

Festigkeit keramischer sauerstoffionenleitender Membranen und deren reaktivgelöteter Verbunde

*Strength of Ceramic Oxygen Transport Membranes and their
Reactive Air Brazed Joints*

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Simone Herzog (geb. Presser)

Berichter/in: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christoph Broeckmann
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin

Tag der mündlichen Prüfung: 01.12.2022

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau an der RWTH Aachen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christoph Broeckmann, der als Doktorvater diese Arbeit ermöglichte und meine persönliche Weiterentwicklung stets durch Ratschläge sowie fachliche Diskussionen förderte. Des Weiteren bedanke ich mich bei Frau Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin, Leiterin des Instituts für Oberflächentechnik an der RWTH Aachen, für die Durchsicht meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats. Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Reinhold Kneer, Leiter des Lehrstuhls für Wärme- und Stoffübertragung an der RWTH Aachen, danke ich für die Leitung der Prüfungskommission.

Die Fragestellungen und Untersuchungen dieser Arbeit entwickelten sich aus drei verschiedenen öffentlich, teils auch industriell geförderten Forschungsprojekten: Oxycoal-AC (BWMI, 0326890U), Green-CC (EU, 608524) und GeSiLö (DFG, 392944287). Ich bin dankbar für die zahlreichen interdisziplinären Einblicke und Anregungen, die sich aus der Projektarbeit mit Kolleg*innen anderer Institute der RWTH Aachen oder am Forschungszentrum Jülich und meiner Bürokollegin Frau Sofia Fries ergaben.

Frau Dr.-Ing. Anke Kaletsch bezog mich bereits als studentische Hilfskraft in Ihre Forschung zum Reaktivlöten keramischer Membranwerkstoffe ein und war in die Beantragung der oben genannten Projekte involviert. Mein Dank gilt zahlreichen wertvollen Diskussionen, die zum Gelingen meiner Arbeit als logische Weiterführung Ihrer Dissertation beigetragen haben. Herrn Chao Liu möchte ich meinen Dank für den fachlichen Austausch aber auch die praktische Unterstützung bei den Finite Elemente Simulationen aussprechen. Weiterhin gilt mein Dank allen involvierten technischen Mitarbeiter*innen, Hilfskräften und studentischen Arbeiter*innen für die engagierte Mitarbeit.

Schließlich gilt mein Dank meiner Familie: meinen Kindern für das geduldige „Warten auf den Hut“, meinen Eltern und Schwiegereltern für Zuspruch und Kinderbetreuung und meinem Mann für das Lektorat, das Zuhören, seine Gelassenheit, ansteckenden Optimismus und die viele Zeit, die er immer wieder für mein Promotionsvorhaben finden konnte.

Aachen, im Januar 2023

Simone Herzog

Zusammenfassung

Die Sauerstoffabscheidung aus der Luft mittels keramischer Membranrohre erfordert gasdicht gefügte Komponenten, die einen versagensfreien Permeationsbetrieb im Sauerstoffpartialdruckgefälle bei 850 °C ermöglichen. Diese Arbeit untersucht die Ursachen von Festigkeitsdegradation und Versagen des Membranwerkstoffs BSCF und seiner reaktivgelöteten Membranverbunde unter applikationsnahen Bedingungen.

Im Permeationsbetrieb gealterte Membranen zeigten, bedingt durch Korn- und Porenvergrößerung sowie die Bildung einer hexagonalen Phase, eine um 15 % reduzierte Festigkeit. Thermoschock und thermische Zyklisierung reduzierten die Festigkeit durch unterkritisches Risswachstum erheblich und ließen drucklos hängende Membranrohre unter 26 kPa Axialspannung versagen. FE-Simulationen des Spannungszustands berücksichtigten Druck, Temperatur, chemische Dehnung, Kriechrelaxation und Beendigung des Permeationsbetriebs zur Berechnung der Bruchwahrscheinlichkeit. Das gleichzeitige Versagen mehrerer wassergekühlter Membranrohre nach 1800 h Permeation konnte durch die Ausbildung eines lokalen Spannungsmaximums im Zusammenspiel mit der zeit- und temperaturabhängigen Festigkeitsdegradation der Membranrohre erklärt werden.

Reaktivgelötete Membranrohre erlauben einen kühlungsfreien Betrieb unter Vermeidung dieses Spannungszustands im BSCF bei gleichzeitiger Erhöhung der Gesamteffizienz. Kritisch für die Gasdichtigkeit und Passgenauigkeit der gelöteten, dünnwandigen Membranrohr-Verbunde war die Bildung von Lottropfen, welche durch Zugabe von Al_2O_3 -Füllpartikeln in eine Ag-3CuO Lotpaste unterbunden wurde. Anhand gealterter Benetzungsproben konnte gezeigt werden, dass die Verdampfungsrate des Lots unabhängig vom Krümmungsradius der Lottropfen und dem Substrat ist. Übertragen auf die angestrebten Membranrohr-Stahl-Verbunde bedeutet dies eine vollständige Lotverdampfung nach 20.000 h.

Mittels beschichteter metallischer Fügepartner gelang es erstmals, die bekannte Festigkeitsdegradation reaktivgelöteter Verbunde während isothermer Alterung zu reduzieren. Durch Voroxidation des Stahls X15CrNiSi25-21 oder Beschichtung mit NiCoCrAlReY baute sich bereits vor der Lötung eine wirksame Diffusionsbarriere für Chrom auf. Die charakteristische Verbundfestigkeit nach 1000 h Alterung bei 850 °C erhöhte sich von 17 auf 33 MPa. Dabei stieg zudem die minimale Bruchspannung von 0 auf 11 MPa an. Die entwickelten Diffusionsbarrieren können vermutlich auch auf andere Oxidkeramiken-Metall-Verbunde übertragen werden, da die Festigkeitsdegradation maßgeblich auf den metallischen Fügepartner zurückzuführen ist. Für die Akzeptanz des Reaktivlötens als neues und kostengünstiges Fügeverfahren ist dies ein wichtiger Entwicklungsschritt.

Abstract

Oxygen separation from air by means of ceramic membrane tubes requires gas-tight joined components to allow failure-free permeation operation under oxygen partial pressure gradient at 850 °C. This work investigates the mechanisms of strength degradation and failure of the membrane material $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) and its reactive air brazed joints under near-application conditions.

Membranes aged in permeation operation showed a 15% reduction in strength attributed to grain and pore coarsening and the formation of a hexagonal phase. Thermal shock and thermal cycling, on the other hand, significantly reduced strength due to subcritical crack growth and initiated the failure of pressureless hanging membrane tubes under low axial stresses of 26 kPa. FE-simulations of the stress state considered pressure, temperature, chemical strain, creep relaxation and termination of permeation operation to calculate the fracture probability. The simultaneous rupture of numerous of water-cooled membrane tubes after 1800 h of permeation was explained by the formation of a local stress maximum in interaction with the time- and temperature-dependent strength degradation of the membrane tubes.

Reactive air brazed membrane tubes allow cooling-free operation while avoiding this stress state in the BSCF and simultaneously increase the overall efficiency. A critical issue to the gas tightness and dimension accuracy of brazed thin-walled membrane tube joints was the formation of braze drops, which was prevented by adding Al_2O_3 filler particles to Ag-3CuO braze paste. Aging of braze wetted substrates demonstrated the evaporation rate of the braze to be independent of the radius of curvature of the braze drops and the substrate. Transferred to the targeted membrane tube-steel joints, this means complete solder evaporation after 20,000 hours.

By using coatings of the metallic part, it was possible for the first time to reduce the strength degradation of reactive air brazed joints during isothermal aging, which is known from numerous publications. Pre-oxidation of the steel X15CrNiSi25-21 or coating with NiCoCrAlReY created an effective diffusion barrier for chromium even before brazing. The characteristic joint strength after 1000 h aging at 850 °C increased from 17 MPa to 33 MPa. In addition, the minimum fracture stress increased from 0 to 11 MPa. The developed diffusion barriers can presumably also be transferred to other oxide ceramic-metal joints, since strength degradation is mainly attributed to the unprotected metallic joining partner. This is an important development step towards the acceptance of reactive brazing as a new and cost-effective joining process.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	XI
Verzeichnis des digitalen Anhangs	XIII
Formelzeichen und Abkürzungen.....	XV
1 Einleitung.....	1
1.1 Klimapolitischer Hintergrund.....	1
1.2 Methoden der Sauerstoffgewinnung	2
1.3 Sauerstoffgewinnung mit dem Oxycoal-Modul	3
1.4 Löten tubularer OTM-Membranen.....	5
1.5 Übergeordnete Ziele der Arbeit.....	7
2 Schädigungsmechanismen im Modulbetrieb.....	9
2.1 Aktueller Forschungsstand zum Werkstoff BSCF	9
2.1.1 Die Funktionskeramik BSCF	9
2.1.2 Verformung und Festigkeit keramischer Werkstoffe.....	15
2.1.3 Mechanische Eigenschaften von BSCF	17
2.2 Betrieb und Auslegung des Oxycoal-Moduls	22
2.3 Teilziele zur Membranschädigung	27
2.4 Werkstoffe und Methoden	28
2.4.1 Fertigung und -vorschädigung der Proben für den Kreisringtest	28
2.4.2 Mechanische Prüfung	30
2.4.3 Oberflächen- und Gefügeanalytik.....	32
2.4.4 Finite Elemente Simulation.....	32
2.5 Ergebnisse.....	35
2.5.1 Wandstärkeninhomogenität.....	35
2.5.2 Oberflächen- und Gefügemodifikation durch Modulbetrieb	36
2.5.3 Festigkeitsdegradation durch Belastungen im Modulbetrieb	41
2.5.4 Membranlebensdauer unter statischer Zugbeanspruchung	44
2.5.5 Finite Elemente Simulationen.....	45
2.6 Diskussion	50
2.6.1 Einfluss der inhomogenen Wandstärke auf die Festigkeit.....	50

2.6.2	Festigkeitsdegradation durch Oberflächen- und Gefügeveränderungen	51
2.6.3	Weibullparameter durch superpositionierte Schädigung	55
2.6.4	Neubewertung der Bruchwahrscheinlichkeit	57
2.6.5	Bewertung des Membranversagens unter statischer axialer Zugspannung	61
2.6.6	Zwischenfazit	62
3	Reaktivlöten von BSCF-Membranen	63
3.1	Aktueller Forschungsstand zum Reaktivlöten an Luft.....	63
3.1.1	Verfahrensüberblick	63
3.1.2	Leckage reaktivgelöteter OTM-Metall-Verbunde	69
3.1.3	Festigkeit von OTM-Metall-Verbunden.....	72
3.1.4	Alterung von OTM-Metall-Verbunden bei Einsatztemperatur	76
3.1.5	Fazit zum Stand der Forschung	80
3.2	Teilziele zum Reaktivlöten.....	81
3.3	Werkstoffe und Methoden	82
3.3.1	Werkstoffe	83
3.3.2	Löthilfen.....	85
3.3.3	Lötprozess.....	86
3.3.4	Isotherme Alterung der Lotverbunde	88
3.3.5	Analyse der Benetzungsproben	88
3.3.6	Leckagetest und mechanische Prüfung	89
3.3.7	Gefügecharakterisierung	91
3.4	Ergebnisse und Diskussion	92
3.4.1	Reaktivlöten von Membranrohren	92
3.4.2	Analysen von Benetzungsproben während der Alterung	99
3.4.3	Diffusionsbarrieren zur Erhöhung der Verbundfestigkeit nach Alterung	103
3.4.4	Diskussion zur Wirkung der Diffusionsbarrieren.....	122
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	133
5	Literatur	137
6	Anhang.....	159
6.1	Ergänzende Bilder.....	159
6.2	Ergänzende Tabellen	163
6.3	Ergänzende Berechnungen und Analysen	168
6.3.1	Berechnung der Toleranzfaktoren.....	168

6.3.2	Abschätzung von Spannungen in den Membranrohren	168
6.3.3	Details zum simulierten Spannungsverlauf in radialer Richtung.....	170
6.3.4	Positionierungseffekten beim Kreisringtest	172
6.3.5	Analyse der Eigenformen und -frequenzen	172
6.3.6	Verdampfungsrate.....	174

Abbildungsverzeichnis

Bild 1.1: a) Oxycoal-AC Pilotmodul, b) Skizze zur Veranschaulichung der Einbausituation der Membranrohre im Pilotmodul mit Stoffflüssen unter Betriebsbedingungen.....	4
Bild 1.2: a) Sauerstoffreinheit während der Langzeittests 1-3 [33], b) typisches und c) seltenes Schadensbild nach einer Notabschaltung des Oxycoal-Moduls [33]	5
Bild 2.1: Sauerstofftransport durch eine dichte BSCF Membran, nach [60] und [61]	10
Bild 2.2: Schematische Darstellungen der Zusammenhänge zwischen Nichtstöchiometrie, Ausdehnung und Spannung in der Wand eines Membranrohrs aufgrund chemischer Dehnung, nach [100], [99], [101]	14
Bild 2.3: a) Chemischer Ausdehnungskoeffizient von BSCF, b) thermo-chemischer Ausdehnungskoeffizient von BSCF an Luft, Quellen: ¹ [72], ² [102], ³⁻⁷ [104–108].....	14
Bild 2.4: Temperaturabhängiger Elastizitätsmodul von BSCF, gemessen an Luft (falls nicht anders gekennzeichnet) und im Vakuum bei 10 ⁻⁵ mbar, Quellen: ¹ [121], ² [122], ³ [116].....	17
Bild 2.5: Temperaturabhängige Weibullparameter von BSCF, Quellen: ^{1,2,4} [128], ³ [116]	19
Bild 2.6: Festigkeitsabfall nach Abschreckung a) Kategorisierung, b) Vergleich zu [129]	20
Bild 2.7: a) typischer Membranbruch, b) Einbausituation eines Membranrohrs im Flansch, c) statisches Temperaturprofil innerhalb eines Membranrohrs, d) T-p-t-Verlauf während einer Notabschaltung [33]	23
Bild 2.8: Statische Spannungen im Membranrohr bei Raumtemperatur verursacht durch a) das Eigengewicht, b) überlagerten Feed- und Permeatdruck. In b) dargestellt sind die analytische Lösung und simulierte Spannungen. Gleichungen und Berechnungsdetails fasst Abschnitt 6.3.2 im Anhang ab Seite 168 zusammen.	24
Bild 2.9: a) Werkzeuganordnung zum Trennen der Hohlzylinder, b) Zeichnung der Proben	28
Bild 2.10: a) Fit der Abkühlkurven der Serie A und b) mittlere Probentemperatur nach charakteristischen Abkühlzeiten, Fittingdetails: siehe Tabelle 6.1 auf Seite 163.....	29
Bild 2.11: Thermozyklierung der Membranrohre mit Details der isothermen Haltezeit....	30
Bild 2.12: Versuchsanordnung im Kreisringtest und bei den Kriechversuchen	31
Bild 2.13: FE-Modelle in Abaqus: a) Kreisringtest, b) Membranrohr im Oxycoal-AC Modul	33
Bild 2.14: Drücke auf die Membranwand unter Normbedingungen und in Abaqus	34
Bild 2.15: Charakteristische Wandstärkenverteilung von Membranen vor Moduleinsatz	35
Bild 2.16: SE-Aufnahmen eines Membranrohrs nach Modulbetrieb: a) blau verfärbte Außenseite (Bruchstelle), b) zugehörige Innenseite, c) Außenseite am Membranende ..	36

Bild 2.17: REM-Bilder der Membranaußenseite vor/nach Permeation, teils aus [33].....	37
Bild 2.18: REM-Bilder der Membraninnenseite vor/nach Permeation, teils aus [33]	38
Bild 2.19: a) exemplarisches RE-Bild von BSCF nach thermischer Ätzung, b) Porengrößen des BSCF im gesinterten Zustand sowie nach 1800 h Alterung im Modulbetrieb	39
Bild 2.20: Korngrößenverteilung vor und nach 1800 h Alterung im Modulbetrieb	40
Bild 2.21: a) Kraft-Weg-Kurve mit mehreren Maxima, b) Bruchbilder, c) Punktwolke von Referenzserie 1 in der Auftragung Bruchspannung vs. Wandstärkendifferenz	41
Bild 2.22: Weibulldiagramme der Kreisringprüfung nach Vorschädigung	42
Bild 2.23: Lichtmikroskopische Bilder präparierter Bruchstücke der Serien A1 bis A4	44
Bild 2.24: Lebensdauer einzelner Membranrohre unter axialer Zugspannung.....	44
Bild 2.25: Simulierte Spannungsverteilung im Kreisringtest.....	45
Bild 2.26: Spannungsverteilung nach Aufheizen und Druckbelastung in Schritt 1: a) Erste Hauptspannung, b) Spannungskomponenten bei $x=0,5$. Dargestellt ist $\frac{1}{4}$ des Membranrohrs in Zylinderkoordinaten und Orientierung nach Skizze. Detaillierte Spannungsverläufe in radialer Richtung sind in Bild 6.9 im Anhang auf Seite 171 gegeben.....	46
Bild 2.27: Änderung der Spannungskomponenten während 1000 h Kriechen bei 850 °C	47
Bild 2.28: a) Veränderung der ersten Hauptspannung auf der Membranaußenseite während des Kriechens, b) erste Hauptspannung nach 1000 h Kriechen bei 850 °C.....	48
Bild 2.29: Spannungsverteilung nach Druckabfall und 10% Abkühlung innerhalb 120 s: a) Maximale Hauptspannung, b) Spannungskomponenten bei $x = 0,5$ mm. Dargestellt ist $\frac{1}{4}$ des Membranrohrs in Zylinderkoordinaten und Orientierung nach Skizze.....	48
Bild 2.30: Verteilung der größten Defekte aus Bruchspannungen bei Referenzserie 1: a) Verteilungsfunktion $F(\sigma)$ und Dichtefunktion $f(\sigma)$ sowie b) Dichtefunktion $f(a_c)$	55
Bild 2.31: a) Superposition der Defektgrößenverteilung der Serien A2, B und D sowie b) Weibullnäherung der normierten superpositionierten Verteilung.....	56
Bild 2.32: Diskrepanz zwischen Experiment und Auslegung über die Größeneffektgleichung mit Daten aus dem a) 4-Kugel-Versuch, b) Kreisringtest mit superpositionierten Schädigungsbeiträgen	56
Bild 2.33: Möglicher Verlauf von der maximalen Hauptspannung im Membranrohr (schwarz) und Festigkeit (grau) für Zeiten $t_1 < t_2 < t_3$	60
Bild 3.1: Technischer Wärmeausdehnungskoeffizient metallischer Fügepartner (Herstellerangaben), BSCF (Messung IWM) und Silber	65
Bild 3.2: Quasibinäre Phasendiagramme a) CuO-Ag und b) PbO-Ag, nach [206]	67

