



CHALMERS

Kromförångning i Fastfasoxidsbränsleceller

BRIDGET DWAMENA

Handledare: Hannes Falk Windisch

Examinator: Jan – Erik Svensson

Institutionen för Kemi - och kemiteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2015

Tryckortsida

Kromförångning i fastfasoxidsbränsleceller

©Bridget Dwamena, 2015

Institution: Kemi och kemiteknik

Göteborg, 2015

Sökord: Kromförångning, SOFC, interconnectorer, FeCr interconnects, Co, Ce/Co

Sammanfattning

Fastfasoxidsbränsleceller (SOFC) med metalliska interconnectorer av ferritiska, krombaserade stål har framträtt som en teknologi med hög potential i utvecklingen mot ren och hållbar energi produktion. Dock finns det svårigheter som måste övervinnas, framförallt kromförångningen och oxidtillväxten hos de ferritiska stålen som används som interconnectmaterial, vilka bidrar till en förkortad livslängd för SOFC cellen. I denna studie undersöktes kromförångning och oxidtillväxten av stålet Sanergy HT exponerat vid 650 och 750 °C under 500 h i luft innehållande 3% - H₂O. Stålet var belagt med antingen kobolt (Co) eller Cerium/Kobolt (Ce/Co). Dessa beläggningars inverkan på Cr -förångningen och oxidtillväxten undersöktes. Kromförångningen mättes med hjälp av denudertekniken och oxiden analyserades med hjälp av SEM/EDX. Resultaten visar att Cr förångningen är lägre vid lägre temperaturer men att även Mn och Cr halten på ytan sjönk med reducerad temperatur. Resultaten visade också att Ce hade en positiv inverkan på oxidationsegenskaperna, men en något negativ sådan på kromförångningen vid 750 °C.

Innehållsförteckning

1. Inledning och syfte.....	5
2. Bakgrund.....	6
2.1. Bränsleceller	6
2.1.1. Fastfasoxidsbränsleceller, SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).....	7
2.1.2. Interconnectorer	8
2.1.3. Katodförgiftning.....	10
2.1.4. Reducering av kromförångningen.....	10
2.1.5. Oxidationsteori.....	10
3. Material och Utförande	12
3.1. Experimentell uppsättning	12
3.2. Provförberedning	12
3.3. Ugnskalibrering.....	12
3.4. Denudertekniken	13
4. Analysmetoder	14
4.1. Svepelektronmikroskopi, SEM (Scanning Electron Microscope)	14
4.2. Energidispersiv röntgenspektroskopi, EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)	14
4.3. Bred jonstrålefräsning, BIB (Broad Ion Beam Milling)	14
5. Resultat och diskussion.....	16
5.1. Massanalys.....	16
5.2. Kromförångningsmätningar	16
5.3. Mikrostruktursanalys	19
5.3.1. Analys av prov exponerade vid 650°C.....	21
5.3.2. Analys av prov exponerade vid 750°C.....	23
6. Avslutning.....	28
7. Referenser	29

1. Inledning och syfte

Allteftersom tekniken växer i samhället ställs det mer och mer krav på ren och hållbar energiframställning. Därför är det av vikt att ta fram rena energistrategier som fortfarande håller hög effektivitet både gällande utbyte och kostnad. Fastfasoxidbränsleceller (SOFC, engelska Solid Oxide Fuel Cell) har framträtt som lovande enheter mot detta mål. Enskilda celler sammankopplas elektriskt med hjälp utav så kallade bipolära plattor eller interconnectorer, dessa separerar ena cellens anod, från den nästintilliggande cellens katod [1].

Pga. SOFC höga arbetstemperaturer, vanligtvis mellan 600-1000 °C [2], kan de till skillnad från andra bränsleceller använda sig av en mängd olika bränslen. De vanligaste interconnector materialen som används till denna typ av bränslecell var tidigare keramiska, men är idag främst ferritiska rostfria stål vilka bildar en skyddande Cr_2O_3 under de rådande arbetsförhållandena [1]. I kontakt med luft bildar dock denna oxid flyktiga komponenter som kan föras vidare till katoden, där de åter reduceras vilket leder till katodförgiftning[3]. För att hämma denna effekt beläggs stålet för att minska kromhalten på stål ytan. Den idag vanligaste beläggningen är $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$. Denna beläggning kan exempelvis åstadkommas genom att belägga stålet med ett tunt kobolt (Co) lager. Eftersom stålet innehåller en viss mängd mangan (Mn) bildar denna beläggning $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ då Mn diffunderar ut från stålet och in i den oxiderande Co oxiden. Detta har i tidigare studier, vid 850 °C, visat sig sänka kromförångningen med ca 90 % [1].

Det här arbetet går ut på att se om den kemiska sammansättningen i Co-oxiden ändras vid en temperatursänkning samt kvantifiera kromförångningen. Tidigare studier inom detta område har gjorts vid 850 °C, men i detta arbete kommer materialet exponeras vid 750 och 650 °C. Detta främst för att utvecklingen inom SOFC rör sig mot lägre arbetstemperaturer och det är av vikt att se hur samma fenomen utspelar sig vid dessa lägre temperaturer, nämligen kromförångning samt oxidbildning, eftersom dessa är avgörande för bränslecellernas effektivitet och livslängd. Utöver detta kommer detta arbete att studera hur Mn diffusionen påverkas av denna sänkning i temperaturen och även analysera hur ett mycket tunt cerium (Ce) skikt påverkar både oxidtillväxten och kromförångningen. Resultaten från studien kommer jämföras med tidigare iakttagelser från samma material inhämtade från litteratursökning [4].

2. Bakgrund

2.1. Bränsleceller

Bränsleceller använder, som namnet antyder, bränsle och omvandlar kemisk energi för att framställa elektricitet [5]. Dessa elektrokemiska anordningar ligger, i jämförelse med andra energiframställnings metoder, i framkant gällande en både effektiv och ren energiproduktion [6]. Det vanligaste bränslet som används är ren vätgas [2].

En bränslecell består utav tre huvudkomponenter, en anod, en katod och en elektrolyt. Elektrolyten består av ett kompakt material och täcks av en katalysator på båda sidorna. Den är placerad mellan de två motladdade elektroderna och ansvarar för att åtskilja dem elektriskt. Vätgas transporteras till anoden med hjälp av ett gasflöde [7]. Väl framme oxideras vätgasen enligt halvreaktion 1:



I den vanligaste typen av bränslecell idag, Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEM-FC) diffunderar de bildade jonerna genom elektrolyten och tvingas fram till katoden. Här reagerar de med syre och bildar vatten enligt halvreaktion 2.



Den sammanlagda reaktionsformeln för hela bränslecellen när H_2 används som bränsle är:



Där W_{el} är elektriskt arbete och Q är energi i form av den värme som avges i processen. Om bränslecellen ska fungera idealt, behöver den arbeta vid konstant temperatur. För att möjliggöra detta måste därför den värme som bildas (3) tas bort fortlöpande [7].

En stor fördel med bränsleceller är att man får ut elektrisk energi med enbart en energiomvandling, vilket leder till mindre energiförluster och därmed en högre effektivitet. Energin kan betraktas som ren, om vätgas används som bränsle, i och med att det enda utsläppet då är vatten. Dock måste man ta i beaktande att denna renhet inte enbart beror på vad som lämnar cellen utan även i hög grad på det som gick in i cellen, nämligen vilket bränsle som använts och hur det har framställts. Ju renare bränsleframställning desto renare bränslecell. Val av bränsle påverkar även cellens effektivitet, eftersom att orenheter hos bränslen kan sätta sig på elektroderna och ta upp aktiva säten, varvid effektiviteten minskas. En annan stor fördel är att bränsleceller kan sammankopplas med bränslen från förnyelsebara källor, vilka också brukar ge upphov till bättre resultat [7].

Den vanligaste bränslecellen som används idag är Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEM-FC) [7]. Den har arbetstemperaturer som ligger kring 80 °C. En nackdel är dock att PEM-FC endast kan använda H_2 som bränsle eftersom de är oerhört känsliga mot föroreningar, såsom

