



# CHALMERS

---

## Kromförångning i fastoxidbränsleceller

*En studie rörande mekanism och aktiveringsenergi*

Emelie Smedberg Björn

Examinator: Jan-Erik Svensson  
Handledare: Hannes Falk Windisch

---

Institutionen för Kemi- & Bioteknik  
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA  
Göteborg, Sverige 2014



## Sammanfattning

I den här studien har aktiveringsenergi och mekanism för kromförångning ur interconnectorer stått i fokus. Materialen som har använts är ren kromoxid, obelagt stål som bildar en krom/manganspinell på ytan och koboltbelagt stål som bildar en kobolt/manganspinell på ytan. Det har tidigare föreslagits en teoretisk aktiveringsenergi för ren kromoxid på 83 kJ/mol, med avvattnings som hastighetsbestämmande steg. En kobolt/manganspinell anses sänka kromförångningshastigheten och syftet med studien har varit att på experimentiellt vis bestämma och jämföra aktiveringsenergier för de tre materialen och därefter göra ett uttalande om de hastighetsbestämmande mekanismerna.

Bakgrundsteori kring bränslecellsteknik, oxidation och kromförångning har behandlats och metoden som använts är den på Chalmers-utvecklade denudertekniken.

I studien har det visat sig att kromoxid har en aktiveringsenergi på 81 kJ/mol, vilket överensstämmer väl med det teoretiskt beräknade värdet. Obelagt stål och koboltbelagt stål visade sig ha liknande aktiveringsenergier på 90 kJ/mol respektive 70 kJ/mol. Eftersom aktiveringsenergierna var relativt lika drogs slutsatsen att avvattningsmekanismen antagligen är densamma i de tre materialen. Resultat från EDX visar att kobolt/manganspinellen innehöll mycket små mängder krom och i kombination med en mycket reducerad kromförångningshastighet drogs slutsatsen att koboltbelagt stål fungerar som interconnectormaterial.

# Innehåll

<b>1 Inledning och frågeställning</b>	<b>1</b>
<b>2 Bränsleceller</b>	<b>1</b>
2.1 Cellens uppbyggnad . . . . .	1
2.1.1 Modularitet . . . . .	2
2.2 Miljövänlig energi . . . . .	2
2.3 Användningsområden . . . . .	2
<b>3 Fastoxidbränsleceller - SOFC</b>	<b>3</b>
3.1 Funktion . . . . .	3
3.2 Interconnectorer . . . . .	4
3.2.1 Korrosion i metalliska interconnectorer . . . . .	4
<b>4 Kromoxid och kromförångning</b>	<b>5</b>
4.1 Katodförgiftning . . . . .	5
<b>5 Oxidationsteori</b>	<b>6</b>
5.1 Oxidtillväxt . . . . .	6
5.2 Termodynamik . . . . .	7
5.3 Kinetik . . . . .	7
<b>6 Tidigare forskning</b>	<b>9</b>
6.1 Kromförångningsmekanism . . . . .	9
6.2 Legeringar och beläggningar . . . . .	9
<b>7 Experimentiellt utförande</b>	<b>10</b>
7.1 Material . . . . .	10
7.2 Provförberedelse . . . . .	11
7.3 Denuderteknik (kromförångning) . . . . .	11
7.4 Spektrofotometri . . . . .	12
7.4.1 Beräkningsgång . . . . .	12
7.5 Svepelektronmikroskopi . . . . .	12
7.5.1 Backscatterade elektroner . . . . .	12
7.5.2 Sekundära elektroner . . . . .	13
7.5.3 Röntgenstrålning för EDX-analys . . . . .	13
<b>8 Resultat</b>	<b>14</b>
8.1 SEM/EDX . . . . .	14
8.1.1 Kromoxid . . . . .	14
8.1.2 Obelagt stål . . . . .	15
8.1.3 Koboltbelagt stål . . . . .	17
8.2 Hastighet och aktiveringsenergi . . . . .	18
<b>9 Utvärdering av resultat</b>	<b>22</b>
<b>10 Framtida forskning</b>	<b>23</b>

# 1 Inledning och frågeställning

Bränslecellstekniken är en modern och miljövänlig teknik som har stor potential att växa i framtiden, men som för närvarande är både dyr och i vissa fall problematisk. I fastoxidbränsleceller gör den höga arbetstemperaturen att komponenterna utsätts för stora påfrestningar och riskerar att börja korrodera. En extra svår korrosionsreaktion är kromförångning i interconnectorkomponenten, materialet förlorar då krom som behövs för att stå emot korrosion och dessutom kan katodförgiftning uppstå.

I tidigare studier har man sett att stål som innehåller små mängder mangan kan minska kromförångningen genom att bilda en spinell ovanpå kromoxiden, men ytbeläggning med kobolt har visat sig bilda en ännu effektivare spinell. I den här studien kommer en jämförelse att göras mellan ren kromoxid, obelagt stål som bildar en krom/manganspinell på ytan, och koboltbelagt stål som bildar en kobolt/manganspinell på ytan. Syftet med studien är att undersöka de tre materialens kromförångningshastigheter vid temperaturerna 850, 750 och 650 °C för att kunna beräkna aktiveringsenergi och därefter dra en slutsats om de styrande reaktionsmekanismerna. Aktiveringsenergin för kromförångning från kromoxid har beräknats teoretiskt tidigare varav en mekanism har föreslagits. Utifrån den vetenskapen kan man göra ett antagande om reaktionsmekanismen för både ren kromoxid och spinellerna (Cr/Mn och Co/Mn) när man har bestämt deras aktiveringsenergi experimentiellt. Arbetet bygger på tidigare forskningsdata, och slutsatser dras utifrån jämförelser med tidigare studier och erkända teorier.

## 2 Bränsleceller

### 2.1 Cellens uppbyggnad

En bränslecell är en elektrokemisk komponent som omvandlar kemisk energi till elektrisk energi. Cellen kan liknas med ett vanligt batteri; den består av tre delar, anodelektrod, katodelektrod och en elektrolyt som separerar elektroderna från varandra. Det finns flera olika typer av bränsleceller men grundprinciperna är desamma.

Den grundläggande funktionen i en cell kan beskrivas med hjälp av PEM, vilket idag är den vanligaste typen av bränslecell. I PEM-celler tillförs bränsle som reaktant externt till anodelektroden och en elektrokemisk oxidationsreaktion sker mellan reaktantgasen och elektrolyten enligt formel (1), med elektroden som katalysator. Frigjorda elektroner ifrån reaktionen tvingas passera runt elektrolyten i en ström, vilket ger upphov till elektricitet. Protoner diffunderar igenom elektrolytmaterialet och över till katodelektroden där de möter elektronerna igen och under syretillförsel sker en reduktionsreaktion enligt ekvation (2). Genom att studera summaformeln (3) blir det uppenbart att biprodukterna i form av vatten och värmeenergi måste transporteras bort ifrån processen för att kunna bibehålla ett isotermt arbetsförhållande.

Batterier utnyttjar tekniken med elektroners externa vandring mellan en anod -och katodelektrod, men till skillnad från bränsleceller så utgör elektroden själva bränslet i ett batteri. När alla elektroner har urlakats från anodelektroden är batteriet tomt och ingen mer elektricitet kan utvinnas. Bränsleceller fungerar så länge bränsle tillförs och biprodukter tas om hand, elektroderna förbrukas inte. Eftersom bränslet tillförs utifrån så sker inte heller läckage eller korrosion av cellkomponenter när cellen inte används. [1]





### 2.1.1 Moduläritet

En ensam cell ger för låg spänning (ca 1 V) för att vara användbar men tack vare en hög moduläritet så är det möjligt att seriekoppla bränsleceller till en bränslecellsstack och på så sätt öka den totala spänningen. Till skillnad från vissa andra tekniker så är verkningsgraden för ett bränslecellssystem relativt oberoende av systemstorleken. I kombination med hög moduläritet gör detta att små stackar har ungefär samma effektivitet som större stackar. Energiförlust som sker vid elektrodytan blir inte lika påtaglig i ett större cellsystem, men istället kan resistans mellan cellerna och läckage av bränsle ge upphov till energiförlust. En bränslecellsstack är ett komplext system bestående av flera olika komponenter, bland annat bipolära plattor, värme- och kylplattor, isolatorer och styrsystem för vatten och ström. [1]

## 2.2 Miljövänlig energi

Energiomvandlingen är en direkt process (kemisk till elektrisk energi) vilket anses vara både miljövänligt och effektivt jämfört med dagens vanligt förekommande flerstegsprocesser. Flerstegsenergiomvandling inkluderar ofta ett förbränningssteg där biprodukter bildas, och dessa biprodukter riskerar att förorena naturen och orsaka klimatförändringar. Dessutom förlorar man en del potentiell energi på vägen, i flerstegsprocesser omvandlas kemisk energi till termisk energi för att sedan omvandlas till mekanisk energi och därefter elektrisk energi. Verkningsgraden för hela systemet blir lägre ju fler omvandlingssteg som sker.

Det omvända gäller för bränsleceller – i vätgasdrivna bränsleceller är produkten enbart värme, elektricitet och vatten om  $\text{H}_2$  används som bränsle, och vid högttemperatursbränsleceller bildas  $\text{CO}_2$  om bränslet innehåller kol. Hur miljövänliga bränsleceller verkligen blir påverkas därför istället av hur bränslet framställs, och i dagsläget arbetar man med att försöka utveckla billiga och förnybara sätt att framställa vätgas, exempelvis via elektrolys. [1]

## 2.3 Användningsområden

Bränsleceller står sig bra i jämförelser med andra energiomvandlingstekniker. Den totala mängden potentiellt arbete, energikvalitén, är likvärdig med eller i vissa fall högre än hos andra tekniker som till exempel vindkraft, turbiner och solceller. Inom transportsektorn är fördelarna bland annat höga verkningsgrader och bränsleflexibilitet (det senare gäller främst högttemperatursbränsleceller). Cellernas statiska, elektrokemiska natur gör dem tysta och vibrationslösa under drift och tack vare en modulär och enkel konstruktion så lämpar de sig för användning i både stationära och bärbara applikationer så som bostäder, elektriska komponenter och marina miljöer. Den stora utmaningen just nu är att få ner priset på tekniken, i dagsläget är det inte ekonomiskt gynnsamt att välja bränsleceller framför andra likvärdiga tekniker.