Bild 3.3: Einfluss des CuO-Gehalts x in Ag- x CuO-Loten auf die Verbundfestigkeit bei Raumtemperatur, Quellen: ¹⁻⁵ [169, 174, 245–247]	74
Bild 3.4: Verbundfestigkeit bei erhöhten Temperaturen, Quellen: ^{1,2} [119], ³ [183], ⁴ [250]	76
Bild 3.5: Bruchtypen nach Alterung bei OTM-Einsatztemperatur: a) kohäsiv, b) adhäsiv	76
Bild 3.6: Mittlere Festigkeit von RAB-Verbunden nach Alterung bei 800-850 °C an Luft, Quellen: ^{1,2} [189], ³⁻⁴ [119], ⁵⁻⁶ [192]	77
Bild 3.7: Kontaktwinkel von Ag-3CuO auf asymmetrischem LSCF, a) Diagramm in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 850 °C b) lichtmikroskopisches Bild nach 1500 h	80
Bild 3.8: Konfigurationen und Löthilfen zur Membranrohrlötung	85
Bild 3.9: Löthilfe für die Doppelverbunde: a) 3D-Zeichnung mit Halbschnitten, b) geöffnete Löthilfe mit Proben nach Lötzyklus	86
Bild 3.10: Zeit-Temperatur-Verlauf der 26 Lötungen für Doppelverbunde, a) Überblick und Detailausschnitt, b) Verteilung der Maximaltemperaturen	87
Bild 3.11: Exemplarische Darstellung der Zeit-Temperatur-Verläufe aus der zweiten Alterungscharge: a) Überblick, b) Drift der mittleren Temperatur, c) Oszillationen	88
Bild 3.12: a) schematische Skizze eines Lottropfens mit Messgrößen und Hilfspunkten P1-P5, b) Ellipsen- und Kreisfit eines Lottropfens in ImageJ	89
Bild 3.13: a) 4-Punkt-Biegung der Doppel- und Einzelverbunde aus [119], b) simulierte Eigenspannungsverteilung im BSCF [127], c) Doppelverbund in der Prüfzelle	90
Bild 3.14: a) Unbeeinflusste Ausbildung von Lottropfen bei gleichen Prozessparametern, b) Kategorisierung der Lottropfen in entfernte (EL), innere (IL) und kleine Lottropfen (KL)	93
Bild 3.15: Innerer Lottropfen bei a) 16/10 und b) 16/13 Lotformteilen, c) radialer Versatz	93
Bild 3.16: 1. Hauptspannung im Membranverbund nach Abkühlung auf RT in verschiedenen Konfigurationen, Modellinformationen und -parameter siehe Tabelle 6.5 (Seite 165)	94
Bild 3.17: Exemplarische Fotografien der Rohrlötungen aus Charge 9	97
Bild 3.18: a), b) Lotreste auf der Metallhülse, c), d) Schliffbilder eines Lotflakes	98
Bild 3.19: Lichtmikroskopische Aufnahme des Kompositlots auf BSCF-Membranrohr ...	98
Bild 3.20: Kontaktwinkel von Ag- x -CuO Lot während der Alterung bei 850 °C an Luft	99
Bild 3.21: Gewichtsänderung von Ag- x -CuO Lot während Alterung bei 850 °C an Luft. Fünf fehlerhafte Datenpunkte nach 3000 h Alterung fehlen	100
Bild 3.22: Ermittelte Gewichtsänderung von vier NiCr25FeAlY-Proben nach 1000 (a), 1500 (b), 4500 (c) und 5000 (d) Stunden isothermer Alterung bei 850 °C an Luft	101
Bild 3.23: Formänderung der Ag-3CuO Lottropfen während Alterung bei 850 °C an Luft	102

Bild 3.24: Ergebnisse der 4-Punkt-Biegung der Doppelverbunde nach 1000 h Alterung bei 850 °C, a) Bruchwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Bruchspannung, b) Weibullplot	106
Bild 3.25: Boxplots der Bruchspannungen nach 1000 h Alterung bei 850 °C	107
Bild 3.26: Exemplarische Proben aller Serien von Doppelverbunden	108
Bild 3.27: Korrelation der Bruchspannungen mit Methoden der Probenentnahme	108
Bild 3.28: Exemplarische Vertreter der drei Bruchtypen (aus Serie R)	109
Bild 3.29: Anteil der Bruchtypen in den jeweiligen Probenserien	110
Bild 3.30: Korrelation und Verteilung der ermittelten Bruchspannungen mit den zugewiesenen Bruchtypen, sortiert nach Probenserien	110
Bild 3.31: Lichtmikroskop-Aufnahmen je eines Doppelverbunds als Übersicht, oben - BSCF, unten - Stahl	111
Bild 3.32: Lichtmikroskop-Aufnahmen je einer Kante der Doppelverbunde. Der weiße Pfeil deutet auf nadeliges BSCF-Gefüge hin.	113
Bild 3.33: REM-Aufnahmen von Schlifflen, bei denen der Stahl vor Lötung nicht, 1 h bzw. > 99 h bei 1050 °C voroxidiert wurde.	113
Bild 3.34: Elementverteilung in der Fügezone eines Verbunds der Referenzserie R. Markiert ist der nadelige Zersetzungsereich des BSCF.	114
Bild 3.35: Elementverteilung in der Fügezone von Verbunden der Serien O1 und O99+. Ba-(Sr)-Cr-Oxid Partikel sind weiß umrandet.	115
Bild 3.36: Typische SE-Bilder der alitierten Verbunde aus Serie A1 und A100.....	116
Bild 3.37: Elementverteilung in der Fügezone von Verbunden der Serie A1 und A100	117
Bild 3.38: Typische REM-Bilder eines Verbunds der Serie H (X15CrNiSi25-21 mit NiCoCrAlReY beschichtet) im a)-c) RE-Kontrast, d) im RE- und SE-Kontrast	118
Bild 3.39: Elementverteilung in der Fügezone von Doppelverbunden der Serie H und Z sowie die Detailausschnitte 1,2 und 3	119
Bild 3.40: a)-d) RE-Aufnahmen eines Verbunds der Serie Z und e) EDX-Spektrum mit quantitativer Elementkonzentration nach Korrektur (Au-Sputterschicht, C-Kontamination und Al-Werte korrigiert),* ideale BSCF-Zusammensetzung	120
Bild 3.41: Typische REM-Bilder eines Verbunds der Serie K im a) SE-Kontrast, b) RE-Kontrast, c) RE- und SE-Kontrast	121
Bild 3.42: Elementverteilung von Verbunden der Serie K	121
Bild 3.43: Einordnung der Referenzreihe in die von KALETSC ¹ [119] an Einzelverbunden ermittelten Weibullparameter nach 0, 500 und 1500 h Alterung bei 850 °C.....	122
Bild 3.44: Veranschaulichung des Rissverlaufs bei dem Mischbruch aus Serie O1 mit paralleler Rissausbreitung in Ebene 1 (Keramik), und Ebene 2 (Delamination)	124
Bild 3.45: Lokale Ag-Verteilung zur Veranschaulichung der Lotinfiltration ①	126

Bild 3.46: Lokale Co-Anreicherung und Sr-Abreicherung an der Grenzfläche Lot/BSCF	127
Bild 6.1: Druck-Temperatur-Verlauf des isostatischen Nachverdichtens	159
Bild 6.2: Technische Zeichnungen der Hülsen zur Membranrohlötung	159
Bild 6.3: Technische Zeichnung der Lötthilfe für Doppelverbunde, a) Rahmen Hinterteil, b) Rahmen Vorderteil, c) Toleranzangaben	160
Bild 6.4: Präparationsplan für BSCF/LSCF-Lotverbunde	161
Bild 6.5: Normierter Gewichtsverlust von 4 Silberfolien a, b, c und d während der Alterung bei 850 °C an Luft und resultierende mittlere Verdampfungsrate	161
Bild 6.6: Röntgen-Diffraktogramm von beschichtetem X15CrNiSi25-21 durch Alitierung und nach HVOF-Beschichtung mit NiCoCrAlReY (JCPDS: 44-1115/44-1187 und 09-0097)	162
Bild 6.7: Gezielt hervorgerufene Chromvergiftung von BSCF [289]	162
Bild 6.8: Prüfhülse zum Ausschluss gekrümmter Membranrohre oder Klebungen mit Versatz in Anlehnung an DIN EN 1457-1	169
Bild 6.9: (a-c) Verlauf der Spannungskomponenten in der Membranwand in radialer Richtung nach den Teilschritten 1a, 1b, 1c, 2 und 3 der FE-Simulation, ausgelesen an vier Knotenpunkten, d) Skizze zur Darstellung der radialen Position bei der Membranlänge $x = 0,875$ ($T \approx 850$ °C), e) Position und Stärke der Membranwand. Daten (auch an der Stelle $x = 0,125$ und $x = 0,5$) sind in Dokument D in [1] publiziert.	171
Bild 6.10: Schematische Darstellung des Einflusses der Positionierung von Kreisringen mit inhomogener Wandstärken auf die beim Bruch vorliegenden Spannungen σ_{\max} und die im Versuch ermittelten Bruchspannungen σ_i	172
Bild 6.11: Ermittelte Eigenfrequenzen der ersten 20 Moden sowie exemplarische Eigenformen bei Mode 5 und 6 (Skalierungsfaktor der Verschiebungen: 10).	173
Bild 6.12: Frequenzmessung in Prüfhalle 1 und 2 nach dem Modulbetrieb mittels Phyphox [306]	174

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Eckdaten der Langzeittests 1-3 des Oxycoal-Moduls.....	4
Tabelle 2.1: Berechnete Stabilitätsfaktoren für kubische Perowskitstruktur, Gleichungen und Details der Berechnung siehe Anhang 6.3.1.....	12
Tabelle 2.2: Literaturdaten ermittelter Bruchspannungen bei Raumtemperatur	18
Tabelle 2.3: Bruchwahrscheinlichkeit der Membranrohre $P_{f,M}$ nach Beanspruchung durch den Feed- und Permeatdruck mit V_{eff} aus Gleichung (15) und Kennwerten aus [128].....	25
Tabelle 2.4: Abschätzung der charakteristischen Bruchspannung der Membranrohre mit V_{eff} aus Gleichung (15) und Kennwerten aus [128].....	25
Tabelle 2.5: Versuchsplan der Hohlzylinder für den Kreisringtest.	29
Tabelle 2.6: Schritte bei der Simulation des Membranrohrs (Details Tabelle 6.6)	34
Tabelle 2.7: Mittelwerte und Standardabweichung der Flächen-EDX und -WDX in mol%	37
Tabelle 2.8: Gaußsche Fehlerfortpflanzung nach Gleichung (17), Rohdaten in [1] F.....	41
Tabelle 2.9: Weibullparameter der Kreisringprüfung	42
Tabelle 2.10: Effektives Volumen und Normierungsspannung der Kreisringtests	46
Tabelle 2.11: Bruchwahrscheinlichkeit nach der modifizierten Hauptspannungshypothese (HH) und dem Principle of independent Action (PIA) für verschiedene Weibullparameter-Sets nach Ende der Schritte Anschalten (1), Permeation (2) und Notabschaltung (3).....	49
Tabelle 2.12: Abschätzung der verfügbaren SO_2 Moleküle pro m^2 Membranfläche (OF) mit Daten von PERSOON [98], Berechnung und Quellen erläutert in [1] (Dokument E).....	53
Tabelle 3.1: Mittlere chemische Zusammensetzung reaktivgelöteter Metalle in gew% ...	64
Tabelle 3.2: Typische Prozessparameter bei Verbundlötungen mit Ag-xCuO.....	68
Tabelle 3.3: Schematische Darstellung beobachteter Bruchtypen aus der Literatur	74
Tabelle 3.4: Versuchsüberblick mit Geometrie der Einzelkomponenten.	82
Tabelle 3.5: Zustand und Kürzel der metallischen Fügepartner für Doppelverbunde.....	84
Tabelle 3.6: Versuchsparameter und Ergebnisse der Rohrlötungen.....	92
Tabelle 3.7: Gasdichte Membranverbunde und simulierte maximale 1. Hauptspannungen (siehe Bild 3.16). Insgesamt sind 3 von 40 Verbunden gasdicht.....	94
Tabelle 3.8: Fugendruck in Abhängigkeit der Konfiguration und Membranlänge	95
Tabelle 3.9: Minimale und maximale Verdampfungsraten der Lote, ermittelt aus dem minimalen und maximalen Gewichtsverlust nach 3000 h Alterung	101
Tabelle 3.10: Übersicht der metallischen Fügepartner mit Musterbeschichtungen	105
Tabelle 3.11: Anzahl gelöteter Doppelverbunde sowie Ausschuss	105
Tabelle 3.12: Weibullparameter der Doppelverbunde nach Alterung bei 850 °C	106

Tabelle 3.13: Differenz der techn. Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen BSCF und der Oberfläche des Fügepartners bei 950 °C in 10^{-6} K^{-1} (Daten: Bild 3.1 , [275]).....	112
Tabelle 3.14: Weibullparameter für monolithisches BSCF (interpoliert aus [119]) und Keramikbrüche der Serie O99+	123
Tabelle 3.15: Mikrostrukturelle und chemische Merkmale der Versuchsserien.....	125
Tabelle 3.16: Zusammenfassung kritischer Defekte im Schliffbild und Bruchtypen	129
Tabelle 3.17: Gegenüberstellung typischer Bruchverläufe, deren Häufigkeit sowie mittlere Festigkeiten. Fett umrandet sind Bruchtypen mit der niedrigsten Festigkeit.	130
Tabelle 6.1: Fittingparameter zur Darstellung der mittleren Abkühlkurven der Serie A .	163
Tabelle 6.2: Vergleich von Schmelzpunkt [290], Preis [291, 292] und Sauerstofflöslichkeit der Edelmetalle (bei 98 kPa).....	163
Tabelle 6.3: Sinterprogramm für BSCF	163
Tabelle 6.4: Prozessparameter für Beschichtungen einer Stirnseite von X15CrNiSi25-21 Stäben durch das IOT an der RWTH Aachen	164
Tabelle 6.5: Werkstoffparameter der drei Komponenten sowie Modellannahmen für die gezeigten Ergebnisse der FEM-Spannungssimulation mit Abaqus in Bild 3.16	165
Tabelle 6.6: Werkstoffparameter sowie Modellannahmen für FEM-Spannungssimulation der Membranrohre. Die Subroutine zur Implementierung der chemischen Dehnung und des partialdruckabhängigen Kriechens im FE-Solver Abaqus ist in Dokument G in [1] frei zugänglich gemacht.	166
Tabelle 6.7: Ionenradien für die Berechnung der Toleranzfaktoren, nach SHANNON [303]	168

Verzeichnis des digitalen Anhangs

Neben dem gedruckten Anhang zu dieser Arbeit in Kapitel 6 ist ein digitaler Anhang auf RWTH Publications mit Rohdaten ergänzende Berechnungen und Informationen verfügbar. Enthalten sind sieben separate Dokumente A-G mit folgendem Inhalt:

Name	Dateityp
A – Einschränkung der Beschichtungskonzepte	pdf
B – Bruchflächenanalyse	pdf
C – Veränderung der Wandstärken durch Permeationsbetrieb	pdf
D – Spannungsberechnungen Membranrohr	xlsx
E – Berechnung der SO ₂ -Belegung	xlsx
F – Rohdaten der Festigkeitsprüfung	xlsx
G – Subroutine FE-Simulation	for

Die Datensammlung kann wie folgt zitiert werden:

[1] S. Herzog, *Rohdaten, ergänzende Berechnungen und Informationen aus der vorgelegten Dissertation von Simone Herzog*, RWTH Publications, 2022, DOI: 10.18154/RWTH-2022-06816

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen und Symbole in lateinischer Schrift

a_c	bruchauslösende Defektlänge
a_c	Kritische Defektgröße
$c_{i,korr}$	korrigierter Gehalt des Elements i
$c_{i,mess}$	gemessener Gehalt des Elements i
d	Korngröße oder Durchmesser (Kontext)
d_{10}, d_{50}, d_{90}	charakteristischer Korndurchmesser
D_V	Diffusionskoeffizient der Leerstellen (vacancies)
e	Elektron
E_a	Aktivierungsenergie
F	Faraday-Konstante, Bruchkraft (Kontext)
$f(a_c)$ bzw. $f(\sigma)$	Dichtefunktion in Abhängigkeit der Defektgröße bzw. Bruchspannung
$F(\sigma)$	Verteilungsfunktion
F_{max}	gemessene Bruchkraft
g	Erdbeschleunigung
$g_{(x,y,z)}$	Spannungsverteilungsfunktion
h	Elektronenloch
i	Integrationspunkt
K_c	Spannungsintensitätsfaktor
K_{IC}	Bruchzähigkeit
k_p	Oxidationsrate
l	Membranlänge
$l_{DV} (l_{EV})$	Länge der Keramikkomponente im Doppel (Einzel-)biegeversuch
m	Weibullmodul
$m_{syn,850^\circ C}$	synthetischer Weibullparameter
N	Probenanzahl
$O_{(h,b)}$	Oberfläche eines Lottropfens
P	Porosität
$p_{a,krit}$	kritische Beulspannung
P_f	Bruchwahrscheinlichkeit
$p_{feed} (p_{perm})$	Feed-(Permeat-)druck
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
$p_{O_2} \ p_{O_2}' \ (p_{O_2}'')$	Sauerstoffpartialdruck auf der O ₂ -reichen (-armen) Membranseite
q_A	Ladung des A-Kations
R	Gaskonstante
R_1	1. Thermoschockparameter
$r_A \ (r_B, r_O)$	Ionenradius des A- (B-) Kations bzw. O-Anions
$r_a \ (r_i)$	Außen- (Innen)durchmesser eines Rohrs
s	Membrandicke, Wandstärke
$\bar{s} \ (s_{max}, s_{min})$	mittlere (maximale, minimale) Wandstärke