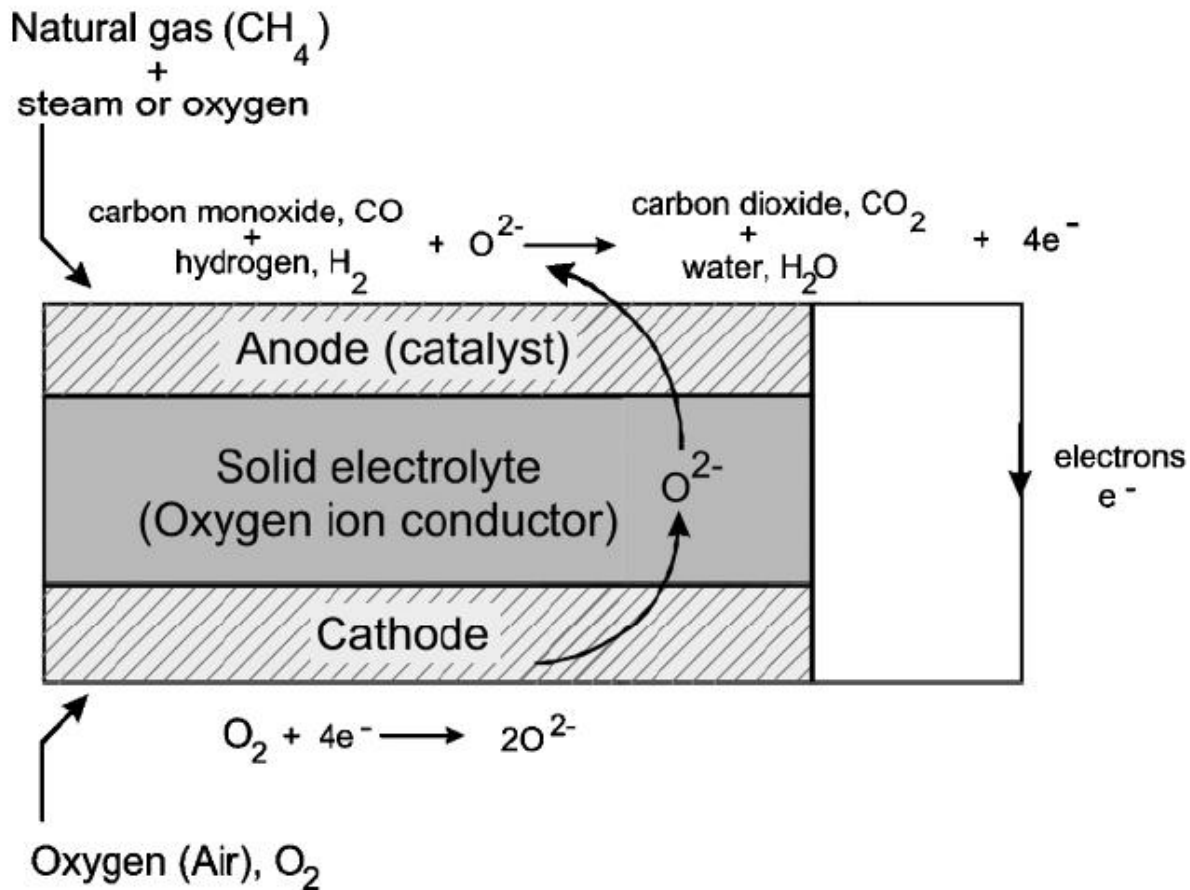
kolmonoxid (CO). Utöver detta måste även denna typ av bränslecell använda sig utav dyra katalysatorer som exempelvis platina. Till skillnad från dessa kan en annan typ av bränslecell nämligen fastfasoxidsbränsleceller använda sig av en mängd olika bränslen [8]. Deras arbetstemperaturer ligger vanligtvis mellan 600-1000 °C och de behöver inte dyra material som platina till katalysator [2, 8].

2.1.1. Fastfasoxidsbränsleceller, SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)

Fastfasoxidsbränsleceller, SOFC, är bränsleceller som kan användas med en stor mängd olika bränslen eftersom de inte har samma känslighet gentemot orenheter som andra bränsleceller. SOFC är därför mer flexibla än andra bränsleceller[2]. Höga arbetstemperaturer och en elektrolyt som leder syrejoner är de bakomliggande orsakerna till detta fenomen. Utöver detta påskyndar temperaturen även de elektrokemiska reaktionerna som sker i cellen [6].

Huvudkomponenterna i SOFC är i enlighet med andra bränsleceller elektroder och en elektrolyt. SOFC fungerar, precis som alla andra bränsleceller, genom att skapa en potential mellan elektroderna. De reaktionerna som förlöper som en konsekvens av detta bildar vatten (och koldioxid, CO₂, om kolbaserade bränslen används istället för ren vätgas) som slutprodukter och avger sedan energi i form av el och värme. En av huvudskillnaderna mellan SOFC och andra bränsleceller är att elektrolyten är i fast fas, varvid den vanligaste i SOFC är yttrium stabiliserad zirkoniumoxid, YSZ [2]. Eftersom elektrolyten är i kontakt med både oxiderande och reducerande miljöer är det av vikt att den är stabil i bägge. Utöver detta behöver den vara ogenomtränglig för gaser. Detta är i direkt kontrast mot elektroderna som behöver vara porösa och genomsläppliga för gaser. Denna porositet måste kvarvaras vid de höga arbetstemperaturerna. För anoden gäller det att den har god elektrisk ledningsförmåga med katalytisk aktivitet för att generera oxidation av bränslet. Även katoden behöver ha samma goda ledningsförmåga, men detta inte enbart för elektroner utan även för syrejoner. Den katalytiska aktivitet som sker hos katoden skall även främja syre reduktion. Då man kopplar SOFC celler i serie använder man sig även utav bipolära plattor, även kallad interconnectorer [8].

I Figur 1 nedan ser man principen för hur en fastfasoxidsbränslecell fungerar då den använder metan, CH₄ som bränsle. Vid anoden oxideras bränslet och bildar vattenånga och CO₂, samtidigt som elektroner förs via en extern krets till katoden. Där reducerar de syret. Eftersom elektrolyten är syrejonledande kan de bildade syrejonerna diffundera genom den ut till anoden där det kan reagera vidare med bränslet [8].



Figur 1: Schematisk beskrivning av SOFC med CH_4 som bränsle [9].

Idag används SOFC bl.a. till energiproduktion för exempelvis residens eller för energikraftverk [8].

De höga arbetstemperaturerna, medför dock vissa nackdelar. De höga temperaturerna påskyndar inte bara de elektrokemiska bränslereaktionerna utan även andra oönskade kemiska reaktioner relaterade till högtemperatur korrosion. Dessa bryter ner materialen och påverkar den elektriska ledningsförmågan hos cellen. För att SOFC ska kunna utvecklas kommersiellt behöver en del av dessa tekniska svårigheter överkommas [6]. Ett sätt att tackla dessa svårigheter är att välja bra material till SOFC och även köra dem vid lägre temperaturer [8].

2.1.2. Interconnectorer

Anledningen till varför interconnector behövs är att en enskild SOFC cell endast frambringar cirka 1V spänning, vilket är ohållbart för kommersialisering. Därför bildar man istället s.k. stacks, där man packar ett flertal celler på varandra och kopplar dem i serie med hjälp utav interconnectorer [2], varför interconnectmaterialet naturligtvis måste ha god elektrisk ledningsförmåga. Förutom att sammanbinda cellerna och på så sätt sluta den elektriska kretsen har interconnectorn även i uppgift att åtskilja anod och katod, med andra ord bränslet från luften

[2, 6]. Detta är av vikt eftersom om dessa inte hålls åtskilda börjar de brinna utan att ge upphov till elektrisk energi [10].

Interconnectorers avgörande betydelse för SOFC teknologins framgång gör att det ställs mycket höga krav på dem och materialet som de består av [2].

Val av lämpliga material är därför väldigt viktigt. De behöver vara både kemiskt och mekaniskt stabila då de utsätts för diverse miljöer, däribland höga temperaturer under långa tidsperioder. De ska även klara av temperaturcykling. En interconnectors förmåga att hålla sig stabil försvåras av att den utsätts för både oxiderande (katod) och reducerande (anod) miljöer samtidigt på vardera sida. Material utvidgas när de hettas upp och eftersom SOFC arbetar vid höga temperaturer är det viktigt att denna utvidgning för interconnectorerna är snarlik andra komponenter hos bränslecellen. Detta är av speciell vikt då de bidrar till att bibehålla bränslecellens struktur, vilket främst är fallet i s.k. planar modeller. Tillverkningen ska även vara någorlunda enkel och billig för att materialet ens ska bli ett diskuterbart alternativ [6].

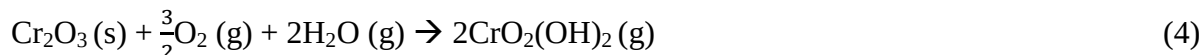
Både keramiska och metalliska material har använts som interconnectorer. Då det gäller de keramiska materialen rör det sig främst om halvledande oxider. Dessa är stabila i luft och kompatibla med andra komponenter i keramiska bränsleceller. I dessa material är ledningsförmågan direkt proportionell mot temperaturen (halvledare), vilket medför svårigheter då man börjar gå ner mot lägre arbetstemperaturer, vilket är den trend man ser idag [6].

De metalliska materialen är relativt instabila i luft och deras oxidationsresistens utgör en stor utmaning [6]. En huvudsaklig skillnad mellan keramiska och metalliska interconnectorer är att de metalliska oxiderar. När detta sker bildar de oxidfilmer ovanpå metallen vilka visserligen fördröjer nedbrytningen av materialet, men även sänker den elektriska ledningsförmågan eftersom, dessa filmer har sämre ledningsförmåga än metallen [10,6]. Därför är det den bildade oxidfilmen som bestämmer den totala elektriska ledningsförmågan för interconnectmaterialet. Dock är de metalliska interconnectorerna billigare än de keramiska och de används därför i högre grad idag. [6].

Metalliska material som uppfyller förutsättningarna för interconnectorer är i förstahand järn och krombaserade korrosionsresistenta legeringar (rostfria stål). När det gäller SOFCs har störst vikt lagts på övergångsmetaller, allra främst på FeCr legeringar. Både austenitiska och ferritiska rostfria stål har undersökts, men eftersom de austenitiska stålen har högre termisk utvidgningskoefficient har dessa i princip uteslutits som interconnectmaterial. Dessa stål bildar ett så kallat skyddande skikt som består utav Cr_2O_3 vilket diskuteras i mer detalj i avsnitt 2.1.5. (oxidationsteori). Stål som innehåller några procent aluminium (Al) bildar Al_2O_3 vilket utgör ett effektivare skydd mot korrosion än Cr_2O_3 . Trots detta är det dock bildandet utav Cr_2O_3 som är av intresse eftersom Al_2O_3 är elektriskt isolerande. Ferritiska FeCr stål har även lämplig termisk utvidgningskoefficient, vilken är jämförbar med de andra cellkomponenterna i SOFC [6].