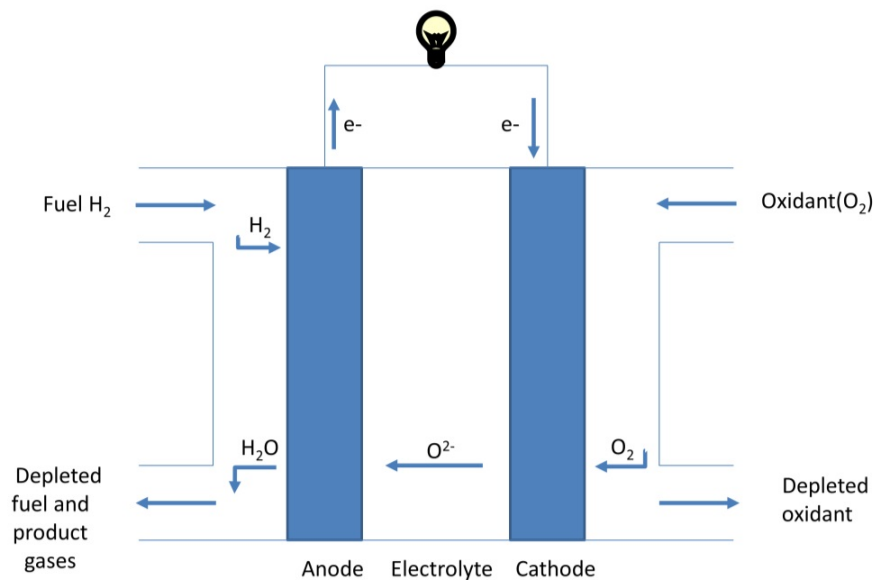
Utifrån arbetstemperatur, konstruktionsmaterial och bränsle så kan man dela in bränsleceller i fem olika kategorier: polymer electrolyte fuel cells (PEFC), alkaline fuel cells (AFC) phosphoric acid fuel cells (PAFC), molten carbonate fuel cells (MCFC) och solid oxide fuel cells (SOFC). [1]

### 3 Fastoxidbränsleceller - SOFC

#### 3.1 Funktion

Fastoxidbränsleceller är uppbyggda som andra bränslecellstyper, med anod –katod och elektrolyt. Tack vare den höga arbetstemperaturen på 600-800 °C så är SOFC mycket bränsleflexibla, en stor variation av kolvätebaserade föreningar och även orenad vätgas kan användas som bränsle, medan syrgas eller luft vanligen används som oxidant. Arbetstemperaturen gör att de är mest lämpliga för stationära förhållanden, och temperaturen ställer också krav på materialen som används i komponenterna.

I figur 1 illustreras funktionen av en fastoxidbränslecell. Syrgas tillförs som oxidant på katodsidan och diffunderar i jonform igenom elektrolyten till anodsidan. Syrejonerna reagerar där med bränslet (i det här fallet vätgas) och bildar vatten enligt ekvation (4). Vattnet leds bort från processen med hjälp av interconnectorer (avsnitt 3.2) för att inte bränslet ska spädas ut och bli mindre energieffektivt. Elektronerna som frigjorts i reaktionen leds i en ström tillbaka till katodsidan där de används för att reducera mer syrgas till joner (ekvation (5)), och på så sätt fortsätter reaktionen tills dess att bränsle eller oxidant tar slut. Summaformeln för reaktionen beskrivs med ekvation (6). [2][4][5]



Figur 1: Funktionen av en fastoxidbränslecell [3]

Elektrolyten som används i SOFC måste vara stabil i både oxiderande och reducerande miljö vid höga temperaturer, kunna leda oxidjoner men inte leda elektroner. Det vanligaste materialet som används idag är yttriumstabiliserat zirkonium (YSZ). Genom att dopa zirkonium med yttrium ändrar man på kristallstrukturen och ger rum för syrevakanser. Oxidjoner kan då enklare diffundera igenom elektrolyten. Det är viktigt att materialet har låg elektronkonduktivitet, annars riskerar elektroner att läcka genom elektrolyten och på så vis sänks mängden utvunnen energi.

Anoden består vanligen av nickel då det är billigast, men även kobolt och andra ädelmetaller används. Materialet måste klara av en reducerande miljö vid höga temperaturer, kunna katalysera oxidationen av bränslet, och bibehålla sin porösa struktur under hela cellens livstid. Katodmaterialet ska kunna leda både joner och elektroner. Katoden, liksom anoden, måste dessutom ha en porös struktur vid höga temperaturer, men den arbetar till skillnad från anoden i en oxiderande miljö. Ett vanligt katodmaterial är LSM, lanthanum-strontium-magnetite, vilket har god elektrisk ledningsförmåga och liknande termisk utvidgningsförmåga som YSZ. [4]

## 3.2 Interconnectorer

I avsnitt 2.1.1 nämndes bipolära plattor som en del av en bränslecellsstack, och när de förekommer i SOFC-sammanhang används oftast termen interconnectorer. Dess huvudsakliga syfte är att koppla ihop flera celler till en stack och separera en cells anodatmosfär ifrån nästkommande cells katodatmosfär. Plattorna kan ha varierande uppgifter och kan sägas vara bränslecellssystemets ryggrad -de ger inre stöd och struktur mellan varje cell. Via olika flödeskanaler leder de syre/luft och bränsle till elektroden medans vatten och värme leds bort från cellen. De samlar också upp och leder elektrisk ström vidare till nästkommande bränslecell. Interconnectorerna består idag vanligen av metalliska material och i en stack kan man behöva över 50 stycken, vilket är en av anledningarna till att bränslecellstekniken för närvarande är så dyr. Interconnectorerna måste klara den höga arbetstemperaturen och de olika atmosfärerna i cellen, vara kostnadseffektiva och ha en god elektrisk och termisk ledningsförmåga. Eftersom interconnectorerna sitter ihop med keramiska komponenter i cellen är det också viktigt att de har en liknande termisk utvidgningskoefficient, annars kan stora mekaniska spänningar uppstå mellan komponenterna när de expanderar eller kontraheras vid uppvärmning respektive nedkyllning.

Metalliska interconnectorer är mer duktila, billigare och har bättre elektrisk och termisk ledningsförmåga än keramiska interconnectorer, men de är också känsligare för korrosion vid högre temperaturer i oxiderande och reducerande atmosfärer. [2]

### 3.2.1 Korrosion i metalliska interconnectorer

Den höga arbetstemperaturen för SOFC kräver att interconnectormaterialet är mycket korrosionsbeständigt annars kan en rad olika korrosionsreaktioner ske, bland annat flagning av oxid och obegränsad oxidtillväxt. Resultatet kan då bli minskad mekanisk styrka för materialet och minskad elektrisk ledningsförmåga genom bildandet av en fläckvis växande oxidfilm på ytan. Det senare fenomenet är viktigt att förhindra då det leder till en ojämn strömfördelning och därmed sämre prestanda eller i värsta fall överhettning av komponenten.

Genom att låta materialet bilda en tunn oxidfilm på ytan kan man skydda materialet mot korrosion och vidare oxidation, teorin bakom detta diskuteras vidare i avsnitt 5. Vanliga temperaturtåliga oxider är  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  och  $\text{SiO}_2$  men eftersom interconnectormaterialet måste vara elektriskt ledande så kan bara  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  användas. De båda andra högttemperatursoxiderna är elektriskt isolerande.

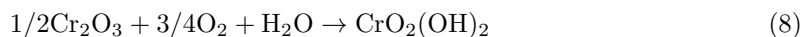


Kromoxidbildande ferritiskt rostfritt stål är motståndskraftigt mot oxidation och har en bra termisk utvidgningskoefficient, men vid högre temperaturer riskerar kromet i oxiden att förångas och orsaka katodförgiftning. Stål som används i interconnectorerna är vanligen ferritiska Fe-Cr stål med ca 22 massprocent krom, då den här typen av stål har en termisk utvidgningskoefficient som liknar den för de keramiska komponenterna i cellen. [2]

## 4 Kromoxid och kromförångning

Vid hög temperatur och torr luft reagerar syrgas med en ren kromoxydyta och flyktig sexvärd krom bildas i form av  $\text{CrO}_3$  enligt ekvation (7). Om vattenånga finns närvarande sker reaktionen enligt ekvation (8) och  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  blir den dominerande produkten.

Kromförångningshastigheten beror av gasflödeshastigheten och i en bränslecell hindrar den konstanta syretillförseln systemet från att uppnå jämvikt; atmosfären i cellen blir inte mättad på förångat krom och krom fortsätter att urlakas. En högre flödeshastighet ger en större mängd förångat krom från komponenten och materialet i SOFC-komponenten försvagas med tiden, vilket är ett allvarligt problem. Det förångade kromet kan också orsaka katodförgiftning, som kommer diskuteras vidare i avsnitt 4.1.



Man har funnit att bildandet av kromoxid på en metall följer ett paraboliskt hastighetsmönster vid atmosfärstryck och höga temperaturer. Det tyder på diffusion genom oxiden är den hastighetsbestämmande oxidationsmekanismen. Syretryck och defekter i oxidstrukturen påverkar tillväxten av oxiden ytterligare.

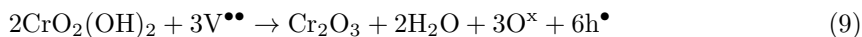
En teori från Tedmon [9] kan förklara kinetiken bakom kromförångningen och hur det blir till ett problem för materialet. Med vetskap om att kromoxid växer till en viss tjocklek enligt den paraboliska hastighetslagen antog Tedmon att  $\text{CrO}_3$  förångas med en konstant hastighet. Mekanismerna som sker är diffusion av joner i oxiden och förångning av  $\text{CrO}_3$ , och så länge diffusionshastigheten är högre än förångningshastigheten växer sig oxiden tjockare. När oxiden nått sitt gränsvärde vad gäller tjocklek så avstannar diffusionen enligt den paraboliska hastighetsekvationen, men eftersom förångningen antas fortsätta konstant så börjar nu materialet att urlakas på krom. [5][9][10]

### 4.1 Katodförgiftning

Utöver problemet med att materialet blir urlakat på krom så kan kromförångning också leda till katodförgiftning. Fenomenet uppstår då krom transporteras, via diffusion eller förångning, över till katoden i en SOFC-cell.