T (T_B)	Temperatur (Badtemperatur bei Abschreckung)
u_d (u_F , u_l , u_s , u_σ)	Messungenauigkeit der Durchmesser (Kräfte, Längen, Wandstärken, Spannungen)
V	Leerstelle, Gesamtvolumen
$[V_O^{\bullet\bullet}]$	Leerstellenkonzentration
V_{eff}	effektives Volumen
V_i	integriertes Elementvolumen
V_m	molares Volumen
V_o	Normierungsvolumen (1 mm^3)
W	Widerstandsmoment
x	relative Membranposition
Y	Geometriefaktor in der Bruchmechanik

Formelzeichen und Symbole in griechischer Schrift

α	Winkelabweichung von 180°
δ	Nichtstöchiometrie der O^{2-} -Gitterplätze
Δr_x	Radialverformung der Membranrohre
ΔT_C	kritische Temperaturdifferenz
$\dot{\epsilon}$	sekundäre Kriechrate
θ_1 (θ_2)	Linker (rechter) Kontaktwinkel
μ_{O_2}	chemisches Sauerstoffpotenzial
N	Querkontraktionszahl, Poissonzahl
σ_0	charakteristische Bruchspannung
σ_{0v}	Normierungsspannung
σ_c	Bruchspannung
σ_{el}	Elektronenleitfähigkeit
σ_{eq}	Vergleichsspannung
$\sigma_{I,max}$	maximale Hauptspannung im Bauteil
σ_i	Bruchspannungen einer Probe i
σ_I (σ_{II} , σ_{III})	Maximale (mittlere, minimale) Hauptspannung
σ_{ion}	Ionenleitfähigkeit
σ_{LV}	Oberflächenspannung (liquid - vapour)
σ_u	Schwellspannung
$\dot{\sigma}_i$	konstante Spannungsrate

Abkürzungen

4PB	4-Punkt-Biegeversuch
4KV	4-Kugel-Versuch (häufig als ball-on-three-balls Versuch bezeichnet)
APS	atmosphärisches Plasmaspritzen
AVT	Aachener Verfahrenstechnik
CAD	Computer-Aided Design
CAK	chemischer Ausdehnungskoeffizient
CLC	Chemical-Looping Combustion

CVD	Chemical Vapor Deposition
DV	Doppelverbund
DSC-TG	Dynamische Differenz-Kalorimetrie-Thermogravimetrie
EV	Einzelverbund (Abgrenzung zum Doppelverbund mit zwei Fügestellen)
EDX	Enerhiedispersive Röntgenspektroskopie
FE bzw. FEM	Finite Elemente (bzw. Finite Elemente Methode)
HIP	Heiß-isostatisches Pressen
HH	Modifizierte Hauptspannungshypothese
HT	Hochtemperatur
HVOF	High-Velocity-Oxygen-Fuel (Hochgeschwindigkeitsflammspritzen)
IEA	Internationale Energie Agentur
IEK-1	Institut für Energie- und Klimaforschung 1
IKTS	Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme
IOT	Institut für Oberflächentechnik an der RWTH Aachen
IWM	Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
ODS	Oxid-Dispersionsverfestigung (oxide dispersion strengthened)
OTM	Oxygen Transport Membrane
PIA	Principle of Independent Action
ppm	parts per million
PSA	Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption)
PT	Prooftest
PVD	Physical Vapour Deposition
RAA	Reactive Air Aluminizing
RAB	Reactive Air Brazing
RE	Rückstreuelektronenkontrast,
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
SE	Sekundärelektronen
SOFC	Festkörper-Brennstoffzelle (solid oxid fuel cell)
SPT	Strength-probability-time
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TPDO	tons per day oxygen
WAK	Thermochemischer Ausdehnungskoeffizient,
WDX	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)
ZAF	Matrix-Korrekturmethode der EDX (Z = Ordnungszahl, A = Absorption, F = Fluoreszenz)

Abkürzungen und Handelsbezeichnungen bei Stählen: siehe **Tabelle 3.1.**

Abkürzungen keramischer Werkstoffe und Lote

ABO ₃	Ideale Stöchiometrie des kubischen Perowskiten
Ag-xCuO	Silberlot mit x mol% Kupferoxid
BSCF	Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}
LSCF	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ}
M _y O _x	Metalloxid
M _y O _{x-1}	Partiell reduziertes Metalloxid
xMgSZ	mit x gew% MgO verstärktes ZrO ₂
xYSZ	mit x gew% Y ₂ O ₃ verstärktes ZrO ₂
ZTA	mit ZrO ₂ verstärktes Al ₂ O ₃

1 Einleitung

1.1 Klimapolitischer Hintergrund

Grundpfeiler der Dekarbonisierung liegen der Internationalen Energie Agentur (IEA) zufolge in der Steigerung der Energieeffizienz sowie der CO₂-Abtrennung, -nutzung und -speicherung [2]. Eine Schlüsseltechnologie dafür ist das Oxyfuel-Verfahren. Werden Brennstoffe unter sauerstoffangereicherter Luft verbrannt, ermöglicht dies effizientere Verbrennung bei höheren Temperaturen als unter Luftatmosphäre. Die Oxyfuel-Verbrennung findet unter reinem Sauerstoff statt. Es entstehen lediglich CO₂ und H₂O als Produkte, die durch Abkühlung aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte einfach zu separieren sind. Neben der Option einer CO₂-Verflüssigung mit nachfolgender unterirdischen Speicherung gewinnen CO₂-Nutzungskonzepte wie die Umwandlung zu Chemikalien (Harnstoff, Karbonate, etc.) oder Brennstoffen (Methan, Synthesegas, etc.) zunehmend an Bedeutung [3].

Mit dem 2020 verabschiedeten Gesetz zur Reduzierung und zur Beendigung der Kohleverstromung werden deutsche Kohlekraftwerke bis spätestens 2038 stillgelegt sein [4]. Die Resultate der beiden CO₂-emissionsfreien Oxyfuel-Demonstrationskraftwerke „Schwarze Pumpe“ (Deutschland, 2008-2014) und „Boundary Dam 3“ (Kanada, 2014-heute) werden daher zumindest in Deutschland nicht mehr umgesetzt werden. Die Oxyfuel-Technologie wurde jedoch auch für kombinierte Gas- und Dampfkraftwerke in kleinem Maßstab erprobt [5]. Ihre Umsetzung hängt schließlich von den zusätzlichen Kosten pro Tonne vermiedenen CO₂-Ausstoßes (50-100 \$/t CO₂ [6]) in Relation zum Preis der in der EU gültigen CO₂-Zertifikate ab. Sofern die CO₂-Preise wie erwartet weiter ansteigen, könnte ab 2030 die CO₂-Abtrennung durch das Oxyfuel-Verfahren wirtschaftlich werden [7].

Neben Unternehmen im Energiesektor verfolgen auch Unternehmen der Rohstoffaufbereitung die Entwicklung der CO₂-Preise und Kosten durch CO₂-Vermeidung aufmerksam. Die Eisen- und Stahlindustrie beispielsweise ist der größte CO₂-Emittent mit einem prozentualen Anteil von 6 % an den weltweiten CO₂-Emissionen [8]. Ähnlich wie auch bei der Herstellung von Zement und Glas [9], ist die Eisen- und Stahlerzeugung noch nicht in großem Maßstab elektrifizierbar [6, 10], kann aber durch Oxyfuel-Verbrennung CO₂-neutral werden. Daher steigt der Sauerstoffbedarf stetig an [11]. Neben diesen großen potenziellen Konsumenten besteht auch Bedarf an dezentraler Sauerstoffversorgung für medizinische Anwendungen [12], die chemische Industrie oder Wasseraufbereitung in Kläranlagen [13].

1.2 Methoden der Sauerstoffgewinnung

Je nach benötigter Menge, Reinheit und Speicherkapazität stehen verschiedene Verfahren zur Sauerstoffabscheidung aus der Luft zur Verfügung. Konventionelle, etablierte Verfahren sind die kryogene Luftzerlegung und die Druckwechseladsorption (PSA). Ersteres trennt die Luftbestandteile aufgrund ihrer unterschiedlichen Siedepunkte und erzielt Reinheiten über 99 %. Das Verfahren ist für große Anlagen mit einer Produktion > 100 TPDO (tons per day oxygen) ausgelegt [14]. Das Trennprinzip der PSA beruht auf unterschiedlich starker Adsorption der Luftbestandteile während der Strömung durch eine Zeolithschüttung. Die mehrstufige Aufreinigung bis zu einer Reinheit von 90 ± 5 % erfolgt in kleineren Anlagen mit Kapazitäten im Bereich 20 - 100 TPDO [15]. Geringe Investitionskosten bieten Polymermembranen mit denen 10 – 25 TPDO durch Anreicherung von Luft auf Sauerstoffgehalten von 25 - 40 vol% erzielt werden können [14].

Beim diskontinuierlichen CLC-Verfahren (chemical-looping combustion) wird der aus der Luft bereitgestellte Sauerstoff zur gleichgewichtsnahen Verbrennung von Brenngasen genutzt. Dazu wird ein Brenngas durch eine Metalloxidschüttung M_yO_x geleitet. Bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen wird das Metalloxid zu M_yO_{x-1} reduziert, um das Brenngas direkt zu den Produkten H_2O und CO_2 umzusetzen. In einem zweiten Reaktor wird die Schüttung anschließend zwischen 800 und 1200 °C unter Luftatmosphäre wieder regeneriert. Als Sauerstoffträger sind die Oxide Fe_2O_3 , NiO , CuO , Co_3O_4 , Mn_3O_4 geeignet. Der gegenwärtige Trend in der Werkstoffforschung geht in Richtung komplexer Mehrstoffsysteme [16] und Perowskite [17, 18]. Mit Labortests und Langzeituntersuchungen bis 1000 h Betriebsdauer wird der Technologie noch ein geringer Reifegrad attestiert. Die praktische Anwendung des CLC-Verfahrens in Gaskraftwerken, ihre Demonstration im industriellen Maßstab sowie die Kommerzialisierung sind in den nächsten Jahrzehnten geplant. [19, 20]

Auch mittels keramischer Membranen (oxygen transport membrane - OTM) kann Sauerstoff aus der Luft abgeschieden werden. Bei hohen Temperaturen > 750 °C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken zu beiden Seiten der Membran setzt die Permeation von Sauerstoffionen durch gasdichte Keramik ein. Anwendungen sind die direkte Umsetzung des Sauerstoffs zu Chemikalien in sogenannten Membranreaktoren [21] oder die Nutzung als Elektrolyt oder Kathode in einer Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) zur umweltfreundlichen Stromerzeugung mittels der kontrollierbaren Knallgasreaktion.

Im Fokus dieser Arbeit steht die Nutzung einer OTM-Keramik zur Abscheidung reinen Sauerstoffs aus der Luft. In diesem sogenannten „3-End-Modus“ wird auf einer Membranseite (Permeat-Seite) ein Vakuum eingestellt, während auf der anderen Seite (Feed-Seite) der

Sauerstoffdonator (z.B. Luft, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$) vorbeiströmt. Im alternativen „4-End-Modus“ strömt anstelle des Vakuums ein Spülgas über die Membranoberfläche (Sweep-Seite). Das Spülgas (z.B. CO_2 , H_2O) wird nach Sauerstoffanreicherung dem Brenngas zugeführt. Nach Wasserabscheidung kann das CO_2 als Spülgas rezykliert, alternativ genutzt oder gespeichert werden. Beide Verfahrensvarianten eignen sich für Oxyfuel-Verbrennung und wurden im Labormaßstab vielfach untersucht. Prozesssimulationen belegen Kosteneinsparungen durch OTM-Module anstelle der kryogenen Luftzerlegung, sofern diese vorteilhaft thermisch in die Produktions- oder Kraftwerksperipherie integriert sind [5, 9].

Im Gegensatz zur CLC-Technologie gibt es bei der OTM-Technologie bereits den Betriebsnachweis zweier größerer industrieller O_2 -Produktionsanlagen sowie zweier Forschungsdemonstratoren. Zu nennen sind die Fortschritte von Praxair (mittlerweile Linde) und Saint-Gobain [22], die 2014 ein 4-End-Modul mit 300 tubularen Membranen und 1 TPDO ankündigten [23]. Air Products und Ceramatec konnten mit vollkeramischen planaren Zellstacks aus $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ im 3-End Betrieb bereits 100 TPDO produzieren, eine 2000 TPDO-Anlage war für 2020 angekündigt [24–26]. Tubulare Konzepte mit dem Fokus der Produktion reinen Sauerstoffs wurden vom FRAUNHOFER IKTS [27] und der Arbeitsgruppe von TAN in [28] mit einem Hohlfaser-Demonstrator vorgestellt. Beide Module arbeiten ohne verdichtete Luft im 3-End-Modus. Das Hohlfasermodule konnte mit 0,05 TPDO nur 1/20 seiner theoretischen O_2 -Produktion, jedoch über 99 % Reinheit für etwa 1000 h Stunden erzielen. Verschiedene Demonstratoren am IKTS erzeugten maximal 0,05 TPDO bei Betriebszeiten bis 9000 h. Eine weitere Anlage mit einem geringeren spezifischen Energieverbrauch als PSA-Anlagen und 0,33 TPDO Produktionskapazität ist patentiert [29] und wird entwickelt. Die Motivation für diese Arbeit liegt im Langzeitbetrieb einer fünften Demonstrationsanlage, die im Verbundprojekt „Oxycoal-AC“ entwickelt [30, 31] und ab 2012 erprobt [32, 33] wurde.

1.3 Sauerstoffgewinnung mit dem Oxycoal-Modul

Mit einer theoretischen Membranfläche von 14 m^2 und einer O_2 -Produktion bis zu 0,6 TPDO geht das Oxycoal-AC-Modul ebenfalls signifikant über den Maßstab von Laborexperimenten hinaus. Kern der Anlage in **Bild 1.1a** sind bis zu 596 tubulare, einseitig geschlossene OTM-Membranen aus der Funktionskeramik $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF). Diese sind mittels Epoxidharz an Metallhülsen geklebt, die wiederum über eine O-Ring-Dichtung luftdicht in einem wassergekühlten Flansch eingepresst und darüber mit den Permeatleitungen verbunden sind, siehe **Bild 1.1b**. Der gekühlte Flansch ist vom beheizten Druckkessel über eine Isolationsschicht getrennt. Verdichtete Feed-Luft mit bis zu 20 bar Überdruck wird über elektrische Vorheizer erhitzt und in die beiden

Druckkesselhälften des Membranmoduls geführt. Die verdichtete, 850 °C heiße Luft umströmt die Membranen und verlässt das Membranmodul nach Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks um 14 % an zwei Auslässen für das Retentat. Der durch die Membran diffundierende Sauerstoff wird im Innern der Membranen durch eine Vakuumpumpe abgesaugt (Permeat). Zur Einstellung, Erfassung und Regelung der Temperaturen, Drücke und Volumenströme sind eine Reihe von Reglern, Sensoren und Ventilen in der Peripherie des Membranmoduls integriert. Die Wasserkühlung des Flansches begrenzt die Temperatur der Klebstelle und Kesselwände auf 150 °C und kühlt gleichzeitig das Permeat ab.

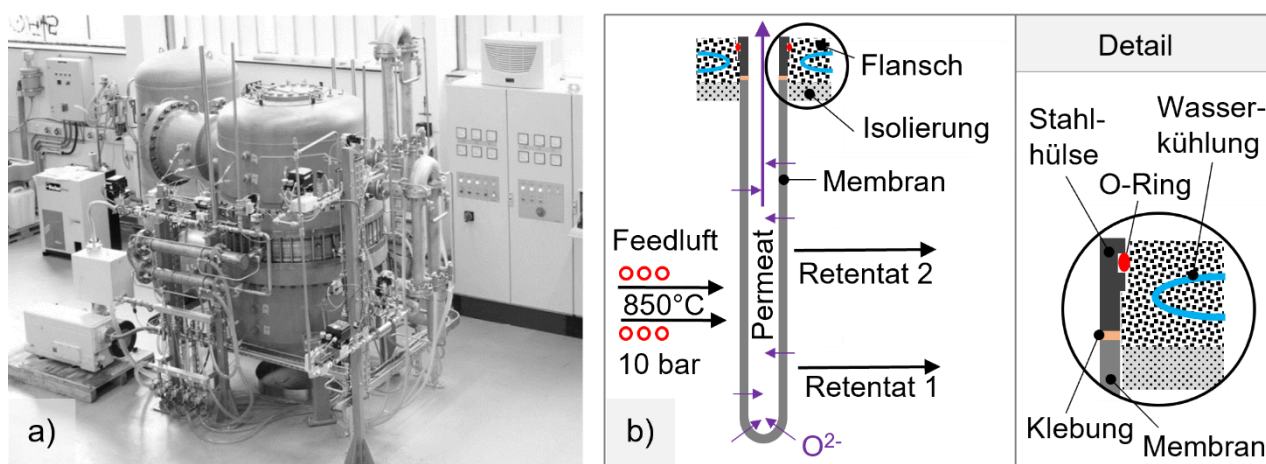


Bild 1.1: a) Oxycoal-AC Pilotmodul, b) Skizze zur Veranschaulichung der Einbausituation der Membranrohre im Pilotmodul mit Stoffflüssen unter Betriebsbedingungen

Nach bestandener Qualitätskontrolle wurden die Membranrohre in die in **Bild 1.1a** dargestellte Testanlage eingebaut. Es wurden drei Langzeittests mit bis zu 96 Membranen durchgeführt, wobei eine Sauerstoffreinheit von bis zu 98,5 % und ein maximaler Sauerstofffluss von $2,8 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ erzielt wurden (siehe **Bild 1.2a**). Während Test 1 wurde das Oxycoal-Modul mehrfach heruntergefahren, um einzelne, Leckage verursachende Membranen auszutauschen. Die Tests 2 und 3 wurden unterbrechungsfrei durchgeführt. Aufgrund von Fehlern im Kühlkreislauf bzw. eines Massenflussreglers erfolgte eine Notabschaltung, infolgedessen sich die Heizung ausschaltete und die Druckventile öffneten. Testparameter sind in **Tabelle 1.1** und in den Publikationen [32, 33] zusammengefasst.

