungen
- Dichtungswirkung mindestens so gut wie bei der bisherigen Dichtung
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient passend zu Elektrolyt und MIC
- Dichtungswirkung bei möglichst geringer notwendiger Kraftaufnahme
- Mögliche Integration in die Betriebsabläufe bei Hexis

### 3.3.1 Projektziele

Das Arbeitspaket und die oben allgemein formulierten Ziele wurden in vier Teilpakete unterteilt, welche im Folgenden genauer beschrieben werden. Diese Unterteilung widerspiegelt sich auch im Zeitplan und den Meilensteinen.

#### **Arbeitspaket 3.1: Assessment der bestehenden und nutzbaren Dichtungstechnologien, Materialauswahl**

Es soll ein Überblick über die bislang veröffentlichten Dichtungslösungen für SOFC-Anwendungen erstellt werden. Diese Konzepte sollen auf ihre Anwendbarkeit im Hexis Brennstoffzellenstapel untersucht und bewertet werden. Basierend darauf ist eine Auswahl der zu untersuchenden Konzepte zu treffen.

#### **Arbeitspaket 3.2: Konzeption, Aufbau und Evaluation Teststand**

Damit die Dichtungen rasch und einfach überprüft werden können, ist ein Teststand an der ZHAW notwendig. Die Anforderungen daran richten sich nach den Bedingungen im Brennstoffzellenstapel und nach den zu untersuchenden Dichtungskonzepten.

### Arbeitspaket 3.3: Materialauswahl, Test, Post-Mortemanalyse

Die kommerzielle Erhältlichkeit der Dichtungsmaterialien ist abzuklären. Die in Frage kommenden Dichtungen werden experimentell getestet und im Anschluss analysiert. Ziel ist es, ein Verständnis zu den Gründen des Versagens zu entwickeln resp. die Bedingungen für eine funktionierende Dichtung zu formulieren.

### Arbeitspaket 3.4: Evaluation 5-Zellen-Prüfstand

Die nach der in AP 3.3 vorgenommenen Selektion übrig gebliebenen Dichtungen sollen im 5-Zellen-Prüfstand unter realistischen Bedingungen erneut getestet werden.

#### 3.3.2 Status Meilensteine

Alle Meilensteine konnten wie geplant genommen werden (Abbildung 3.2). Eine detaillierte Arbeitsanweisung zur Herstellung und Anwendung der gewählten Dichtungsvariante wurde im Sinne des Wissenstransfers an Hexis übergeben.

| Projektjahr                                                                     | Jahr 1 |      |     |    | Jahr 2 |    |     |    | Jahr 3 |    |      |      |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------|------|-----|----|--------|----|-----|----|--------|----|------|------|
| Quartal                                                                         | I      | II   | III | IV | I      | II | III | IV | I      | II | III  | IV   |
| AP3-MIC-Zell-Dichtung                                                           |        |      |     |    |        |    |     |    |        |    |      |      |
| Assessment der bestehenden und nutzbaren Dichtungstechnologien, Materialauswahl |        | M3.1 |     |    |        |    |     |    |        |    |      |      |
| Konzeption, Aufbau, Evaluation Teststand                                        |        |      |     |    | M3.2   |    |     |    |        |    |      |      |
| Materialauswahl, Test, Post-Mortemanalyse                                       |        |      |     |    |        |    |     |    |        |    | M3.3 |      |
| Evaluation 5-Zellen-Prüfstand                                                   |        |      |     |    |        |    |     |    |        |    |      | M3.4 |

Abbildung 3.2: Zeitplan mit Meilensteinen für Arbeitspaket 3.

#### 3.3.3 Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

### Arbeitspaket 3.1: Assessment der bestehenden und nutzbaren Dichtungstechnologien, Materialauswahl

Die bekannten Dichtungslösungen für Hochtemperaturbrennstoffzellen lassen sich grob in vier Kategorien einteilen:

Erstens, metallische Dichtringe und –pasten, zumeist Edelmetalle wie Gold, Silber oder Platin. Diese werden wegen ihrer einfachen Applizierbarkeit bevorzugt bei kleinen SOFC-Testständen in der Entwicklung eingesetzt. Nachteilig sind Kriechen bei längeren Einsatzzeiten sowie die Materialkosten bei der Verwendung von Edelmetallen. Häufig ist auch die metallische Leitfähigkeit von Nachteil, was aber beim vorliegenden Set-up kein Problem darstellen würde.

Zweitens, Gläser resp. Glaskeramiken. Diese sind die am weitesten verbreitete Dichtungsform. Von Vorteil sind die guten Dichtungseigenschaften gepaart mit einer hohen Flexibilität betreffend der



Materialeigenschaften (Thermische Ausdehnung, Haftung, Kriechfähigkeit). Trotz allgemein guter chemischer Stabilität, können gewisse zugesetzte Elemente jedoch zu unerwünschten Reaktionen führen.<sup>[3.2, 3.3]</sup>

Drittens, Filze aus Tonmineralien oder keramische Pasten. Diese Dichtungsart ist sehr resistent gegenüber thermischen Spannungen aufgrund von unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von MIC und Elektrolyt und verfügt auch über gute chemische Eigenschaften. Von Nachteil sind die hohen Kompressionskräfte, die meist notwendig sind um akzeptable Dichtungseigenschaften zu erhalten.<sup>[3.4, 3.5]</sup>

Zuletzt gibt es verschiedene Varianten, die unterschiedlichen Dichtungsmaterialien zu kombinieren. Von keramisch gefüllten Gläsern über filzgefüllte Metaldichtungen bis hin zu glasinfiltrierten Filzdichtungen.<sup>[3.6, 3.7, 3.8]</sup>

Die Anforderungen im vorliegenden Projekt lassen vor allem Glaslote resp. Glaskeramiken in Frage kommen. Edelmetalldichtungen wurden vor allem aufgrund ihres Preises ausgeschlossen. Glimmerpapiere werden zwar teilweise auch unter SOFC- oder vergleichbaren Bedingungen eingesetzt, diese benötigen jedoch deutlich höhere Kräfte um zu dichten. Da von Seiten Hexis klar der Wunsch geäußert wurde, den Hauptteil der Spannkraft über die Zellen und nicht deren Dichtung zu leiten, fallen letztere weg.

Es wurden daher verschiedene Hersteller von Spezialgläsern identifiziert und kontaktiert. Während Heraeus sowie Johnson & Mathis kein Interesse an einer Zusammenarbeit hatten (aufgrund einer Konkurrenzsituation), stellte Schott bislang insgesamt fünf verschiedene Glaspulver zur Verfügung. Zudem konnte ein weiteres, bereits zu einer Folie verarbeitetes Glas von Kerafol bezogen werden. Die Firma ESL lieferte ebenfalls eine Glaslotpaste; die Paste selbst war angenehm zu verwenden, jedoch hatte das Glas einen unpassenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten, weshalb die Paste nicht weiter berücksichtigt wird. Die verbleibenden Gläser sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: *links*: Momentan verfügbare Dichtungsgläser und deren Zusammensetzung (nach EDX); *rechts*: Die vereinfachte Version der Tabelle zur Wahrung der GHV.

| Material        | Anteil an den Kationen (% at) |    |    |    |   |    | Material        | Glastyp               |
|-----------------|-------------------------------|----|----|----|---|----|-----------------|-----------------------|
|                 | Mg                            | Al | Si | Ca | Y | Ba |                 |                       |
| Schott G018-385 | 3                             | 3  | 42 | 45 | 6 |    | Schott G018-385 | Ca/Si, ohne Ba        |
| Schott G018-391 | 6                             | 2  | 53 |    | 7 | 32 | Schott G018-391 | Ba/Si                 |
| Schott G018-394 | 13                            | 3  | 53 | 18 | 4 | 9  | Schott G018-394 | Ca/Mg/Ba/Si, wenig Ba |
| Schott G018-397 | 7                             |    | 55 |    | 6 | 32 | Schott G018-397 | Ba/Si                 |
| Schott G018-409 | 31                            | 3  | 29 | 29 | 8 |    | Schott G018-409 | Mg/Ca/Si/Y/Al         |
| KeraGlas K03    |                               | 11 | 64 |    |   | 25 | KeraGlas K03    | Ba/Si                 |

### Arbeitspaket 3.2: Konzeption, Aufbau und Evaluation Teststand

Das Konzept für den Dichtigkeitsmessstand wurde mehrfach überarbeitet. Insbesondere wurde es vereinfacht im Vergleich zum im ersten Jahresbericht präsentierten Entwurf. Die Entscheidung dazu basiert auf mehreren Argumenten. Ursprünglich war die Idee, einen Teststand zu bauen, auf dem die Dichtungsbedingungen möglichst realitätsnahe nachvollzogen werden können. Genauere Betrachtung der Anforderungen zeigte jedoch, dass dies eine sehr komplexe und kostspielige Apparatur erforderlich gemacht hätte. Entweder hätte man die zu testenden Materialkombinationen (Metall / Glaslot / Elektrolyt) mit einer zusätzlichen Dichtung auf einer Halterung befestigen müssen oder wiederverwendbare (!) Halterungen hätten direkt aus den Metallen gefertigt werden müssen. Zudem ist im Projekt vorgesehen, die vielversprechendsten Kandidaten nach der Vorselektion in einem 5-Zellen-teststand zu testen, worin die Bedingungen praktisch komplett der Anwendung entsprechen.

Es wurden daher folgende Abstraktionen vorgenommen, welche den unten beschriebenen, einfachen Messaufbau ermöglichen: Erstens, die Dichtigkeit der Proben wurde jeweils nur bei Raumtemperatur gemessen. Zweitens, beim Auslagern auf Betriebstemperatur war die Atmosphäre auf beiden Seiten der Dichtung jeweils identisch (oxidierend oder reduzierend). Die Kompression der Dichtungen während des Einbrennens und Alterns war sehr gering (ca.  $1 \cdot 10^{-3}$  N/mm<sup>2</sup> Dichtungsfläche), was jedoch den erwünschten Anwendungsbedingungen entspricht. Somit können die chemischen Interaktionen und die Zyklenstabilität relativ einfach für verschiedene Materialkombinationen überprüft werden.

Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Testaufbau. Die Probe besteht aus einem Sandwich aus zwei gelochten Metallscheiben (Ø 30 mm), die jeweils mit einem Ring des zu testenden Glaslots (Ø 22 / 12 mm) auf einer durchgängigen Elektrolytscheibe befestigt sind. Die Probe besteht somit aus zwei Kammern, die separat getestet werden können. Die Dichtigkeitsmessapparatur besteht aus einem Schliff-Kern, welcher mit einem 3-Wegehahn verbunden ist, dessen weitere Ausgänge einerseits zu einer Vakuumpumpe und andererseits zu einem Vakuummessgerät führen. Nach dem Evakuieren kann mit dem Hahn ein sehr kleines Volumen isoliert werden (Schliffkern und Verbindungsstücke zum Sensor, ca. 33 ml); die Druckmessung in diesem Volumen ist daher sehr empfindlich auf allfällige Leckagen. Um eine der Kammern zu messen, wird die Probe leicht mit Vakuumfett eingerieben und mit einem flachen Silikondichtring versehen auf den Schliffkern aufgelegt.

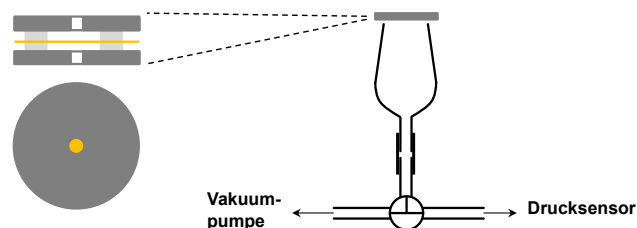


Abbildung 3.3: Schema einer Dichtigkeitsmessprobe (*links*) und der Dichtigkeitsmessapparatur (*rechts*).

### Arbeitspaket 3.3: Materialauswahl, Test, Post-Mortemanalyse

Typischerweise gibt es zwei Varianten wie Dichtungsgläser appliziert werden: Gebunden als Folien oder als viskose Pasten. Aufgrund der einfacheren Dosierbarkeit (konstante Dicke, Fläche definierbar über Schneiden oder Stanzen) fiel der Entscheid, aus den Schott-Gläsern Folien zu giessen. Die Pastenrezepte dazu wurden nur soweit optimiert, dass handhabbare, glatte und rissfreie Folien resultierten. Der Bindergehalt ist mit ca. 2 % Trockenmasse relativ gering und könnte noch erhöht werden, sollte eine höhere Flexibilität und Festigkeit der Folien gewünscht sein. Das Pastenrezept sowie das Vorgehen zum Giessen ist in der an Hexis übergebenen Arbeitsanweisung beschrieben. Das Keraglas K03 wurde bereits als Folie geliefert (350 µm) und enthält deutlich mehr organische Binder; entsprechend ist die Keraglas-Folie deutlich robuster in der Handhabung.

Vor den ersten Dichtigkeitsversuchen wurden einfache Haftungstests mit den verschiedenen Gläsern durchgeführt. Dazu wurden kleine Metallplättchen mit den Glasfolien belegt und mit einem Stück Elektrolyt abgedeckt. Diese Proben wurden bei 850 °C eingebrannt (300 K/h) und teilweise bereits thermisch zyklert. Anschliessend wurde die Haftung beurteilt (leichtes manuelles Belasten) und die Mikrostruktur der Gläser resp. der Grenzflächen unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet. Letztere ändert sich kaum in Abhängigkeit zu den Bindungspartnern (Abbildung 3.4). Bei den Barium-haltigen Gläsern ist an der Grenzfläche jedoch leichte Bariumchromat-Bildung zu beobachten. Grundsätzlich schmiegt sich das Glas jedoch gut an die Metalle und auch den Elektrolyten an und die Haftung der Proben ist auch soweit gut. Die Mikrostruktur der Gläser ist unabhängig davon, ob die Proben oxidierender oder reduzierender Atmosphäre ausgesetzt waren.