Katodförgiftning är relaterat till fenomenet katodisk polarisation, och i närvaro av vatten sker reaktionen enligt ekvation (9). Katodens syfte är att leda elektroner, men i den oxiderande miljön kan sexvärd krom reagera och bilda en beläggning av kromoxid på katoden. Beläggningen leder till en minskad potentialskillnad (genom polarisation) och därmed minskad drivkraft för elektronerna. Mer polarisation orsakar mer förgiftning och vid tillräckligt mycket kromoxidbeläggning förlorar katoden slutligen sin arbetsförmåga. Den bildade beläggningens tjocklek och

utbredning beror av elektrod -och elektrolytmaterialen, till exempel sker nästan ingen förgiftning alls på en platinakatod i jämförelse med en LSM-katod (lanthanum-struntium-manganitekatod). [11]

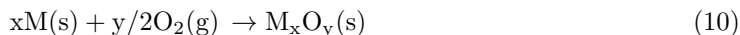


## 5 Oxidationsteori

### 5.1 Oxid tillväxt

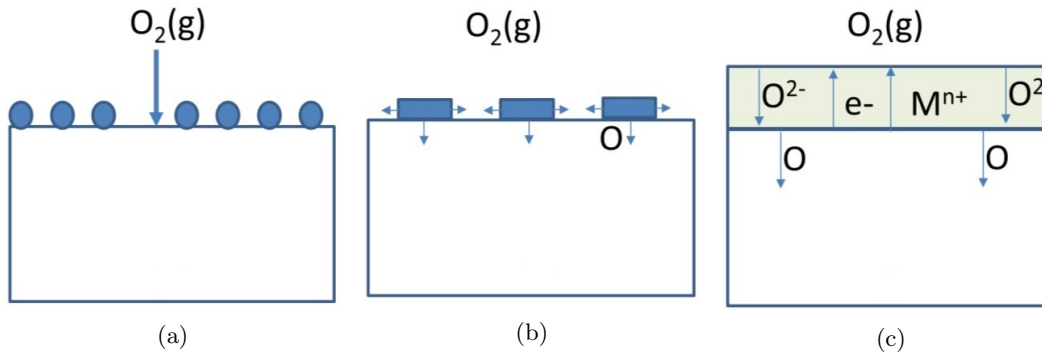
Korrosion kan beskrivas som metallers naturliga strävan efter att återgå till sin mest termodynamiskt stabila fas, och metallerna gör detta genom att reagera med ämnen i sin omgivning. Olika pH och högre temperaturer kan påverka en reaktion, men framförallt behövs ett oxidationsmedel, exempelvis syre, för att en reaktion ska kunna ske.

Bildandet av en oxidfilm på metallens yta kan anses vara positivt ur korrosionssynpunkt om den har vissa specifika egenskaper. Om oxiden bland annat är kontinuerlig, långsamväxande, vidhäftande och icke-porös så bromsar den korrosionsreaktionen, och benämns då som skyddande oxid. Material, koncentration legeringsämnen och temperatur påverkar oxidens egenskaper och tillväxt. Vid högre temperaturer bildas oxiden genom reaktion (10), där M är en metall.



Oxidens initiala tillväxtsteg illustreras i figur 2a, där en metall utsätts för en oxiderande atmosfär. Syrgas adsorberas på metallens yta och reduceras till  $\text{O}^{2-}$  samtidigt som en laddningsöverföring sker till metallen. Oxiden börjar sedan att kärnbildas och sprider sig över ytan (figur 2b) tills den har skapat en kontinuerlig film som skiljer metallen från atmosfären. Reaktionen vid ytan är hastighetsbestämmande för oxidationen och de två första stegen i oxidbildningen sker därför snabbt.

När oxiden väl har täckt ytan blir istället diffusion av syre -och metalljoner genom oxiden det hastighetsbestämmande steget, enligt figur 2c. Beroende på vad som är den dominerande diffusionsprocessen så kan oxiden växa antingen inåt eller utåt. I en inåtväxande oxid finns ett syreöverskott/metallunderskott som driver diffusionen av syrejoner genom gittret och får oxiden att växa i gränsskiktet mellan metall och oxid. För en utåtväxande oxid så gäller det omvända, det finns ett överskott på metalljoner/underskott på syre vilket driver diffusionen av metalljoner genom oxiden och får oxiden att växa utåt mot atmosfären. Låg diffusionshastighet ger en långsamväxande och därmed bättre, mer skyddande oxid.[3][7][4]



Figur 2: Oxidformation [3]

## 5.2 Termodynamik

Gibbs fria energi är en termodynamisk tillståndsfunktion som är väldigt viktig inom kemin. Inom materialvetenskapen används sambandet för att få en uppfattning om någon beståndsdel i ett material kommer att reagera spontant med gasfasen i sin omgivning. Gibbs fria energi kan beskrivas med ekvation (11), där  $T$  är temperaturen i kelvin,  $S$  är entropin och  $H$  är entalpin. Termodynamisk jämvikt för systemet vid konstant tryck och temperatur uppnås då  $\Delta G = 0$  och en reaktion sker spontant i den riktning som  $\Delta G$  får ett negativt värde.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

För reaktioner mellan föreningar som befinner sig i oxiderade/reducerade tillstånd så beskrivs ekvationen istället enligt (12), där  $A, B$  och  $C, D$  är aktiviteten för produkter respektive reaktanter,  $\Delta G^\circ$  är standardtillståndsförändringen och  $a, b, c$  och  $d$  är reaktionskoefficienterna.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \quad (12)$$

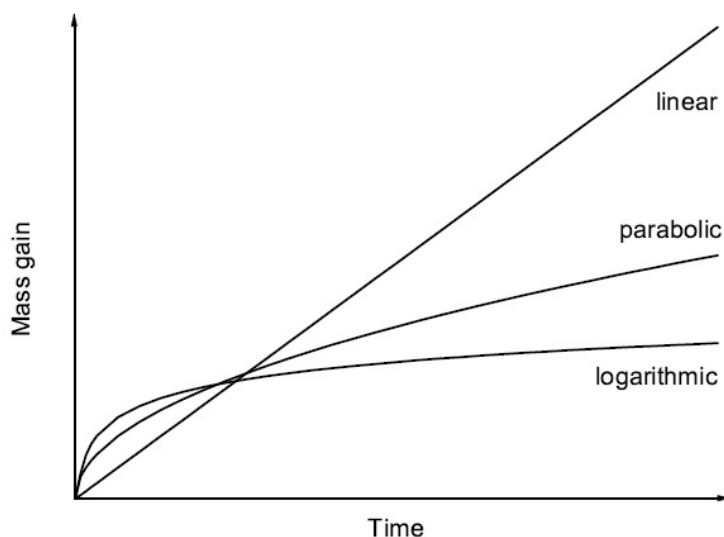
Man kan även använda Ellinghamdiagram för att enkelt förutspå om, och vilken oxid som kommer bildas vid en reaktion i jämvikt. I fallet där en metall reagerar med syre måste trycket i systemet vara högre än syrepartialtrycket  $pO_2$  vid jämvikt för att en oxid ska kunna bildas. Ellinghamdiagrammet visar  $\Delta G$  för en oxidationsreaktion som funktion av temperaturen. Liksom ekvationen för gibbs fria energi så är diagrammet endast baserat på termodynamik och säger därför ingenting om en reaktions hastighet. En reaktion kan därför vara spontan men ändå ske så långsamt att den knappast märks. [6][4][8]

## 5.3 Kinetik

Ibland räcker det inte bara att veta om en reaktion kan ske spontant eller inte, man vill också veta med vilken hastighet reaktionen sker. Hastigheten för oxidation och oxidtillväxt för metaller beror av reaktionskinetiken, och följer vanligen ett paraboliskt mönster med avseende på tiden. I vissa specialfall kan oxiden också växa linjärt eller logaritmiskt. De olika funktionstyperna illustreras i figur 3.

Den paraboliska hastighetsfunktionen är vanlig vid högre temperaturer, där diffusionen av joner genom oxiden är det hastighetsbestämmande steget. Detta beror på att diffusionsmotståndet

ökar i gittret allt eftersom oxiden växer sig tjockare och tjockare, och oxidationshastigheten planar då ut med tiden. Ett linjärt samband uppstår då oxidationshastigheten är konstant med tiden och oberoende av mängden förbrukade joner. Här är det reaktioner som sker vid ytan på oxiden som avgör oxidationsreaktionens hastighet. Det linjära tillväxtmönstret kan också uppstå om oxiden är porös. Ett logaritmiskt mönster uppstår oftast vid lägre temperaturer (under 400°C). Då bildas oxiden mycket snabbt men sedan avstannar oxidationen och blir närmast obefintlig.



Figur 3: Vanliga hastighetsfunktioner vid oxidation [4]

Vid ett konstant syrepartialtryck kan Arrhenius ekvation (13) användas för att beräkna en reaktionshastighet vid en viss temperatur. Aktiveringsenergin  $E_a$  är den minsta mängd energi som behöver tillföras för att en viss reaktion ska äga rum, det hela kan liknas vid en energibarriär som måste övervinnas. Även sannolikheten spelar roll, då de kolliderande atomerna eller jonerna inte bara måste ha rätt mängd energi för att övervinna energibarriären, de måste också krocka med rätt orientering i rymden för att en reaktion över huvud taget ska starta.

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (13)$$

I de fall då aktiveringsenergin är okänd och av intresse kan man använda Arrhenius ekvation i omvänd ordning. Genom att plotta uppmätta logaritmiska reaktionshastigheter mot motsvarande inversa, absoluta temperaturer kan man se hur reaktionen beror av temperaturen. Ett linjärt samband tyder på att reaktionsmekanismen är densamma genom hela temperaturintervallet. [6][5]

## 6 Tidigare forskning

### 6.1 Kromförångningsmekanism

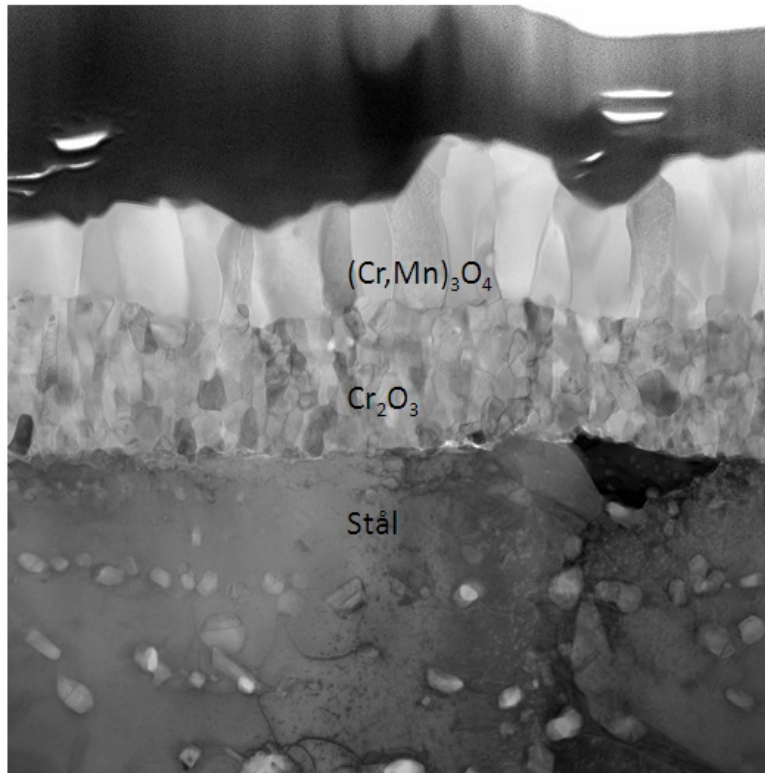
I avsnittet om kromförångning (4) nämndes  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  och  $\text{CrO}_3$  som möjliga produkter vid förångningsreaktionen, varav  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  bildas i närvaro av vatten. I Panas artikel [12] från 2003 framkommer att sexvärt krom  $\text{Cr}^{6+}$  bidrar till kromoxidens skyddande egenskaper då material befinner sig i torr luft. Kromoxiden är då täckt av ett yttre lager med sexvärt krom enligt strukturen  $\text{Cr}^{3+} - \text{O} - \text{Cr}^{6+}(\text{O}_2) - \text{O} - \text{Cr}^{3+}$ , där varje  $\text{Cr}^{3+}$  är den centrala atomen i en tetrahedralstruktur. Strukturen gör det svårt för syrgas i omgivningen att nå en reaktiv kromatom. I närvaro av fukt frigörs däremot sexvärt krom och bildar kromsyra enligt reaktion (8). Den totala reaktionsmekanismen sker i flera steg och inkluderar oxidation, adsorption och hydrolys. Teoretiska beräkningar för alla delsteg visar att reaktionen frigör 539 kJ/mol och tar upp 583 kJ/mol, vilket ger en nettoendotermicitet på 44 kJ/mol för hela reaktionen.