2.1.3. Katodförgiftning

Krom bildar väldigt stabila oxider och det krävs inte stora mängder (12-15 mass %) i ett stål för att bilda en kontinuerlig kromoxid. Kromoxid är dock flyktigt vid högre temperaturer vilket är fallet för SOFC. En av de flyktiga föreningarna som bildas från kromoxiden på katodsidan i en SOFC är $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ [11]. Det bildas enligt följande reaktion när kromoxid reagerar med luft och vatten:



Denna flyktiga komponent transporteras sedan vidare med luftflödet till elektrolyt-katod-gas gränsytan, även kallat trippelfasgränsen. Vid gränsytan kan $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ antingen reagera direkt med katoden eller reduceras och återbilda Cr_2O_3 . I bägge fall tas det upp elektrokemiska säten och därigenom blockeras katodprocessen. Detta kallas för katodförgiftning och sänker bränslecellens effektivitet och på så vis förkortas dess livslängd [10].

2.1.4. Reducering av kromförångningen

Hög temperaturkorrosion och kromförångningen i SOFC reducerar i hög grad cellens livslängd. En av anledningarna till att det idag finns en trend mot lägre arbetstemperaturer är att det leder till minskad korrosion. Dock så finns det vid de lägre temperaturerna (600-700°C) fortfarande en signifikant mängd krom som förångas [3]. Detta försöker man mildra genom att minska mängden krom i det yttersta lagret av oxidskalet på interconnectytan, vilket kan åstadkommas genom att belägga stålet.

Det har framkommit att Cr koncentrationen på ytan kan minskas betydligt genom att belägga stålet med ett tunt Co lager, vilket bildar en Co oxid då materialet exponeras vid höga temperaturer[1].

2.1.5. Oxidationsteori

Korrosion har många olika definitioner, och en av de vanligaste är att det är en spontan och irreversibel nedbrytning av metaller eller legeringar som orsakas av deras interaktioner med miljön. Dessa interaktioner kan vara kemiska eller fysiska. Korrosion kan ske om ett ämne utsätts för fukt, syre, höga temperaturer m.m. Metaller är instabila i luft och återgår till mer termodynamiskt stabila föreningar såsom metalloxider för att sänka den fria energin, vilket är den drivande kraften för korrosion. Dock måste de reagerande ämnena vara i kontakt med varandra för att ge upphov till korrosion, annars kan elektroner inte överföras mellan dem. Metaller kan passivera, vilket innebär att de bildar skyddande oxidskikt vilka motverkar vidare korrosion eller reducerar hastigheten [11].

Oxidering utav en metall är bildandet av ett oxidlager då metallen kommer i kontakt med syre i exempelvis luft. Två separata processer (halvreaktioner), samverkar för att ge upphov till denna oxidation. I gränsytan mellan metall och oxid oxiderar metallen enligt ekvation 5 [11]:



och det reagerande syret reduceras i oxid-gas gränsytan enligt ekvation 6:



Ekvation 7 visar den sammanlagda reaktionsformeln för detta fenomen.



Oxidlagren är det främsta skydd mot korrosion vid högre temperaturer eftersom de fungerar som en barriär vilken åtskiljer syre från metall. Dessa oxidlager kan vara uppbyggda av flera lager bestående utav olika oxidtyper. Oxidlagren som bildas har olika stabilitet, och deras skyddande förmåga är i hög grad kopplad till detta. Genom att legera metaller kan deras korrosionsmotstånd förbättras vid såväl höga som låga temperaturer. Ett idealt oxidlager är tunt, heltäckande och det ska sitta fast på metallyta. Utöver detta ska det även ha hög smältpunkt och lågt ångtryck [11]. När Cr tillsätts de ferritiska stål som används som interconnectmaterial bildas en skyddande Cr_2O_3 . Trots dess skyddande egenskaper blir dock denna oxid för tjock vid längre processer för att bibehålla en godtagbar elektrisk ledningsförmåga. Detta utgör ett problem eftersom en av huvudförutsättningarna för SOFC är att de ska ha långa livslängder. Man tillsätter därför reaktiva ämnen såsom Y, Ce, La och Zr vilka förbättrar oxidationsegenskaperna för det Cr_2O_3 bildande stålet [8]. Det har även visats att oxidationshastigheten kan reduceras genom att belägga stålet med reaktiva ämnen [4]. Detta fenomen kommer undersökas i denna studie.

3. Material och Utförande

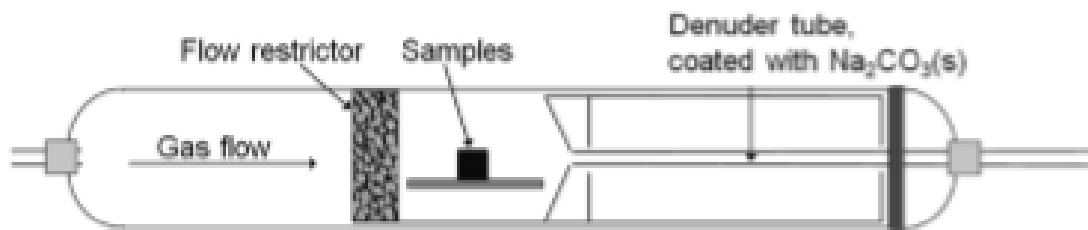
Stålet som analyserades var Sanergy HT (Batch 531816) och tillverkades av AB Sandvik Materials Technology, dess sammansättning står i tabell 1 nedan [3]:

Tabell 1: Kemisk sammansättning av det ferritiska stålet Sanergy HT (Batch 531816).

Ämne	Fe	Cr	C	Mn	Si	Mo	W	Nb	Reaktivt ämne
Vikt %	Bal.	22,4	0,01	0,25	0,07	0,93	<0,01	0,41	Zr

3.1. Experimentell uppsättning

Exponeringen utfördes i en kvartsreaktor (**Figur 2**) och proven placerades så att gasflödet fördes över dem och sedan vidare ut genom denudern (se avsnitt 3.4.). En flödesrestriktor placerades framför proven för att ge upphov till en jämn fördelning av gasflödet när proven sattes i ugnarna. Vid varje ugnsförsök exponerades två prov under 500 h vid antingen 650 eller 750 °C.



Figur 2: Experimentell uppsättning [1]

3.2. Provförberedning

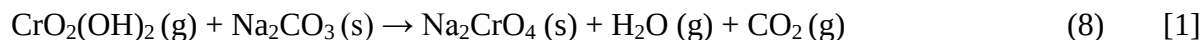
16 stålbitar, varav 8 var belagda med 640 nm Co och resterande med 10 nm Ce och 640 nm Co, klipptes till dimensionerna 15 x 15 x 0,2 mm³. Eftersom stålet redan var belagt innan det klipptes var kanterna obelagda. Efter tillklippning tvättades stålbitarna i aceton och etanol i ultraljudsbad. När dessa var rena vägdes de på en sex decimals våg, denna vägning skulle ligga till grund för att bestämma massökningen efter exponeringen.

3.3. Ugnskalibrering

Fyra ugnar kalibrerades så att de höll rätt temperatur samt hade rätt gasflöde och fuktighet. Två av ugnarna ställdes in till 750 °C och de andra två till 650 °C. Gasflödet, vilket bestod av torr luft, sattes till 5820 sml min⁻¹ för vid detta flöde är kromförångningen inte flödesberoende [12]. Fuktigheten sattes till 3 % H₂O. Detta ordnades med hjälp av ett Nafion® befuktningssystem som var kopplat till ugnarna. Vattenmolekyler absorberas av väggarna av Nafion® tuben och transporteras till det torra luftflödet. Den drivande kraften bakom denna transport är skillnaden i partialtrycket mellan den torra luften och den motsatta sidans vattenånga [14]. För att få 3 % vattenånga värmdes vattnet i Nafiontuben till 24,4 °C, vilket är den daggpunkt som motsvarar 3 % H₂O.

3.4. Denudertekniken

Mängden krom som förångas kan kvantifieras med hjälp utav den så kallade denuder tekniken. Denna teknik utvecklades för att tillåta kontinuerliga mätningar av kromförångningen [12]. Denudern är en kvartstub vars insida beläggs med Na_2CO_3 . Den belagda denudern sätts in i ugnen (**Figur 2**) och den flyktiga kromföreningen som bildas på provytan förs genom den pga. gasflödet. Denna kromförening reagerar med Na_2CO_3 och bildar Na_2CrO_4 enligt följande ekvation:



Na_2CrO_4 löser sig i vatten och man kan därför mäta halten CrO_4^{2-} genom att plocka ut denudern och skölja den med destillerat vatten. Genom att mäta mängd CrO_4^{2-} som bildats kan kromförångningen bestämmas kvantitativt. Mängden CrO_4^{2-} bestäms med hjälp av en spektrofotometer (Evolution 60S, Thermo Scientific) genom att används Beer-Lamberts lag:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$$

Där A är absorbansen, I_0 är intensiteten av den inkommande ljusstrålen och I är intensiteten av den utgående, ϵ är extinktionskoefficienten, l är längden som ljuset måste vandra och c är koncentrationen av lösningen som analyseras.

Denuderar byttes ut vid tre tillfällen och kromförångningen mättes. En fördel med denuder tekniken är att den tillåter kontinuerlig analys av kromförångningen. Andra tekniker som tidigare använts för att mäta kromförångning krävde att experimentet avslutades för varje mätpunkt [13].

4. Analysmetoder

4.1. Svepelektronmikroskopi, SEM (Scanning Electron Microscope)

Svepelektronmikroskopi, SEM, är en vanlig analysmetod vid utförandet av ytanalyser. SEM skjuter elektroner på ytan som ska analyseras och när dessa genomtränger provets yta frigör sig energi från ytan i diverse former, bland annat som sekundära elektroner (SE), bakåtspridning av elektroner (BSE) och karakteristiska röntgenstrålar. I jämförelse med traditionell optisk mikroskopi som använder sig av optiskt ljus är inte SEM inskränkt av dessa våglängder och ger därför upphov till väldigt god upplösning. De sekundära elektroner som tillkommer har väldigt lite energi och därför kan endast elektroner från de yttre atomlagren på provytan smita och registreras i detektorn. Detta gör SEM till en extremt ytkänslig metod ideal för karakterisering av en yta. En nackdel är dock att SEM vanligen måste utföras under mycket högt vakuum för att kunna bombardera provet med elektroner [8]

I den här studien analyserades proven i en FEI Quanta 200 FEG Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) vilken var utrustad med ett Oxford Inca Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) system. Alla SEM analyser utfördes vid högt vakuum och en spänning på 20 kV.