Bei allen Gläsern sind Poren zu sehen, bei G018-397 erreicht deren Durchmesser teilweise die Schichtdicke (Abbildung 3.5). Thermogravimetrische Untersuchungen ergaben, dass der Binder bereits bei ca. 500 °C komplett ausgebrannt ist. Da die  $T_g$  Werte aller Gläser über 600 °C liegen, sollte es sich dabei nicht um Verbrennungsgase handeln. Versuchsweise wurde trotzdem ein Test mit deutlich langsamerem Ausbrennen gemacht, dazu wurden Stücke der Glasfolien mit Elektrolytstücken getrennt gestapelt und mit ca. 10 g beschwert ausgebrannt (300 K/h vs. 30 K/h). Obwohl die Anzahl der Poren nicht deutlich reduziert war, verringerte sich doch deren Grösse, insbesondere bei G018-397 (Abbildung 3.5). Ein weiterer Versuch mit Sintern im Vakuum war nur mässig erfolgreicher. Während die Anzahl und vor allem die Grösse der Poren bei zwei der drei Gläsern reduziert werden konnte, waren diese bei G018-397 massiv vergrössert. Vermutlich war bei der Temperatur, bei welcher das Vakuum gestartet wurde (500°C nach 1h Haltezeit), bereits zu viel Luft/Gase in geschlossenen Poren gefangen. Laut Schott gelten die tabellierten  $T_g$ -Werte für die eingebrannten Glaskeramiken und die gemahlenen Gläser könnten beim ersten Aufheizen auch tiefere Erweichungspunkte aufweisen. Zudem sei eine gewisse Anzahl Blasen durchaus normal.

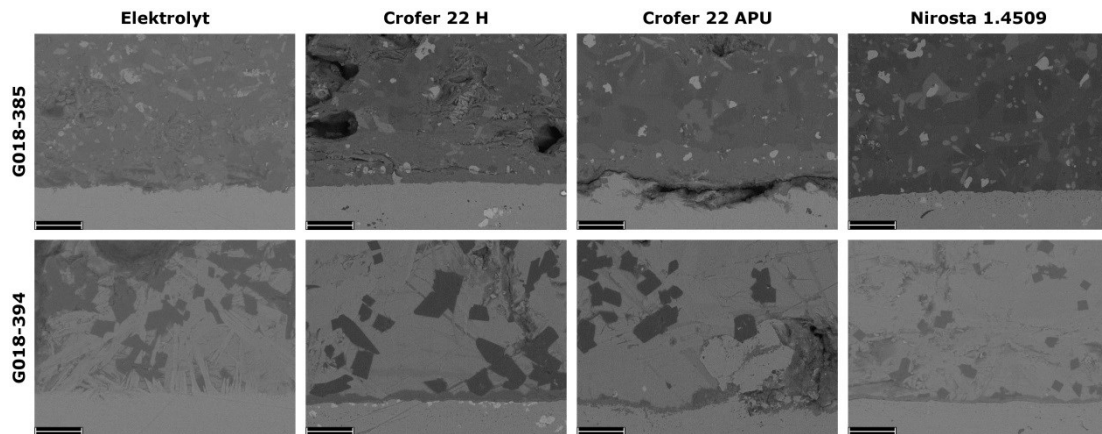


Abbildung 3.4: REM Aufnahmen der Grenzflächen des Ba-freien G018-385 und des Ba-haltigen G018-394 zum Elektrolyten resp. zu den drei Metallen. Die Glaskeramik ist jeweils oben im Bild zu sehen, der Massstab entspricht 10 µm. Der Riss bei der Probe G018-385 / Crofer 22 APU ist ein Artefakt der Probenpräparation.

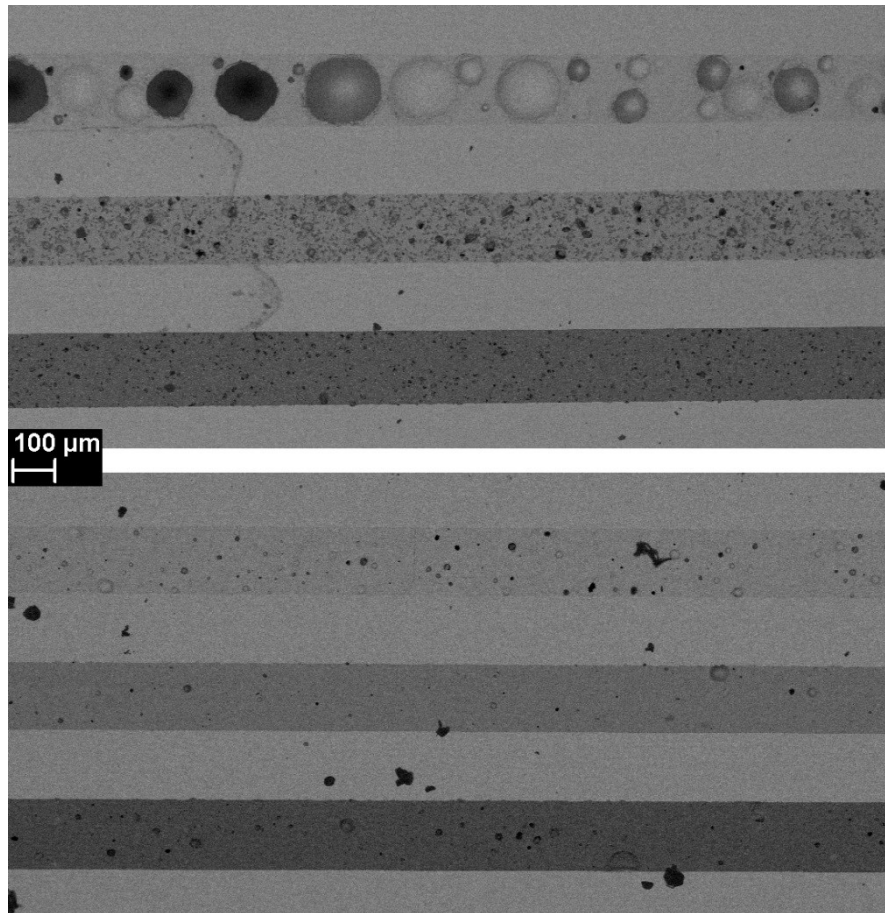


Abbildung 3.5: REM Aufnahmen zur Porosität dreier Gläser bei unterschiedlicher Heizrate beim Einbrennen: 300 K/h (oben) vs. 30 K/h (unten). Die Gläser sind mit Elektrolytstücken getrennt, v.o.n.u.: G018-397, G018-394 und G018-385.

Aufgrund dieser Untersuchungen wurden dann die ersten Dichtigkeitsmessungen gestartet. Dabei wurden die Proben mit 30 K/h eingebrannt, ohne Vakuum zu ziehen, um wie oben beschrieben die Gasblasenbildung zu reduzieren. Dies hatte jedoch unerwartete Nebenwirkungen (siehe auch *Erkannte Sackgassen*), wodurch sehr viele der Proben undicht wurden. Auch die verwendeten, laser-geschnittenen Elektrolytscheiben waren an diesem unerfreulichen Resultat nicht unschuldig, die Laserschnittkanten enthielten viele mikroskopische Fehlstellen, die sich negativ auf die Bruchzähigkeit der Scheiben auswirken. So war bei verschiedenen Proben der Elektrolyt gebrochen.

Um diese Probleme zu erkennen und zu vermeiden, wurden einige weitere Haftungsversuche durchgeführt. Dabei wurde nur noch mit gebrochenen Elektrolyten gearbeitet, um das Problem der Schnittkanten zu vermeiden. Auch zeigte sich, dass es wichtig ist, die Proben zumindest geringfügig zu beschweren. Wurden die Haftungsproben nicht mit ca. 10 g beschwert (durch eine weitere aufliegende Probe, oder ein  $\text{ZrO}_2$  Gewicht), trat häufig eine zentrale Luftblase zwischen Glas und Elektrolyt auf. Die Fortführung dieses Gedankens führte dann zur Lösung: Beim Zusammenbauen der Proben wurden die Folien befeuchtet und anschliessend beschwert getrocknet. Nach dem Trocknen hafteten die verschiedenen Elemente der einzelnen Proben bereits gut aneinander.

Nachdem die Ursachen für das schlechte Abschneiden der ersten Serie Dichtigkeitsproben gefunden war, konnte eine neue Serie Dichtigkeitsproben hergestellt werden. Da sich bereits abgezeichnet hatte, dass die Legierung Crofer 22 H nicht weiter verwendet würde, wurden diese Proben nicht mehr getestet. Hingegen wurde das neu erhaltene, Ba-freie G018-409 von Schott sowie die bislang verwendete CFY-Legierung in die Matrix mit aufgenommen. Die neuen Proben wurden mit der oben



erwähnten Methode des feuchten Verklebens hergestellt. Die Temperaturbehandlungen wurden wie folgt definiert:

*Einbrennen:* 12 h / 850 °C, Luft, 200 K/h Heizrate  
*Zyklieren:* 3 × 33:20 h / 850 °C, dazwischen jeweils 10 min / 200 °C, Luft oder 5 % H<sub>2</sub> in Ar  
*Langzeittest:* 700 h / 850 °C, Luft oder 5 % H<sub>2</sub> in Ar

Tabelle 3.2 zeigt die Resultate der Dichtigkeitsmessungen nach Einbrennen und Zyklieren. Jeder Tabelleneintrag besteht aus den Resultaten von drei Proben mit jeweils zwei Kammern (vergl. Abbildung 3.3). Das neue Ba-freie Glas und auch das Keraglas K03 wirken bereits ungeeignet.

Da sich die Dichtigkeitsproben nur schwer einbetten lassen, wurden die Post mortem-Analysen an Haftungsproben (19 × 19 mm, Metall / Glas / Elektrolyt) durchgeführt, die analog zu den Dichtungsproben in Tabelle 3.2 eingebrannt und zyklert worden waren. Die folgenden Aussagen gelten, falls nicht anders angegeben, für beide Proben (Glas / Crofer APU und Glas / 1.4509). Zur Verdeutlichung der Aussagen sind einige REM-Bilder in den Abbildungen 3.6 und 3.7 gezeigt. Insbesondere ist interessant zu sehen, dass Barium nicht nur Chromate an den Grenzflächen bildet, sondern sogar in das Metall hinein diffundiert und lokale Ansammlungen bildet.

*G018-385:* Gute Haftung am Elektrolyt und am Metall, vergleichsweise kleine Poren, keine ausgeprägten Reaktionszonen bei den Grenzflächen

*G018-391:* Gute Haftung am Elektrolyt und am Metall, grosse Poren, Glas beim Polieren stellenweise gebrochen (spröde?), stellenweise Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an Grenzflächen, Ba-haltige Kristalle im Metall

*G018-394:* Gute Haftung am Elektrolyt, Bruch an Grenzfläche Metall/Glas, diese ist mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resp. BaCrO<sub>4</sub> belegt, Ba-haltige Kristalle im Metall

*G018-397:* Gute Haftung am Metall, Bruch an Grenzfläche Elektrolyt/Glas resp. durch das Glas, grosse Poren, Glas beim Polieren stellenweise gebrochen, Ba-haltige Kristalle im Metall

*G018-409:* Gute Haftung am Metall aber mit deutlicher Reaktionsschicht, teils Blasen an Grenzfläche zum Elektrolyten, vergleichsweise kleine Poren

*Keraglas:* Haftung scheint i.O. aber relativ viele, grosse Poren den Grenzflächen entlang, die Grenzfläche zu Crofer APU ist mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resp. BaCrO<sub>4</sub> belegt, Ba-haltige Kristalle im Metall

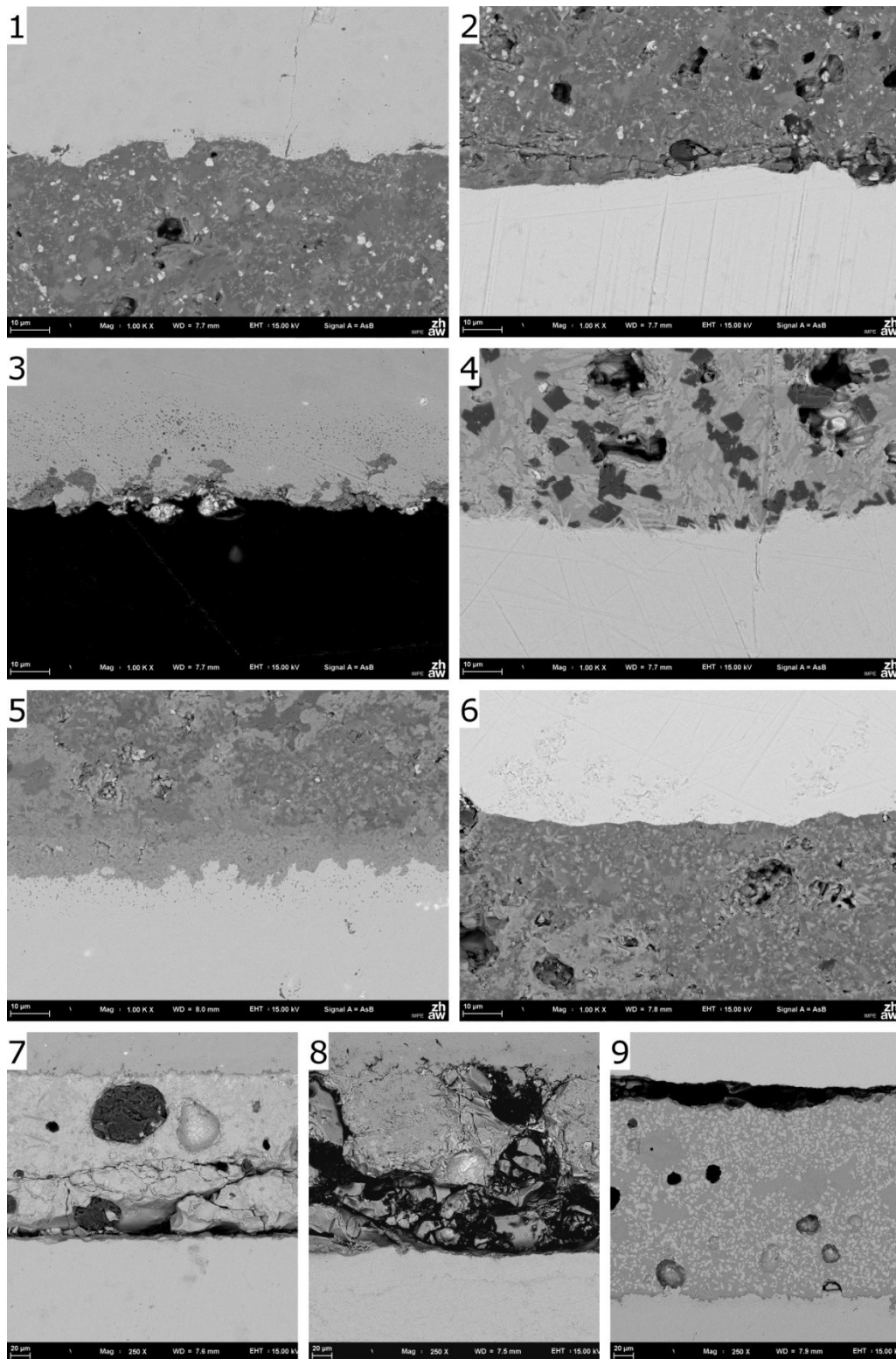


Abbildung 3.6: REM-Bilder aus der Postmortem-Analyse von Haftungsproben nach Einbrennen und Zyklieren an Luft; bei Grenzflächen sind die Komponenten von oben nach unten angegeben. 1) Crofer APU / G018-385; 2) G018-385 / Elektrolyt; 3) Crofer APU / G018-394; 4) G018-394 / Elektrolyt; 5) G018-409 / Crofer APU; 6) Elektrolyt / G018-409; 7) Crofer APU / G018-391 / Elektrolyt; 8) Crofer APU / G018-397 / Elektrolyt; 9) Elektrolyt / Keraglas K03 / Crofer APU.