Kromförångningen, som är ett delsteg i den totala reaktionen, har enligt teoretiska beräkningar i studien en aktiveringsenergin på omkring 83kJ/mol. Kromförångningen blir möjlig genom att hydroxidgrupper på ytan reagerar med syrgas, kondenseras och avger vatten. Då öppnar sig en tom plats i strukturen där krom kan reagera och bilda kromsyra. Energin på 83 kJ/mol motsvaras av avvattningen av ytan snarare än bildandet av kromsyra, och det är också detta som är det hastighetsbestämmande steget för reaktionen enligt Panas. [12]

### 6.2 Legeringar och beläggningar

Olika spinellbildande legeringar och beläggningar är exempel på korrosionsskydd som man använder för att försöka komma tillrätta med problemet med kromförångningen. Tillsats av mangan i materialet har visat sig kunna minska kromförångning genom att bilda en krom/manganspinell  $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$  ovanpå kromoxiden. I en studie av Sachitanand [13] har man funnit att mängden krom som förångas är direkt relaterad till manganhalten i materialet. En låg halt mangan i materialet leder till att koncentrationen mangan i spinellen blir lägre, och därmed ökar kromreaktiviteten vid ytan. Väldigt låga halter av mangan kan resultera i att spinellen inte bildar en kontinuerlig film ovanpå kromoxiden, och då förångas krom med hög hastighet. Det obelagda materialet Sanergy HT som även används i den här studien visade sig ha en Cr:Mn-ratio på omkring 2:1 i spinellen.

Figur 4 visar en TEM-bild från en tidigare studie på det obelagda materialet efter exponering i 168 timmar. Här syns tydligt hur en krom/manganspinell har bildats ovanpå kromoxiden och genom detta reduceras mängden förångat krom.



Figur 4: TEM-bild på obelagt stål (Sanergy HT) efter 168 timmar [15]

Enbart tillsats av mangan ger inte en tillräckligt reducerad kromförångningshastighet för att det ska kunna fungera i SOFC-miljö, det krävs därför någon form av beläggning ovanpå materialet.

I en annan studie av Froitzheim [14] har man visat att tunna beläggningar av metalliskt kobolt reducerar kromförångningen ordentligt genom att bilda en kobolt/manganspinell  $(\text{Co},\text{Mn})_3\text{O}_4$  vid oxidation. I studien undersökte man oxidationsbeteendet för obelagt respektive koboltbelagt stål vid  $850\text{ }^\circ\text{C}$  och man kom fram till att kromförångningen är ungefär en faktor 7 högre för obelagt stål jämfört med det koboltbelagda stålet. Man såg också att det koboltbelagda stålet förångades med en konstant hastighet under hela försökstiden på 3000 timmar.

Man tror att skillnaden i reaktionshastighet beror på det yttersta oxidlagret, spinellen, som bildats. Båda materialen bildade kromoxid men det obelagda stålet bildade en krom/manganspinell ovanpå kromoxiden, medan det koboltbelagda stålet bildade en kobolt/manganspinell. I den sistnämnda spinellen finns ytterst lite krom närvarande och man antar att den reducerade kromförångningshastigheten beror på den låga koncentrationen krom vid ytan.

## 7 Experimentiellt utförande

### 7.1 Material

Material som har använts i studien är ren kromoxid, obelagt och koboltbelagt stål (Sanergy HT). Det obelagda stålet bildar en krom/manganspinell på ytan medan det koboltbelagda stålet bildar

en kobolt/manganspinell på ytan. De båda stålens sammansättning redovisas i figur 5.

Sanergy HT										
	Fe	Cr	C	Mn	Si	Nb	Ti	Ni	Mo	RE
Mass%	Bal.	22,4	0,01	0,25	0,07	0,4	0,06	0,8	0,9	0,06

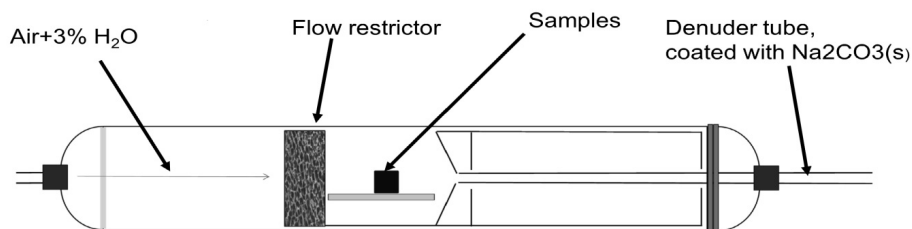
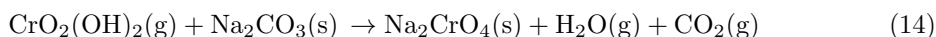
Figur 5: Stålets sammansättning

## 7.2 Provförberedelse

Materialen klipptes i 15x15 mm bitar och tvättades och avfettades först med aceton och därefter med etanol i ett ultraljudsbad. En våg som mäter med sex decimalers noggrannhet användes för att bestämma vikten, medelvikt beräknades genom att väga varje provbit två gånger. De använda materialen hade en tjocklek på 0,2 mm, förutom Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> som hade en tjocklek på 3 mm.

## 7.3 Denuderteknik (kromförångning)

För att likna miljön i en SOFC-bränslecell användes en horisontell rörugn. Torr luft tillfördes med flödes hastigheten 6000 ml/min och genom att kombinera en kondensator med en kylare bibehölls en temperatur på 24,4 °C och en konstant luftfuktighet på 3% i gasflödet. Tre prover av samma material placerades i en tubulär hållare av kvartsglas och sköts in i ugnen. En bit porös aluminiumoxid placerad efter flödesinloppet gav ett mer homogent gasflöde över proverna. Kromförångningshastigheten mättes vid temperaturerna 850, 750 och 650 °C. Ett denuderrör – ett långt smalt rör i kvartsglas belagt på insidan med en film av natriumkarbonat, placerades i den tubulära provhållaren och förångat krom ifrån proverna fångades upp av natriumkarbonatfilmen enligt reaktion (14). Denudertekniken illustreras i figur 6. Denudern byttes varje eller varannan dag och det bildade natriumkromatet sköljdes ur denudern och späddes till 25 ml med destillerat vatten, lösningen kunde sedan analyseras genom spektrofotometri. [3]



Figur 6: Denuderuppställning [3]

## 7.4 Spektrofotometri

En spektrofotometer är ett mätinstrument som används för att identifiera olika lösta ämnen och föreningar i en lösning genom att utnyttja ämnets optiska egenskaper. Vissa ämnen absorberar ljus vid olika våglängder, och mängden absorberat ljus är proportionerlig till koncentrationen av ämnet enligt Lambert–Beers's lag. Spektrofotometern består av en ljuskälla, en monokromator som filtrerar ljuset vid önskad våglängd innan det träffar provet, och en detektor som mäter absorptionsen.

För att mäta absorptionsen av kromat i natriumkromatlösningen är spektrofotometern inställd på 370 nm. Lösningen hålls upp i en plastkyvett och genom att belysa kyvetten med ljus vid den angivna våglängden så erhålls en absorptions. Utifrån absorptionsen kan koncentrationen  $\text{CrO}_4^{2-}$  i lösningen beräknas.[3]

### 7.4.1 Beräkningsgång

Genom att dividera absorptionsen med en känd beräkningskonstant får man koncentration krom i lösningen. Koncentrationen divideras med volym lösning och divideras sedan ytterligare en gång med molmassornas ratio  $\text{Cr}/\text{CrO}_4$  för att få mängden krom i kilogram. Med kännedom om provbitarnas densitet, tjocklek och totala vikt kan en provarea beräknas, och därefter massan krom per areaenhet. Tiden mellan varje denuderbyte används för att beräkna reaktionshastigheten  $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

Kromförångningshastigheterna plottas mot respektive tid, och Arrhenius ekvation används för att beräkna aktiveringsenergin.