4.2. Energidispersiv röntgenspektroskopi, EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)

Energidispersiv röntgenspektroskopi, EDX, är en analysmetod som går ut på att mäta den energi som frigörs i form av röntgenstrålning från provytan vid SEM analys. Om den ingående elektronstrålen har tillräckligt hög energi att skjuta ut en elektron från ett av de inre elektronskalen, kommer en elektron från en högre energinivå att ta dennes plats. Denna sänkning av energinivå leder till frigörelse av energi i form av en foton. Energinivåerna och därmed de fotoner som frisläpps vid hopp mellan dem är karakteristiska för ett enskilt ämne, det är därför möjligt att bestämma ytans kemiska sammansättning genom att mäta energin från fotonerna. Dock är denna metod inte lika ytkänslig som SE elektroner och ger därför sämre upplösning [15].

4.3. Bred jonstrålefräsning, BIB (Broad Ion Beam Milling)

Bred jonstrålefräsning, BIB, användes för att, i detta arbete, skapa tvärsnitt utav det oxiderade provet för kvalitativ analys av de oxidlagren som bildats på ytan. Innan BIB utfördes belades ett tunt platina- eller guldsikt på provytorna (på bägge sidor). Detta skikt belades under tio minuters tid (per sida) med en ström på 30 mA.

I BIB skapas tvärsnittet genom att man skjuter argonjoner på provet [16]. En tunn bit kisel fästes på provet mha. ett tunt limskikt [15]. När limmet väl torkat, skars provet med en långsamtgående såg med isopropanol som smörjmedel. Därefter klitrades provet på en platta mha. silverlim. Provet monterades så att det stack ut från plattan och det utsatta området

bombarderades med argonjoner. Jonstrålen hölls vid 6 kV och kördes i ca 7 timmar. Den BIB som användes var Leica EM TIC 3X.

5. Resultat och diskussion

5.1. Massanalys

Proven vägdes både före och efter 500 h exponering och den resulterande massökningen, vilken motsvarar oxidbildningen, visas i **Diagram 1**. Oavsett vilken beläggning som användes var massökningen högre vid 750 °C än vid 650 °C. Detta innebär att oxidationen var högre vid den högre temperaturen. Massökningen för det Co -belagda stålet var 0,28 mg cm⁻² och 0,36 mg cm⁻² vid 650 respektive 750 °C. Oxidation utav 640 nm Co, dvs. bildandet av Co₃O₄, ger upphov till en massökning på 0,21 mg cm⁻² [4], detta representeras i diagram 1 som området nedanför den streckade linjen. Studier gjorda vid 850 °C hade en massökning på 0,58 respektive 0,52 mg cm⁻² för det Co - belagda och Ce/Co - belagda stålet efter 168 h, vilket redan är högre än den resulterande massökningen vid både 650 och 750 °C efter 500 h [4]. Vid bägge temperaturer var massökningen lägre för de prov med Ce/Co -beläggning än för de prov som var belagda med enbart Co. Massökningen för dessa prov, Ce/Co -belagda, var 0,22 mg cm⁻² efter exponering vid 650 °C och 0,27 mg cm⁻² efter exponering vid 750 °C. Dessa resultat tyder på att cerium förbättrar stålets korrosionsegenskaper även vid lägre temperaturer [4]. Eftersom korrosion är en av dem faktorer som har stor inverkan på SOFC cellens livslängd är detta en viktig upptäckt.

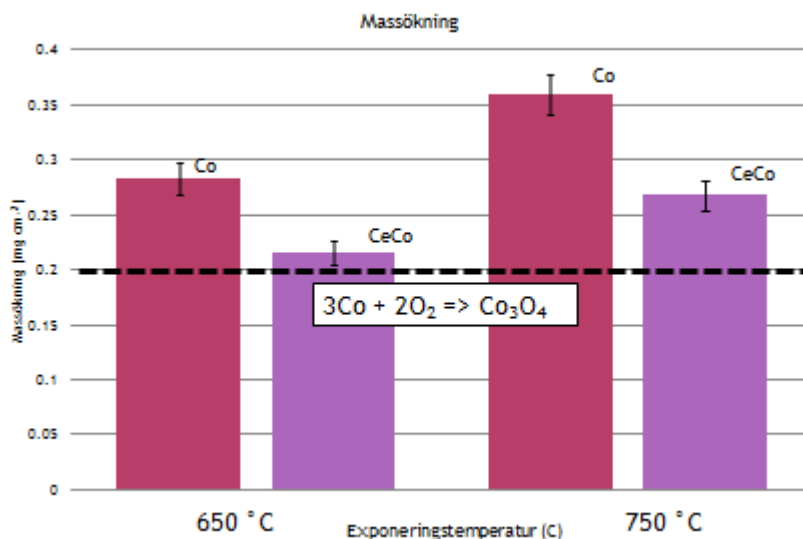
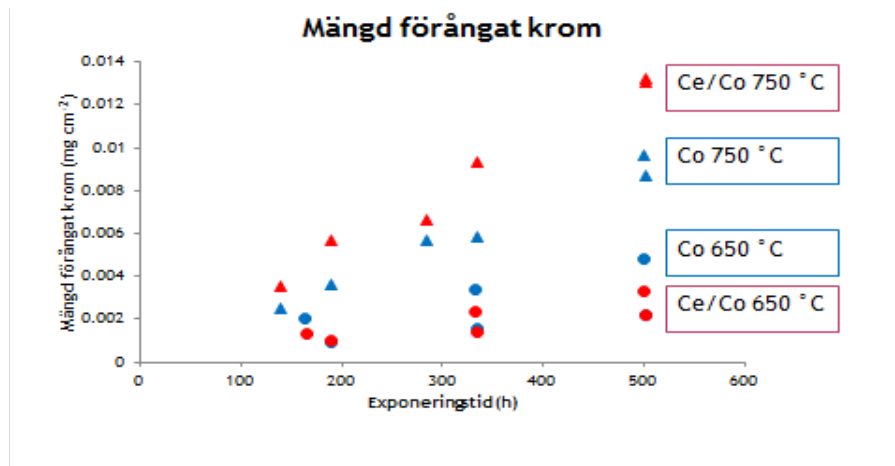


Diagram 1: Massökningen per yta för de Co – belagda (cerise) samt Ce/Co – belagda (lila) proven efter 500h exponering vid 650 respektive 750 °C.

5.2. Kromförångningsmätningar

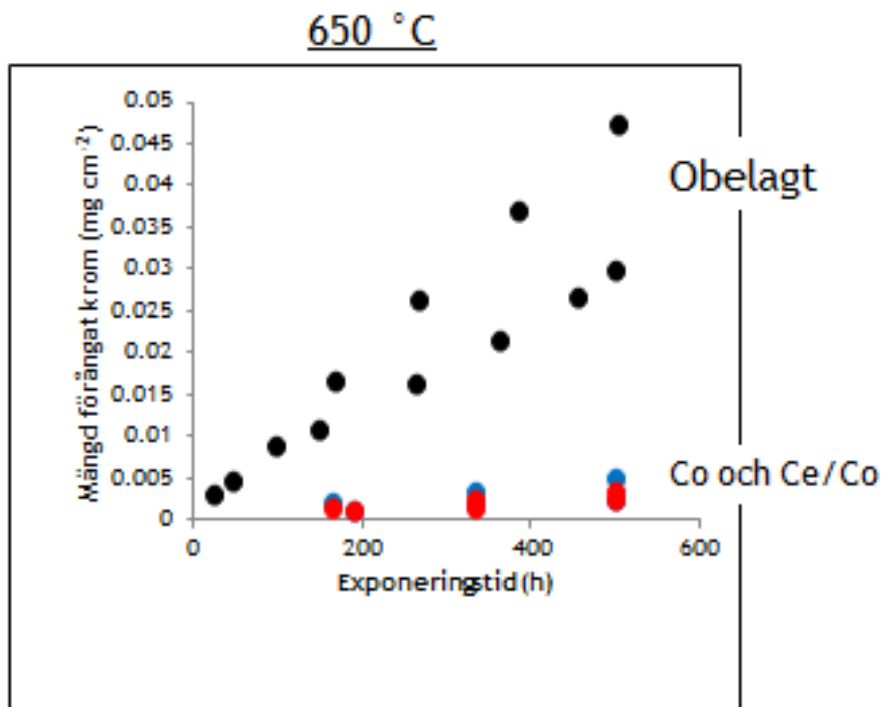
Graf 1 visar hur kromförångningen varierade för de olika substraten vid 650 °C och 750°C efter 500 timmars exponering. Som väntat var kromförångningen högre vid den högre temperaturen och av de proven som exponerades vid 750 °C är det en större skillnad i mängd förångat krom än för de prov som exponerades vid 650 °C. Det stål med Ce/Co beläggningen hade högst kromförångning, $1,3 \times 10^{-2}$ mg cm⁻² vid 750 °C. Vid 650 °C ser man ingen skillnad i Cr förångning mellan de två materialen. Eftersom skillnaden i Cr förångning mellan de två

materialen är väldigt liten går det inte att dra slutsatser om vilken beläggning som bäst hämmade Cr - förångningen vid dessa temperaturer. Dock indikerar **Graf 1** att vid 750 °C verkar koboltbeläggningen ha bäst hämmande effekt mot kromförångning.