Tabelle 3.2: Resultate der Dichtigkeitsversuche nach Einbrennen und Zyklieren an Luft. *Legende:* **D**: Kammer dicht, **G**: Kammer undicht, **X**: Interface gebrochen.



|                 | Crofer APU | 1.4509   | CFY      |
|-----------------|------------|----------|----------|
| Schott G018-385 | DD/DD/DD   | DD/DD/GG | DD/DD/DD |
| Schott G018-391 | DD/DD/DD   | DD/DD/DD | –        |
| Schott G018-394 | DD/DD/DD   | DD/DD/GG | –        |
| Schott G018-397 | DD/DD/DD   | DD/DD/DD | –        |
| Schott G018-409 | DG/DG/DG   | DG/DG/XG | DD/DD/GG |
| KeraGlas K03    | GG/GG/DG   | DX/XX/DG | –        |

Tabelle 3.3: Resultate der Dichtigkeitsversuche nach dem Langzeittest (700 h / 850 °C) an Luft (*links*) und dem reduzierenden zyklisieren (*rechts*, 3 × 33 h bei 850 °C, dazwischen 10 min 200 °C, 5% H<sub>2</sub> in Ar). *Legende*: **D**: Kammer dicht, **G**: Kammer undicht, **X**: Interface gebrochen, **†**: Probentyp schon in vorangehendem Versuch ausgeschieden.

| 1               | Crofer APU | 1.4509 | CFY   |                 | Crofer APU | 1.4509 | CFY |
|-----------------|------------|--------|-------|-----------------|------------|--------|-----|
| Schott G018-385 | DD/DD      | DD/DD  | DD/DD | Schott G018-385 | DG         | DD     | DD  |
| Schott G018-391 | DD/DD      | DD/DD  | --    | Schott G018-391 | GG         | GG     | --  |
| Schott G018-394 | GG/GG      | GG/GG  | --    | Schott G018-394 | †          | †      | --  |
| Schott G018-397 | DD/DD      | GG/GG  | --    | Schott G018-397 | XX         | †      | --  |
| Schott G018-409 | †          | †      | DD/DD | Schott G018-409 | †          | †      | DD  |
| KeraGlas K03    | DG/DG      | †      | --    | KeraGlas K03    | XX         | †      | --  |

Nach den in Tabelle 3.2 und Abbildung 3.6 gezeigten Auswertungen, wurden jeweils zwei der drei Dichtigkeitsproben noch weiter in einem Langzeittest unter Luft belastet (d.h. 700 h bei 850 °C, siehe oben). Von den überlebenden Proben wurde anschliessend je eine unter reduzierenden Bedingungen zyklisiert (5% H<sub>2</sub> in Ar). Wie in Tabelle 3.3 ersichtlich ist, haben dies die meisten Materialkombinationen nicht überlebt resp. die entsprechenden Dichtungen sind undicht geworden. Das Ba-freie Glas G018-385 von Schott hält als einziges auch nach diesen Behandlungen (total > 900 h auf 850 °C mit 8 Temperaturzyklen) noch immer dicht.

Eine Fragestellung, die sich am Rande ergeben hat, war der Einfluss des Sandstrahlens auf die Metalloberfläche resp. die Haftung der Gläser. Wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, wird beim Sandstrahlen die Oberfläche „umgepflügt“ und eine nicht unerhebliche Anzahl Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Partikel im Material eingebettet (von < 1 bis > 20 µm). Auf die Haftung der Gläser auf den entsprechenden Oberflächen scheint dies jedoch keinen Einfluss zu haben.

Der Vollständigkeit halber wurden von allen fünf Schott-Gläsern auch Pasten hergestellt, welche direkt als solche verwendet werden können, d.h. ohne die mit dem aus Folien Ausschneiden verbundenen Verluste. Dazu wurde der Anteil an Verdickungsmittel verdoppelt, was allerdings den Gesamtanteil an organischen Bindern nur geringfügig erhöhte. Diese Pasten wurden nur für Haftungsversuche verwendet, Dichtigkeitsproben wurden keine hergestellt. Die Haftungsproben waren zwar erfolgreich, es zeigte sich jedoch, dass die korrekte Dosierung der geringen benötigten Mengen die grösste Herausforderung darstellt.

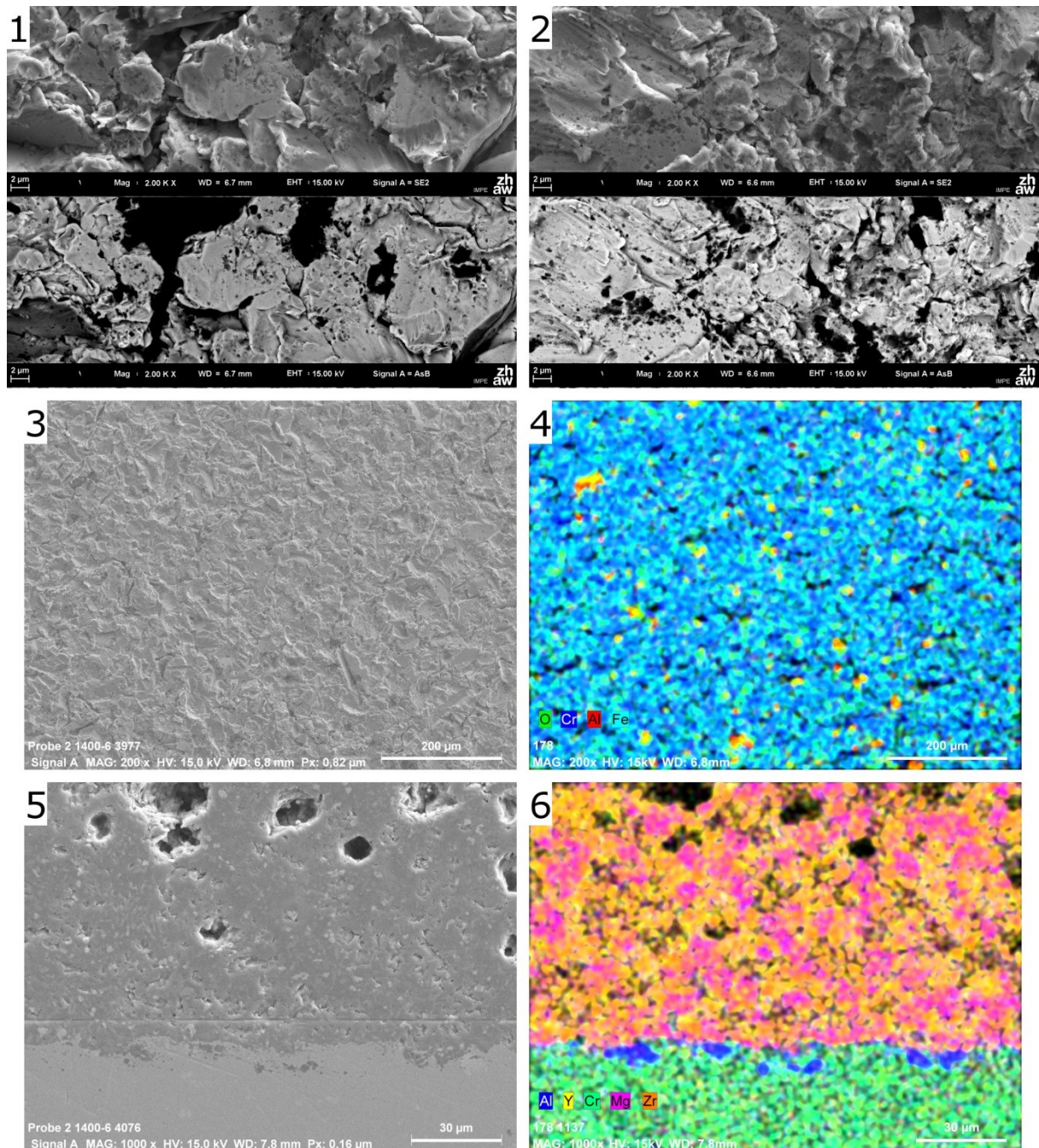


Abbildung 3.7: REM und EDX Analyse von sandgestrahlten Proben. 1) Sandgestrahlte Oberfläche von Crofer 22 APU, der selbe Bildausschnitt mit SE-Detektor (*oben*) und BSE-Detektor (*unten*) gemessen; 2) Sandgestrahlte Oberfläche von 1.4509, der selbe Bildausschnitt mit SE-Detektor (*oben*) und BSE-Detektor (*unten*) gemessen; 3 & 4) REM-EDX Messung der sandgestrahlten Oberfläche von Crofer 22 APU; 5 & 6) REM-EDX Messung eines Querschliffs über eine G018-385 / 1.4509 Grenzfläche (Achtung: Farbcodierung verschieden von Teilbild 4).



### Arbeitspaket 3.4: Evaluation 5-Zellen-Prüfstand

Nach den oben beschriebenen Untersuchungen blieb lediglich das Glas G018-385 als mögliches Dichtglas für die Versuche am 5er-Stack übrig. Die Versuche wurden mit den „neuen“ MICs und mit Zellen ohne Kathode im Dichtungsbereich gemacht. Dabei erwiesen sich die beim realen Stack deutlich höheren Presskräfte beim Zusammenbauen als entscheidender Unterschied: Damit die Kräfte gleichmässig über die Fläche des Elektrolyten verteilt werden, darf die Dicke der Glasschicht nicht dicker sein als die Kathode. Ansonsten erfahren die vom Glaslot bedeckten Teile des Elektrolyten eine zu grosse Last und werden regelrecht herausgezantzt.

Nach insgesamt vier Aufbauten im 5-Zellen-Prüfstand und diversen Vor-Versuchen nebenher, wurde eine Aufbringungsart für die Dichtung entwickelt und in einem fünften Versuch bestätigt (HP180018, M21; Abbildung 3.8). Dabei wird aus einer 80 µm Glaslotfolie ein Ring ausgestanzt und mit etwas Feuchtigkeit auf den Elektrolyten in die Aussparung in der Kathode geklebt. Der mit 40 kg verspannte Stapel wird vorgetrocknet und anschliessend zügig (200 K/h) auf Betriebstemperatur geheizt.

Der letzte Versuch auf dem 5-Zellen-Prüfstand zeigte, dass die Dichtung ihren Zweck erfüllt (Abbildungen 3.8 & 3.9). Da jedoch der thermische Ausdehnungskoeffizient des neuen MIC-Materials nicht mehr ganz so gut zum Elektrolyten passt, sind thermische Zyklen problematisch.

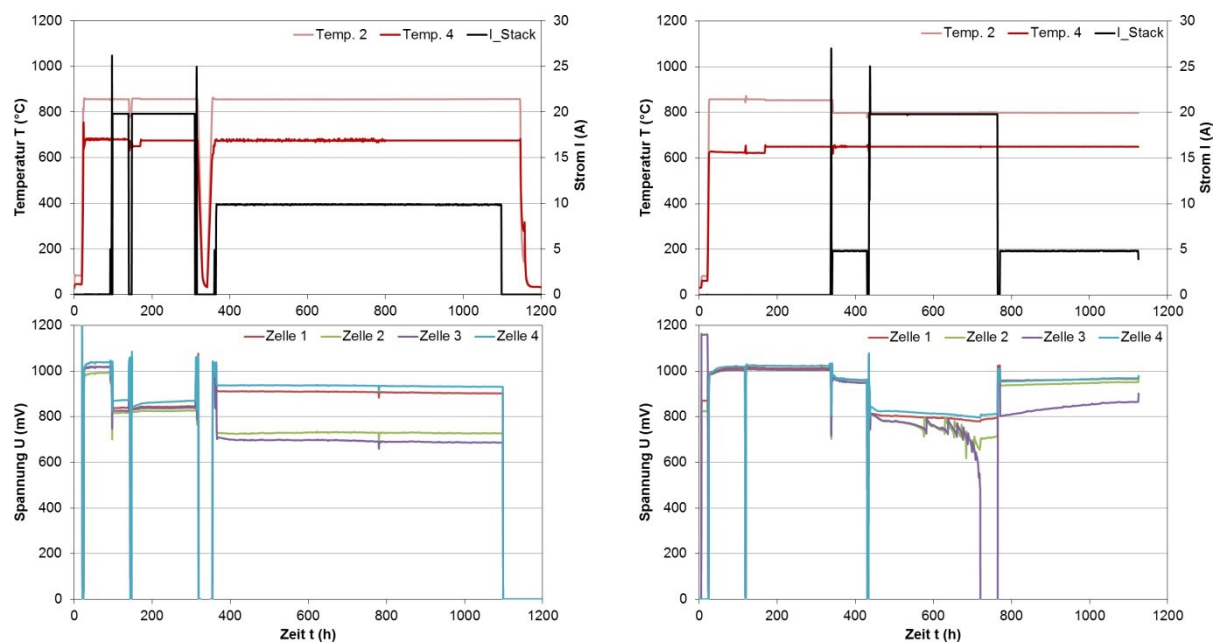


Abbildung 3.8: Spannungsverlauf über die Zeit des vierten und fünften Versuchs auf dem 5-Zellen-Prüfstand. *links*: M21\_HP180013, 1: ungedichtete Zelle ohne Kathodenaussparung, 2-4: gedichtete Zellen mit Aussparung (Versuche zur Auftragungsmethode des Glasrings, Zelle 4 wie anschliessend übernommen); *rechts*: M21\_HP180018, 1: ungedichtete Zelle ohne Kathodenaussparung, 2-4: gedichtete Zellen mit Aussparung.