## 7.5 Svepelektronmikroskopi

Genom att analysera metallprovbitarna i ett svepelektronmikroskop kan man få kännedom om ytans topografi och struktur. Svepelektronmikroskopet består i huvudsak av tre delar, en elektronkanon, en kondensorlins och en detektor. Tekniken kan förklaras enligt följande: En högenergisk elektronstråle skjuts ur elektronkanonen och kondensorlinsen fokuserar strålen på en specifik plats på provet som man vill undersöka. Atomerna på den utsatta provytan interagerar då med elektronerna i strålen och sänder tillbaka olika typer av signaler. Signalerna motsvarar en specifik volymdel av provet, en så kallad interaktionsvolym, och hur stor interaktionsvolymen blir beror av atomnumren och spänningen på den analyserade ytan. Signalerna består vanligen av sekundära elektroner, backscattrade elektroner och röntkenstrålar, och beroende på vilken detektor som används så kan signalerna samlas upp och tolkas för att ge olika information om ytan.[3][4]

### 7.5.1 Backscattrade elektroner

Den här typen av elektroner kommer ifrån elektronstrålen själv, och uppstår om krocken mellan atomerna på ytan och elektronerna i strålen är elastisk. Vissa elektroner slungas då tillbaka om de har tillräckligt hög energi. Antalet backscattrade elektroner ökar med ökande atomnummer, vilket gör att man kan se skillnader i sammansättning på provytan som tydliga ljuskontraster.[3][4]

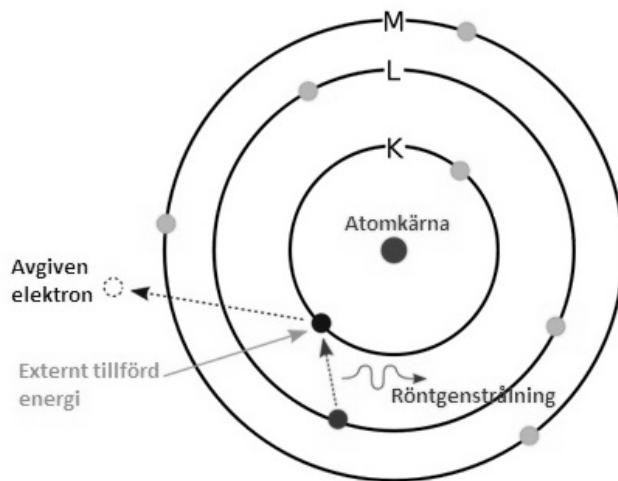


### 7.5.2 Sekundära elektroner

Sekundära elektroner har sitt ursprung i atomerna i provet, och uppstår vid en icke-elastisk kollision mellan elektronerna i elektronstrålen och atomerna. Vid kollisionen frigörs energi, och löst bundna elektroner från det yttre orbitalskalet lämnar atomen för att kompensera för den frigjorda energin. De frigjorda elektronerna innehåller en väldigt liten mängd kinetisk energi, och om de frigörs på mer än 10 nm djup så upptas de av joniserade atomer igen. Om de frigörs närmare ytan kan de lämna provet och detekteras, och på så vis kan man få en uppfattning om provets topografi. Antalet bildade sekundära elektroner ökar med ökande atomnummer, men påverkas också av energiinnehållet hos elektronstrålen.[3][4]

### 7.5.3 Röntgenstrålning för EDX-analys

Utöver de två tidigare nämnda fallen så kan även röntgenstrålning uppstå när elektroner och atomer kolliderar, vilket visas i figur 7. Röntgenstrålning skapas genom tvåstegsprocess; en inkommande elektron krockar med atomen och en elektron ifrån ett lägre orbitalskal faller bort. En elektron ifrån en högre orbital faller då ner till den lägre energinivån för att lätta på spänningar som uppstått i atomen. Samtidigt som elektronen hoppar ner till den lägre nivån avger den överflödigt energi i form av röntgenstrålning. Mängden energi som avges varierar för olika ämnen, och med den vetskapen kan man identifiera provets elementära sammansättning genom att kombinera SEM med analysmetoden EDX, Energy Dispersive X-ray analysis.[3][4]



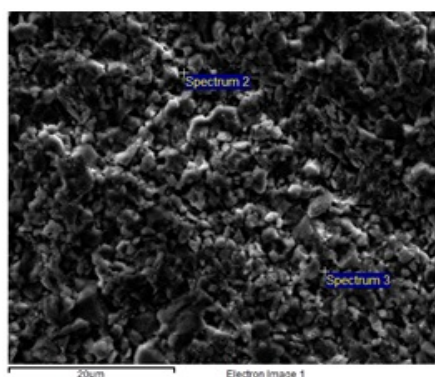
Figur 7: Röntgenstrålning

## 8 Resultat

### 8.1 SEM/EDX

#### 8.1.1 Kromoxid

I figur 8 redovisas resultat från SEM/EDX-analysen efter att kromoxidprovet exponerats i ugnen. Tre olika områden på kromoxidens yta har analyserats och resultatet visar att ytlagret innehåller stora procentsatser krom och syre. Koncentrationerna som anges i figur 8b är trovärdiga, då oxidens sammansättningen är homogen och eventuella signaler från djupliggande oxidlager därför antas inte påverka uppmätta koncentrationer vid ytan.



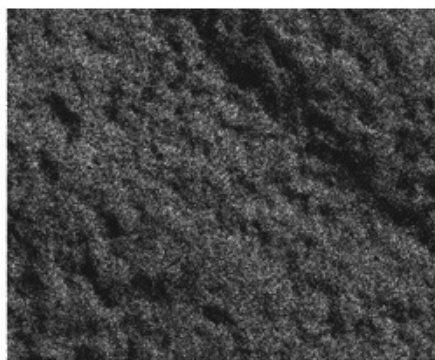
(a) Mätområde

	O	Cr
Sum spektrum	64,46	35,54
Spektrum 3	67,71	32,29

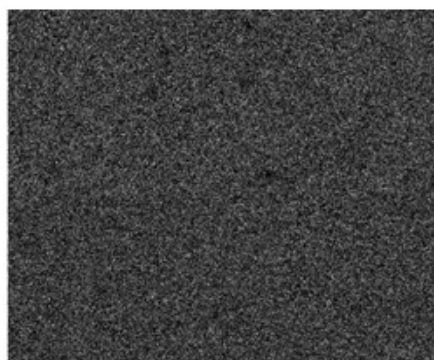
(b) Koncentrationer angivna i atomprocent

Figur 8: EDX-resultat för kromoxid vid 15kV påförd spänning

Grundämnenas förekomst i oxiden syns som ett vitt brus på EDX-bilder. Syre (9a) och krom (9b) ger ifrån sig en tydlig signal och det är förstås också förväntant, då oxiden är just kromoxid. De homogena bilderna antyder att  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  är jämnt fördelat över ytan.



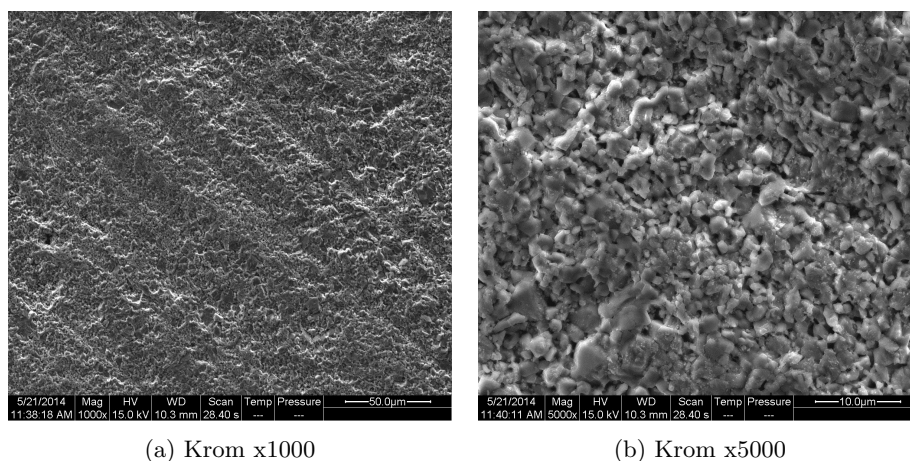
(a) Syre



(b) Krom

Figur 9: SEM/EDX-bilder som visar grundämnens förekomst i kromoxid

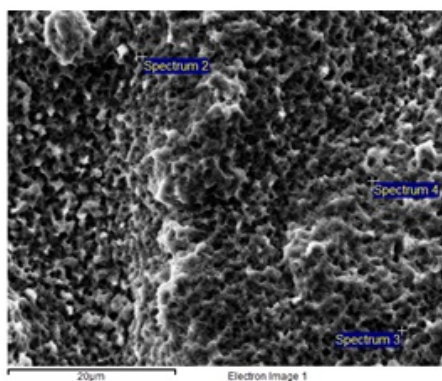
Bilder från SEM-analysen (figur 10) visar kromoxidens topografi efter exponering. Figur 10a visar oxiden vid 1000 gångers förstoring och figur 10b visar oxiden vid 5000 gångers förstoring.



Figur 10: Kromoxidens topografi

### 8.1.2 Obelagt stål

Resultat från SEM/EDX för det obelagda stålet efter exponering visas i figur 11. Tabellvärden i figur 11b visar att ytan innehåller mycket krom och syre, men också en stor del mangan. Koncentrationerna som anges i tabell 11b och 14b för krom/mangan respektive kobolt/manganspinellerna är inte helt tillförlitliga då det kan ha detekterats signaler från lager längre ner i oxiden som innehåller andra koncentrationer. Cr/Mn-förhållandet överrensstämmer dock bra med Sachitanands [13] föreslagna ratio på 2:1 (avsnitt 6.2). Figur 12 a-d visar bilder från SEM/EDX-analys med avseende på olika grundämnens förekomst i obelagt stål.

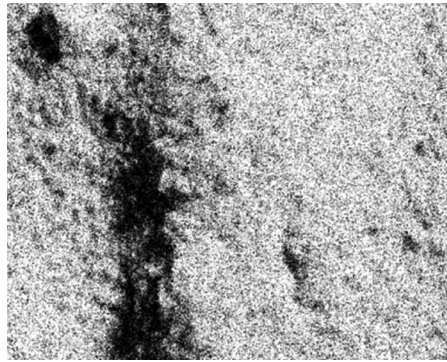


(a) Mätområde

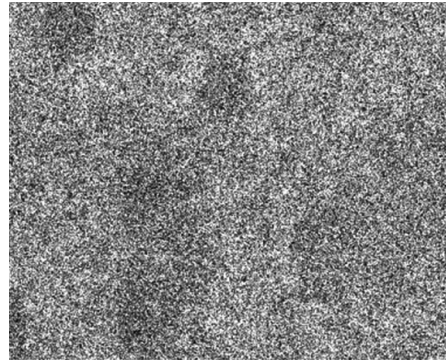
	O	Cr	Mn	Fe
Sum spektrum	64,02	22,11	13,17	0,58
Spektrum 2	63,68	22,46	13,38	0,40
Spektrum 3	66,30	22,46	10,76	0,36
Spektrum 4	61,41	24,15	13,87	0,54

(b) Koncentrationer angivna i atomprocent

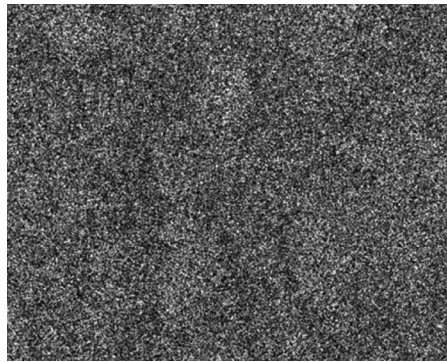
Figur 11: EDX-resultat för obelagt stål vid 15kV påförd spänning