Tabelle 1.1: Eckdaten der Langzeittests 1-3 des Oxycoal-Moduls

	Test 1	Test 2	Test 3
Membrananzahl	96	47	38
p_{feed} [bar]	1-5	5	5, 10 (ab 1250 h)
p_{sweep} [mbar]	50	100	50
T_{kessel} [°C]	850	850	880
t [h]	1000	580	1800
Ausfallgrund	Leckage	Fehler Kühlkreislauf	Fehler Massenflussregler

Nach erzwungener Abkühlung auf Raumtemperatur zeigte sich bei zahlreichen Membranen das in **Bild 1.2b** dargestellte primäre Bruchbild. Dabei trat das Versagen stets an der Position des Austritts aus der Faserisolation auf. Es ist davon auszugehen, dass ein „Dominoeffekt“ auftrat, indem herabfallende Bruchstücke weitere Membranen zerstörten. Gelegentlich wurden solche eindeutigen Sekundärschäden wie in **Bild 1.2c** beobachtet.

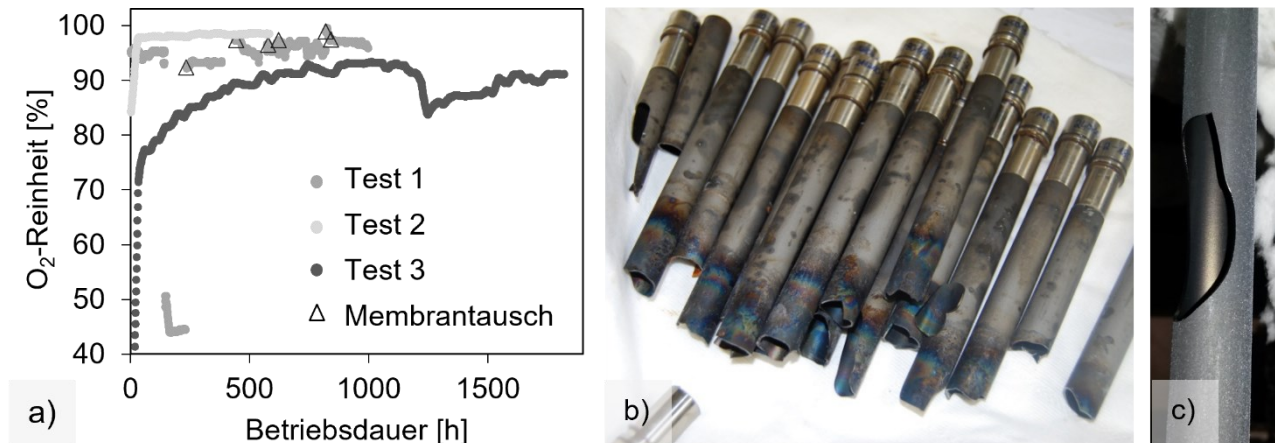


Bild 1.2: a) Sauerstoffreinheit während der Langzeittests 1-3 [33], b) typisches und c) seltenes Schadensbild nach einer Notabschaltung des Oxycoal-Moduls [33]

Beim bisherigen Auslegungskonzept der Membranen wurde angenommen, dass aufgrund der äußeren Druckbeanspruchung im Permeationsbetrieb kein Versagen eintreten kann. Im drucklosen Zustand nach Notabschaltung stehen die Membranen unter maximalen axialen Zugspannungen von 26 kPa aufgrund ihres Eigengewichts, womit Membranbrüche in einem von 1 Mrd. Fällen auftreten sollte (vgl. Kapitel 2.2). Allgemein wird bei Bruchwahrscheinlichkeiten unterhalb von 10^{-4} % von einem versagenssicheren Auslegungskonzept gesprochen. Dies steht jedoch in starkem Kontrast zu den zahlreichen beobachteten Membranbrüchen. Folglich sind entweder das gewählte Auslegungskonzept der Membranrohre oder die verwendeten Festigkeitskennwerte ungeeignet. Da nahezu alle Membranen an ähnlicher Position innerhalb des axialen Temperaturgradienten versagen, wird dort entweder eine lokal höhere Beanspruchung infolge des axialen Temperaturgradienten oder eine niedrige Festigkeit durch Reaktion mit dem Fasermaterial vermutet.

1.4 Löten tubularer OTM-Membranen

Trotz unklarer Schadensursache kann das Membranversagen möglicherweise vermieden werden, indem die im Pilotmodul unter permanenter Kühlung eingesetzte Verklebung von Membranrohr und Metallhülse durch eine gasdichte und hochtemperaturbeständige Fügung ersetzt wird. Neben der Erhöhung der Zuverlässigkeit, verbessert sich infolge Erhöhung der effektiv zur Permeation beitragende Membranfläche von derzeit 70 % auf

nahezu 100 % die Effizienz des Membranmoduls. Durch den Wegfall der Wasserkühlung könnten zudem Wärmeverluste vermieden sowie Konstruktion und Wartung vereinfacht werden.

Um fragile BSCF-Membranrohre gasdicht und hochtemperaturbeständig an Metalle zu fügen, können nur Lötverfahren in Betracht gezogen werden. Andere Fügeverfahren nach DIN 8693 führen entweder zu Leckagen, Brüchen oder erfüllen die Forderung nach Hochtemperaturbeständigkeit nicht. So werden beispielsweise für Permeationsstudien dünner Membranscheiben im Labormaßstab häufig Pressverbindungen mit Golddichtungen und Federelementen eingesetzt [34, 35]. Diese Pressverbindungen eignen sich jedoch aufgrund der Lagerbedingungen und Festigkeit nicht, um lange, frei hängende Membranrohre in Kleinserie zu fügen. Bereits 1994 identifizierte Sarocco die Fügetechnik als zentrales Problem für die Anwendung von OTM als Membranreaktoren, dem fünf Jahre später zu wenig Aufmerksamkeit und Fortschritt attestiert wurde [36, 37].

Unter den Lötverfahren existieren einige etablierte Technologien, um Keramik-Metall-Verbunde zu realisieren [38]. Aufgrund der starken ionischen oder ionisch-kovalenten Bindungen bei Keramiken ist dies jedoch erschwert. Die Verfahren des Vakuumlötens, des Aktivlötens oder das Löten einer metallisierten Keramik eignen sich zudem nicht, da sich BSCF unter geringen Sauerstoffpartialdrücken oder durch reduzierende Reaktionen mit den Reaktivelementen chemisch zersetzt [39, 40]. Zudem oxidieren diese Lote oder die lokal reduzierte Keramik während der späteren Applikation unter Luft, was Volumendehnung hervorruft und Risse sowie Delaminationen verursacht [40–42]. Glas- oder Glaskeramik-Lote, wie sie für Fügungen in SOFC-Stacks mit YSZ-Elektrolyt eingesetzt werden [43, 44], kommen für BSCF-Verbunde gegenwärtig nicht in Frage. Ihre geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Relation zu BSCF in Kombination mit dem spröden Bruch führen zu hohen inneren Verbundspannungen und Rissen bei Abkühlung [45], die z.B. durch N_2 -Gehalte im Permeat nachgewiesen werden können [46]. Es bestehen Ansätze durch gezielte Kristallisation von Oxidphasen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glasloten zu erhöhen [47]. Chemische Wechselwirkungen können zwar durch Gold-Beschichtung der Membran reduziert werden [48], allerdings ändern sich bei thermischer Zyklierung auch der Kristallisationsgrad und die thermo-mechanischen Eigenschaften [49], was Lot und Keramik beschädigen kann. Das Reaktivlöten an Luft wird seit 2004 erforscht und hat sich als geeignet erwiesen, um BSCF gasdicht an hochtemperaturbeständige Metalle zu fügen [50–53]. Dieses Verfahren wurde ausgewählt, um die BSCF-Membranrohre des Oxycoal-AC Pilotmoduls an Hülzen aus dem austenitischen Stahl X15CrNiSi15-21 zu fügen.

1.5 Übergeordnete Ziele der Arbeit

Der Membranbetrieb und die darin beobachteten Schäden werfen Fragen auf, deren Beantwortung für künftige Modulentwicklungen und deren Betrieb von ausschlaggebender Bedeutung sind. In dieser Arbeit soll erstens das Verständnis separater Schädigungsmechanismen des Membranwerkstoffs BSCF im Langzeitbetrieb erarbeitet und anschließend der damit verbundene Festigkeitsabfall quantifiziert werden. Zweitens ist eine Berücksichtigung der orts- und zeitabhängigen Spannungsverteilung während der gesamten Betriebshistorie und der Notabschaltung bei der konstruktiven Auslegung erforderlich. Das Zusammenführen beider Erkenntnisse erlaubt in Kapitel 2 die Aufklärung der Schädigungsmechanismen und Ableitung von Maßnahmen zur Vermeidung ebendieser.

Der zweite Teil der Arbeit widmet sich in Kapitel 3 aktuellen Herausforderungen der Löttechnologie, die überwunden werden müssen, damit OTM-Membranen ohne Kühlung und folglich axialen Temperaturgradienten zuverlässig und effektiv eingesetzt werden können. Reaktivgelötete Membranen müssen über lange Betriebszeiten bei Einsatztemperatur gasdicht bleiben. Dies fordert optimale Lotverteilung, hohe Verbundfestigkeit und ausbleibende Schädigung der Membran im gelöteten Zustand sowie geringe Veränderung dieses Zustands während der isothermen Alterung. Die Beantwortung der grundlegenden Frage mit welchen Prozessparametern und Werkstoffkombinationen diese Anforderungen erfüllt werden können, ist Ziel des Kapitel 3. Die Ergebnisse werden zwar exemplarisch für die BSCF-Membranrohre des Oxycoal-Moduls erarbeitet, sind jedoch größtenteils auf andere OTM-Anwendungen (z.B. Festoxidbrennstoffzelle), Oxidkeramiken und -geometrien übertragbar.

Die nachfolgenden Exzerpte zum aktuellen Forschungs- und Wissensstand in Kapitel 2.1 und Kapitel 3.1 erlauben das Aufstellen konkreter Forschungshypothesen und -ziele sowie die Ableitung methodisch sinnvoller Lösungsansätze in den Kapiteln 2.3 sowie 3.2.

2 Schädigungsmechanismen im Modulbetrieb

2.1 Aktueller Forschungsstand zum Werkstoff BSCF

2.1.1 Die Funktionskeramik BSCF

2.1.1.1 Defektstruktur und Stofftransportmechanismus

Unter den zahlreichen gasdichten OTM-Werkstoffen weisen Perowskite in der Kristallstruktur ABO_3 [54] und insbesondere das $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ [55, 56] die höchsten Sauerstoff-Permeationsraten auf. Der Werkstoff BSCF wurde 2000 von Shao et al. durch partielle Barium-Substitution des Strontiums in $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ entdeckt. Es befinden sich Ba^{2+}/Sr^{2+} -Ionen auf der mit zwölf Sauerstoffionen koordinierten A-Position und multivalente Kobalt/Eisen-Ionen auf den mit sechs Sauerstoffionen koordinierten B-Positionen. Allerdings sind nicht alle Sauerstoffpositionen besetzt, sodass eine Anzahl von δ Fehlstellen entsteht, die Platzwechsel von O^{2-} -Ionen ermöglichen. Die erforderliche Ladungsneutralität impliziert die dreifach und vierfach positive Ladung der B-Kationen. Die KRÖGER-VINK-Notation in Gleichung (1) erlaubt die eindeutige Benennung dieser Kristalldefekte:

$$Spezies \left[\begin{array}{c} \text{effektive Ladung} \\ \text{Position} \end{array} \right] \quad (1)$$

Hierbei sind die Spezies Atome/Ionen (*Ba, Co, usw.*), Leerstellen (*V - vacancies*), Elektronen (*e*) oder Elektronenlöcher (*h - holes*). Die Position des Defekts gibt als tiefgestellter Index an, ob sich der Defekt auf einem regulären Gitterplatz (*A, B, O*) oder einem Zwischengitterplatz (*I* – interstitial) befindet. Der hochgestellte Index gibt die effektive Ladung als Differenz zwischen den Ladungen des aktuellen Platzes und des ursprünglichen Platzes an. In der Notation werden die Kürzel Kreuz \times , Strich ' und Punkt \bullet für jeweils effektive Ladungen von 0, -q und +q verwendet. [57]

Im OTM-Modul führt die Differenz zwischen dem Sauerstoffpartialdruck auf der sauerstoffreichen (p_{O_2}') und sauerstoffarmen (p_{O_2}'') Membranseite zu einem Fluss von Sauerstoffionen. Bei hinreichend hohen Temperaturen wird die technisch erwünschte Sauerstoffpermeation gemessen. Dabei umfasst der Stofftransport drei Teilschritte:

- die Oberflächenaustauschreaktion an der Hochdruckseite zur Dissoziation und Ionisation des Sauerstoffs,
- die Festkörperdiffusion von Sauerstoffionen und Elektronen,
- die Oberflächenaustauschreaktion an der Niederdruckseite zur Rekombination der Sauerstoffmoleküle.

Die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen mit beteiligten Spezies und Bewegungsrichtungen sind in **Bild 2.1** dargestellt. Der langsamste Teilschritt bestimmt maßgeblich den resultierenden Sauerstofffluss. Treibende Kraft ist der Gradient des chemischen Sauerstoffpotenzials μ_{O_2} , der an Grenzflächen (Steilabfall) durch die Oberflächenaustauschreaktionen dissipiert wird. Geeignete Beschichtungen mit Edelmetall-Katalysatoren können diesen Verlust der treibenden Kraft minimieren [58, 59].

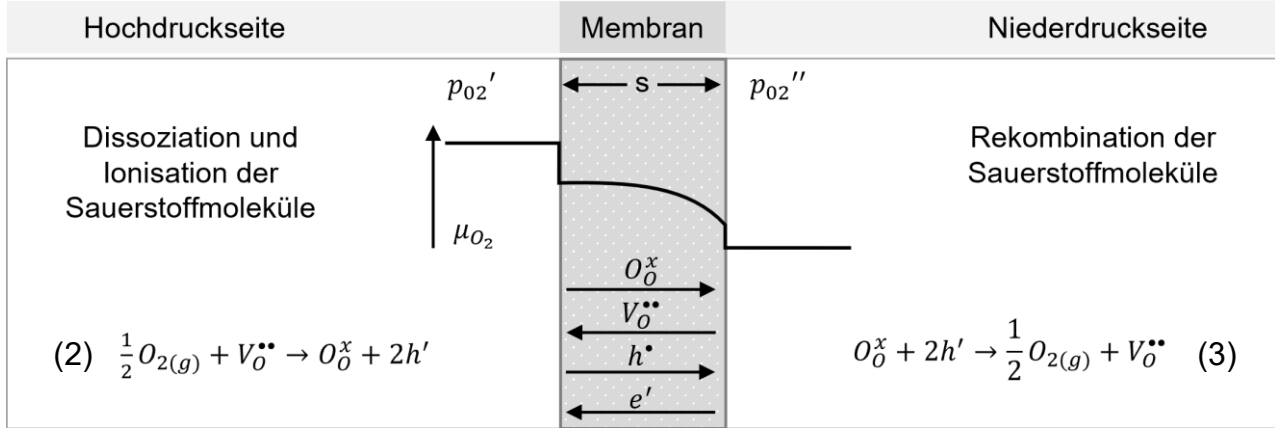


Bild 2.1: Sauerstofftransport durch eine dichte BSCF Membran, nach [60] und [61]

2.1.1.2 Kinetik des Stofftransports

Der resultierende Sauerstofffluss wird durch die WAGNER-Gleichung

$$j_{O_2} = \frac{RT}{16F^2s} \cdot \frac{\sigma_{ion} \cdot \sigma_{el}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}'}{p_{O_2}''}\right) \quad (4)$$

mit der allgemeinen Gaskonstante R , der Temperatur T , der FARADAY-Konstante F , der Membrandicke s und der Ionenleitfähigkeit σ_{ion} beschrieben [60]. Dem Ionenfluss ist stets ein Elektronenfluss mit der Elektronenleitfähigkeit σ_{el} entgegengesetzt. Der Elektronentransport findet im Perowskit über Ladungsänderungen der multivalenten B-Kationen statt [62]. Sehr hohe Elektronenleitfähigkeit wie bei BSCF führt gemäß Gleichung (4) dazu, dass der Sauerstoffionenfluss maßgeblich durch die Ionenleitfähigkeit σ_{ion} bestimmt wird. Bei sehr dünnen Membranen oder schlechter Elektronenleitfähigkeit begrenzen die Oberflächenaustauschreaktionen den Stofftransport. Dies ist bei den in dieser Arbeit verwendeten BSCF-Membranen mit $s \approx 1$ mm jedoch nicht der Fall. Dominiert wird die Sauerstoffpermeation durch die ionische Leitfähigkeit, die in der NERNST-EINSTEIN-Beziehung

$$\sigma_{ion} = \frac{4F^2 D_V}{RT V_m} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (5)$$

wiederum direkt mit der Leerstellenkonzentration $[V_O^{\bullet\bullet}]$ verknüpft ist. Das molare Volumen V_m ist dabei konstant für definierte Werkstoffe. Der Diffusionskoeffizient der Leerstellen D_V

kann prinzipiell durch den Diffusionsmechanismus entlang der Korngrenzen oder durch das Kristallgitter beeinflusst werden [63]. Daher werden Korngrenzen des BSCF kontrovers in ihrer Wirkung als „Permeationsblocker“ aufgrund potenzieller Fremdphasen sowie Gitterverzerrungen diskutiert [64]. Während einige Arbeitsgruppen eine positive Korrelation von Korngröße und gemessener Permeation beobachten [46, 65–69], berichten andere von keiner signifikanten Korrelation [63, 70]. Auch die Porosität beeinflusst die Permeation kaum, sofern diese geschlossen und intrakristallin ist [63, 70]. Die wichtigste Stellgröße für die Erhöhung der Ionenleitfähigkeit durch den Membranwerkstoff ist somit die Erhöhung der Leerstellenkonzentration $[V_O^{**}]$. Diese wurde im Fall des BSCF bereits durch das Dotierungskonzept ausgereizt, da ausschließlich zweiwertige Kationen den B-Platz belegen und die Fe- sowie Co-Kationen auf dem B-Platz nur teilweise den 4-fachen Ladungszustand einnehmen können, was zu einem hohen Wert der Nichtstöchiometrie δ führt [63]. Tendenziell steigt die Nichtstöchiometrie mit steigender Temperatur und sinkendem Sauerstoffpartialdruck. So wird z.B. bei $T = 850\text{ °C}$ und $p_{O_2} = 0,21\text{ bar}$ eine Nichtstöchiometrie von $\delta = 0,28$ erreicht [71], wohingegen diese bei $p_{O_2} = 10^{-5}\text{ bar}$ bereits 0,67 beträgt [72]. Letzteres bedeutet, dass 22 % aller Sauerstoffpositionen unbesetzt bleiben und zu dem überragenden Sauerstofffluss durch BSCF-Membranen führen. Nach Einschätzung von BAUMANN et al. ist es nicht möglich, einen signifikant höheren Sauerstofffluss in OTM Membranen als bei BSCF zu erzielen [63]. Zahlreiche Studien versuchten experimentell durch weitere Substitutionen auf A- und B-Plätzen die Permeationsraten von BSCF zu übertreffen, konnten mit dieser Strategie aber lediglich andere Werkstoffeigenschaften (elektrische und mechanische Eigenschaften sowie Stabilität) auf Kosten der Permeationsraten verbessern [73–77].