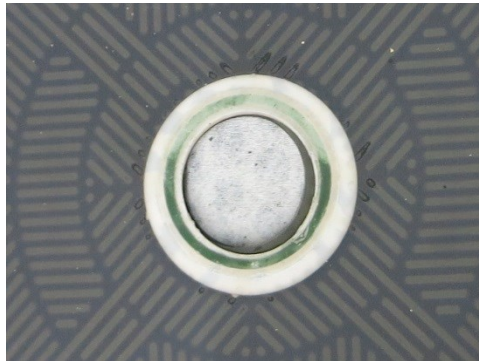


Abbildung 3.9: Demontagebild einer Dichtung nach Betrieb im 5-Zellen-Prüfstand (M3, M21\_HP180018).

#### 3.3.4 Referenzen

- [3.1] F. Fleischhauer et al., J. Power Sources, 258, 2014, 382-390.
- [3.2] P. Batfalsky et al., J. Power Sources, 155, 2006, 128-137.
- [3.3] K. Ogasawara et al., J. Electrochem. Soc, 154(7), 2007, B657-B663.
- [3.4] M. Rautanen et al., Fuel Cells, 5, 2009, 753-759.
- [3.5] S. Simner et al., J. Power Sources, 102, 2001, 310-316.
- [3.6] B. Dev et al., J. Power Sources, 245, 2014, 958-966.
- [3.7] M. Bram et al., J. Power Sources, 138, 2004, 111-119.
- [3.8] Y. Chou et al., J. Power Sources, 157, 2006, 260-270.



### 3.4 AP 4: Thermisch-mechanisch-fluidische und Degradationsmodelle

#### 3.4.1 Projektziele

Ziel dieses Teilpakets ist es ein eingehendes Verständnis bezüglich thermischer, mechanischer und fluidischer Aspekte und Vorgänge zu entwickeln, die sich aus der Materialkombination innerhalb der Repeat-unit (RU) und dem Stack, dem allgemeinen Design und Betriebsweise ergeben. So wird im AP4.1, AP4.2 und AP4.4 die mechanische Lastsituation evaluiert und optimiert die sich aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der eingesetzten Komponenten, der stationären thermischen Spannung infolge des inhomogenen Temperaturprofils während des Betriebs und durch die Stackverspannung ergeben. Massgebend hier ist, dass mechanische Spannung nicht zum Verlust von elektrischen Kontakten oder zum mechanischen Versagen der Zelle führen. Das AP4.3 unterstützt die Designentwicklung im AP1 bezüglich optimaler Strömungsführung, optimalen Wärmetransports und Druckverlusts, um das Leistungs- und Effizienzpotential des Stacks vollumfänglich auszuschöpfen. Darüber hinaus wird durch die Entwicklung und den Aufbau eines Druckverlustteststandes im AP4.6 die Möglichkeit geschaffen, gezielt die Druckverluste ganzer RUs zu vermessen und deren Varianz zu erfassen. Die bildet die Basis eine möglichst gleichmässige Gasverteilung im Stack zu erreichen, indem insbesondere Toleranzen der MICs entsprechend eingestellt werden können.

Weiterhin wird im Rahmen des AP4.5 eine optimierte Temperaturführung entwickelt, welche der unvermeidlichen Degradation des Zellstapels durch eine langsame Temperaturerhöhung über die Lebensdauer begegnen wird.

#### 3.4.2 Status Meilensteine

Die im AP 4 gesteckten Meilensteine wurden bis auf Meilenstein 4.5 vollständig erreicht. AP 4.5 ist nicht vollständig abgeschlossen wird aber im Anschluss an das Projekt weitergeführt werden.

M4.1-2 und 4 wurden erreicht und erfüllt durch eine umfangreichen Modellierung und Simulation der mechanischen Lastsituation auf den unterschiedlichen Ebenen. Daraus wurden eindeutige potentielle Massnahmen erarbeitet wie die Krafteinleitung in den Stack verbessert und die Spannungsamplituden gemindert werden können.

M4.3 wurde durch eine funktionale Designbeurteilung und anschliessende Strömungsoptimierung erfüllt.

M4.6 wurde durch den Aufbau und erfolgreichen Einsatz des Druckverlustprüfstands erreicht.

| Projektjahr                                                                                                                     | Jahr 1 |    |     |      | Jahr 2 |      |     |      | Jahr 3 |    |     |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----|-----|------|--------|------|-----|------|--------|----|-----|------|
| Quartal                                                                                                                         | I      | II | III | IV   | I      | II   | III | IV   | I      | II | III | IV   |
| AP4-Thermo-mechanische/-fluidische Simulation                                                                                   |        |    |     |      |        |      |     |      |        |    |     |      |
| Beschreibung der thermo-mechanischen Lastsituation MIC und Zelle                                                                |        |    |     | M4.1 |        |      |     |      |        |    |     |      |
| Erarbeiten von Konzepten zur Spannungsminimierung einer Stack Repeat Unit                                                       |        |    |     |      |        |      |     |      | M4.2   |    |     |      |
| Designoptimierung hinsichtlich Strömungsführung, Druckverlusten, Wärmetransport und ohm'schen Verlusten (auf RU und Stackebene) |        |    |     |      |        |      |     |      | M4.3   |    |     |      |
| Optimierte Stack-Verspannung                                                                                                    |        |    |     |      |        | M4.4 |     |      |        |    |     |      |
| Temperaturgeführter degradationsoptimierter Betrieb des Stacks                                                                  |        |    |     |      |        |      |     |      |        |    |     | M4.5 |
| Entwicklung, Aufbau und Anwendung Druckverlustteststand                                                                         |        |    |     |      |        |      |     | M4.6 |        |    |     |      |

### 3.4.3 Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

#### Arbeitspaket 4.1: Beschreibung thermomechanische Lastsituation Stromsammler und Zelle

Im AP 4.1 ging es darum, die thermo-mechanischen Wechselwirkungen zwischen FERMIC, Ni-Mesh und Zellen in FE-Modellen zu untersuchen und so Spannungsspitzen infolge unterschiedlicher mechanischer Belastungen aufzudecken. Dabei wurde das Kriechverhalten von FERMIC und Ni-Mesh ebenso wie die plastische Deformation des Ni-Mesh berücksichtigt. Ausserdem wurde untersucht, wie das Stegdesign des FERMIC und die Ausführung von Dichtstellen den Kraftfluss durch den Stack beeinflusst.

Abbildung 4.1 gibt einen Überblick der in SESES entwickelten FE-Modelle zur Simulation des thermo-mechanischen Verhaltens auf Ebene repetitives Element einer Repeat Unit (RU), der RU selbst sowie einem Stack aus 60 RUs. Auf der kleinsten Ebene, wird ein Ausschnitt aus einer RU bestehend aus MIC, Ni-Mesh und Zelle möglichst detailliert abgebildet. Dabei wurde das Kriechverhalten von FERMIC und Ni-Mesh ebenso wie die plastische Deformation des Ni-Mesh bei einer Betriebstemperatur von 850 °C berücksichtigt.

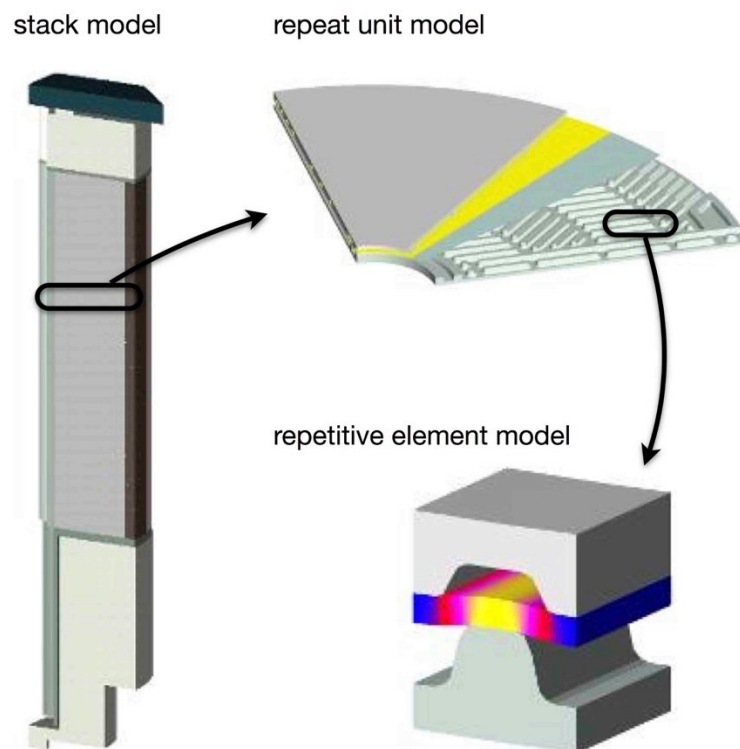


Abb. 4.1: Überblick SESES FE-Modelle zur Simulation des thermo-mechanischen Verhaltens auf Ebene repetitives Element einer Repeat Unit (RU), der RU selbst sowie einem Stack aus 60 RUs.

Abbildung 4.2 zeigt ausgewählte Simulationsergebnisse, mit deren Hilfe die Kraftverteilung aufgrund einer nicht-gleichförmigen Stackverspannung optimiert werden konnte. Ausserdem zeigen die Simulationsergebnisse, welche Zellenspannungen beim Aufheizen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zwischen FERMIC und Zelle auftreten und wie Kriechprozesse in FERMIC und Ni-Mesh sowie plastische Deformationen im Ni-Mesh den Abbau thermo-mechanischer Spannungen beeinflussen.

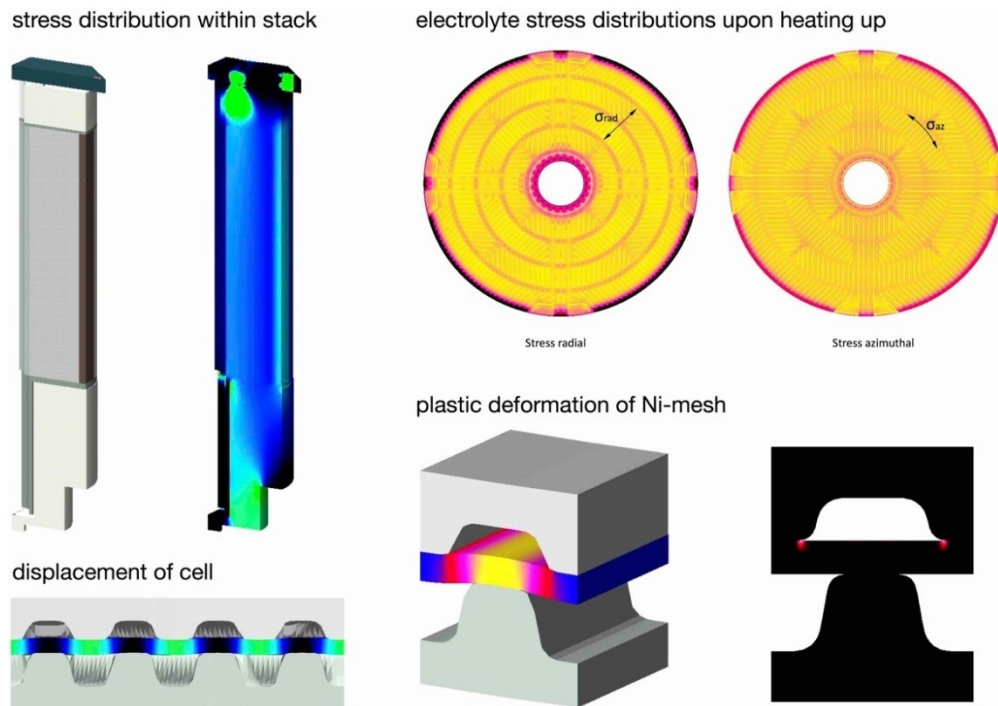


Abb. 4.2: Verschiedene Anwendungen der SESES FE-Modelle zur Analyse des thermo-mechanischen Verhaltens verschiedener Stackschichten auf unterschiedlichen Längenskalen.

#### Arbeitspaket 4.2: Erarbeitung von Konzepten zur Spannungsminimierung einer Repeat Unit

Im AP 4.2 wurde die Rissausbreitung in Zellen in Abhängigkeit ihrer bruchmechanischen Eigenschaften und der an den Zellenrändern wirkenden äusseren Kräfte in FE-Modellen simuliert.

Um den Einfluss der am Zellenrand angreifenden Spannungen auf die Zellen zu untersuchen, wurden verschiedene mechanische Versagensszenarien in den beiden open source FE-codes AKANTU [4.3] und GetFEM++ [4.4] simuliert. Abbildung 4.3 zeigt GetFEM++ Simulationsergebnisse einer Rissausweitung in der Grenzschicht zwei benachbarter Zellschichten aufgrund senkrecht zum Riss angreifender Zugspannungen. Die Simulationen ermöglichen die numerische Bestimmung des Spannungsintensitätsfaktors  $K_I$ .