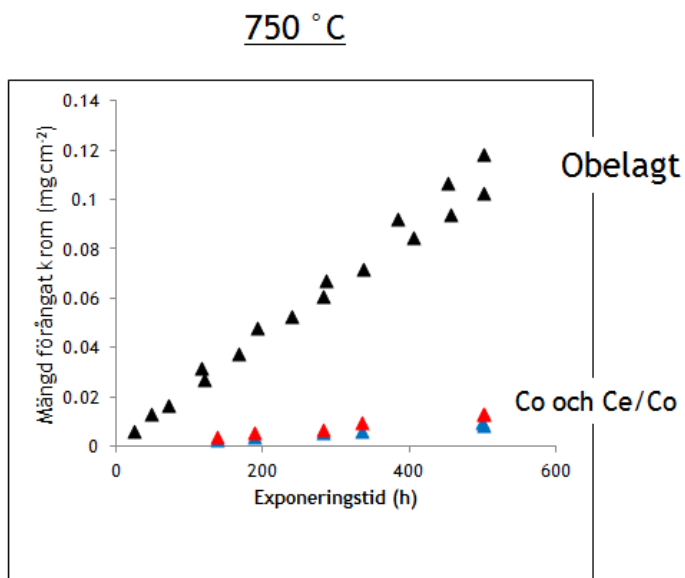


Graf 1: Grafen visar hur kromförångningen förändras med exponeringstid.

För att verifiera ifall skillnaden vid 750 °C i Cr - förångning för då olika beläggningarna var signifikant jämfördes dem med resultat från en tidigare studie utförd vid samma temperaturer, 650 och 750 °C, för obelagt Sanergy HT [3]. Denna studie uppvisade en Cr -förångning på $4,0 \times 10^{-2} \text{ mg cm}^{-2}$ och $1,1 \times 10^{-1} \text{ mg cm}^{-2}$ efter exponering i 500 h vid 650 respektive 750 °C [3]. I **Graf 2** jämförs resultaten för de prov som exponerades vid 650 °C och i **Graf 3** jämförs de prov exponerade vid 750 °C. Den här jämförelsen visar att det egentligen inte var någon signifikant skillnad mellan de olika beläggningarna på Cr -förångningen.



Graf 2: Grafen visar hur kromförångningen förändras med exponeringstid vid 650 °C för obelagt (svart) från [3], Co -belagt (blå) och Ce/Co - belagt (röd) Sanergy HT.



Graf 3: Grafen visar hur kromförångningen förändras med exponeringstid vid 650 °C för obelagt (svart) från [3], Co -belagt (blå) och Ce/Co - belagt (röd) Sanergy HT.

Den eventuellt något högre mängden Cr förångning för de Ce/Co belagda prover stöds dock av yt - sammansättningarna som avläses i **Tabell 2** nedan. Tabellen visar att det är en något högre Cr - halt på ytan i de Ce/Co - belagda proven, vilket likt **Graf 1** ger en svag antydning av en negativ effekt av Ce - skiktet på Cr - förångningen. Dock är skillnaderna så små att det ligger inom felmarginalerna för både EDX och analys utav Cr förångningen.

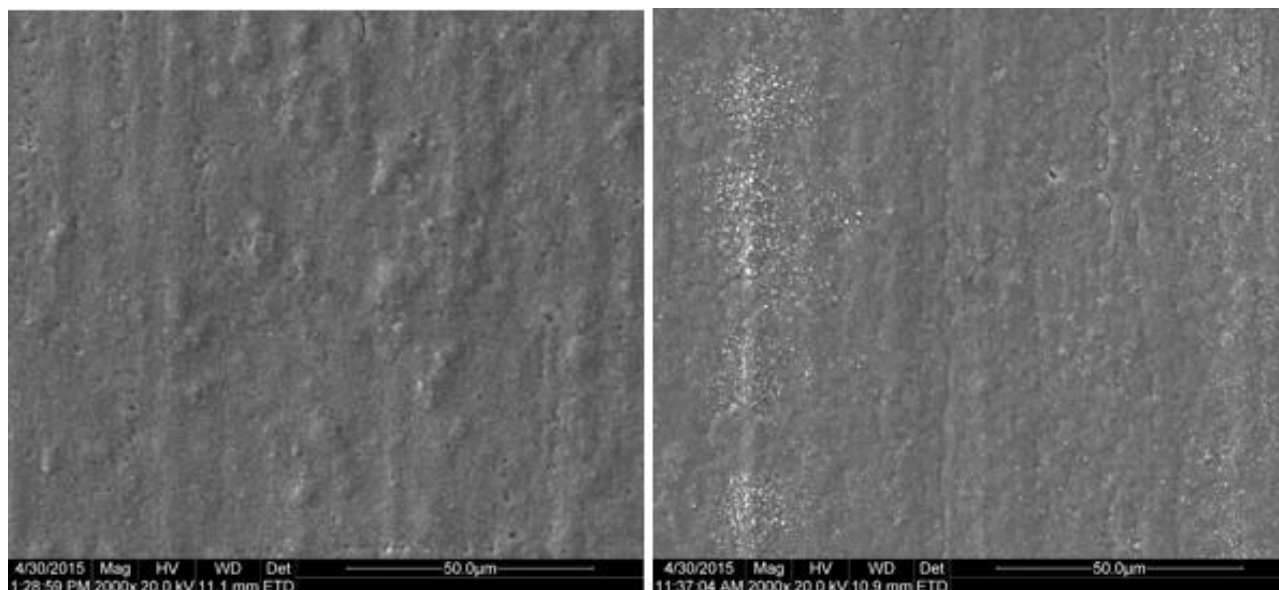
Tabell 2: EDX punktanalys av yt - sammansättningarna (atom %) för de exponerade proven. Mätningen gjordes med en spänning på 20 kV.

Material	°C	% Cr	% Mn	% Co	% Fe
Co	650	1,5	0,3	31,0	4,8
Ce/Co	650	1,8	0,5	36,2	2,4
Co	750	1,9	2,3	28,6	5,4
Ce/Co	750	2,2	2,8	33,6	1,3

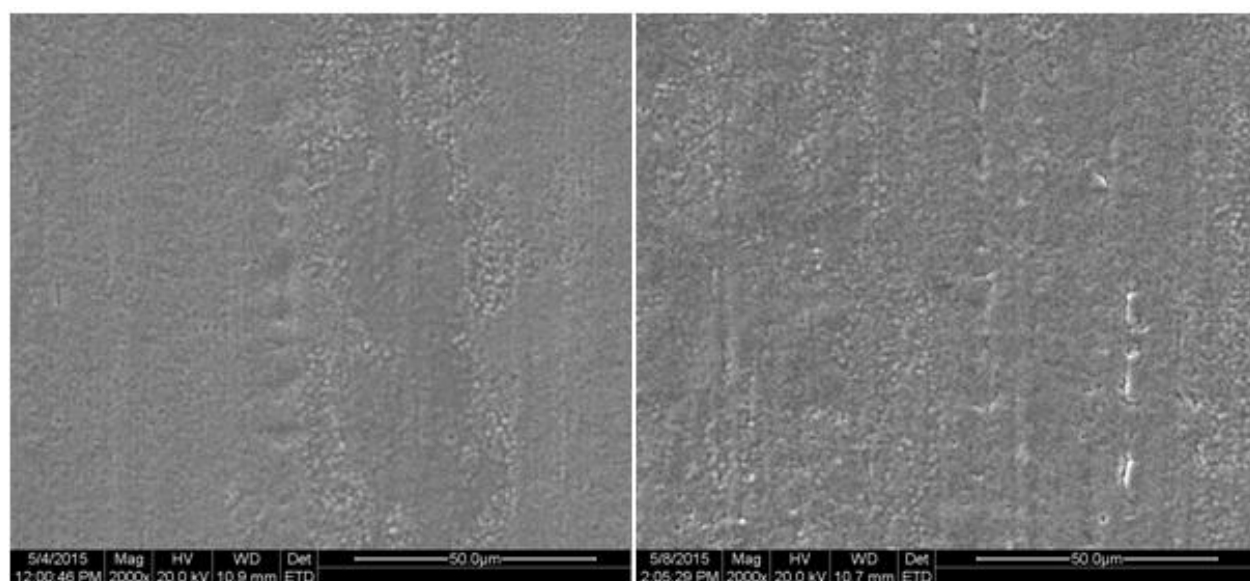
Utöver detta framgår det att det är väldigt små mängder Mn vid ytan, dock är dessa mängder något högre hos de prov med Ce/Co - beläggning. Vid 650 °C har i princip inget Mn diffunderat till ytan vilket tyder på att Mn diffusionen hämmas av den låga temperaturen. Detta stöds av det faktum att större mängder Mn har tagit sig till ytan vid de prov exponerade vid 750 °C. Det är även värt att notera att de Co - belagda proven har mer Fe på ytan.

5.3. Mikrostruktursanalys

Ett av målen med denna undersökning var att se hur den kemiska sammansättning av den bildade oxiden förändrades som ett resultat av en sänkning av temperaturen, samt hur denna sänkning påverkade Mn diffusionen. För att besvara detta utfördes därför SEM analyser på proven efter exponeringen. Nedan visas SEM bilder på det Co -belagda och Ce/Co - belagda stålet efter exponering.