2.1.1.3 Strukturelle und chemische Stabilität von BSCF

Die Stabilität der Perowskite kann auf Basis der Ionenradien r_A , r_B und r_O und der Ladung des A-Kations q_A durch die Berechnung von Toleranzfaktoren abgeschätzt werden. Ergebnisse dieser Abschätzung sind in **Tabelle 2.1** zusammengetragen, wobei der klassische Goldschmidt-Faktor sowie neuere Faktoren nach FENG und BARTHEL angewandt wurden. Zwei der drei Kriterien sagen Instabilität der Perowskitstruktur voraus.

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen konnten die Koexistenz einer zweiten hexagonalen Phase bei mittleren Temperaturen bis 850 °C [78, 79] oder einer Co-reichen Fremdphase an den Korngrenzen nach Sintertemperaturen oberhalb von 1150 °C nachweisen [63]. Die unerwünschten Phasen reduzieren die Permeationsraten [55, 80].

Tabelle 2.1: Berechnete Stabilitätsfaktoren für kubische Perowskitstruktur, Gleichungen und Details der Berechnung siehe Anhang 6.3.1

	Definition Toleranzfaktor	Kriterium	Wert für $0 < \delta < 0,4$
GOLDSCHMIDT [81]	$t_G = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$	$0,8 < t_G < 1,0$	1,065 - 1,031
FENG [71]	t_G und Oktaederfaktor $t_{OF} = \frac{r_B}{r_O}$	Werte innerhalb vier Grenzlinien u.a. $t_{OF} < 0,414$	t_{OF} : 0,3871 - 0,433
BARTEL [82]	$t_B = \frac{r_O}{r_B} - q_A \cdot \left(q_A - \frac{\frac{r_A}{r_B}}{\ln\left(\frac{r_A}{r_B}\right)} \right)$	$t_B < 4,18$	3,764 – 4,023

Die Umwandlung von der hexagonalen Phase zur kubischen Kristallstruktur geht mit einer Volumenschwindung von 7-9 % einher, was zu inneren Spannungen führen kann [83]. Die Wachstumskinetik der hexagonalen Phase wurde mittels JOHNSON-MEHL-AVRAMI-KOLMOGOROW-Gesetz beschrieben und ist generell als langsam zu bezeichnen. Nach 40 Tagen unter 800 °C an Luftatmosphäre ist etwa 90 % der Umwandlung erfolgt [79, 84]. Das Gleichgewicht bei $t \rightarrow \infty$ liegt bei etwa 50 vol% kubischer sowie hexagonaler Phase [84]. Im Gefüge zeigt sich die hexagonale Phase in Form nadeliger Ausscheidungen [84, 85]. TEM Untersuchungen konnten die beiden Gefügebestandteile als hexagonale Ba(Sr)CoO_{3-δ}-Phase sowie einen kubischen Perowskit der Struktur Sr(Ba)FeO_{3-δ} identifizieren. Beide Strukturen haben eine Toleranz gegenüber A-Kationen, wohingegen die B-Kationen vollständig entmischt sind [84]. Durch Glühung oberhalb von 900 °C kann das zersetzte BSCF wieder reversibel in die einphasige kubische Perowskit-Struktur überführt werden [85]. Die Bildung der hexagonalen Phase unterbleibt prinzipiell, wenn die B-Plätze durch Eisen und Kupfer besetzt werden [80]. OVENSTONE belegte eine Zersetzung des BSCF im Bereich 375-675 °C aufgrund niedriger Sauerstoffpartialdrücke. In situ-XRD Untersuchungen und Schliffe von Sinterhälsen zeigten zwar, dass die Phasenumwandlung auch hier reversibel ist, die Oberfläche dabei jedoch zerrüttet bzw. porös wird.

BSCF ist ebenfalls chemisch instabil unter CO₂-haltigen Atmosphären. WAINDICH beobachtete bei Auslagerung von BSCF unter synthetischer Luft mit 9 % CO₂ korrosiven Angriff an den Korngrenzen ab 600 °C, der sich durch nadelartige Ausscheidungen einer Fe-Co-reichen und einer Ba-Sr-reichen Phase äußerte [86]. YI identifizierte eine äußerlich gebildete (Ba,Sr)CO₃ Phase und innen heterogen vorliegende Oxide Fe₃O₄ sowie CoO (p_{CO2} = 0,33 bar, T = 900 °C). Die Zersetzung erfolgte diffusionskontrolliert über eine Zwischenphase in Perowskitstruktur [87]. Diese neuen Phasen blockieren den Oberflächenaustausch, weshalb bei Zugabe von 5 % CO₂ im Spülgas auf der Permeatseite

die Sauerstoffpermeation auf 50 % sank [88]. ENGELS beobachtete diese Effekte schwächer ausgeprägt [89]. Bei reinem CO₂ auf der Niederdruckseite war gar keine Permeation mehr möglich. Eine vollständige Regeneration nach Heliumspülung [88] oder anderen CO₂-freien Gasen war möglich [90]. Beim Langzeiteinsatz von BSCF-Membranen ist prinzipiell auch der CO₂-Gehalt in der Luft mit derzeit 420 ppm (0,04 mol%) zu beachten [91]. Erfolgreiche Maßnahmen zur Erhöhung der CO₂-Toleranz sind u.a. 10 mol% Y-Dotierung auf dem B-Platz [92], die Belegung des B-Platzes mit 10 mol% Niob [93] oder 5-10 mol% Titan [94] oder 50 mol% La-Dotierung auf dem A-Platz [95].

Kommt BSCF in Kontakt mit schwefelhaltigen Substanzen, bilden sich Schwefelverbindungen, die ebenfalls den Oberflächenaustausch reduzieren. So wurden bei der Herstellung von BSCF-Hohlfasern zunächst schwefelhaltige Binder eingesetzt, die u.a. zu thermodynamisch sehr stabilem (Ba,Sr)SO₄ führen, bis BUYSSSE eine Verbesserung der Permeationsraten durch Verwendung schwefelfreier Binder um den Faktor drei bis sieben nachwies [96]. Bei gezielter Exposition durch 360 ppm SO₂ im Spülgas stoppte die Permeation von BSCF-Membranen sofort vollständig [89]. Ähnliches wurde bei La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} (LSCF), dem gute chemische Beständigkeit attestiert wird, beobachtet [97]. Bereits bei Zugabe von 2 ppm SO₂ (\triangleq 5 mg/m³) in das N₂-Feedgas, wurden nach 200 h bei 850 °C kleine SrSO₄-Kristalle auf der Oberfläche identifiziert [98]. Aufgrund der Gefahr einer „Schwefelvergiftung“ sowie der CO₂-Instabilität, kann BSCF nicht für potenzielle Oxyfuel-Anwendungen im 4-End-Betrieb mit einem Rauchgas als Spülgas eingesetzt werden.

2.1.1.4 Thermische und chemische Dehnung

Die Nichtstöchiometrie δ ist bei Perowskitkeramik aufgrund der Defektstruktur und flexiblen Ladung der B-Kationen abhängig von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Insbesondere bei BSCF bedingt der Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter ab etwa 500 °C eine nicht zu vernachlässigende chemische Dehnung. Diese überlagert sich, wie in **Bild 2.2a** dargestellt, mit der natürlichen thermischen Dehnung aufgrund der Weitung des Kristallgitters zur resultierenden thermo-chemischen Dehnung. Wird bei gleichbleibender Temperatur oberhalb von 500 °C der Sauerstoffpartialdruck schrittweise reduziert, so resultieren chemische Dehnungsanteile, die sich asymptotisch ausbilden (siehe **Bild 2.2b**). Für eine OTM-Membran, die einem äußeren und resultierenden inneren Sauerstoffpartialdruckgradienten ausgesetzt wird, (siehe **Bild 2.2c**), ist die chemische Dehnung an der Permeatseite (innen) größer als an der Luftseite (außen). Somit steht die Permeatseite unter Druckspannungen und die Luftseite unter Zugspannungen. ADLER demonstrierte am Beispiel einer Platte aus LSCF, dass schlagartige Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks analog zum bekannten Thermoschock zu Rissbildung führen kann [99].

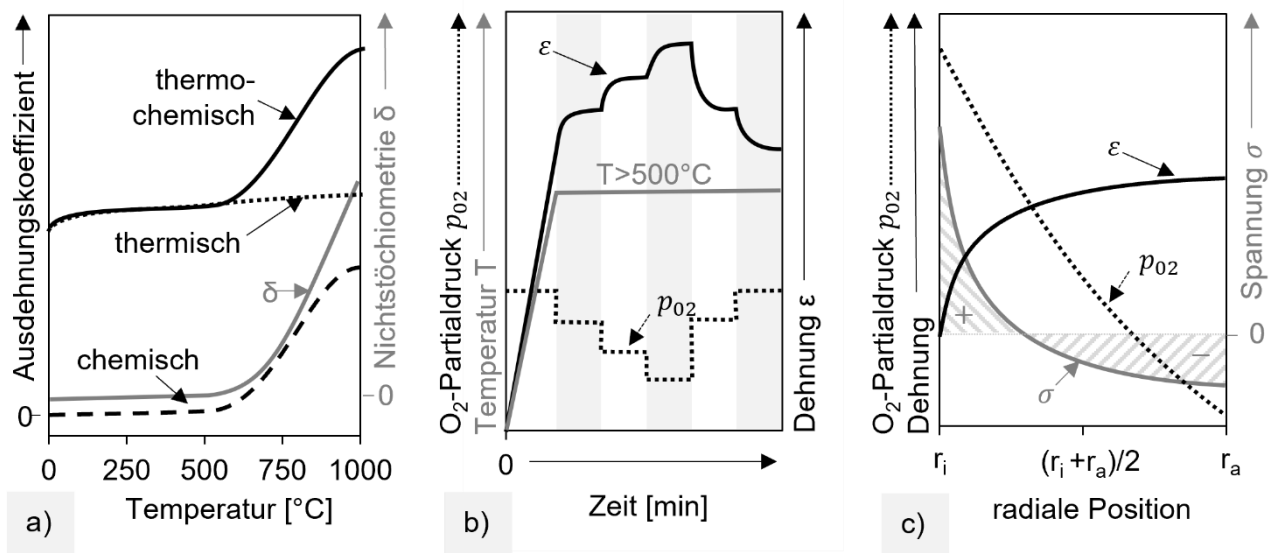


Bild 2.2: Schematische Darstellungen der Zusammenhänge zwischen Nichtstöchiometrie, Ausdehnung und Spannung in der Wand eines Membranrohrs aufgrund chemischer Dehnung, nach [100], [99], [101]

Chemische Ausdehnungskoeffizienten (CAK) von BSCF wurden bei konstanten Temperaturen und wechselnden O₂-Partialdrücken über Neutronenbeugung [102] oder Dilatometrie [72] ermittelt, siehe **Bild 2.3a**. Sie sind relativ klein im Vergleich zu CAK anderer OTM-Membranen [103] und weichen stark voneinander ab. Die thermo-chemischen Ausdehnungskoeffizienten in **Bild 2.3b** wurden unter Luftatmosphäre mit konstanten Sauerstoffpartialdruck und ansteigender Temperatur ermittelt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der ermittelten Werte verschiedener Arbeitsgruppen.

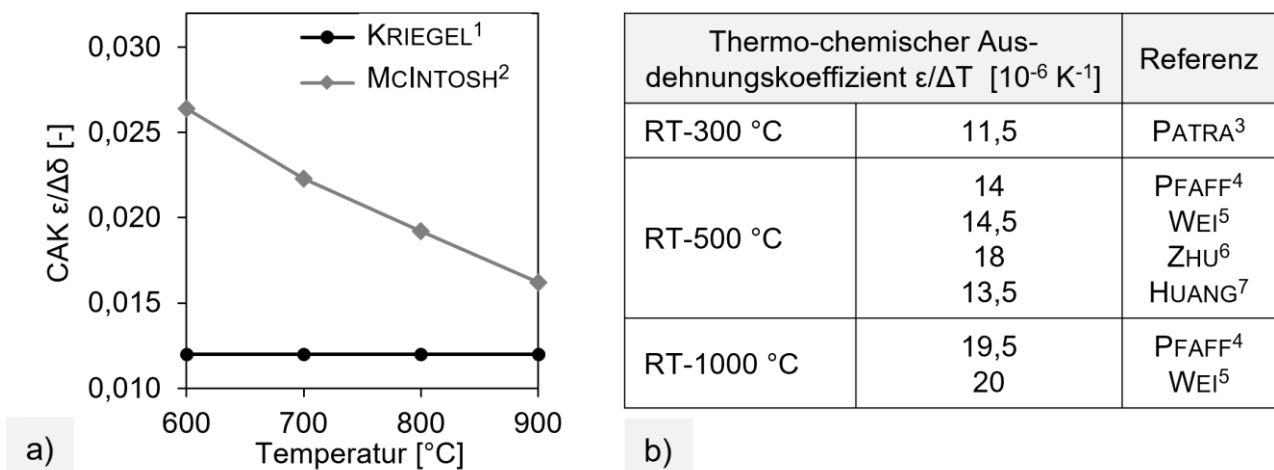


Bild 2.3: a) Chemischer Ausdehnungskoeffizient von BSCF, b) thermo-chemischer Ausdehnungskoeffizient von BSCF an Luft, Quellen: ¹ [72], ² [102], ³⁻⁷ [104–108]

Da sich die Nichtstöchiometrie δ über der Membrandicke ändert, untersuchte HUANG, ob sich damit weitere mechanische Eigenschaften verändern. Nachdem ein O₂-Partialdruckgradient bei 900 °C für 50 h konstant gehalten wurde, zeigte Vickers-Mikroindentation

entlang und senkrecht zum Gradienten keine Veränderung des E-Moduls, der Zähigkeit und der Palmqvist-Risslänge von BSCF [109].

Mit der Spannungsvorhersage unter Berücksichtigung der thermo-chemischen Dehnung beschäftigten sich mehrere Arbeitsgruppen [101, 110–112]. Auf die variierenden Methoden wird während der Diskussion eigener Ergebnisse in Kapitel 2.6 eingegangen.

2.1.2 Verformung und Festigkeit keramischer Werkstoffe

Im Vergleich zu Metallen zeichnen sich Keramiken aufgrund ihrer starken Bindungskräfte durch eine hohe Härte und Bruchfestigkeit aus. Gleichzeitig verursachen große Elementarzellen und niedrige Kristallsymmetrien eine hohe Fließspannung oberhalb der Bruchspannung (bei RT), weshalb plastische Verformung des Materials durch Versetzungsgleiten unter Zugbeanspruchung ausbleibt [113]. Bei Einwirkung einer Zugkraft folgt nach elastischer Dehnung ein Sprödbbruch. Die IRWIN-Beziehung definiert die Bruchzähigkeit

$$K_c = \sigma_c \cdot Y \cdot \sqrt{a_c} \quad (6)$$

die eine Übertragung der äußeren Bruchspannung σ_c auf den bruchauslösenden Defekt der Länge a_c mit dem Geometriefaktor Y beschreibt. Durch den Geometriefaktor werden Abweichungen vom idealen GRIFFITH-Riss in einer unendlich ausgedehnten Scheibe unter homogener biaxialer Zugspannung berücksichtigt. Da Keramiken eine Defektgrößenverteilung aufweisen, besitzen sie folglich keine determinierte Festigkeit. Basierend auf einer GUMBELverteilung der Defekte [114] wird die Bruchwahrscheinlichkeit P_f durch eine WEIBULLverteilung angegeben

$$P_f = 1 - \exp \left[-\frac{V_{eff}}{V_0} \cdot \left(\frac{\sigma_c - \sigma_u}{\sigma_{0v}} \right)^m \right] \quad \text{für } \sigma > \sigma_u \quad (7)$$

wobei der Weibullmodul m die Festigkeitsstreuung, σ_{0v} die Normierungsspannung und V_0 das Einheitsvolumen von 1 mm³ beschreibt. σ_u gibt eine untere Schwellspannung an, unterhalb der es nie zum Bruch kommt. Das effektive Volumen V_{eff} ergibt sich aus der Integration über die ortsabhängige Spannungsverteilungsfunktion $g_{(x,y,z)}$:

$$V_{eff} = \int g_{(x,y,z)}^m dV \quad (8)$$

Zur Auswertung von Bruchversuchen mit N Proben, werden die Bruchspannungen σ_i nach aufsteigender Festigkeit sortiert. Die Bruchwahrscheinlichkeit der i -ten Probe $P_{f,i}$ berechnet sich über eine Schätzfunktion wie beispielsweise:

$$P_{f,i} = \frac{i - 0,5}{N} \quad (9)$$

Zur Vereinfachung der Versuchsauswertung wird die volumenabhängige charakteristische Festigkeit σ_0 eingeführt und σ_u zu Null angenommen, wodurch sich die zwei-parametrische Weibullgleichung ergibt:

$$P_{f,i} = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (10)$$

Umformen und Logarithmieren von Gleichung (10) ergibt die Geradengleichung

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1 - P_f} \right) = m \cdot \ln(\sigma_i) - m \cdot \ln(\sigma_0) \quad (11)$$

der typischen Weibulldiagramme. Die beiden Weibullparameter m und σ_0 werden mit der Methode kleinster Fehlerquadrate oder der Maximum Likelihood-Schätzung ermittelt.