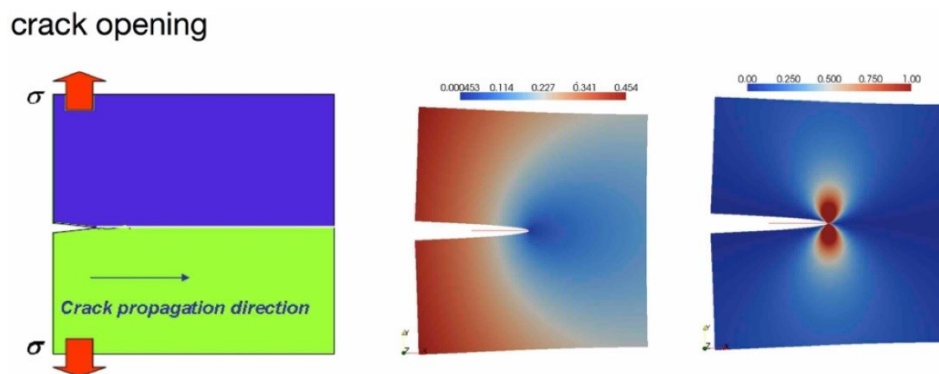


Abb. 4.3: GetFEM++ Simulationsergebnisse einer Rissausweitung in der Grenzschicht von zwei benachbarten Zellschichten aufgrund Zugspannungen.

Abbildung 4.4 zeigt *AKANTU* und *GetFEM++* Simulationsergebnisse von verschiedenen mechanischen Versagensszenarien von Zellen. Hierbei wurden die auf den Rändern der Zelle auftretenden Spannungen aus dem oben erwähnten FE-Modell einer ganzen RU aus FERMIC, Ni-Mesh und Zellen übergeben.

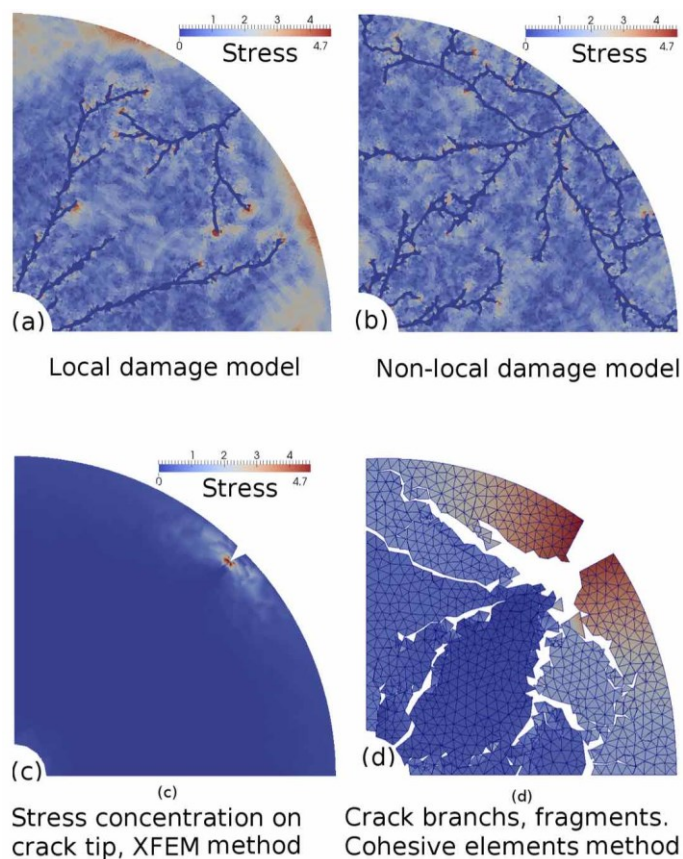


Abb. 4.4: Verschiedene mechanische Versagensszenarien von Zellen simuliert basierend auf den open source FE-Codes *AKANTU* [4.3] und *GetFEM++* [4.4].

### Arbeitspaket 4.3: Designoptimierung hinsichtlich Strömungsführung, Druckverlusten, Wärmetransport und Ohm'schen Verlusten

Abbildung 4.5 gibt einen Überblick über das verfolgte Konzept, den FERMIC hinsichtlich seiner Kurz- und Langzeitperformance zu optimieren. Einerseits wurde die modell-basierte Optimierung der strömungstechnischen und elektrochemischen Performance von FERMIC-basierten Repeatunits verfolgt (linke Spalte) Hierzu wurde wie eingangs beschrieben ein neu entwickeltes IU-Modell verwendet, um den Einfluss des Kanaldesigns verschiedener FERMICs auf die elektrochemische Performance einer Stack Repeatunit zu berücksichtigen. Ausserdem wurden die weiter unten aufgeführten Druckverlustanalysen durchgeführt.

Andererseits wurde der degradations-optimierte Betrieb durch zeitliche Variation von T und Brennstoffinput in AP 4.5 analysiert (rechte Spalte). Dafür werden Langzeit-Degradationsdaten dazu verwendet, zeitlich variierende Stacktemperaturen und Brenngasinputs zu nutzen, um einen degradationsoptimierten Betrieb zu realisieren.

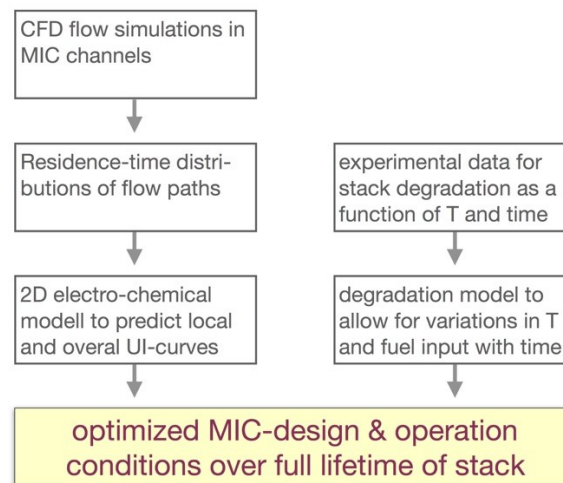


Abb. 4.5: Konzept für die modell-basierte Optimierung der elektrochemischen Performance von FERMIC-basierten Repeatunits sowie dem degradationsoptimierten Betrieb durch Variation von T und Brennstoffinput.

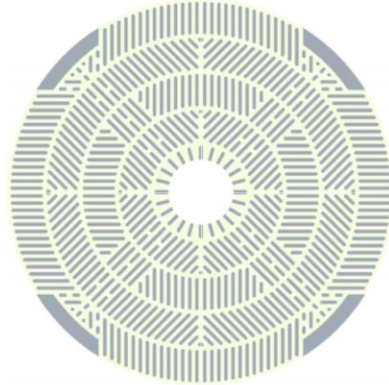
In den strömungstechnischen Optimierungen ging es darum, die Strömungskanäle eines FERMICs basierend auf thermisch-fluidischen FE-Simulationen so zu optimieren, dass keine mit Brennstoff und Sauerstoff unterversorgten Zonen entstehen können. Als weiteres Ziel sollten die Strömungskanäle mittels thermisch-fluidischen FE-Simulationen so designed werden, dass die Unterschiede der lokalen Drücke in gegenüberliegenden Anoden- und Kathodenkanälen möglichst klein sind. Die im Fall eines Zellenrisses entstehende Leakage wird so minimiert, da kein Druckgradient den Leakagestrom zusätzlich zur Diffusion antreibt.

Abbildung 4.6 zeigt das Layout der anoden- und kathodenseitigen Strömungskanäle im neuen FERMIC-Design zusammen mit typischen Geschwindigkeitsverteilungen der der Brenngas- und Luftströmungen. Die in Gelb dargestellten grösseren Geschwindigkeiten treten in den Luftzufuhrkanälen sowie am Brenngaseintritt innen auf. Die mittleren Geschwindigkeiten nehmen aufgrund der radialen Strömungsrichtung von innen nach aussen zwangsläufig ab. Die in Rot dargestellten Strömungsgebiete weisen dabei auf eine sehr gute, gleichmässige Durchströmung hin. Dunkle Bereiche sind weniger gut durchströmt.

Abbildung 4.7 zeigt die Relativdrücke in den Anoden- und Kathodenkanälen an der Innenseite des FERMIC in Abhängigkeit der anoden- und kathodenseitigen Kanalhöhen und Massenflüsse. Bei gegebenen Massenflüssen sollten die Kanalhöhen so gewählt werden, dass die anoden- und kathodenseitigen Relativdrücke möglichst übereinstimmen. Dies lässt sich nicht vollständig realisieren, doch – wie durch die Punkte markiert – erhält man nahezu identische Relativdrücke für einen Brenngasmassenstrom von 4 g/h pro Zelle, einer Luftzahl von 2.0, einer anodenseitigen Kanalhöhe von 0.4 mm sowie einer kathodenseitigen Kanalhöhe von 0.9 mm.

Zur Analyse von Totzonen wurde eine CFD-basierte Analyse von Brenngas-Verweilzeiten verwendet. Aus den Geschwindigkeitsfeldern von CFD-Simulationen lassen sich die Verweilzeiten von Bahnlinien einzelner "Fluidpakete" zwischen den Ein- und Austritten der anoden- und kathodenseitigen Strömungskanäle berechnen. Wie in Abbildung 4.8 dargestellt, lässt sich diese Information auch verwenden, um die lokalen Verweilzeiten (jeweils ab Eintritt) innerhalb der Strömungskanäle zu analysieren. Dies hat folgenden Vorteil gegenüber der reinen Analyse von Geschwindigkeitsfeldern: die Verweilzeit berücksichtigt den gesamten Weg eines Fluidpakets ab Eintritt. Da man davon ausgehen kann, dass innerhalb der Strömungskanäle diffusive Ausgleichsprozesse im Vergleich zum konvektiven Transport eine untergeordnete Rolle spielen, steht eine hohe Verweilzeit für eine starke Brennstoffanreicherung.

anode flow channels



cathode flow channels

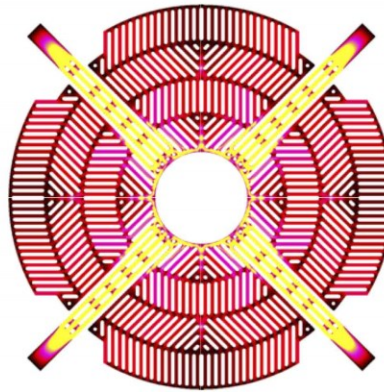
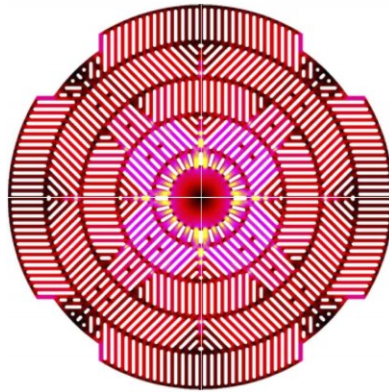
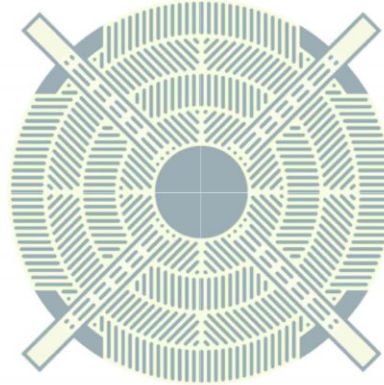
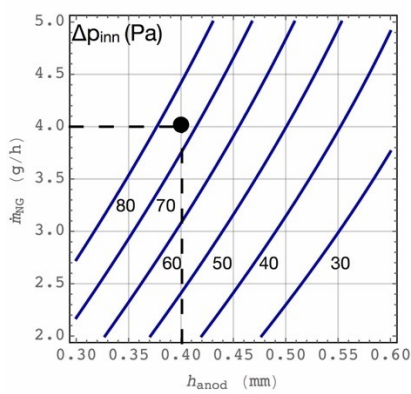


Abb. 4.6: Layout der anoden- und kathodenseitigen Strömungskanäle im neuen FERMIC-Design sowie typische Geschwindigkeitsverteilungen der Brenngas- und Luftströmungen.

anode flow channels



cathode flow channels

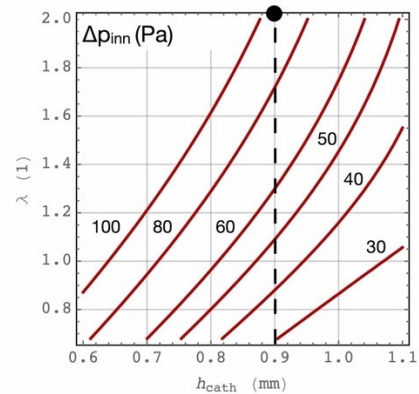


Abb. 4.7: Relativdrücke in den Anoden- und Kathodenkanälen an der Innenseite des FERMIC in Abhängigkeit der anoden- und kathodenseitigen Kanalhöhen und Massenflüsse.