Figur 3: SEM bild på koboltbelagt stål efter 500h exponering vid 650°C (vänster) och 750°C (höger)

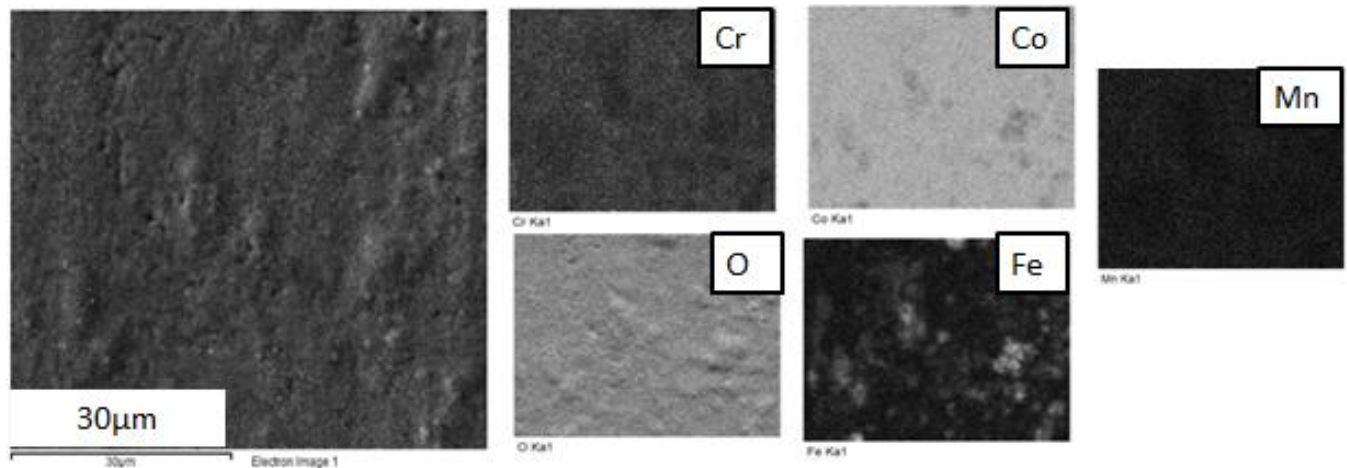


Figur 4: SEM bild på Ce/Co - belagt stål efter 500h exponering vid 650°C (vänster) och 750°C (höger)

Dessa bilder visar inte sammansättningen men man kan i bägge fall, dock främst i 750 graders fallet, urskönja en relativt jämn oxid. Dock finns det i det prov som analyserades vid 750 °C en region med kristallliknande partiklar. Detta område undersöktes närmare med hjälp av EDX kartläggning för att bestämma ifall det fanns någon principiell skillnad i sammansättning mellan denna region och andra regioner på provytan.

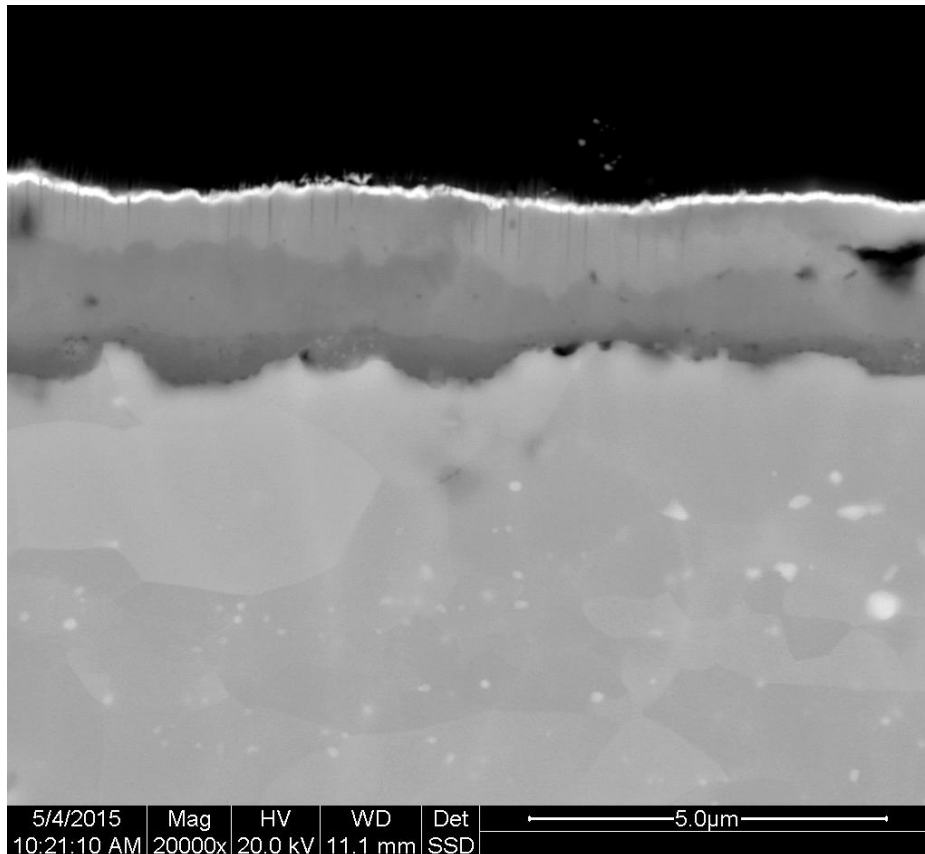
5.3.1. Analys av prov exponerade vid 650°C

Figur 5 kartlägger yt-sammansättningen för det Co – belagda provet exponerat 500 h vid 650 °C. I enlighet med **Figur 3**, visar kartläggningen att ytan är rik på Co och O. Detta är den jämna oxid som bildats efter exponeringen. Det är även av intresses att notera att vid 650 °C ser man fläckvis Fe rika områden i oxiden. Detta kan bero på en långsammare oxidbildning vid den lägre temperaturen vilket skulle möjliggöra genomträngning av Fe från stålet in i den fortfarande metalliska Co beläggningen innan den har hunnit transformeras till Co oxid. Det verkar dock inte finnas några signifikanta Cr rika områden på ytan. I avsnitt 2.1.5. nämndes det att oxidlagren som bildas kan vara uppbyggda utav olika oxider. För att bestämma dessa och deras sammansättning skapade man även tvärsnitt för analys.



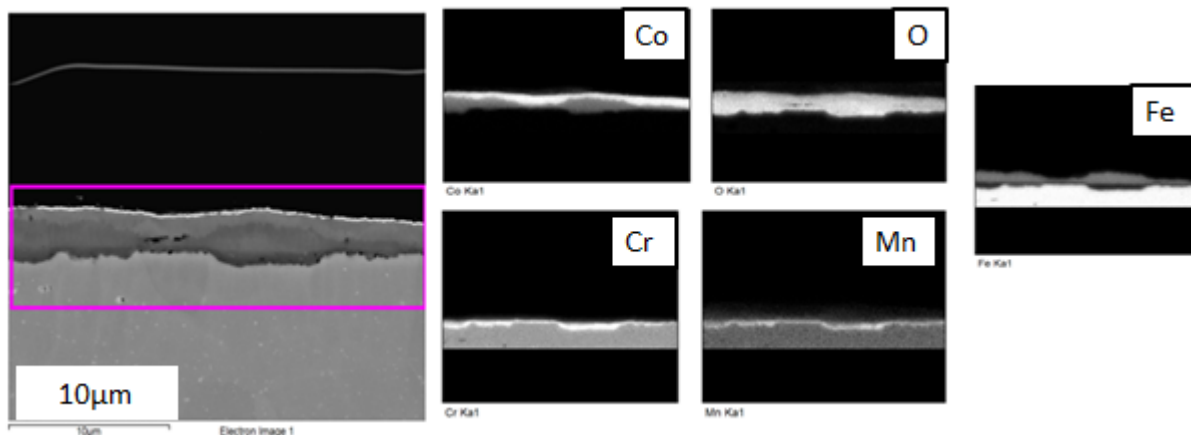
Figur 5: SEM/EDX av den Co-belagda stålytan efter 500 h exponering vid 650 °C.

Figur 6 visar tvärsnittet för det Co – belagda provet. Både från denna figur och från EDX mappen, (**Figur 7**), framgår det att oxidlagret är uppbyggt av flera oxidskikt.



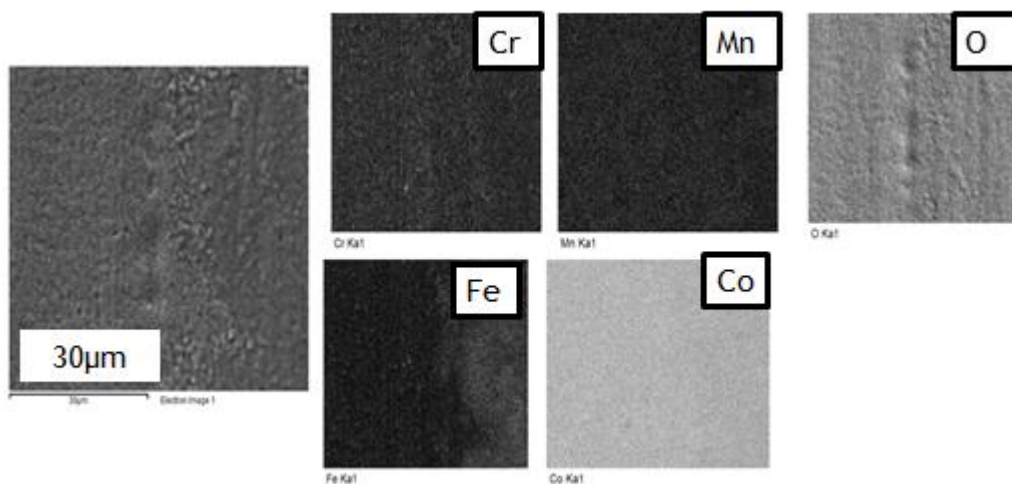
Figur 3: SEM av ett tvärsnitt på Co-belagt Sanergy HT efter 500h exponering vid 650 °C

Från denna kartläggning (**Figur 7**) ser man att det övre oxidlagret består av Co - oxid. Den här Co oxiden kan delas upp i två skikt, ett yttre som i stort sett endast består utav Co oxid och ett inre som innehåller Fe. Nedanför det lagret finns det en strimma med ett Cr - rikt område som har diffunderat ut från stålet. Detta är det skyddande Cr_2O_3 skiktet. Det allra innersta lagret är ett mycket tunt skikt av Mn. Mn har vid denna temperatur lyckats diffundera ut från stålet men har inte kunnat ta sig till ytan för att tillsammans med Co bilda $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ spinellen [1]. Istället har antagligen $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ bildats vid stål- Cr_2O_3 gränsskiktet.