Zur Übertragung von Daten aus Bruchversuchen (Index 1) auf eine Bauteilgeometrie (Index 2) muss $\sigma_{0,v1} = \sigma_{0,v2}$ sowie $m_1 = m_2$ gelten. Für gleiche Bruchwahrscheinlichkeiten $P_{f,1} = P_{f,2}$ ergibt sich dann aus Gleichung (7) die Größeneffektgleichung:

$$\sigma_2 = \left(\frac{V_{eff,1}}{V_{eff,2}} \right)^{1/m} \cdot \sigma_1 \quad (12)$$

Bei statischer Beanspruchung mit niedrigen homogenen Zugspannungen können Defekte unterkritisch wachsen, wodurch sich der Spannungsintensitätsfaktor an der Risspitze erhöht. Erst bei Erreichen der Bruchzähigkeit K_c (auch kritischer Spannungsintensitätsfaktor) tritt der Bruch ein. Daher sinkt die Lebensdauer t bei statischer Beanspruchung mit ansteigender Spannung. Analog zum Größeneffekt wird bei gleicher Ausfallwahrscheinlichkeit $P_{f,i}$ das zeitabhängige Versagen mit dem Risswachstumsexponenten n beschrieben:

$$t_2 = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^n \cdot t_1 \quad (13)$$

Der Parameter n wird in Experimenten mit konstanten Spannungsraten $\dot{\sigma}_i > 0$ und anschließendes Kurvenfitting ermittelt, wie in [115] für BSCF demonstriert. Infolge des unterkritischen Risswachstums verschieben sich für steigende Lebensdauern die Weibullgeraden parallel nach links. In den sogenannten SPT-Diagrammen können für verschiedene Lebensdauern (T) und Ausfallwahrscheinlichkeiten (P) die zulässigen Bruchspannungen (S) abgelesen werden.

2.1.3 Mechanische Eigenschaften von BSCF

Das Festigkeits- und Verformungsverhalten von gasdichtem BSCF wurde in Dissertationen an der RWTH Aachen und dem Forschungszentrum Jülich untersucht. Beiträge wurden u.a. von HUANG [116], RUTKOWSKI [117], ZWICK [70], PÉCANAC [118] und KALETSCH [119] geleistet. Ein Review-Artikel aus dem Jahr 2016 [120] ist nicht vollständig, da er nur auf Artikeln in Fachzeitschriften basiert.

2.1.3.1 Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul wurde temperaturabhängig bei Normaldruck und unter 10^{-5} mbar an Luft mit verschiedenen Methoden bestimmt, siehe **Bild 2.4**. Er beträgt an Luft 63 GPa bei RT, nimmt dann bei 200 °C mit 45 GPa ein Minimum ein und danach Werte im Bereich 45-55 GPa (Ring-on-Ring bzw. 3-Punkt-Biegung) [121, 122]. Bei Keramiken ohne Korn-grenzerweichung nimmt der Elastizitätsmodul hingegen typischerweise stetig etwa um 1%/100K ab [123]. Ein ähnlich anomales Verhalten wurde mit dem Impulsanregungsverfahren nachgewiesen [116]. Unter Vakuum liegt der E-Modul bei Raumtemperatur etwa 10 GPa höher und ein ausgeprägtes Minimum wird zwischen 400 und 500 °C eingenommen [116]. Mikroindentation zeigte lastabhängiges Verhalten im Bereich zwischen 80 GPa (200 mN) und 72 GPa (1000 mN) [116, 121]. Die ermittelten Kennwerte hängen trotz teilweise identisch hergestellter Proben stark von der Analyse-methode ab.

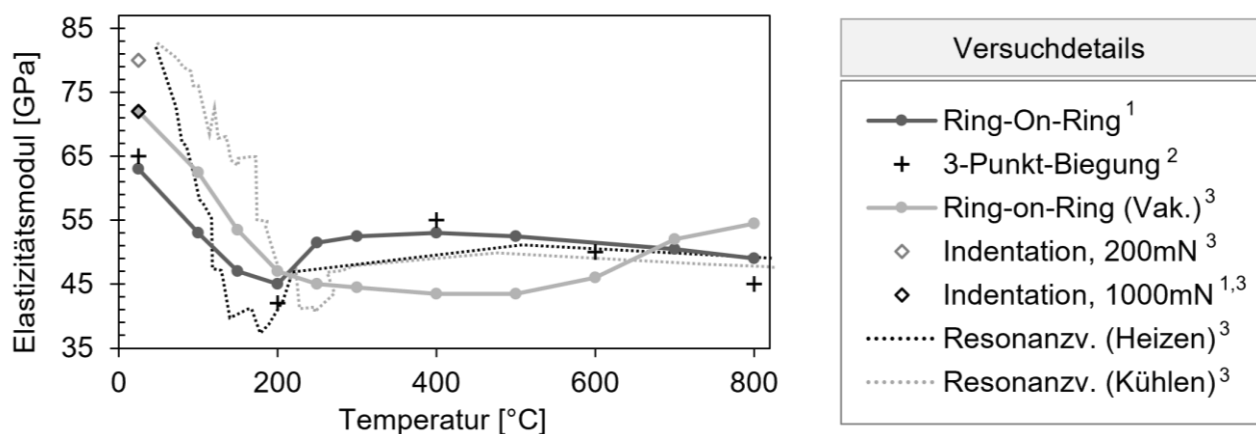


Bild 2.4: Temperaturabhängiger Elastizitätsmodul von BSCF, gemessen an Luft (falls nicht anders gekennzeichnet) und im Vakuum bei 10^{-5} mbar, Quellen:¹ [121], ² [122], ³ [116]

2.1.3.2 Bruchzähigkeit

Ebenfalls mit Mikroindentation wurde die Bruchzähigkeit von BSCF ermittelt. Sie beträgt $0,9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ bei Raumtemperatur und nimmt zunächst progressiv und dann langsamer auf $0,4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ bei 350 °C ab [116]. Die Eindrücke bei 350 °C waren von {111} Gleitbändern umgeben, die auf eine gewisse plastische Verformbarkeit hindeuten [108]. Durch schnelles Abkühlen der Proben von 900 °C konnte die Bruchzähigkeit um $0,2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ erhöht

werden [116]. Gründe dafür sind vermutlich eingebrachte Druckeigenspannungen aufgrund der Verformbarkeit bei erhöhten Temperaturen. Die Bruchzähigkeit von BSCF veränderte sich kaum für Korngrößen zwischen 18 und 36 μm . Bei Raumtemperatur bestätigten Ring-on-Ring Tests und 4-Punkt-Biegeversuche mit vorindentierten Proben die Bruchzähigkeit im Bereich $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [124].

2.1.3.3 Charakteristische Festigkeit

Ein Überblick verfügbarer Biegefestigkeiten bei Raumtemperatur gibt **Tabelle 2.2**:

Tabelle 2.2: Literaturdaten ermittelter Bruchspannungen bei Raumtemperatur

Methode	σ_0 [MPa]	m [-]	V_{eff} [mm ³]	σ_{0V} [MPa]	N [-]	Herstellung, Zustand	Quelle
Kreisringtest	15	3,1	-	-	16	extrudiert, gesintert	SALEHI [125]
Kreisringtest	130	6,7	1,79 ¹⁾	142 ¹⁾	22	gepresst, gesintert, P = 3 %	PFAFF [105]
Kreisringtest	34	3,2	-	-	20	extrudiert, gesintert, P = 50 %	HOFFMANN [69]
Ring-on-Ring	38	4	-	-	k.A.	foliengegossen, poliert P = 38 %	LIPINSKA- CHWALEK [126]
Ring-on-Ring	99 ²⁾	-	-	-	5	Folienguss, geschliffen $d_{50} = 10 \mu\text{m}$, P = 4 %	HUANG [116]
Ball-on-Ring	116	7,1	~22	179 ¹⁾	20	gepresst, gesintert $d_{50} = 42 \mu\text{m}$, P = 3 %	ZWICK [70]
4-Kugel- Versuch	188	8,8	1,05	189	28	gepresst, gesintert $d_{50} = 35 \mu\text{m}$, P = 3 %	HERZOG [127]
4-Kugel- Versuch	139	8,8	0,81	136	14	gepresst, gealtert ³⁾ $d_{50} = 48 \mu\text{m}$, P = 3 %	KALETSCH [119]

Tabellendetails: ¹⁾ aus Literaturangaben berechnet, ²⁾ Mittelwert, ³⁾ 3000 h bei 850 °C an Luft gealtert

Dabei wurden auch Daten zu Gefüge- und Oberflächenzustand zusammengetragen und sofern möglich die Normierungsspannung berechnet. ZWICK variierte darüberhinausgehend auch Porosität ($3\% < P < 9\%$) und Korngröße ($10 \mu\text{m} < d_{50} < 78 \mu\text{m}$) und beobachtete dabei keinen signifikanten Einfluss auf charakteristische Festigkeit und Weibullmodul. Ein Vergleich der Daten von HUANG und LIPINSKA-CHWALEK (beides Ring-on-Ring-Test mit identischer Prü fzelle) lässt jedoch darauf zurückschließen, dass sehr hohe Porosität die Festigkeit senkt. Versuche, die in der Vergangenheit von PFAFF, ZWICK, KALETSCH und eigener Arbeit am IWM durchgeführt wurden, lassen sich durch die Berechnung der Normierungsspannung, die als charakteristische Festigkeit für ein effektives Volumen von 1 mm^3 verstanden werden kann, vergleichen. Die Festigkeit im gesinterten Zustand von 180-190 MPa [70, 127] wird durch Alterung [119] auf 70 % reduziert. Kantenbearbeitung für den Kreisringtest reduziert die Festigkeit [105]. Die Festigkeit bei erhöhten Temperaturen wurde von PFAFF [128], und HUANG [116] untersucht. Ein quantitativer

Vergleich wird erschwert durch die unterschiedlichen Prüfverfahren und Auswertemethode aufgrund verschiedener Probenanzahl. Die Gefügeunterschiede (PFAFF: $d_{50} = 35 \mu\text{m}$ und $P = 3\%$ vs. HUANG: $d_{50} = 10 \mu\text{m}$ und $P = 4\%$) sollten laut [70] keine Festigkeitsunterschiede hervorrufen. Nach Normierung auf die jeweilige RT-Festigkeit zeigt sich in **Bild 2.5** ein ähnlicher Trend mit einem Minimum bei etwa 400°C . Der Weibullmodul folgt ebenfalls diesem Verlauf. Ähnliches „anomales“ Verhalten wurde bereits bei Bruchzähigkeit und Elastizitätsmodul beobachtet [108].

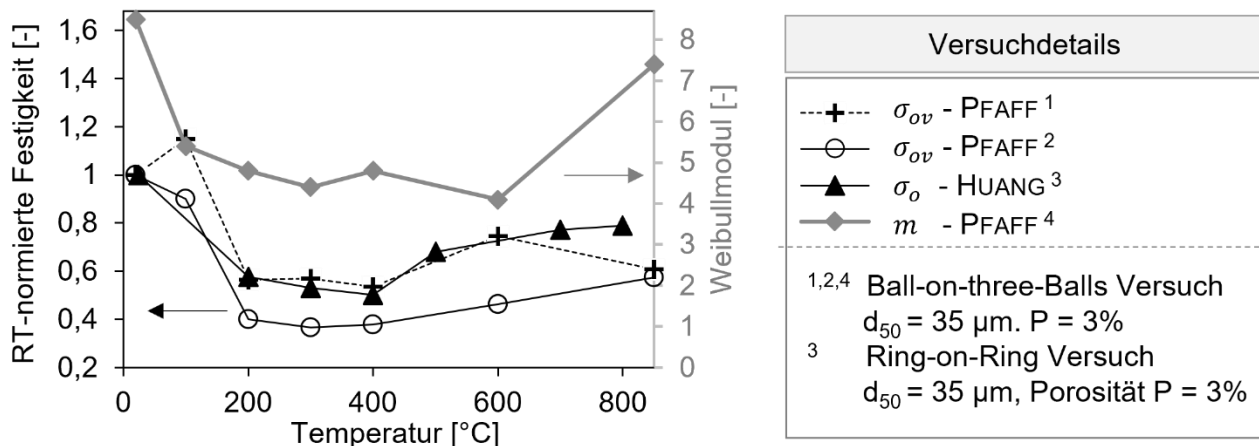


Bild 2.5: Temperaturabhängige Weibullparameter von BSCF, Quellen: ^{1,2,4} [128], ³ [116]

2.1.3.4 Thermoschockbeständigkeit

Zum Verhalten von BSCF unter Thermoschockbeanspruchung sind keine Publikationen bekannt. Bei einer Thermoschockbeanspruchung verursachen Temperaturgradienten im Bauteil innere Spannung, die zu unterkritischem Risswachstum oder zum spontanen Versagen führen. In EN 820-3 werden fünf Thermoschockparameter R_i für verschiedene thermische Randbedingungen definiert, die die Einflüsse der mechanischen und thermischen Werkstoffeigenschaften verdeutlichen. Ein hoher Thermoschockparameter bedeutet hohe Beständigkeit gegen Thermoschockschädigung und wird erreicht durch hohe Bruchfestigkeit oder Brucharbeit, niedrigen E-Modul und Wärmeausdehnungskoeffizienten, sowie hohe Wärme- und Temperaturleitfähigkeit. Auch eine hohe Bruchzähigkeit K_{IC} ist vorteilhaft. Große Bauteile können größere Temperaturgradienten aufbauen und sind daher anfälliger für Schädigung durch Temperaturwechsel [129–131].

Bild 2.6a zeigt schematisch die Kategorisierung von Werkstoffen in solche mit kontinuierlichem Festigkeitsabfall bei Abschreckung aus einem Ofen in ein Bad der Temperatur T_{Bad} und in Werkstoffe mit einem Steilabfall der Festigkeit bei Überschreiten einer kritischen Temperaturdifferenz ΔT_C . ZIMMERMANN untersuchte das Verhalten der sogenannten „Restfestigkeit“ bei typischen Strukturkeramiken [129]. Die ermittelten Werte sind in **Bild 2.6b** zusammengefasst und um einen berechneten Wert des Thermoschockparameters R_1 von

BSCF ergänzt. Obgleich BSCF im Vergleich zu Strukturkeramiken eine sehr geringe Festigkeit in Kombination mit hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweist, kann dies der niedrige E-Modul offensichtlich kompensieren. Der berechnete Thermoschockparameter R_1 ist besser als der experimentell ermittelte Wert für Al_2O_3 und HIP-AIN.

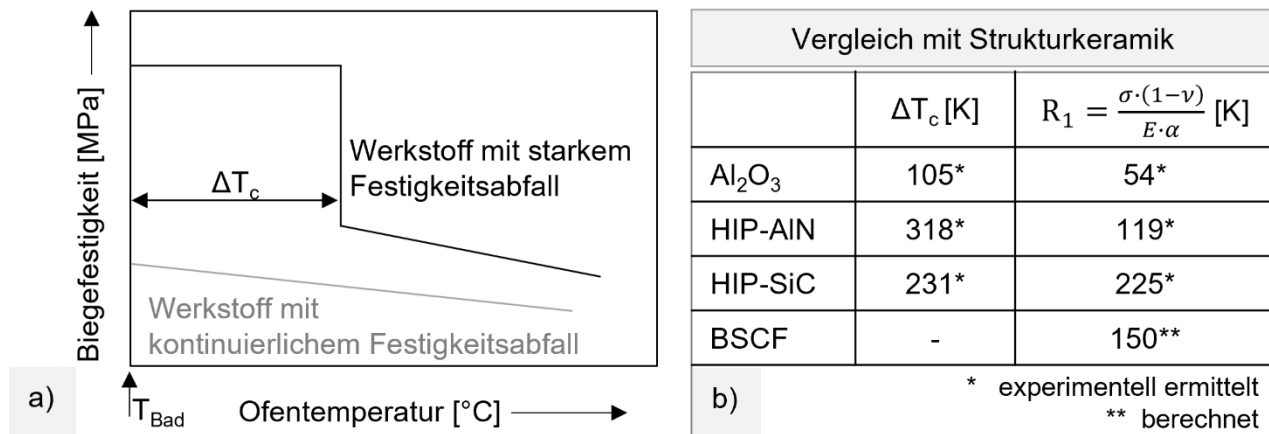


Bild 2.6: Festigkeitsabfall nach Abschreckung a) Kategorisierung, b) Vergleich zu [129]

Infolge der mangelnden Verfügbarkeit von Thermoschockdaten für BSCF werden Permeationstests sowie Sinterungen meist vorsichtig mit Aufheiz- und Abkühlraten bis 300 K/h durchgeführt. Einen Hinweis auf die Membranschädigung infolge einer Thermozyklierung gibt [25]. Je mehr „Events“ (vermutlich Störungen) beim Langzeittest von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Membranen auftraten, desto niedriger war die gemessene Sauerstoffreinheit.

2.1.3.5 Unterkritisches Risswachstum

Da unterkritisches Risswachstum durch lokale Spannungsspitzen an Defekten verursacht wird, definieren die Herstellung und das resultierende Gefüge den Risswachstumsparameter n in Gleichung (13). In [132] wurde der Risswachstumsparameter von gepressten und gesinterten BSCF-Scheiben ($d_{50} = 7 \mu\text{m}$ und $P = 9 \%$) bei Raumtemperatur mit dem Ring-on-Ring-Test bestimmt. Das konstruierte SPT-Diagramm gibt an, dass bei einer angestrebten Lebensdauer von 40 Jahren und einer Ausfallwahrscheinlichkeit von 1 % die einwirkenden Zugspannungen 29 MPa nicht überschreiten sollten. Bei 34 % Porosität sind nur noch 9 MPa Zugspannungen zulässig [132]. Im Vergleich zu anderen OTM-Werkstoffen wird BSCF als wenig anfällig für unterkritisches Risswachstum bewertet, da der Parameter $n \sim 30$ relativ hoch ist [132]. In einer weiteren Arbeit war die Korngröße auf 29 μm erhöht und die abgeleitete maximale Spannung betrug bei ähnlicher Porosität (8 %) sowie gleicher Lebensdauer und Bruchwahrscheinlichkeit 25 MPa [115]. Die beiden genannten Quellen sind untereinander konsistent. Für Übersichtsrechnungen sollen die ermittelten Parameter für das in dieser Arbeit untersuchte BSCF mit einer Korngröße $d_{50} = 18 \mu\text{m}$ und $P = 4\%$ herangezogen werden.