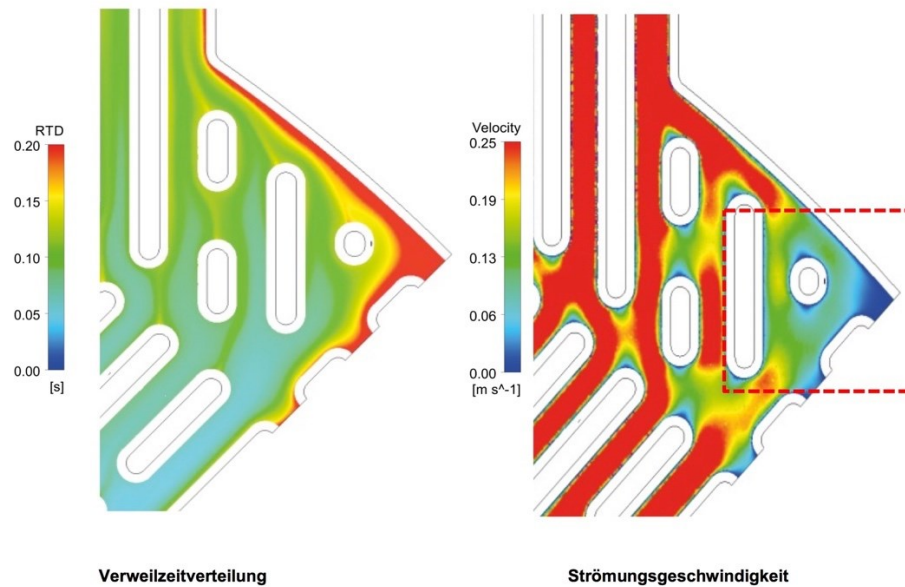


Abb 4.8: Ausschnitt aus FERMIC-Anodenkanälen mit relativ schwacher Durchströmung. Dargestellt sind die lokalen Geschwindigkeiten sowie die entsprechenden Verweilzeiten.

Der in Abbildung 4.8 gezeigte Ausschnitt zeigt in der rechten Ecke relativ geringe Strömungsgeschwindigkeiten. Entsprechend sind die Verweilzeiten dort am höchsten. Die wirklich hohen Verweilzeiten beschränken sich jedoch auf einen schmalen Rand nahe der Kanalwand. Betrachtet man die Verweilzeiten für hunderte von Bahnlinien zwischen Ein- und Austritt, so lässt sich daraus eine Verteilung ermitteln, die den strömungstechnischen “Fingerabdruck” für ein bestimmtes MIC-Design darstellt. Abbildung 4.9 zeigt für die Anodenkanäle im FERMIC-Design eine Auswahl solcher Bahnlinien. Die Mehrzahl der Verweilzeiten liegt zwischen 0.1 und 0.2 Sekunden.

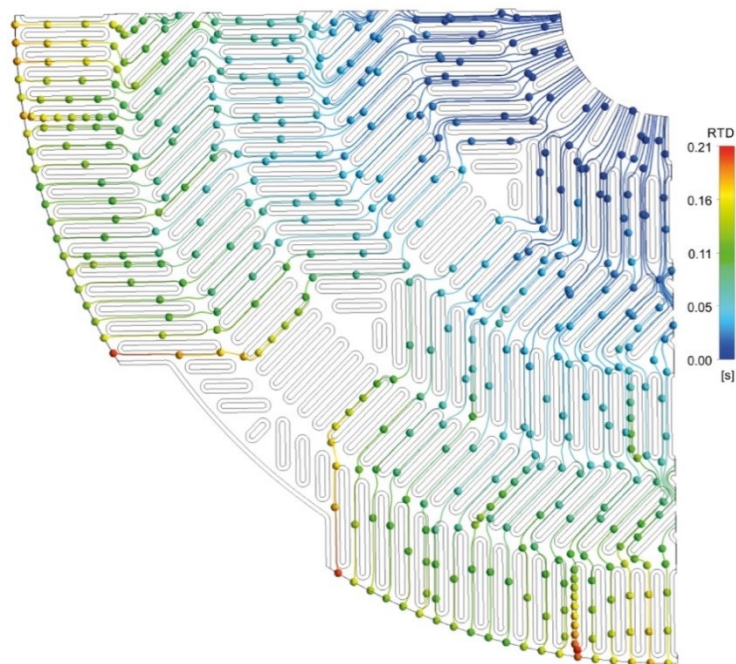


Abb. 4.9: Strömungspfade in den FERMIC-Anodenkanälen sowie farbig dargestellt damit korrespondierende Verweilzeiten.

Bisher wurden für die Simulation der Spannungs-Stromcharakteristik von Stack Repeatunits 0D und 1D Modelle verwendet, siehe die in Abbildung 4.10 angegebenen Referenzen. In seiner Dissertation konnte Markus Linder zeigen, dass das radialsymmetrische 1D Modell einer Stack Repeatunit den über thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen ermittelten Brenngaswiderstand  $ASR_{\text{gas}}$  deutlich genauer als das 0D Modell vorhersagt, siehe [4.2]. Das 1D Modell wurde 2017–18 von Dani Meier, Christoph Meier und Thomas Hocker in 2D erweitert, um die Strömungsverhältnisse realer MICs zu berücksichtigen [4.1].

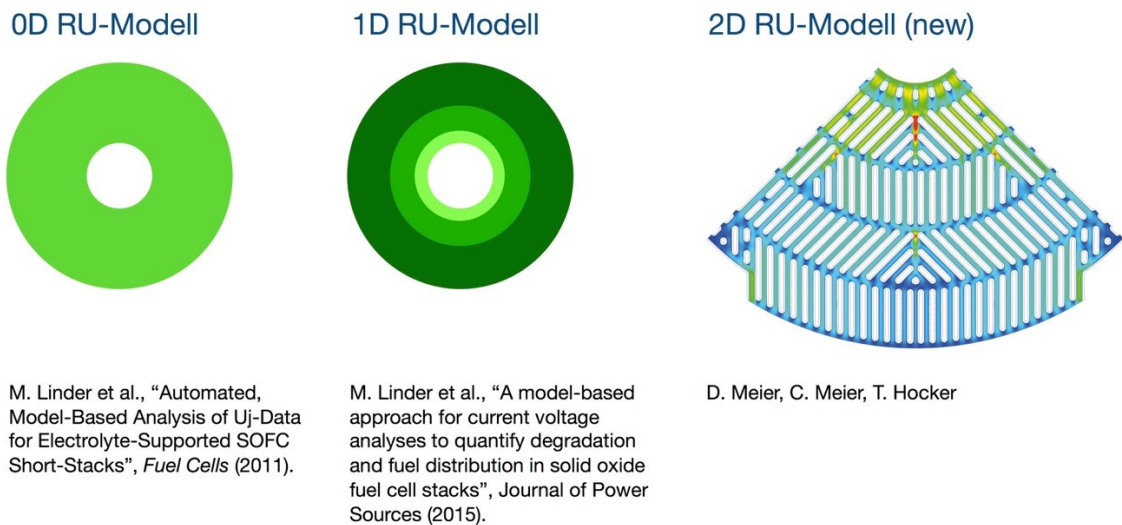


Abb. 4.10: Erweiterung der bisher verwendeten 0D und 1D Elektrochemiemodelle zur Vorhersage der Strom-Spannungscharakteristik von Stack Repeatunits.

Das neu entwickelte IU-Modell kombiniert CFD-Strömungssimulationen, aus denen die Verweildauerverteilung des Brennstoffs in den anodenseitigen Gaskanälen ermittelt wird, mit einem elektrochemischen Modell, das den Brennstoffverbrauch simuliert. Aus dem Brennstoffverbrauch lässt sich die entsprechende Produktion an Elektronen über das Faradaygesetz und so die Spannungs-Strom-Charakteristik bestimmen. Das elektrochemische Modell basiert auf der Idee, die chemischen Zusammensetzungen verschiedener Brennstoff-Fluidelemente auf ihrem “Weg” durch die anodenseitigen Gaskanäle einer Repeat Unit zu verfolgen. Die Brennstoffzusammensetzung ändert sich aufgrund der lokalen elektrochemischen Umsetzung von  $H_2$  in Kombination mit der Wassergas-Shiftreaktion  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ . Anstatt der üblichen Eulerschen Betrachtungsweise, in der die entsprechenden Spezies-Massenbilanzen ortsabhängig gelöst werden, haben wir einen Lagrangeschen Ansatz verfolgt, in dem die Ortsabhängigkeit durch eine “Pseudozeit”  $t$  ersetzt wird. So lässt sich die anodenseitige, elementare Sauerstoffkonzentration entlang verschiedener Stromlinien des MICs über die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\frac{Dc_O}{Dt} = \frac{(U_N - U_L)A}{2FASR_{RU}V} \quad (4.1)$$

beschreiben. Gleichung (4.1) wird für verschiedene Strompfade zwischen Eintritt ( $t = 0$ ) und Austritt ( $t = \tau$ ) integriert. Die zeitliche Evolution der Sauerstoffkonzentration folgt hier einer Kinetik, die durch die rechte Seite von Gleichung (4.1) gegeben ist. Wie in Abbildung 4.11 gezeigt, lässt sie sich als homogene Reaktion in einem Rührreaktor interpretieren.

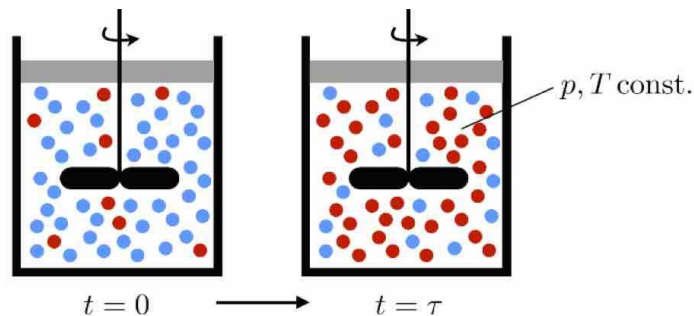


Abb. 4.11: Durch anwenden einer Lagrangeschen Betrachtungsweise lassen sich die ortsabhängigen Brenngaskonzentrationen innerhalb der anodenseitigen Gaskanäle durch entsprechende zeitliche Evolutionen ersetzen und die elektrochemische Reaktion entlang einer Stromlinie folglich als homogene Reaktion in einem Rührreaktor (CSTR) interpretieren.

Die elektrochemische Umsetzung ist beendet, wenn das Fluidelement nach einer Verweildauer  $\tau$  den Austritt erreicht hat. Aus dieser Betrachtung wird bereits klar, dass möglichst lange Verweildauern günstig sind. Grosse  $\tau$ -Werte lassen sich beispielsweise über eine Vergrößerung der aktiven Zellenfläche sowie eine Erhöhung der anodenseitigen Gaskanäle erzielen. Ersterer Variante würde jedoch eine Vergrößerung des Stackdurchmesser erfordern und ist deshalb nicht umsetzbar.

## Modell-Validierung

Um Gleichung (4.1) auf einen realen Stromsammler anzuwenden, muss dessen Verweildauerverteilung (engl. residence time distribution – RTD) bezüglich Brennstofffluss durch die anodenseitigen Gaskanäle für verschiedene Betriebspunkte des Stromsammlers ermittelt werden. Hierfür wurden CFD-Simulationen in ANSYS CFX durchgeführt [4.1]. Abbildung 4.12 zeigt die Verteilung für einen Stromsammler im FERMIC-Design für einen typischen Betriebspunkt des Hexis Stacks.

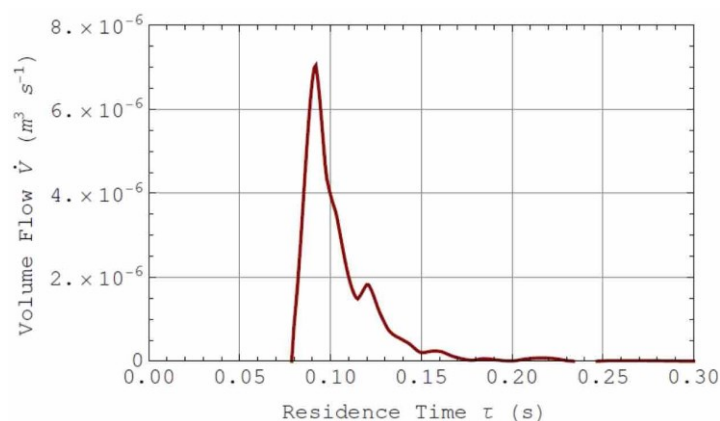


Abb. 4.12: Verweildauerverteilung (engl. residence time distribution – RTD) für die Brennstoffseite des FERMICs für folgende Betriebsbedingungen: SOFC-Temperatur 850 °C, 4.01 g/h Erdgas, das mit einem Luft-zu-Brennstoffverhältnis von  $\lambda = 0.26$  mit Luft über CPOX reformiert wurde.

Die kleinste Verweildauer liegt bei 0.08 s, der Peak der Verteilung bei 0.09 s. Verweildauern über 0.15 s sind möglich, aber extrem selten. Löst man Gleichung (4.1) in Kombination mit einem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell für die in Abbildung 4.12 gezeigte Verweildauerverteilung, so erhält man die in Abbildung 4.13 dargestellte Strom-Spannungskurve.

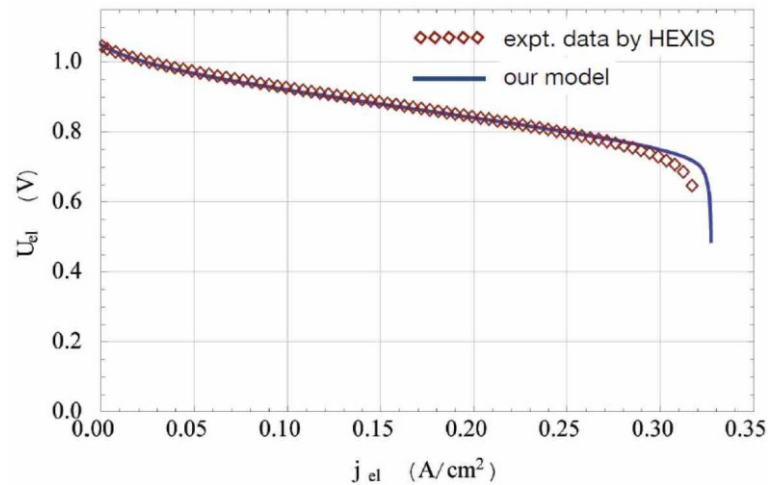


Abb. 4.13: Basierend auf der in Abbildung 4.3 gezeigten Verweildauerverteilung wurde die korrespondierende Strom-Spannungskurve mit realen Messdaten verglichen, die für eine Hexis Repeat Unit ermittelt wurden: dafür wurde die Repeat Unit mit 4.01 g/h Erdgas und einem Luft-zu-Brennstoffverhältnis von  $\lambda = 0.26$  bei einer Temperatur von 850 °C betrieben.