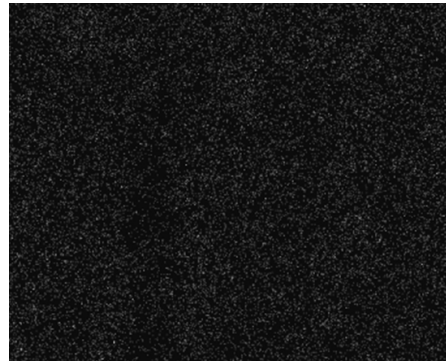
(a) Syre



(b) Krom



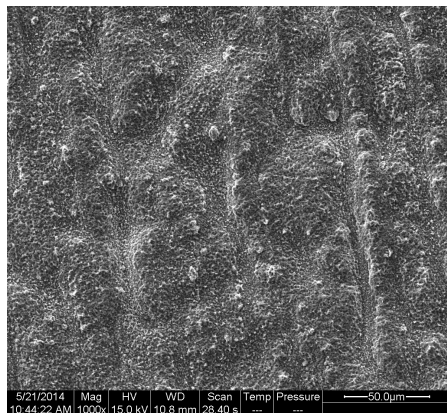
(c) Mangan



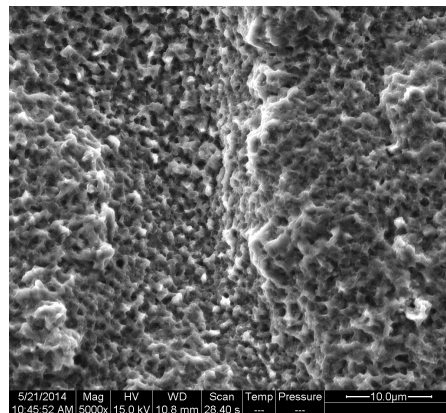
(d) Järn

Figur 12: SEM/EDX för obelagt stål vid 15kV påförd spänning

Topografin för det obelagda stålet redovisas i figur 13. I figur 13a är ytan förstörd 1000 gånger och i figur 13b är ytan uppförstorad 5000 gånger.



(a) obelagt stål x1000

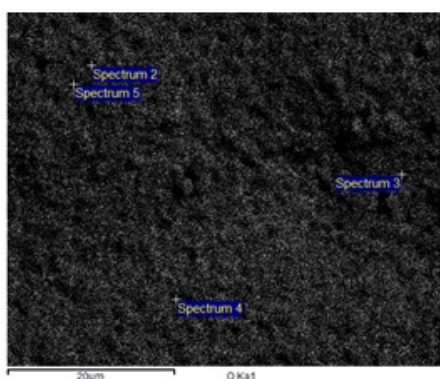


(b) obelagt stål x5000

Figur 13: Obelagda stålets topografi

### 8.1.3 Koboltbelagt stål

Resultat från SEM/EDX-analysen för det koboltbelagda stålet (figur 14) efter exponering visar att ytan består huvudsakligen av kobolt och syre. Mycket små mängder krom finns närvarande, som möjligen kommer ifrån signaler från underliggande lager. Resultaten stödjer därför tidigare forskning om att kobolt bildar en välfungerande spinellcoating. Bilder från EDX-analysen redovisas i figur 15 a-e, med avseende på olika grundämnens förekomst i koboltbelagt stål.

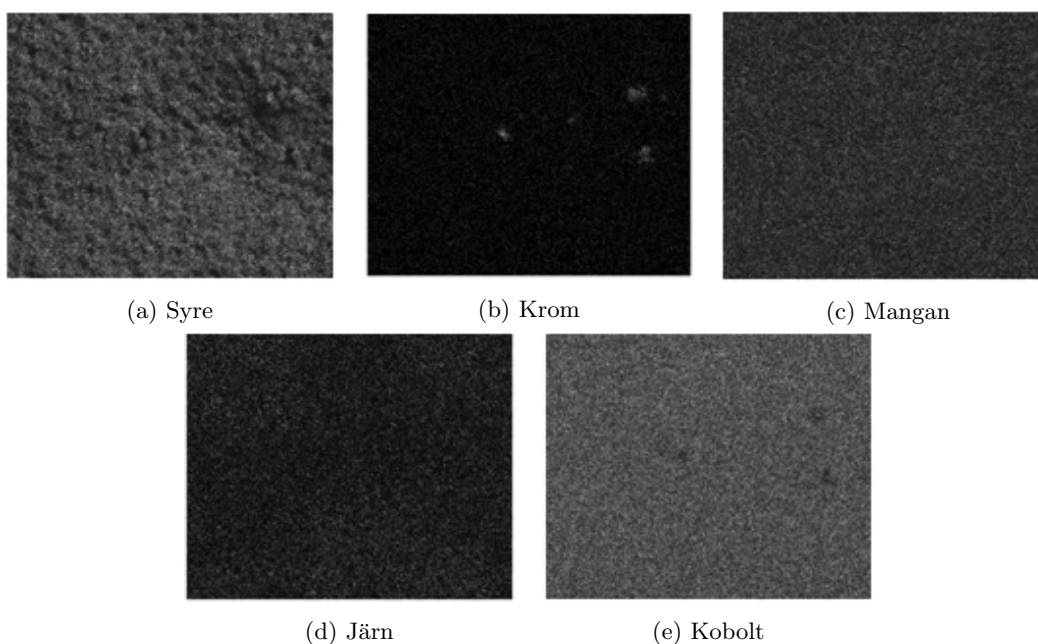


(a) Mätområde

	O	Cr	Mn	Fe	Co
Sum spektrum	60,91	1,85	3,89	3,34	29,91
Spektrum 2	54,01	2,04	3,5	4,36	35,72
Spektrum 3	57,12	1,85	4,05	2,76	34,09
Spektrum 4	56,66	1,92	4,93	5,06	31,34
Spektrum 5	65,18	1,39	2,91	3,15	27,28

(b) Koncentrationer angivna i atomprocent

Figur 14: EDX-resultat för koboltbelagt stål vid 15kV påförd spänning



(a) Syre

(b) Krom

(c) Mangan

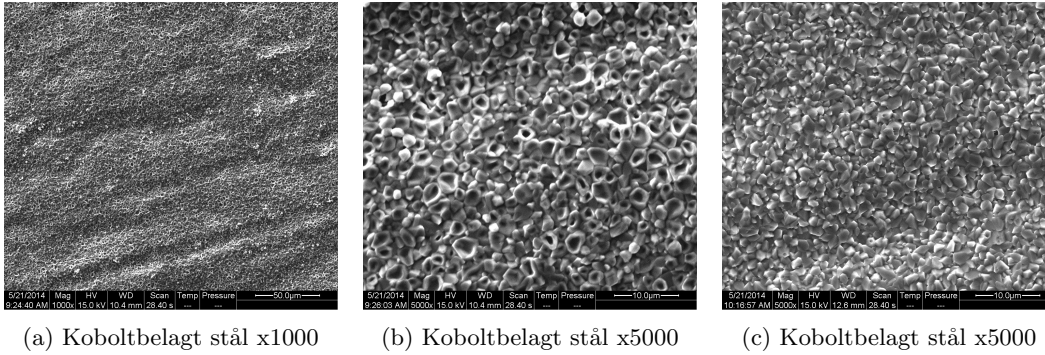
(d) Järn

(e) Kobolt

Figur 15: SEM/EDX för koboltbelagt stål vid 15 kV påförd spänning

Topografin för provet efter exponering kan ses i figur 16, med 1000 (figur 16a) respektive 5000 (16b och 16c) gångers förstoring. En jämförelse mellan de båda x5000-förstoringarna visar en märklig skillnad i topografi, vissa områden har ringformade oxidformationer medan andra områden på ytan mer liknar korn.

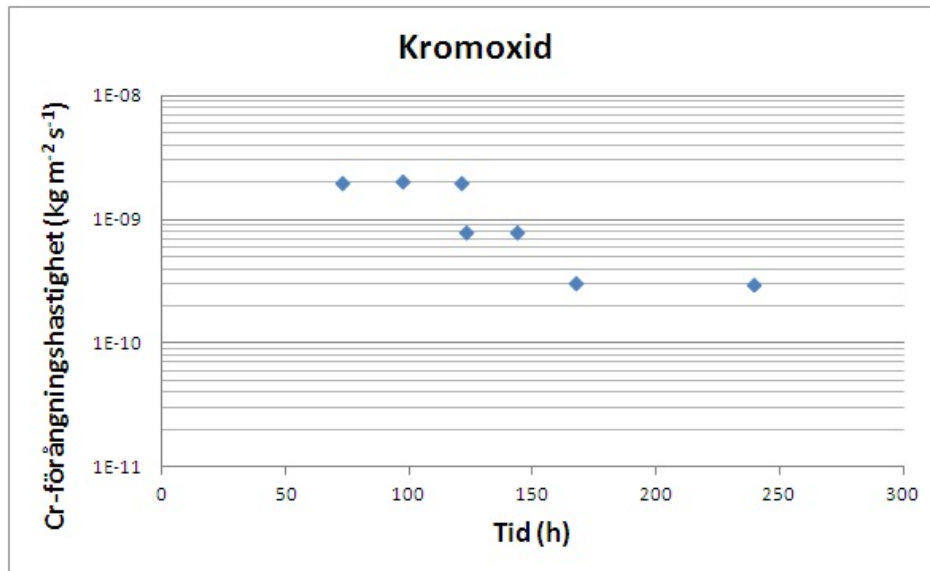




Figur 16: Koboltbelagda stålets topografi

## 8.2 Hastighet och aktiveringsenergi

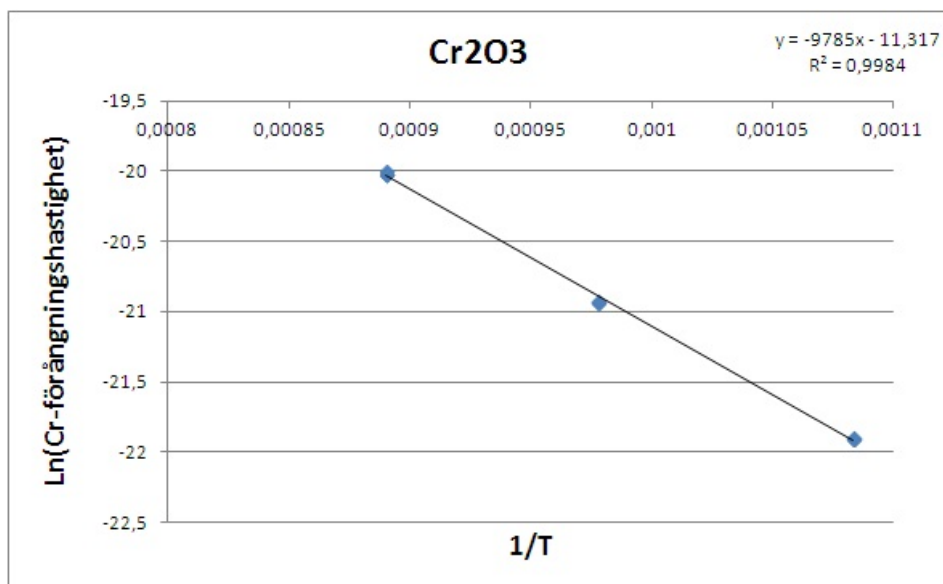
I figur 17 visas kromförångningshastigheten som en funktion av tiden, för ren kromoxid. Här kan man se att de plottade punkterna, som var och en motsvarar ett denuderrör, markerar tre olika plåtår i diagrammet. Plåtåarna motsvarar försökstemperaturerna 850, 750 och 650 °C. Kromförångningshastigheten är som högst vid 850 °C, och provet har då exponerats för temperaturen i 50-120 timmar. För temperaturen 650 °C har provet befunnit sig i ugnen mellan 175-240 timmar.