2.1.3.6 Kriechen

Keramische Werkstoffe wie BSCF weisen bei Raumtemperatur aufgrund der fehlenden fünf unabhängigen Gleitsysteme ein linear-elastisches Verhalten bis zum spontanen Bruch auf [124], wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben. Bei höheren Temperaturen tritt jedoch eine zeitabhängige plastische Verformung durch Kriecheffekte auf. Die relevanten Verformungsmechanismen sind Diffusionskriechen und Korngrenzengleiten. Bei BSCF ist die Kriechdehnung zusätzlich vom Sauerstoffpartialdruck und der resultierenden Defektstruktur abhängig. Umfassend wurden in C-Ring-Kriechtests von RUTKOWSKI [133] die Korngröße d , der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} , die anliegende Spannung σ und die Temperatur T variiert, um die sekundäre Kriechrate $\dot{\epsilon}$ anhand der Exponenten p, m, n , der Konstante A und der Aktivierungsenergie E_a auszudrücken:

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \left(\frac{1}{d}\right)^p \cdot (p_{O_2})^m \cdot (\sigma)^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (14)$$

Im Vakuum ist die Kriechrate bei 850 °C eine Größenordnung höher (10^{-7} s^{-1}), als unter Luftatmosphäre (10^{-8} s^{-1}). Ebenfalls um eine Größenordnung steigt die Kriechrate bei Reduzierung der Korngröße d_{50} von 90 μm auf 30 μm . Zwischen 700 und 850 °C wurde ein geändertes Kriechverhalten beobachtet, was vermutlich auf die Bildung der hexagonalen Phase zurückzuführen ist. Eine Belastbarkeit der Daten von RUTKOWSKI ist durch Vergleich zu [134], in dem Druckkriechen untersucht wurde, v.a. für $T > 900 \text{ °C}$ vorhanden. Beim Kriechen unter C-Ring-Biegung wurde die Trennung einzelner Korngrenzen normal zur einwirkenden Zugspannung beobachtet. Aufgrund der analytisch berechneten Dehnungen wurde die kritische Dehnung für Korngrenzenseparation auf 0,2 % geschätzt [133]. Ein makroskopischer Kriechbruch wurde von PÉCANAC unter 3-Punkt-Biegung bei 850 - 900 °C allerdings erst bei 40 % Dehnung auf der zugbeanspruchten Probenunterseite beobachtet [115]. Im Schliffbild waren zahlreiche Risse zu beobachten, die entlang der Korngrenzen und normal zur zugbelasteten Oberfläche verliefen. Die Dehnungsanteile durch primäres Kriechen wurden als vernachlässigbar eingeschätzt [115]. Für 850 - 900 °C kann die Zeit bis zum Kriechbruch mittels einer modifizierten MONKMAN-GRANT-Konstante angenähert werden, wenn die Dehnung oder Durchbiegung der Probe bei Bruch bekannt ist [115]. Zur Abschätzung der Lebensdauer eignen sich auch die Zeitstandschaubilder. Demzufolge sind für 40 Jahre Lebensdauer bei 850 °C nur Zugspannungen von 0,4 MPa und bei 800 °C von nur 4 MPa zulässig. Die Relevanz der Kriechverformung für OTM-Module zeigte sich u.a. im stark verformten planaren $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Zellstack der Firma Air Products nach etwa 15.000 Betriebsstunden [26].

2.2 Betrieb und Auslegung des Oxycoal-Moduls

Zur Membranherstellung wurde BSCF-Granulat bei 180 MPa kalt-isostatisch auf einen Stahlkern gepresst, an der Stirnfläche grünbearbeitet und bei 1100 °C gesintert. Auf diese Weise wurden einseitig geschlossene Membranrohre mit einer Länge von 500 mm, einem Außendurchmesser von 15,5 mm und einer Wandstärke von etwa 0,85 mm erhalten. Die gereinigten Stirnflächen wurden mittels Monopox 1196 an Stahlhülsen geklebt. Nach Aushärtung des Klebstoffs bei 180 °C wurde jedes Membranrohr vor dem Einsetzen in den Zwischenflansch einer Qualitätskontrolle unterzogen. Dazu wurden Geradheit, Rundheit und Wandstärke der Rohre an ausgewählten Punkten entlang der Membranlänge zerstörungsfrei gemessen. Abschließend erfolgte ein Bersttest bei 26 bar Außendruck in einer eigens konzipierten Prüfanlage. Neben der hinreichenden mechanischen Stabilität konnte somit auch die Gasdichtigkeit der Membranen garantiert werden, da kleine Risse in der Membran zu aufsteigenden Luftblasen in der Flüssigkeitssäule des Prüfstandes führen. Nachfolgend werden die bekannten Betriebsbedingungen während des Aufheizens, des statischen Betriebs, der Notabschaltung und des Bruchs der Membranrohre beschrieben. Eine Abschätzung der resultierenden Spannungen erfolgt und wird der Festigkeit der Membranrohre gegenübergestellt.

Ein typisches Bruchbild der Membranen ist in **Bild 2.7a** dargestellt. Das verbleibende Membranfragment auf der Metallhülse ist im Mittel $12,5 \pm 1,0$ cm lang. Zur eindeutigen Bezeichnung wird die relative Membranposition x eingeführt, wobei $x = 0$ die Fügestelle und $x = 1$ das geschlossene Membranende bezeichnen. Die Bruchposition $x = 0,21$ liegt im Bereich des Austritts der Membranen aus der Faserisolierung, wie aus dem Vergleich mit **Bild 2.7b** hervorgeht. Hier wurde eine auffällige blaue Verfärbung der Membranen identifiziert. Die Wandstärke am Bruchursprung liegt im Rahmen der Fertigungsschwankungen.

Messungen des Temperaturprofils innerhalb der Membranen durch definierte Positionsänderungen eines Thermoelements zeigten im Bruchbereich Temperaturen um 750 °C vorliegen dürften, **Bild 2.7c**. Der lineare Temperaturgradient innerhalb der Faserisolierung von 75 K/cm ändert sich in diesem Bereich relativ schnell auf nur noch 1,2 K/cm. Beim Aufheizen der Membranrohre wurden die vorgegebene Heizrate von 150 K/h sowie die Zieltemperatur im Kessel ohne Regelungsprobleme eingehalten [32]. Die Aufheizung erfolgte erst nach Aufbringen des Feeddrucks und nicht im drucklosen Zustand, da auf diese Weise Membranbrüche während des Aufheizens vermieden wurden.

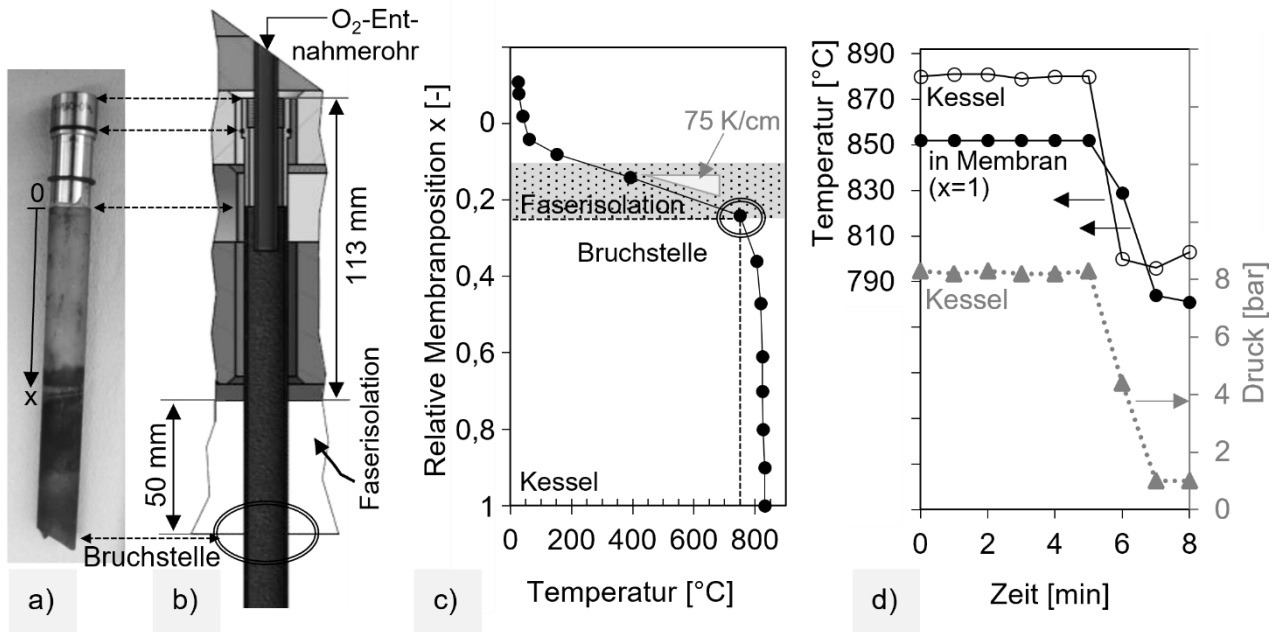


Bild 2.7: a) typischer Membranbruch, b) Einbausituation eines Membranrohrs im Flansch, c) statisches Temperaturprofil innerhalb eines Membranrohrs, d) T-p-t-Verlauf während einer Notabschaltung [33]

Der Feeddruck- und Temperaturverlauf während einer Notabschaltung ist in **Bild 2.7d** dargestellt. Bei sicherheitsrelevanten Störungen, wie Fehlfunktionen von Temperatursensoren, Vorwärmern oder dem Kühlwasserfluss öffnen sich alle Druckventile und die Heizung schaltet sich ab. Daher sinkt der Feeddruck innerhalb von ein bis zwei Minuten auf Umgebungsdruck ab. Gleichzeitig sinkt die Membrantemperatur durch das Abschalten der Heizung und der Vorwärmer in dieser Zeit um ca. 70 K. Das Entspannen der Luft wirkt der Abkühlung aufgrund des Joule-Thompson-Effekts prinzipiell entgegen. Dies erklärt möglicherweise auch den leichten Wiederanstieg der Kesseltemperatur nach 6 Minuten. Die weitere, hier nicht dargestellte Abkühlung ist langsamer und kontinuierlich. Bei der Notabschaltung öffneten sich zudem die Überdruckventile auf der Permeatseite. Dadurch wurde kalte Luft aus der Umgebung in die Membranrohre gesaugt, bis sich der Permeatdruck von 50 mbar auf Umgebungsdruck anpasste. Der in den Membranen eingeschlossene heiße Sauerstoff nimmt dabei, nach Abschätzung über das ideale Gasgesetz, nur 5 % des gesamten Gasvolumens ein. Das große Volumen der kalten einströmenden Luft kann zu Thermoschockbeanspruchung der Membranen führen. Insbesondere an der Position $x = 0,25$ des Austritts der Membranrohre aus der Isolierung ist die eindringende Luft noch kühl, die äußere Membranoberfläche aber noch 750 °C heiß. Es ist daher naheliegend, dass an dieser Position die Thermoschockbeanspruchung hoch ist.

Im drucklosen Zustand treten nur geringe Zugspannungen durch das Eigengewicht bis maximal 26 kPa auf. Diese sind an der Fügeposition bei $x = 0$ maximal und nehmen linear

auf 0 kPa am geschlossenen Membranende ab (**Bild 2.8a**). Zusätzlich können bei nicht fluchtend geklebten oder gekrümmten Membranrohren Biegespannungen auftreten. Ein Knickwinkel von $0,5^\circ$ an der Fügestelle würde zu axialen Zugspannungen von 28 kPa führen. Allerdings würde diese Knickung zu 4 mm Auslenkung am geschlossenen Membranende führen und hätte bei der Qualitätskontrolle vor dem Moduleinsatz zum Ausschluss des Membranrohrs geführt.

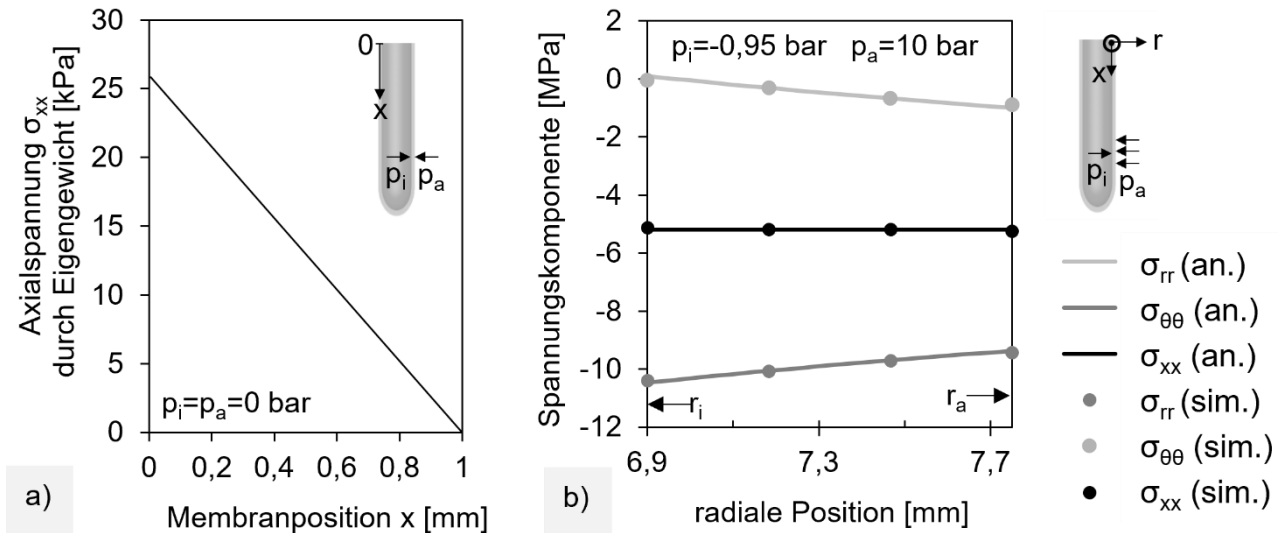


Bild 2.8: Statische Spannungen im Membranrohr bei Raumtemperatur verursacht durch a) das Eigengewicht, b) überlagerten Feed- und Permeatdruck. In b) dargestellt sind die analytische Lösung und simulierte Spannungen. Gleichungen und Berechnungsdetails fasst **Abschnitt 6.3.2** im Anhang ab Seite 168 zusammen.

Kommt die Beanspruchung durch den Feed- und Permeatdruck hinzu, überlagern sich Druckspannungen. Die Spannungskomponenten berechnen sich mit Ansätzen für innen- und außendruckbelastete dickwandige Rohrkomponenten [135]. Sie betragen bei 10 bar Feeddruck für den Innenradius 0,095, -5,2 und -10,5 MPa in radialer, axialer und tangentialer Richtung und verändern sich nur geringfügig in radialer Position (**Bild 2.8a**). Daraus resultiert eine Radialverformung von $\Delta r_x = 0,5 \mu\text{m}$. Die kritische Beulspannung des BSCF liegt bei über 1000 MPa und wird nicht erreicht.

Die Spannungen, die sich durch die Dehnungsbehinderung an der Klebstelle ergeben, können zwar laut FE-Simulationen bis zu 53 MPa bei 10 bar Feeddruck und hohen Wandstärkeninhomogenitäten betragen, reduzieren sich jedoch nach 10 mm auf maximal 15 MPa und sind nach 50 mm vollständig abgeklungen [136]. Sie sind aufgrund des beobachteten Bruchposition nicht versagensrelevant und werden daher nicht weiter betrachtet.

Die analytisch berechneten Spannungskomponenten in **Bild 2.8** sind Hauptspannungen. Die erste Hauptspannung im Modulbetrieb ist somit die Radialspannung an der

Membraninnenseite und beträgt etwa 95 kPa. Nach der modifizierten Hauptspannungshypothese, die für Keramiken genutzt wird, ist dies auch die Vergleichsspannung.

Die Bruchwahrscheinlichkeit im druckbeaufschlagten Zustand wird konservativ abgeschätzt, indem die Vergleichsspannung als ortsunabhängig betrachtet und auf den Maximalwert +95 kPa festgesetzt wird. Das effektiv belastete Membranzvolumen der 96 Membranrohre (maximale Bestückung des Moduls während der Langzeittests) beträgt:

$$V_{eff} = 96 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (d_a^2 - d_i^2) \cdot l \approx 1,88 \cdot 10^6 \text{ mm}^3 \quad (15)$$

Mit Gleichung (7) berechnet sich, basierend auf Kennwerten aus [128], die Bruchwahrscheinlichkeit der Membranrohre. Die in **Tabelle 2.3** dargestellten Ergebnisse belegen eine sehr niedrige Bruchwahrscheinlichkeit trotz des großen effektiven Volumens. Die höchste Bruchwahrscheinlichkeit besteht bei 600 °C mit 10^{-7} .

Tabelle 2.3: Bruchwahrscheinlichkeit der Membranrohre $P_{f,M}$ nach Beanspruchung durch den Feed- und Permeatdruck mit V_{eff} aus Gleichung (15) und Kennwerten aus [128]

Temperatur	T	[°C]	20	100	200	300	400	600	850
Weibullmodul	m	[-]	8,5	5,4	4,8	4,4	4,8	4,1	7,4
Normierungsspannung	σ_{0V}	[MPa]	200	230	113	114	107	149	121
Bruchwahrscheinlichkeit	$P_{f,M}$	[-]	~0	10^{-12}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-7}	~0

Über die Größeneffektgleichung (12) kann zudem die charakteristische Spannung der Membranrohre berechnet werden. Der Theorie zufolge würde ein Bruch aufgrund der Beanspruchung durch Feed- und Permeatdruck in 63 % aller Fälle auftreten, wenn alle Membranen unter 4,3 MPa Axialspannungen stehen würden, siehe **Tabelle 2.4**.