Die Details der Berechnungsmethode sind in [4.1] dargestellt. Bis zu einer Stromdichte von  $j_{el} = 0.25 \text{ A/cm}^2$  stimmt die simulierte Kennlinie sehr gut mit den Messdaten überein, die im Hexis Labor in einem 5-Zellen Teststack ermittelt wurden. Die Abweichungen für  $j_{el} > 0.25 \text{ A/cm}^2$  können verschiedene Ursachen haben. Möglicherweise führen Diffusionseffekte, die im Modell vernachlässigt wurden, zu einer Verbreiterung der Verweildauerverteilung, was ein früheres Abknicken der Strom-Spannungskurve zur Folge hätte. Ausserdem ist es möglich, dass die Annahme eines konstanten Innenwiderstands  $ASR_{RU}$  bei hohen Stromdichten nicht mehr gilt.

## Modell-Anwendung

Der Nutzen des IU-Modells liegt zum einen in der Simulation der IU-Kennlinie für reale Stromsammler, da die IU-Daten aufzeigen, wie sich das gewählte Layout der Gaskanäle auf die elektrische Performance auswirkt. Darüber hinaus liefert das IU-Modell ein besseres Grundverständnis, wie verschiedene Einflussparameter wie der Brennstoffmassenstrom und die Brennstoffzusammensetzung, die Lastspannung  $U_L$  und der Innenwiderstand  $ASR_{RU}$  die Performance beeinflussen. Hierbei ist der Innenwiderstand von besonderem Interesse, da er über die gesamte Lebensdauer erheblich zunehmen kann. So haben wir herausgefunden, dass Unterschiede in der  $\tau$ -Verteilung für  $ASR_{RU} = 0.25 \text{ Acm}^2$ , was einem typischen Startupwiderstand entspricht, viel weniger kritisch sind als für  $ASR_{RU} = 0.80 \text{ Acm}^2$ , was dem Innenwiderstand eines gealterten Stacks entspricht [4.1]. Schliesslich ermöglicht das Modell Vorhersagen der lokalen Brenngaszusammensetzung und der lokalen Stromdichte. Letztere ist für zwei verschiedene Lastspannungen in Abbildung 4.14 dargestellt. Erwartungsgemäss treten die höchsten Stromdichten innen kurz nach dem Brennstoffeintritt auf. Abbildung 4.14 zeigt, wie sich durch die Verkleinerung der Lastspannung von 0.9 auf 0.8 V der Bereich hoher Stromdichten nach aussen hin vergrössert. Ausserdem ist deutlich zu erkennen, dass die Stromdichten im Bereich der äusseren Dichtung (zwischen den Austritten) am niedrigsten sind. Das Wissen über lokale Brenngaszusammensetzungen, beispielsweise als Funktion der Lastspannung, ist interessant für die Planung von Knopfzellenexperimenten, die das Zellenverhalten für lokale Betriebszustände aufzeigen sollen, die im Stack tatsächlich auftreten.

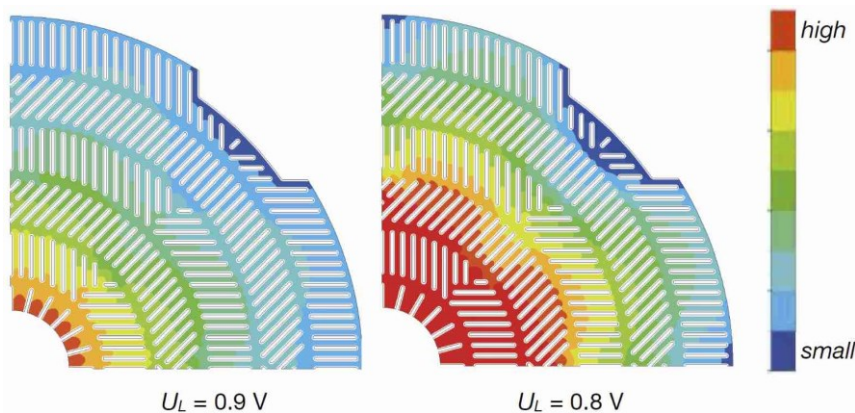


Abb. 4.14: Stromdichten in einem Viertel eines FERMIC-Stromsammlers für zwei verschiedene Betriebsspannungen,  $U_L = 0.9V$  sowie  $U_L = 0.8V$ . Die Ergebnisse basieren auf der in Abbildung 4.12 gezeigten Verweildauerverteilung.

#### Arbeitspaket 4.4: Optimierte Stackverspannung

Im AP 4.4 ging es darum, den Kraftfluss durch einen vollständigen Stack aus 60 Repeat Units (RUs) unter Berücksichtigung der äusseren mechanischen Verspannung in FE-Modellen zu simulieren und so die Krafteinleitung und die Kraftverteilung zu optimieren. Dieses AP wurde zusammen mit den APs 4.1 und 4.2 bearbeitet, weshalb die relevanten Ergebnisse dort dargestellt sind, siehe Abbildung 4.2.

#### Arbeitspaket 4.5: Temperaturgeführter degradationsoptimierter Betrieb des Stacks

Bereits heute werden Hexis-Stacks durch zeitliche Variation der Stacktemperatur und des Brenngasinputs degradationsoptimiert betrieben. Es ist jedoch nicht klar, wie weit die aktuell angewendete Betriebsstrategie vom "wahren" Optimum entfernt ist. Um dieses Ziel zu erreichen, muss ein mathematisches Konzept entwickelt werden, das:

- beliebige zeitliche Variationen von T und Brenngasinput erlaubt
- die aus Messungen ermittelte Degradation des Innenwiderstands einer Repeatunit für verschiedene Stacktemperaturen berücksichtigt
- den Gaswiderstand  $ASR_{gas}$  für verschiedene Brenngaszusammensetzungen und beliebige Brennstoffnutzungsgrade FU (fuel utilizations) akkurat berechnet

Der letzte Punkt ist über das oben beschriebene 2D Elektrochemiemodell gewährleistet. Die ersten beiden Punkte werden im Folgenden beschrieben. Abbildung 4.15 zeigt einen typischen Verlauf der Degradation des Innenwiderstands einer Repeatunit. Anfänglich ist der Innenwiderstand bei einer Betriebstemperatur von 900 °C niedriger als bei tieferen Temperaturen.

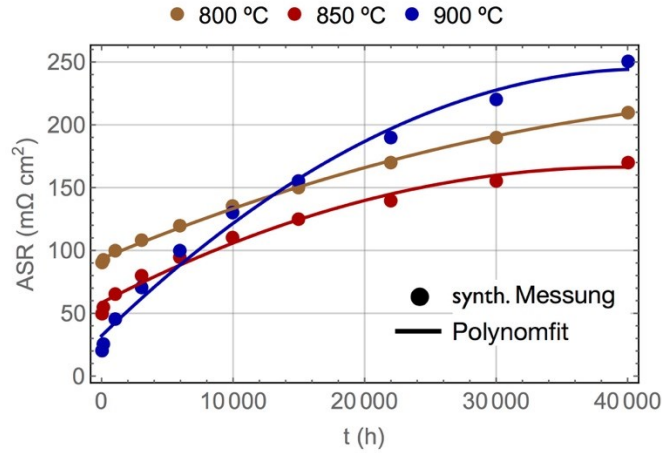


Abb. 4.15: Synthetische Daten für die Gesamtdegradation eines SOFC-Stacks als Funktion von Temperatur und Zeit.

Da jedoch der Stack bei 900 °C stärker als bei tieferen Temperaturen degradiert, würde ein bei 900 °C betriebener Stack über die gesamte Lebensdauer von (mindestens) 40'000 Stunden die höchste Degradation aufweisen. Um die in Abbildung 4.15 gezeigten, synthetischen Messdaten zu parametrisieren, wurde folgender Polynomansatz gewählt:

$$ASR_{exp}(T, t) = C_0(T) + C_1(T)t + C_2(T)t^2 \quad (4.2)$$

Die Koeffizienten  $C_0 - C_1$  hängen hierbei ebenfalls über Polynome zweiter Ordnung von  $T$  ab. Wie in Abbildung 4.15 gezeigt, liefert dieser einfache Polynomansatz eine ausreichend genaue Reproduktion der Messdaten.

Basierend auf diesen Degradationsdaten wurde ein Modell entwickelt, welches beliebige zeitliche Variationen von Stacktemperatur und Brenngasinput zulässt. Hierfür musste ein konzeptionelles Problem gelöst werden. Da sich in den in Abbildung 4.15 dargestellten synthetischen Messdaten die Degradationsverläufe für verschiedene Stacktemperaturen kreuzen, liefern sie bei direkter Anwendung auf einen Betrieb mit zeitlich variierenden Temperaturen einen Widerspruch. Würde man einen Stack beispielsweise 30'000 Stunden lang bei 850 °C betreiben und seine Temperatur dann plötzlich auf 900 °C erhöhen, so sagen die Messdaten eine Erhöhung des Innenwiderstands voraus. Tatsächlich wird er jedoch zu jedem Zeitpunkt mit einer Erhöhung der zunächst Temperatur abnehmen.

Der in Gleichung (4.3) gezeigte Ansatz zur Beschreibung des zeit- und temperaturabhängigen Innenwiderstands über sein vollständiges Differential berücksichtigt diesen Sachverhalt. Dabei ist der Trick, die  $t$ - und  $T$ -Abhängigkeit von ASR voneinander zu trennen.

$$dASR(T, t) = \left. \frac{\partial ASR}{\partial t} \right|_T dt + \left. \frac{\partial ASR}{\partial T} \right|_{t_0} dT$$

$$ASR(T, t) = ASR(T, t_0) + \int_{t_0}^t \left. \frac{\partial ASR}{\partial t} \right|_T dt + \int_{T(t_0)}^{T(t)} \left. \frac{\partial ASR}{\partial T} \right|_{t_0} dT \quad (4.3)$$

Ansatz zur Beschreibung des zeit- und temperaturabhängigen Innenwiderstands ASR für variable Temperaturprofile basierend auf dem vollständigen Differential für ASR.

Abbildungen 4.16 und 4.17 zeigen erste Ergebnisse dieses Ansatzes. In Abbildung 4.16 wurde angenommen, dass die Stacktemperatur nach 10'000 h von 900 °C auf 800 °C gesenkt wird. Dies führt dazu, dass der Innenwiderstand bei 10'000 h abrupt zunimmt (gelbe Kurve). Bei 800 °C verlangsamt sich zwar die Degradationsrate, aber der Innenwiderstand liegt bis 40'000 jeweils über



dem Wert für eine konstante Stacktemperatur von 900 °C (blaue Kurve). Folglich ist diese Betriebsweise nicht zielführend. Anders sieht es aus, wenn man – wie in Abbildung 4.17 dargestellt – die Temperatur nur zwischen 10'000 und 20'000 Stunden auf 800 °C absenkt. Dies führt ab 20'000 Betriebsstunden zu einer signifikanten Absenkung des Innenwiderstands.

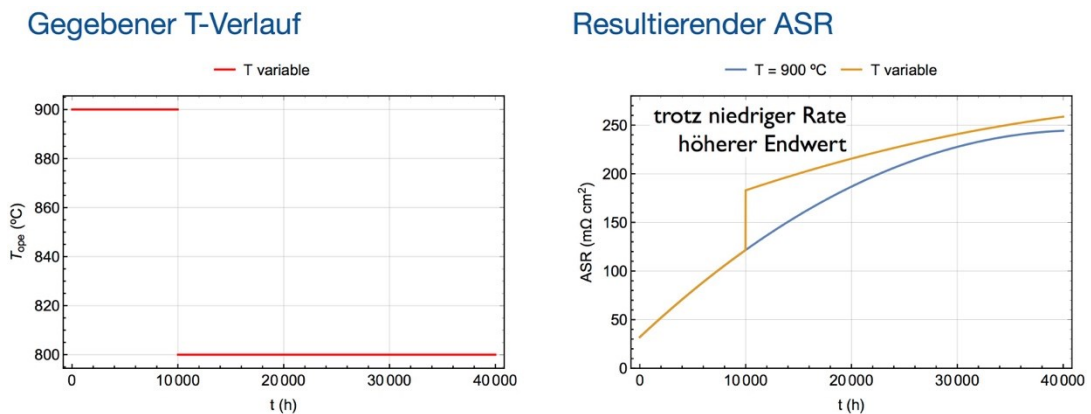


Abb. 4.16: Gegebener T-Verlauf und daraus resultierender Verlauf des Innenwiderstands. Es wird angenommen, dass die Temperatur nach 10'000 h von 900 °C auf 800 °C gesenkt wird.

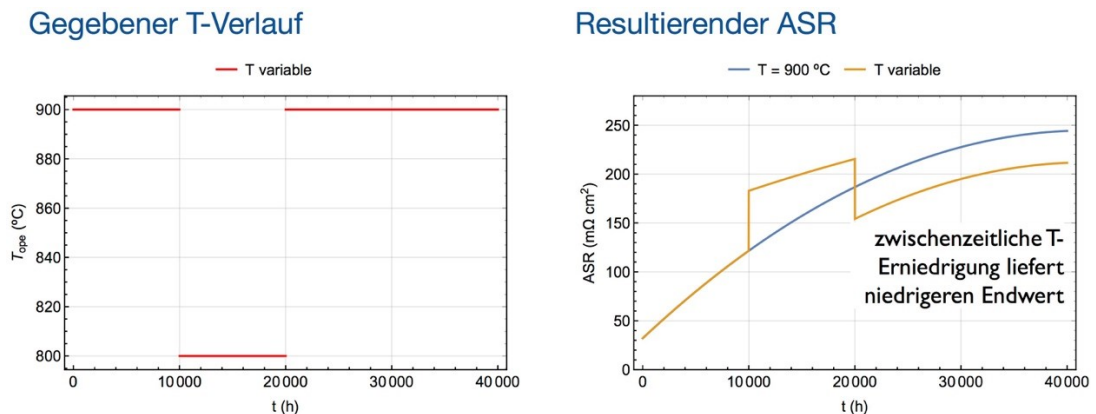


Abb. 4.17: Gegebener T-Verlauf und daraus resultierender Verlauf des Innenwiderstands. Es wird angenommen, dass die Temperatur zwischen 10'000 h und 20'000 h von 900 °C auf 800 °C gesenkt wird.