Figur 7: SEM/EDX av tvärsnitt på CO-belagt Sanergy HT efter 500h exponering vid 650°C

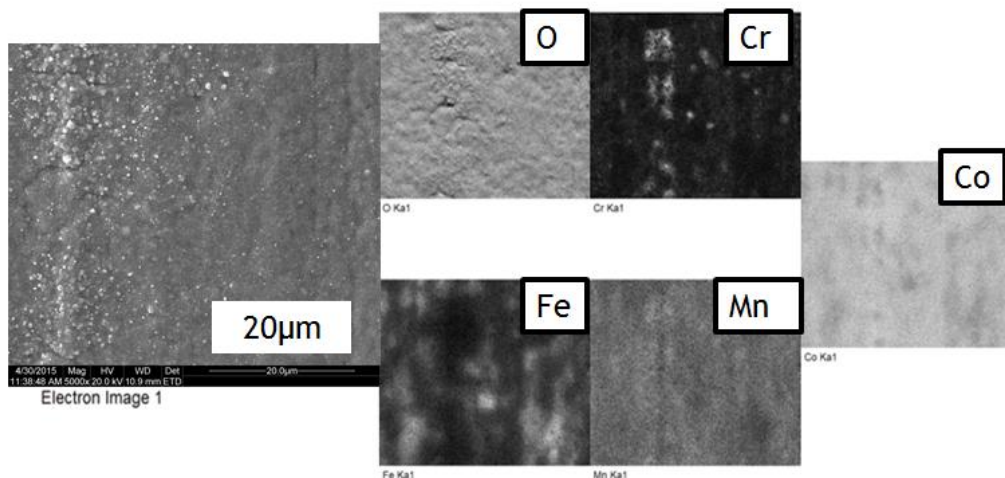
I **Figur 8** visas den resulterande yt-sammansättningen för det Ce/Co - belagda stålet Sanergy HT efter exponering vid 650 °C. Även här har det bildats en jämn oxid vilken består av Co. I detta fall verkar det dock ha diffunderat ut en större mängd järn från ena sidan utav analysytan, men en punktanalys visade att järnsammansättningen var i stort sett likartad över hela ytan. Det tvärsnitt som gjordes för detta prov kunde dock inte analyseras pga. funktionsstörningar i analysinstrumenten.



Figur 8: SEM/EDX bilder av den Ce/Co - belagda stålytan efter 500h exponering vid 650°C

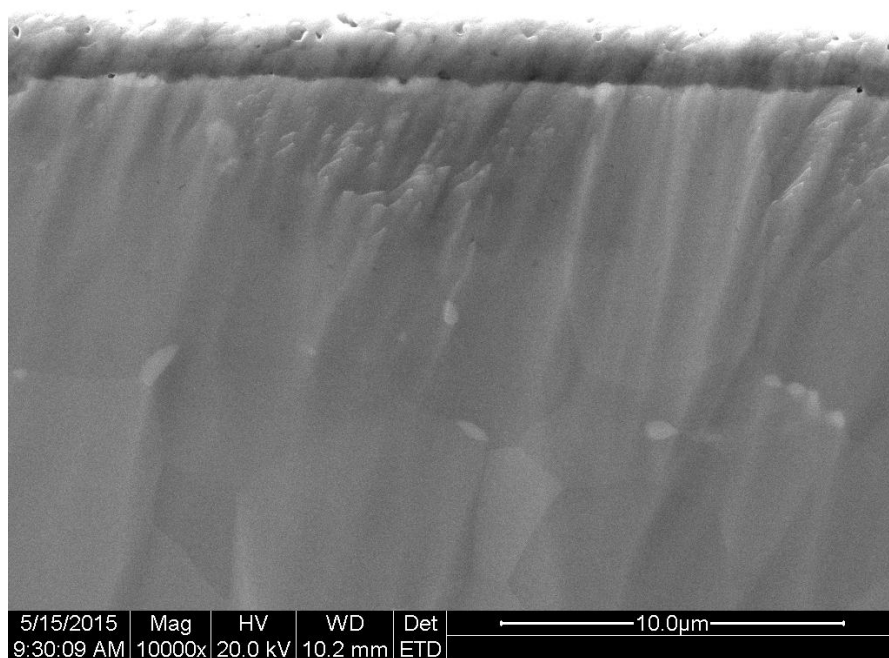
5.3.2. Analys av prov exponerade vid 750°C

Vid exponering vid 750°C bildas det för det Co - belagda stålet en täckande oxid bestående av Co. Dock verkar det ha trängt igenom små mängder Fe och Cr i valsriktningen (**Figur 9**). Detta kan bero på att det är lättare att diffundera genom där pga. tidigare bearbetning av stålet.

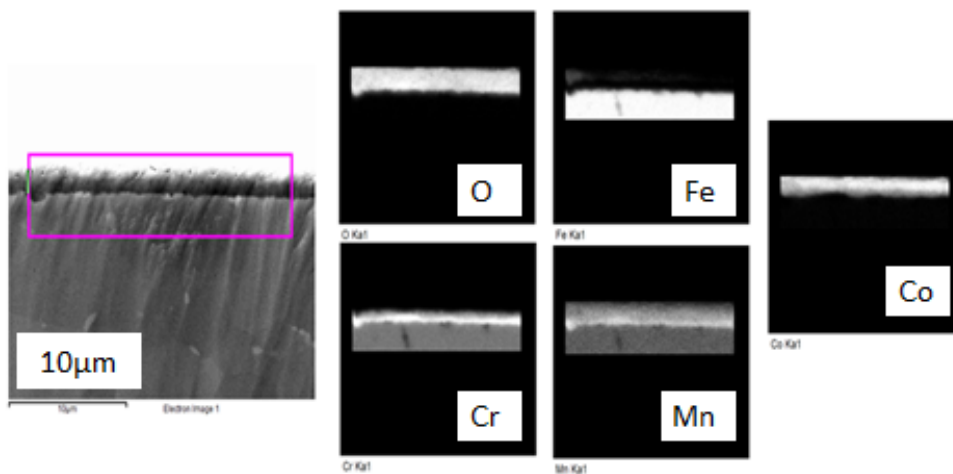


Figur 9: SEM/EDX av den Co - belagda stålytan efter 500h exponering vid 750°C

I **Figur 10** syns tvärsnittet för det Co -belagda stålet som har exponerats 500 h vid 750 °C. Från EDX mapparna i **Figur 11** utläses att det övre lagret bestod av Co - oxid följt utav en tjockare Cr - oxid i jämförelse med den som skådades vid 650°C (**Figur 7**). Även här har Mn lyckats diffundera ut från stålet och har till skillnad från vid 650 °C tagit sig in i Co oxiden. Dock verkar inte allt ha kommit ut, utan en stor mängd Mn syns under Cr_2O_3 skiktet vilket antagligen är $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$. Dock var dessa resultat svårtydda eftersom elektronstrålen driftade något under EDX analysen.

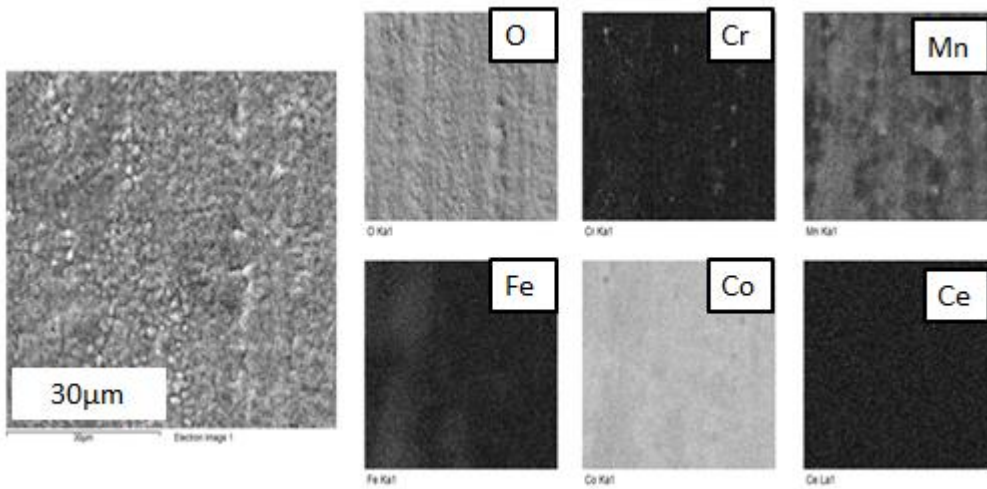


Figur 10: SEM bild av tvärsnitt på Co - belagt stål efter 500h exponering vid 750°C