Figur 17: Kromförångningshastighet som funktion av tid mot temperatur vs kromoxid

Arrhenius ekvation presenterades i avsnitt 5.3, och används nu för att beräkna aktiveringsenergin för kromförångning. I figur 18 visas en Arrheniusplot, där den logaritmiska reaktionshastigheten som funktion av invers temperatur ger lutningen och därmed reaktionskonstanten  $K$ . Aktiveringsenergin  $E_a$  kan beräknas enligt ekvation 15, där  $R$  är allmänna gaskonstanten.

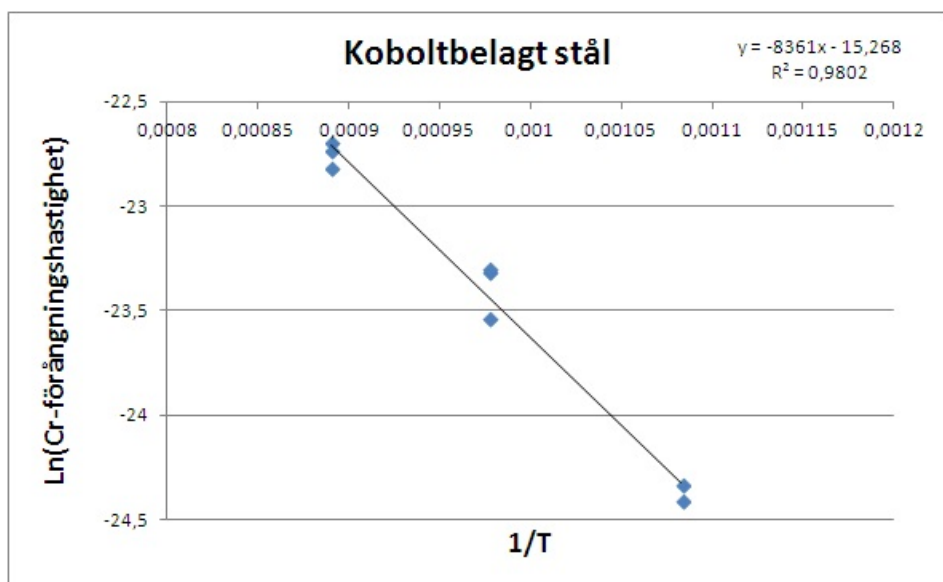
$$E_a = K \cdot -R \quad (15)$$



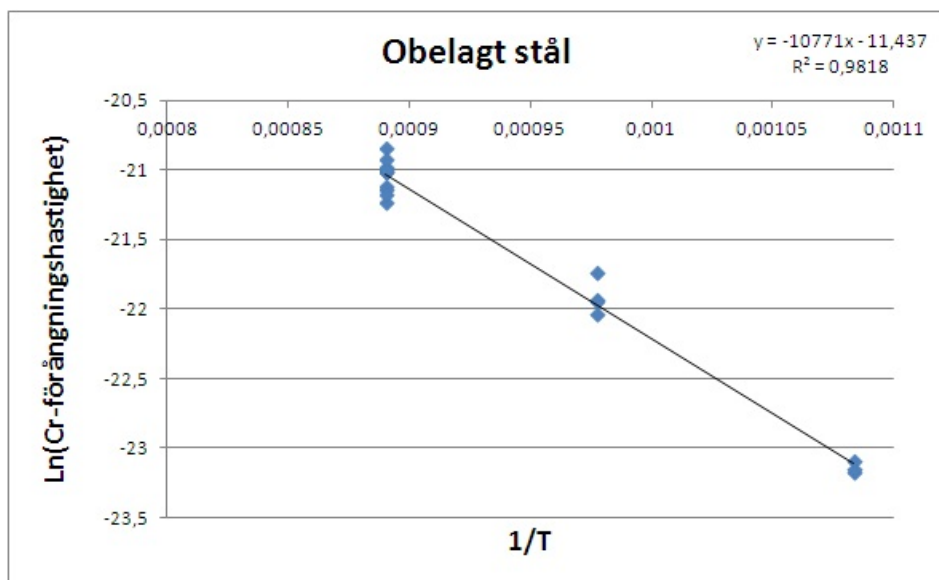
Figur 18: Arrheniusplot för kromoxid

Provet med ren kromoxid beräknas ha en aktiveringsenergi på 81kJ/mol, vilket är mycket nära det teoretiskt framräknade värdet på 83kJ/mol som föreslagits av Panas[12] och tas upp i avsnitt 6.1.

I figur 19 och 20 visas arrheniuskurvor för koboltbelagt respektive obelagt stål. Beräkningar visar att koboltbelagt stål har en aktiveringsenergi på 70kJ/mol medan obelagt har en lite högre aktiveringsenergi, 90kJ/mol. Båda värden är väldigt nära den tidigare beräknade aktiveringsenergin för kromoxiden.



Figur 19: Arrheniusplot för koboltbelagt stål

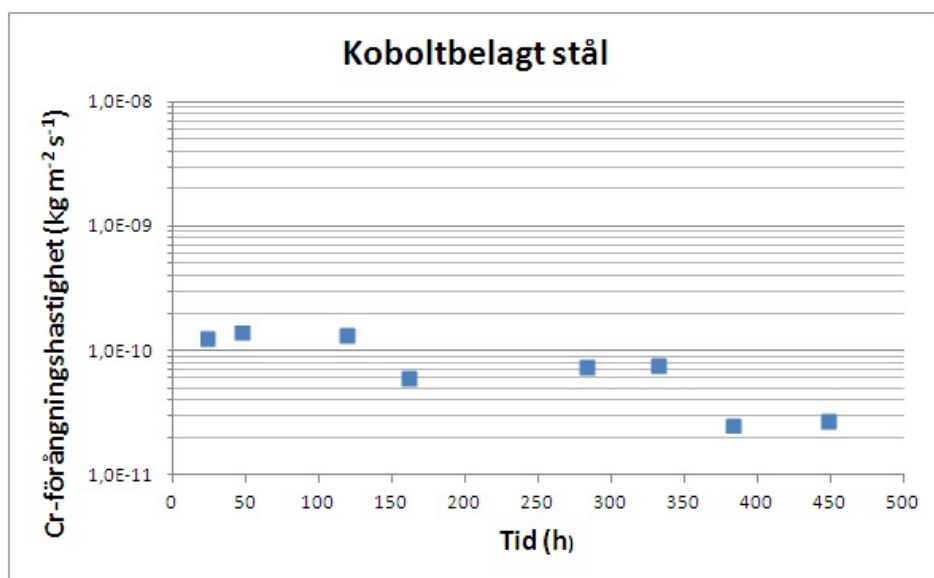


Figur 20: Arrheniusplot för obelagt stål

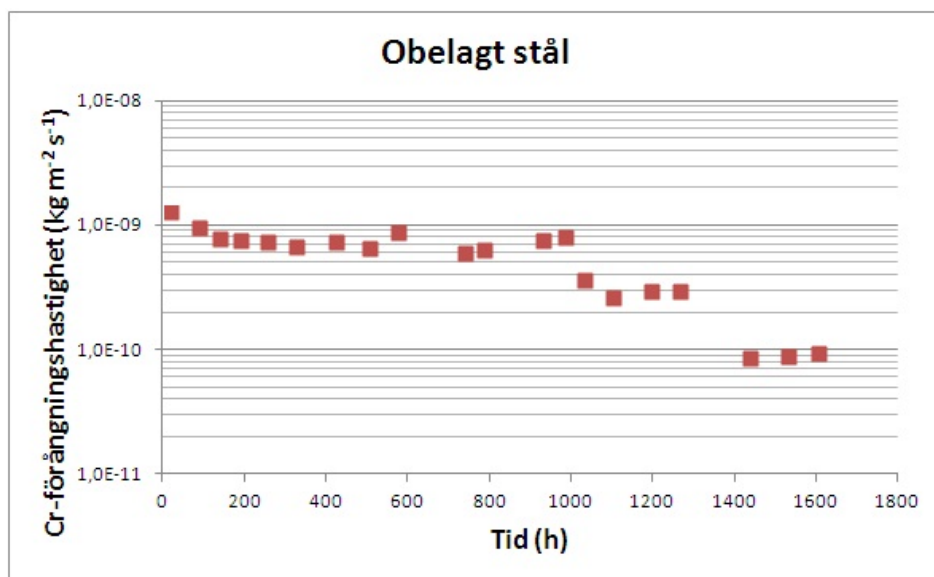
I figur 21 och 22 är tiden plottad mot kromförångningshastigheten för koboltbelagt respektive obelagt material, på precis samma sätt som i figur 17 för kromoxid. I tabell 23 finns medelhastigheter vid motsvarande temperaturer redovisade, och beräkningar visar att hastighetsration mellan kromoxid och obelagt material är ungefär 1:3. Det obelagda stålet förångar alltså ungefär 3 gånger mindre krom.

Enligt Froitzheims studie[14], vilket även omnämns i avsnitt 6.2, förångas 7 gånger mindre krom från koboltbelagt stål än obelagt stål. En närmare beräkning med värden från tabell 23 visar att förångningsdifferensen varierar från 1:6 vid 850°C ner till 1:4 vid 650°C. Den beräknade ration överensstämmer alltså relativt väl med tidigare studier, och ett koboltbelagt stål förångar mindre krom än både obelagt stål och kromoxid.