#### Arbeitspaket 4.6: Entwicklung Aufbau und Anwendung Druckverlustteststand

Im AP 4.6 ging es darum, einen Druckverlustprüfstand zu konzipieren, aufzubauen, zu validieren und anzuwenden, mit dem die Permeabilitäten der Anodenkanäle von FERMICs unter realen Bedingungen bestimmt werden können. In die so ermittelten Permeabilitätswerte fließen folglich die Fertigungstoleranzen einzelner FERMICs ebenso wie die Kontaktflächen zu benachbarten Stackschichten wie Ni-Mesh und Zellen mit ein.

Bei einer gegebenen Druckdifferenz zwischen Ein- und Austritt der Anodenkanäle bestimmt deren Permeabilität (siehe Definition des Darcygesetzes) den sich einstellenden Brenngasmassenstrom einer Repeat Units (RU). Damit der Stack möglichst gleichmässig mit Brenngas durchströmt wird, darf die Variabilität der anodenseitigen Permeabilitäten verschiedener RUs nicht zu gross sein. Aus diesem Grund wurde im Rahmen von zwei Studentenarbeiten ein neuer Druckverlustprüfstand zur Messung anodenseitiger Permeabilitäten konzipiert, aufgebaut, validiert und anschliessend angewendet. Abbildung 4.18 zeigt den Druckverlustprüfstand zum messen anodenseitiger Permeabilitäten von realen Repeat Units bestehend aus Interkonnektor, Ni-Mesh und Zellen. Der Prüfstand lässt sich komfortabel über ein LabVIEW GUI bedienen. Die Permeabilität  $k$  folgt durch Umformung des Darcygesetzes aus dem gemessenen Druckverlust  $p_b - p_a$  und dem gemessenen Volumenstrom  $Q$ .

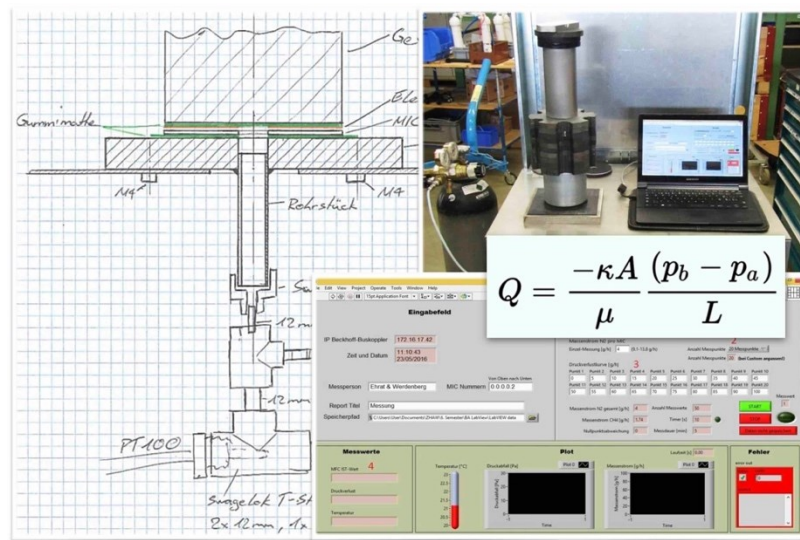


Abb. 4.18: Druckverlustprüfstand zum messen anodenseitiger Permeabilitäten von realen Repeat Units bestehend aus Interkonnektor, Ni-Mesh und Zellen.

Die Zuverlässigkeit der mithilfe des Druckverlustprüfstands ermittelten Permeabilitäten wurde über einen Vergleich von gemessenen und simulierten Druckverlusten überprüft. Letztere wurden in *openFOAM* basierend auf einer idealen MIC-Geometrie ermittelt – d.h. ohne Berücksichtigung von Fertigungstoleranzen. Abbildung 4.19 zeigt eine typische Druckverteilung in den anodenseitigen MIC-Kanälen basierend auf 3D Strömungssimulationen in *openFOAM*.

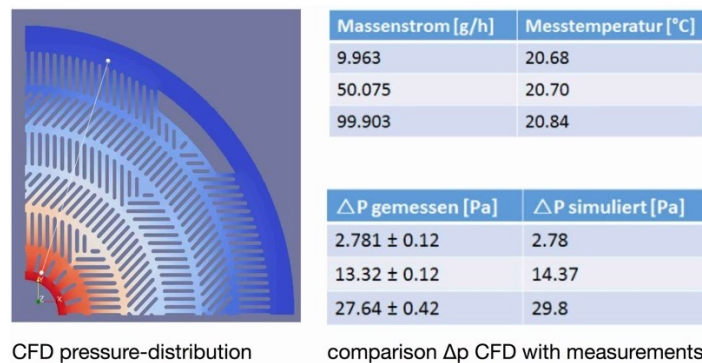


Abb. 4.19: Typische Druckverteilung in den anodenseitigen MIC-Kanälen basierend auf 3D Strömungssimulationen in *openFOAM* sowie Vergleich zwischen im Druckverlustprüfstand gemessenen und in *openFOAM* simulierten Druckverlusten für drei verschiedene Massenströme.

Ebenfalls dargestellt ist ein Vergleich zwischen im Druckverlustprüfstand gemessenen und in *openFOAM* simulierten Druckverlusten für drei verschiedene Massenströme. Die Abweichungen zwischen gemessenen und simulierten Druckverlusten betragen maximal 8 %. Diese Übereinstimmung ist sehr gut, wenn man bedenkt, dass der Messung ein realer MIC mit unvermeidlichen Fertigungstoleranzen und der Simulation ein idealer MIC zugrunde liegen.

Abbildung 4.20 zeigt einen Vergleich der anodenseitigen Permeabilität von 20 CFY MICs, deren Toleranzen bezüglich Kanalhöhen und Planarität alle innerhalb der Spezifikationen des Herstellers Plansee liegen. Trotzdem ist die Permeabilität von MIC 35 ca. 10 % kleiner als die mittlere Permeabilität aller MICs. Dies bedeutet, dass die entsprechende RU mit ca. 10 % weniger Brennstoff versorgt würde. Dies hätte eine Verringerung der elektrischen Spannung dieser RU sowie eine vermutlich verstärkte Degradation zur Folge. Neuere Permeabilitätsmessungen mit den ersten beiden Chargen von bei Presta hergestellten FERMICs zeigen deutlich kleinere Schwankungen von unter 2 %.

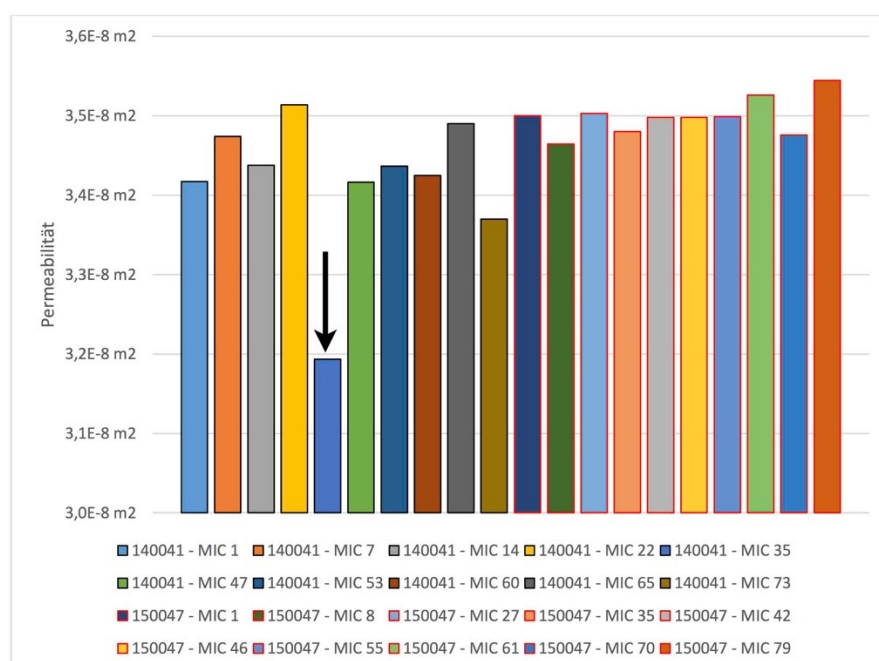


Abb. 4.20: Vergleich der anodenseitigen Permeabilitäten von 20 CFY MICs, deren Toleranzen bezüglich Kanalhöhen und Planarität alle innerhalb der Spezifikationen des Herstellers Plansee liegen.

#### 3.4.4 Referenzen

[4.1] C. Meier, D. Meier, F. Vandercruysse, T. Hocker, "Lagrangian model using CFD flow data to predict the current-voltage characteristics of a solid oxide fuel cell repeat unit", *The International Journal of Multiphysics*, **12**, 393 – 411 (2018). DOI: <http://dx.doi.org/10.21152/1750-9548.12.4.393>

[4.2] M. Linder, "Characterization and quantification of metallic interconnect degradation in solid oxide fuel cell stacks", Dissertation Universität Stuttgart (2016). <http://dx.doi.org/10.18419/opus-8983>

[4.3] Akantu is also an opensource object-oriented Finite Element library developed by the EPFL LSMS Computational Solid Mechanics Laboratory. <http://lsms.epfl.ch/akantu>

[4.4] GetFEM++ is an open source library based on collaborative development. It aims to offer the most flexible framework for solving potentially coupled systems of linear and nonlinear partial differential equations with the finite element method. <http://getfem.org/>



## 4 Conclusions and Outlook

### 4.1 Conclusio

Im Projekt Fermi wurde ein ferritischer Interkonnektor inklusive einer kostengünstigen Schutzschicht bis zur internen Serienreife entwickelt. Dies ermöglicht einen positiven Ausblick bezüglich den Herstellkosten zukünftiger Brennstoffzellen Systeme der Hexis und deren zu erwartender Leistungsdegradation. Diesbezüglich ist dieses zentrale Ergebnis des Projekts als überaus wesentlicher und strategisch wichtiger Ausgangspunkt zu bewerten für die zukünftige Produktentwicklung. Im Projekt hat sich allerdings gezeigt dass die thermomechanische Kompatibilität des ferritischen Interkonnektors zum aktuellen Zelldesign nicht hinreichend gross ist, um direkt das entwickelte Bauteil einsetzen zu können, so dass eine Modifikation der Zelle in dieser Hinsicht im Rahmen eines Nachfolgeprojekts Gegenstand weiterer Forschung und Entwicklung sein wird.

Weiterhin konnten im Projekt erfolgreich Dichtungskonzepte auf Stack-Level etabliert werden, die es ermöglichen dünnere und damit leistungsfähigere Elektrolyte einzusetzen.

Ausserdem wurden folgende Aspekte im Rahmen des Projekts entwickelt die Grundlage für zukünftige Entwicklungstätigkeiten sein werden:

- Aussichtsreiche neue Schutzschicht für 1.4509 und Crofer22 APU
- Aufbau und Weiterentwicklung elementarer Prüfstände für zukünftige Entwicklung
- Vertieftes Verständnis bezüglich thermomechanischer Aspekte RU-Ebene
- Vertieftes Verständnis wie MIC Struktur Degradation Beeinflusst

### 4.2 Outlook

Im Rahmen des Anschlussprojekts Volta wird die Kompatibilität der Zelle zum neuentwickelten ferritischen Interkonnektor weiter betrachtet um die letzte Hürde für dessen Einsatz.

Weiterhin sollen die Schutzschichten sowie die Herstellungsrouten für das experimentelle Interkonnektor Material 1.4509 bis zur Einsatzreife entwickelt werden um die Herstellkosten weiter zu senken.

Die entwickelten Dichtungen werden bezüglich ihrer Langzeitstabilität bei Hexis weiter untersucht werden.

Das UI-Modell soll im Rahmen des Voltaprojekts noch deutlich erweitert werden. Es könnte bei harmonischer Anregung zur Berechnung von Gasimpedanzen verwendet werden, was von grosser praktischer Bedeutung ist. Ausserdem sollen in einer zukünftigen Version axiale Diffusionseffekte sowie die Abnahme des Sauerstoffgehalts auf der Kathodenseite berücksichtigt werden.

Weiterhin soll das UI-Modell Grundlage sein, um mit dem noch weiterzuentwickelnden Degradationsmodell die Betriebsführung eines SOFC-Stacks basierend auf ferritischen MICs hinsichtlich der Lebensdauer zu optimieren.

## 5 Publikationen und Projektarbeiten

### 5.1 Publications

C. Meier, D. Meier, F. Vandercruysse, T. Hocker: "Lagrangian model using CFD flow data to predict the current-voltage characteristics of a solid oxide fuel cell repeat unit", *The International Journal of Multiphysics*, 12, 393 – 411 (2018). DOI: <http://dx.doi.org/10.21152/1750-9548.12.4.393>

### 5.2 Patents

R. Denzler, A. Mai, F. Fleischhauer: „Verfahren zur Herstellung eines metallischen Interkonnektors für einen Brennstoffzellenstapel, sowie ein nach dem Verfahren hergestellter metallischer Interkonnektor“; Europäische Patentanmeldung, Patentblatt 2018/38

### 5.3 Bachelor Thesis

C. Hilti und M. Salzborn: „Dip-Coating von wasser- & organikbasierten Spinell Suspensionen zur Minderung der Chrom Evaporation von ferritischen Stählen“ (2016)

S. Ehrat, C. Werdenberg: „Ungleichverteilung in Anoden- und Kathodengasströmungen über SOFC Stackhöhe detektieren und beheben“ (2016)

### 5.4 Master Thesis

D. Meier: Modellierung von Uj-Kennlinien für Festoxidbrennstoffzellen unter Berücksichtigung der Brenngasverweilzeit (2018)