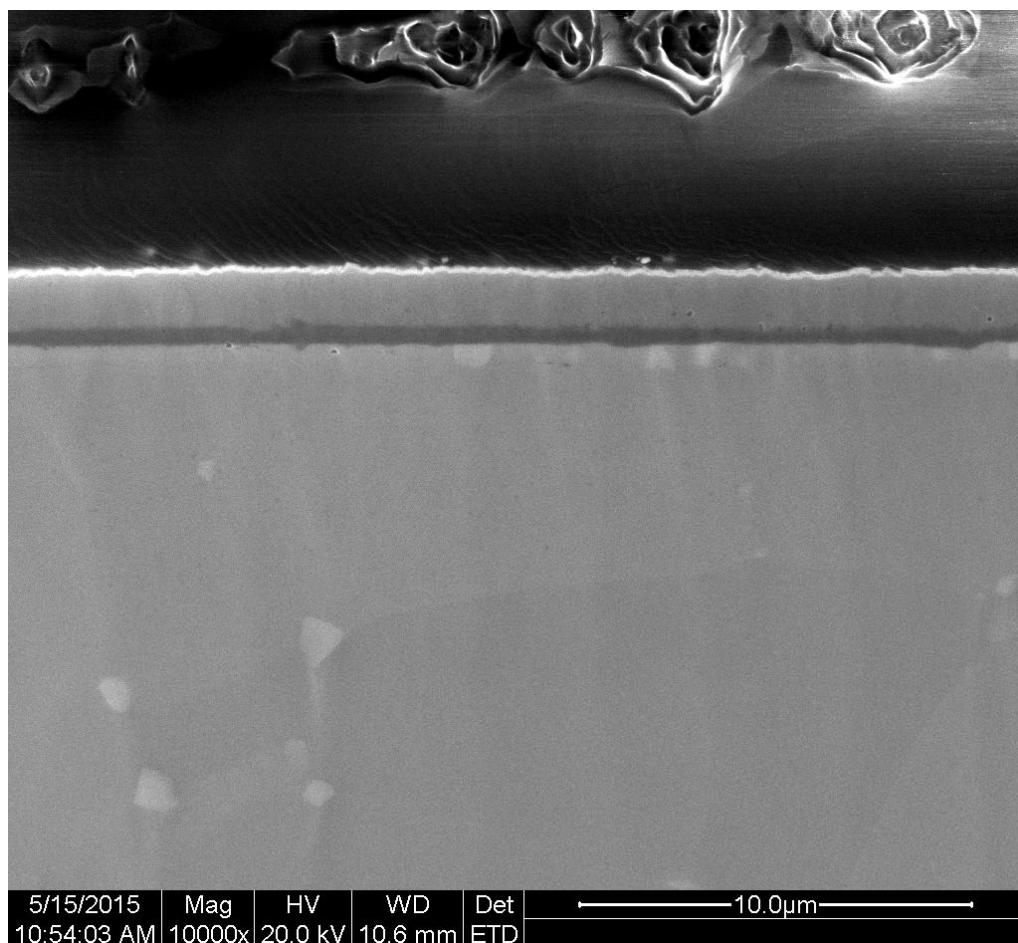
Figur 11: SEM/EDX bild av tvärsnitt på Co - belagt stål efter 500h exponering vid 750°C

Det Ce/Co - belagda provet gav upphov till en enhetlig Co - oxid efter exponeringen vid 750 °C (**Figur 12**).



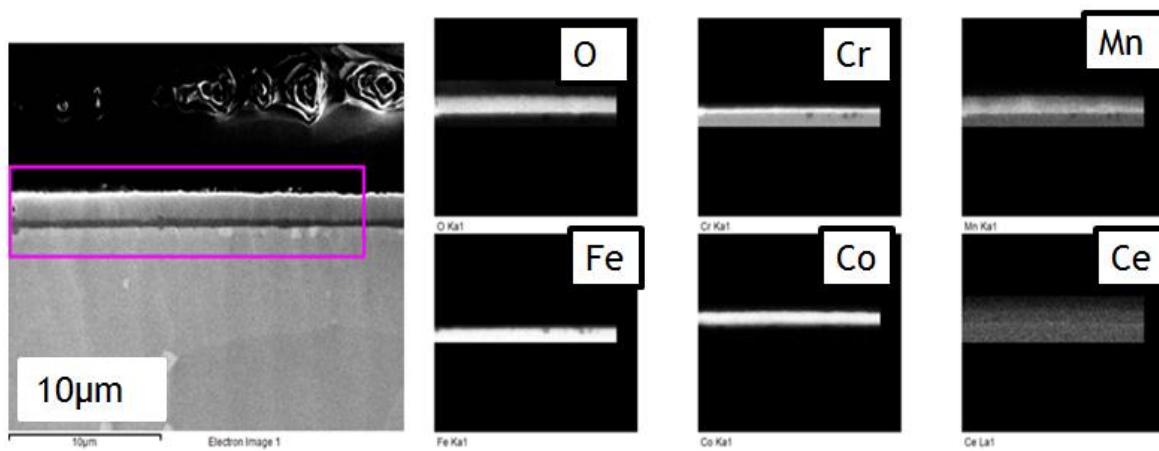
Figur 14: SEM/EDX bild på Ce/CO - belagt stål efter 500h exponering vid 750°C

SEM bilden (**Figur 13**) av detta provets tvärsnitt visar ett tydligt oxidskikt med klara avgränsningar mellan de olika oxidlagren.



Figur 13: SEM bild av tvärsnitt på Ce/Co - belagt stål efter 500h exponering vid 750°C

SEM/EDX bilden (**Figur 14**) visar att även här har inte allt Mn lyckats tränga ut till Co - oxiden. Oxiden var även uppbyggd på samma sätt som de övriga, Co -, Cr -, och Mn - oxid.



Figur 14: SEM/EDX av tvärsnitt på Ce/Co - belagt stål efter 500h exponering vid 750°C

6. Avslutning

I denna studie studerades kromförångningen hos metalliska interconnectorer av det ferritiska stålet Sanergy HT. Målet med denna studie var att se hur den kemiska sammansättningen i Co - oxiden påverkades av en sänkning i temperatur. Detta arbete studerade även hur Cr - förångningen och oxidbildningen samt Mn diffusionen påverkades av temperatursänkningen. Utöver detta undersöktes även vilken inverkan ett tunt Ce skikt hade på dessa parametrar. Vid bägge temperaturerna hämmades Mn diffusionen och kunde inte tränga sig hela vägen igenom Cr_2O_3 ut till Co - oxiden vilket inte är fallet vid högre temperaturer så som 850 °C. Den lägre temperaturen gav upphov till lägre Cr - förångning och en långsammare oxidtillväxt. Ce - skiktet förbättrade oxidationsegenskaperna för stålet och oxidtillväxten var långsammare för dessa stål oavsett temperatur. Dock var Cr -förångningen marginellt högre för de stål som belagda med Ce vid 750 °C men i jämförelse med ett obelagt stål kan man säga att båda beläggningarna reducerar Cr förångningen med ca 90 % vid båda temperaturerna. Resultaten visar därför att Ce/Co beläggningar kan även vid 650-750 °C förbättra oxidation resistansen utan att bidra till högre Cr förångning. Utöver detta framgick att Mn inte kunde diffundera ut till Co-oxiden för att bilda en Mn rik $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ spinell vid de temperaturer som användes. Därför kanske man måste belägga stålet med ett tunt Mn -lager under eller över Co -skiktet för att ge upphov till $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ vid dessa lägre temperaturer (650-750 °C).

7. Referenser

- [1] Froitzheim J, Canovic S, Nikumaa M, Sachitanand R, Johansson L, Svensson J. 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*. 2012; 220:217-227.
- [2] Wu J, Liu X. Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. *Journal of Materials Science & Technology*. 2010; 26(4):293-305.
- [3] Falk-Windisch H, Svensson J, Froitzheim J. The effect of temperature on chromium vaporization and oxide scale growth on interconnect steels for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 2015; 287:25-35.
- [4] Canovic S, Froitzheim J, Sachitanand R, Nikumaa M, Halvarsson M, Johansson L et al. Oxidation of Co- and Ce-nanocoated FeCr steels: A microstructural investigation. *Surface and Coatings Technology*. 2013;215:62-74.
- [5] Casteel M. Hybrid materials designs for SOFC interconnect application [Doctor of philosophy]. Rensselaer Polytechnic Institute; 2012.
- [6] Fergus J. Solid oxide fuel cells. Boca Raton: CRC Press; 2009.
- [7] Sharaf O, Orhan M. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014; 32:810-853.
- [8] Falk-Windisch H. Cr Vaporization and Oxide Scale Growth on Interconnects in Solid Oxide Fuel Cells [Licentiate of Engineering]. Chalmers University of Technology; 2015.
- [9] Ormerod, R. (2002). Solid oxide fuel cells. *Chem. Soc. Rev.*, [online] 32(1), pp.17-28. Available at: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2003/CS/b105764m#!divAbstract> [Accessed 22 May 2015].
- [10] Fuel cells 2013: 9. Kreuer K. Fuel cells. Dordrecht: Springer; 2012.
- [11] High temp, Definition, Oxidatiosteori: 10. Popov B. Corrosion engineering. Amsterdam: Elsevier; 2015.
- [12] Froitzheim J, Ravash H, Larsson E, Johansson L, Svensson J. Investigation of Chromium Volatilization from FeCr Interconnects by a Denuder Technique. *J Electrochem Soc*. 2010; 157(9):B1295.
- [13] Stanislawski M, Froitzheim J, Niewolak I, Quadackers W J, Hilpert K, Markus T, Singheiser I. *J Power Sources*. 2007; 164(578)
- [14] FC™-Series Humidifiers. Add Moisture to Your Fuel Cell Stack With Nafion® Membrane Humidifiers.

[15] Hooshyar H. High Temperature Corrosion in Gasification of Biomass and Waste [Licentiate of Philosophy]. Chalmers University of Technology; 2014.

[16] Israelsson N. High temperature oxidation and chlorination of FeCrAl alloys [Doctor of philosophy]. Chalmers University of Technology; 2014.