Figur 21: Kromförångningshastighet som funktion av tid mot temperatur vs koboltbelagt stål

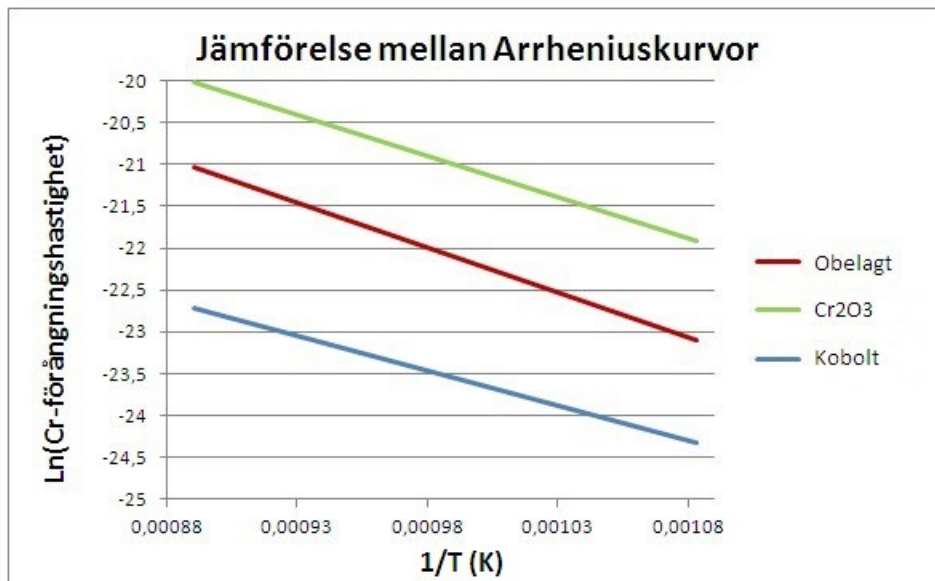


Figur 22: Kromförångningshastighet som funktion av tid vs temperatur för obelagt stål

I figur 24 visas slutligen alla reaktionskonstanter  $K$  för de tre proverna i samma tabell. Linjerna är relativt parallella med varandra och dessutom direkt proportionella till aktiveringsenergin, vilket gör att aktiveringsenergierna antar ungefär samma värden för de tre materialen. Kromoxid med sin aktiveringsenergi på 81 kJ/mol motsvaras av linjen högst upp i diagrammet, materialet har därför högst kromförångningshastighet. Koboltbelagt material representeras av linjen längst ner och håller därmed en lägre kromförångningshastighet än både kromoxid och obelagt material vid alla temperaturer trots att aktiveringsenergierna är ungefär densamma för de tre materialen.

Medelhastighet kromförångning kg/m <sup>2</sup> s			
	kromoxid	Kobolt	Obelagt
850°C	2,03*10 <sup>-9</sup>	1,3*10 <sup>-10</sup>	7,4*10 <sup>-10</sup>
750°C	8,14*10 <sup>-10</sup>	7,1*10 <sup>-11</sup>	3,1*10 <sup>-10</sup>
650°C	3,1*10 <sup>-10</sup>	2,6*10 <sup>-11</sup>	8,9*10 <sup>-11</sup>

Figur 23: Medelförångningshastighet



Figur 24: Arrheniusplot för kromoxid, obelagt och koboltbelagt stål

## 9 Utvärdering av resultat

Aktiveringsenergin för ren kromoxid i studien mättes till 81kJ/mol vilket ligger mycket nära det teoretiskt framräknade värdet på 83kJ/mol. Det tyder på att denudertekniken är en välfungerande teknik, i alla fall när det kommer till att mäta kromförångning.

Det obelagda stålet hade en aktiveringsenergi på 90kJ/mol vilket är lite högre än aktiveringsenergin för ren kromoxid. Möjligen så är avvattningen av krom/manganspinellen en lite mer energikrävande process än vid Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ytan, men den lilla skillnaden i aktiveringsenergi gör att det ändå troligen handlar om samma mekanism. Det obelagda stålet beräknades förånga cirka 3 gånger mindre krom än kromoxiden. Eftersom stålet har en oxid som vuxit på en yta medan kromoxiden är en oxid per definition så är siffran inte helt pålitlig då det kan finnas skillnader i defekter, mikrostruktur och eventuella föroreningar som skulle kunna påverka förångningen.

Om en annan mekanism hade varit det hastighetsbestämmande steget för kromförångningen i krom/manganspinellen, exempelvis en långsam diffusion genom spinellen, så hade E<sub>a</sub>-värdet antagligen skiljt sig mer i jämförelse med E<sub>a</sub>-värdet för ren kromoxid.

Inte heller mellan kobolt/manganspinellen och den rena kromoxiden är skillnaden i aktiveringsenergi stor, beräkningar för spinellen gav ett E<sub>a</sub>-värde på 70kJ/mol jämfört med kromoxidens

81kJ/mol. Skillnaderna i aktiveringsenergi mellan de två materialen kan tänkas bero på små variationer i uppmätt kromförångningshastighet mellan de olika materialen vid respektive exponeringstemperaturer. En annan förklaring till skillnaden i  $E_a$ -värde skulle kunna vara att förångningen i kobolt/manganspinellen helt enkelt är en mindre energikrävande process och därmed har en lägre aktiveringsenergi. Skillnaden mellan energier är så liten så man kan anta att avvattningsvidén som hastighetsbestämmande steg även gäller för kobolt/manganspinellen.

En beräkning av förångningsration mellan obelagt -och koboltbelagt stål visar att koboltbelagt stål håller ungefär 5 gånger så låg kromförångningshastighet vid alla temperaturer. Värdet liknar Froitzheims beräknade ratio 1:7, och skillnaden mellan differenserna i studierna skulle möjligen kunna förklaras med de olika långa exponeringstiderna. Det antas att det tar ett par hundra timmar för kromförångningen att stabiliseras vid en viss temperatur, något som kanske inte hunnit ske i den här studien. Det linjära beroendet i Arrheniusplottarna (figur 18, 19 och 20) tyder på att samma mekanism är hastighetsbestämmande vid alla tre försökstemperaturer för de olika materialen.

I likhet med tidigare forskning ses en kraftigt reducerad kromförångningshastighet för koboltbelagt stål. Den lägre förångningshastigheten kan troligen relateras till den låga koncentrationen av krom i kobolt/manganspinellen (tabell 14b). Detta styrker resultat och slutsatser från tidigare forskning, där man visat att kobolt/manganspineller fungerar väl i kampen mot kromförångningen.

## 10 Framtida forskning

I den här studien har det framkommit att  $E_a$ -värdet för kromoxid, obelagt och koboltbelagt stål skiljer mycket lite från varandra, och därför har det antagits att avvattningsmekanismen är densamma i alla tre reaktioner. För att befästa antagandet ytterligare kan det vara intressant att mäta aktiveringsenergin för andra mekanismer, exempelvis diffusion av krom genom krom/mangan och kobolt/manganspinellen. Genom det kan man utesluta ett annat eventuellt hastighetsbestämmande steg.

Man skulle också kunna försöka mäta avvattningsentalpin  $\Delta H$  genom Differential Scanning Calorimetry för de olika oxiderna. Om man mäter entalpin till ett värde omkring 80kJ/mol (nära aktiveringsenergin i den här studien) så stärker det ytterligare teorin om att det är samma mekanism, det vill säga avvattningsmekanismen, som styr i de tre förångningsreaktionerna.

Mer och exaktare mätning av koncentrationen krom i spinellerna kan ge mer kunskap om hur kromförångningen beror av kromaktiviteten vid ytan.

## Referenser

- [1] O.Z, Sharaf, M.F, Orhan. (2014) An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.32, SS.810-853. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012>
- [2] S, Frangini, F,Zaza. (2011) Anti-Corrosion Methods for Fuel Cell Metal Bipolar Plates: A Review of Recent Patent Literature. *Recent patents on corrosion science*. vol.1, ss.93-107. DOI: 10.2174/2210683911101020093
- [3] R.N, Sachitanand. (2013) Air side Corrosion of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Interconnects: The role of coatings in mitigating Cr evaporation and extending material lifetimes. Göteborg: Chalmers university of technology. Department of Chemical and Biological Engineering.
- [4] J.G, Grolig. (2013) Coated Ferritic Stainless Steels as Interconnects in Solid Oxide Fuel Cells. Göteborg: Chalmers university of technology. Department of Chemical and Bioengineering.
- [5] A.W, Bredvei-Skilbred.(2012) Metallic Interconnects for Proton Ceramic Fuel Cells Oxidation behavior and transport properties under simulated fuel cell conditions. Oslo: University of Oslo. Department of Chemistry Faculty of Mathematics and Natural Sciences.
- [6] H, Ravash.(2010) Chromium Volatilization and Oxidation of Ferritic Steels Used as Interconnects in Solid Oxide Fuel Cells: How can Cr volatilization from metallic part in an oxidizing atmosphere be quantified and inhibited. Göteborg: Chalmers university of technology. Department of Chemical and Biological Engineering.
- [7] K. Hellström (2013) kurslitteratur materiallära LKT280. Göteborg: Chalmers university of technology. Department of Chemical and Biological Engineering.
- [8] J. Froitzheim, L.G, Johansson (2014) Kurslitteratur Corrosion KBT095. Göteborg: Chalmers university of technology. Department of Chemical and Biological Engineering.
- [9] C.S, Tedmon. (1966) The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and FeCr Alloys. *J Electrochem Soc*. Vol.113, nr.8, ss.766-768. DOI: 10.1149/1.2424115
- [10] B.B, Ebbinghaus. (1993) Thermodynamics of gas-phase chromium species -the chromium oxides, the chromium oxyhydroxides, and volatility calculations in waste incineration processes. *Combustion and flame*. Vol.93, nr.1-2, ss.119-37. DOI:10.1016/0010-2180(93)90087-J
- [11] J,W. Fergus. (2006) Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells. *International journal of hydrogen energy*. Vol. 32, ss.3664-3671. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.08.05
- [12] I. Panas, J,E. Svensson, H. Asteman, T. Johnson, L,G. Johansson (2003) Chromic acid evaporation upon exposure of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) to H<sub>2</sub>O(g) and O<sub>2</sub>(g) -mechanism from first principles. *Chemical Physics letters*. Vol.383, ss.549-554. DOI:10.1016/j.cplett.2003.11.079
- [13] R. Sachitanand, M. Sattari, J.E. Svensson, J.Froitzheim (2013) Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects. *International journal of hydrogen energy*. Vol.38, ss.15328-15334. DOI:10.1016/j.ijhydene.2013.09.044
- [14] J. Froitzheim, S. Canovic, M. Nikumaa, R. Sachitanand, L.G. Johansson, J.E. Svensson (2012) Long term study of Cr evaporation and high temperature corrosion behaviour of Co coated ferritic steel for solid oxide fuel cell interconnects. *Journal of Power Sources*. Vol. 220, ss.217-227. DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.06.092

- [15] S. Canovic, J. Froitzheim, R. Sachitanand, M. Nikumaa, M. Halversson, L.G. Johansson (2013) Oxidation of Co- and Ce-nanocoated FeCr Steels: A microstructural investigation. Surface and Coatings Technology. Vol. 215, ss. 62-77.