Tabelle 2.4: Abschätzung der charakteristischen Bruchspannung der Membranrohre mit V_{eff} aus Gleichung (15) und Kennwerten aus [128]

Temperatur	T	[°C]	20	100	200	300	400	600	850
Weibullmodul	m	[-]	8,5	5,4	4,8	4,4	4,8	4,1	7,4
Char. Spannung Proben	σ_{0P}	[MPa]	188	169	75	69	71	87	108
effektives Volumen	V_{eff}	[mm ³]	1,67	5,22	7,12	8,92	7,12	8,98	2,34
char. Spannung Membranen	σ_{0M}	[MPa]	36,5	15,8	5,6	4,3	5,3	4,4	17,2

Der Wert von 4,3 MPa ist zwar nicht hoch, wird aber unter konservativer Spannungsbeurteilung nicht erreicht. Zudem haben die Membranen vor dem Moduleinsatz im Rahmen der Qualitätskontrolle bereits 26 bar Außendruck im Proof-Test und stichprobenartig 1,5 bar Innendruck ($\pm 1,3$ MPa Tangentialspannung) standgehalten. Im drucklosen

Zustand nach Notabschaltung ist die berechnete Bruchwahrscheinlichkeit mit 10^{-9} aufgrund der maximalen Belastung von 26 kPa aufgrund des Eigengewichts noch niedriger.

Als Fazit zum Modulbetrieb lässt sich festhalten: Der statisch berechneten Kurzzeitbruchwahrscheinlichkeit in **Tabelle 2.3** zufolge sollte nur in einem von 10 Mio. Fällen ein Membranbruch auftreten. Dies steht in starkem Kontrast zu den zahlreichen experimentell beobachteten Membranbrüchen. Folglich sind entweder das gewählte Auslegungskonzept der Membranrohre oder die verwendeten Festigkeitskennwerte ungeeignet. Da nahezu alle Membranen an ähnlicher Position versagen, ist dort eine lokal höhere Beanspruchung oder niedrige Festigkeit zu vermuten. Beim bisherigen Auslegungskonzept wurde angenommen, dass aufgrund der äußeren Druckbeanspruchung kein Versagen eintreten kann. Allerdings wurden die Spannungen infolge des axialen Temperaturgradienten, der chemischen Dehnung sowie der spontanen Änderung von Druck und Temperaturen während der Notabschaltung nicht berücksichtigt.

2.3 Teilziele zur Membranschädigung

In Abschnitt 1.5 wurde als übergeordnetes Ziel formuliert die Schädigungsmechanismen des Membranwerkstoffs BSCF zu verstehen, die damit verbundene Festigkeitsdegradation zu quantifizieren sowie durch Darstellung der zeit- und ortsabhängigen Spannungsverteilung in den Membranrohren das Bruchverhalten zu beschreiben. Die Recherchen zum Stand der Forschung belegen, dass bereits Festigkeitskennwerte für BSCF vorliegen, die teils Effekte wie künstliche Alterung an Luft oder unterkritisches Risswachstum und Kriechen berücksichtigen. Auch Auswirkungen des idealen Permeationsbetriebs oder synthetischer Atmosphären auf die Destabilisierung der kubischen Perowskitstruktur wurden umfassend untersucht.

Im realen Permeationsbetrieb von Membranen treten mögliche Schädigungseffekte jedoch zeitgleich und in anderer Höhe (hinsichtlich Festigkeit), Konzentration (hinsichtlich der Atmosphäre) oder belasteten Volumina auf. Zu Thermoschockbeanspruchung und thermischer Zyklierung gibt es keine Kennwerte, die eine Restfestigkeit belegen. Daher soll

- 1) ein Verständnis der separaten Schädigungsbeiträge (A) Thermoschock, (B) Alterung, (C) chemische Reaktion an der blau verfärbten Bruchposition und (D) thermische Zyklierung auf Gefügeschädigung und resultierende Festigkeit unter realen Betriebsbedingungen erarbeitet werden. Einzelne Schädigungsbeiträge können mit dieser Methodik je nach ihrer Relevanz superpositioniert werden und Optimierungspotenzial aufzeigen.
- 2) das derzeitige Auslegungskonzept durch eine verbesserte Berechnung der Bruchwahrscheinlichkeit durch Berücksichtigung des effektiven Volumens und der Spannungsverteilung ersetzt werden. Hierbei werden zusätzliche Spannungsbeiträge infolge der chemischen Dehnung und des axialen Temperaturgradienten sowie der Spannungsänderung infolge von Kriechrelaxation und Notabschaltung in einer Finiten Elemente Simulation berücksichtigt. Dieses Modell erlaubt nicht nur die bessere Vorhersage einer Bruchwahrscheinlichkeit der Membranen im Oxycoal-Modul, sondern lässt sich einfach auf andere Membrangeometrien und Werkstoffkennwerte übertragen und kritische Prozessgrößen isolieren.

2.4 Werkstoffe und Methoden

Zur Untersuchung der Restfestigkeit des BSCF nach gezielter Vorschädigung wurde der Kreisringtest ausgewählt, da dieser ein direktes Heraustrennen der Proben aus Membranrohren erlaubt, sodass im Volumen der Probekörper die gleichen Defektverteilungen wie in den Membranrohren des Oxycoal-AC Pilotmoduls vorliegen.

Für Lebensdaueruntersuchungen wurden Membranrohre in einem Labormodul unter unterkritische, axiale Zugspannungen gesetzt und die Zeit bis zum Bruch ermittelt. Der Versuchsaufbau ähnelt dem Kriechversuch metallischer Werkstoffe. Informationen zur Fertigung der Membranrohre, sowie das Kleben an Metallhülsen sind in [33] beschrieben.

2.4.1 Fertigung und -vorschädigung der Proben für den Kreisringtest

Gesinterte und teilweise vorgeschädigte Membranrohre wurden, wie in **Bild 2.9a** dargestellt, in einer Drehmaschine (EDM300DS, Rotwerk) im Drei-Backen-Futter eingespannt und mit einem Diamanttrennblatt in einem Dremel 3000 zu Hohlzylindern präpariert (2500 U/min des Membranrohrs, Gegenlauf, 12000 U/min Diamanttrennblatt, 0,1 mm/s Vorschub, Kühlmittel Isopropanol). Die Segmentkanten wurden anschließend mit der Trennblattfläche geschliffen, bis keine Ausbrüche mehr sichtbar waren. In einer zweiten Präparationsvariante wurden die Kanten nachträglich mit Schleifpapieren in 80er, 150er und 300er Körnung feucht poliert, bis optisch glänzende Kantenoberflächen vorlagen.

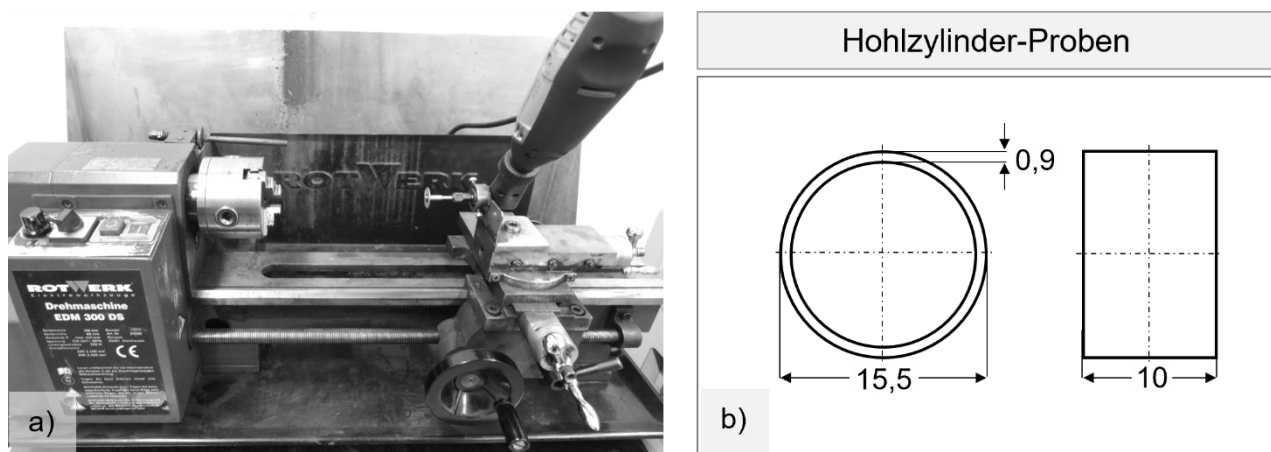


Bild 2.9: a) Werkzeuganordnung zum Trennen der Hohlzylinder, b) Zeichnung der Proben

Insgesamt wurden auf diese Weise 178 Hohlzylinder hergestellt mit den Abmessungen aus **Bild 2.9b**. Vor der Prüfung wurden die Proben in Ethanol gereinigt mittels Messschieber vermessen. Teilweise wurde die Wandstärke der Membranrohre vor dem Trennen zerstörungsfrei mit einem Wanddickenmessgerät für Hohlkörper (Minitest 7200FH, Elektrophysik) an der Position der Probenentnahme gemessen. Einen Überblick über geprüfte Hohlzylinder, deren Kantenqualität und Vorschädigung gibt **Tabelle 2.5**.

Tabelle 2.5: Versuchsplan der Hohlzylinder für den Kreisringtest.

	Kantenqualität	Wandstärken- inhomogenität	Vorschädigung	Proben- anzahl
Referenz 1	poliert	separat gemessen	-	22
Referenz 2	geschliffen	nicht bestimmt	-	23
Serie A	poliert	< 150 μm	Thermoschock	~4x20
Serie B	poliert	< 150 μm	Alterung	25
Serie C	geschliffen	nicht bestimmt	chemische Reaktion	19
Serie D	poliert	separat gemessen	Thermozyklierung	8

Die Vorschädigung wird nachfolgend für jede Probenserie A bis D separat beschrieben:

Serie A: Festigkeitsabnahme durch Thermoschock

Die Vorschädigung erfolgte an den fertig präparierten Hohlzylindern. Nach halbstündiger Homogenisierung bei 850 °C im Kammerofen erfolgte eine spezifische Abkühlung und Schädigung durch Ofenöffnung (Serie A1), Entnahme aus dem Ofen (Serie A2), Entnahme aus dem Ofen und Ventilator Kühlung (Serie A3) oder Abschreckung im Wasserbad (Serie A4) erfolgte. Die Temperaturen wurden anhand kalibrierter Typ K Thermoelemente gemessen, die an die Hohlzylinder gewickelt/ge drückt waren. Die Abkühlkurven der vier Probenserien A1-A4, dargestellt nach Kurvenfitting der Messdaten, sowie die mittleren Proben temperaturen zu charakteristischen Zeiten sind in **Bild 2.10** dargestellt.

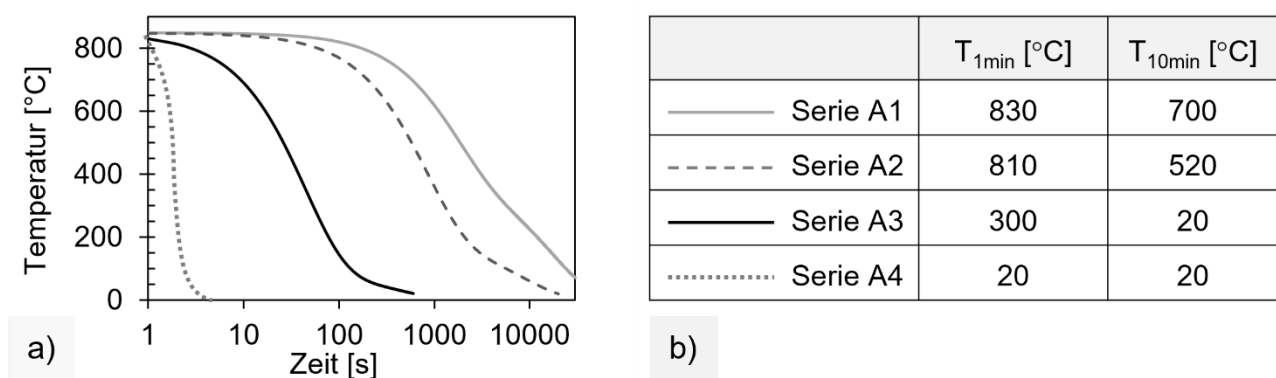


Bild 2.10: a) Fit der Abkühlkurven der Serie A und b) mittlere Proben temperatur nach charakteristischen Abkühlzeiten, Fittingdetails: siehe **Tabelle 6.1** auf Seite 163

Serie B: Festigkeitsabnahme durch Alterung

Hohlzylinder wurden nach Ende der Langzeittests 1 - 3 aus noch intakten Membranrohren außerhalb des verfärbten Bereichs ($0,25 < x < 1,0$) herausgetrennt und poliert. Die Einsatzzeit der Membranen im Modul variierte von 1000 h – 1800 h.

Serie C: Festigkeitsabnahme durch chemische Reaktion

Hohlzylinder wurden nach Ende der Langzeittests 1 - 3 aus den blau verfärbten Bereichen ($0,15 < x < 0,25$) der eingesetzten Membranen herausgetrennt und geprüft. Die Einsatzzeit der Membranen im Modul variierte ebenfalls von 1000 h – 1800 h. Beim Trennen wurde nicht die gleiche Sorgfalt zur Kantenpolitur aufgewendet, wie bei den Serien A, B und D. Eine Wiederholung des Versuchs war aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit blau verfärbte Membranbereiche nicht möglich. Daher wurde die Referenzserie 2 aus gesinter-ten Membranrohren mit identischer Kantenqualität hergestellt und geprüft.

Serie D: Festigkeitsabnahme durch Thermozyklierung

Im Labormodul der AVT wurden Membranen insgesamt 20 Aufheiz- und Abkühlzyklen zwischen 100 °C und 850 °C mit Aufheizraten von 150 K/h und natürlicher Abkühlung auf 100 °C innerhalb von 7,5 h unterzogen, siehe **Bild 2.11**. Beim Beenden des Versuchs wurde aufgrund eines Bedienfehlers innenseitiger Überdruck von 50 mbar aufgebracht, bei dem zwei Membranen an der typischen Bruchposition ($x = 0,25$) versagten. Zur Überprüfung der Restfestigkeit nach Thermozyklierung und kurzzeitigem Innendruck wurden aus zwei verbleibenden intakten Membranrohren insgesamt acht Hohlzylinder herausgetrennt.

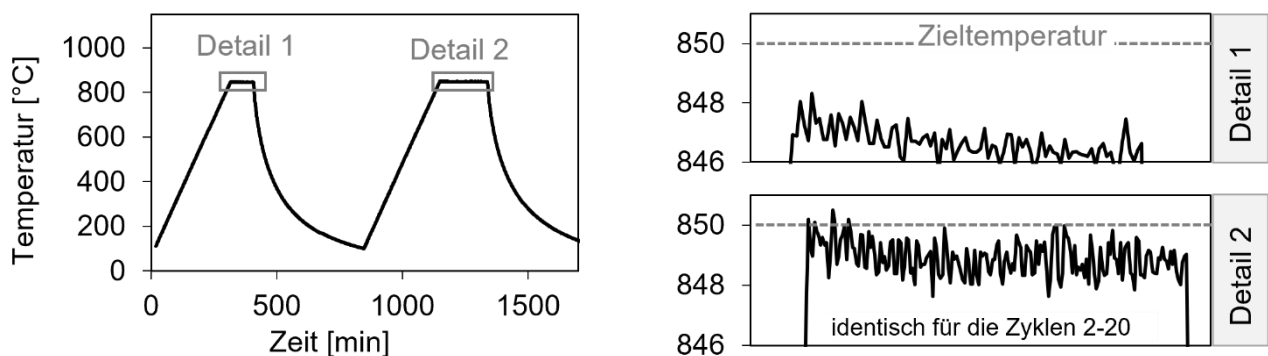


Bild 2.11: Thermozyklierung der Membranrohre mit Details der isothermen Haltezeit

2.4.2 Mechanische Prüfung

Bei der Prüfung im Kreisringtest wird der Hohlzylinder zwischen zwei planparallelen Platten positioniert wie in **Bild 2.12**. Eine feste Einspannung wird nicht benötigt. Die Bereiche hoher Zugspannungen sind in **Bild 2.12** mit „x“ markiert. Die ermittelte Bruchkraft F geht ein in die Berechnung der Bruchspannung σ nach FREY [137]:

$$\sigma = \frac{F(3d_a - s)}{l\pi s^2} \quad (16)$$

Mit den Maßen der Hohlzylinder aus **Bild 2.9b** ergibt sich eine geringe Abweichung um 0,2% zu der in [138] genannten Gleichung, die auf DE WITH [139] zurückführt. Die Festigkeit

der verschiedenen Probenserien wurde durch Weibulldiagramme (siehe Abschnitt 2.1.2) dargestellt. Die Bruchversuche wurden an einer Universalprüfmaschine (Modell 8562, Instron) mit 10 kN Kraftmessdose und einer Prüfgeschwindigkeit von 0,2 mm/s durchgeführt. Das Programm wurde so konfiguriert, dass die Maschine bei einem Kraftabfall um 80 % stoppte. Der Messfehler auf die Biegefestigkeit u_σ wurde mittels der Gaußschen Fehlerfortpflanzung auf Gleichung (16) wie folgt berechnet:

$$u_\sigma = \sqrt{\left(\frac{3d_a - s}{l\pi s^2} u_F\right)^2 + \left(\frac{3F}{l\pi s^2} u_d\right)^2 + \left(\frac{F(s - 3d_a)}{l^2\pi s^2} u_l\right)^2 + \left(\frac{F(s - 6d_a)}{l\pi s^3} u_s\right)^2} \quad (17)$$

Die Messungenauigkeit der Kraft u_F betrug dabei 0,1 N und ging aus den Schwankungen der gemessenen Kraft im Ruhezustand hervor. Der Fehler auf den Durchmesser u_d wurde auf 0,1 mm geschätzt. Die Ungenauigkeit des Messschiebers bestimmte den Fehler auf die Länge u_l mit 0,005 mm. Der Fehler der Wandstärke u_s wurde bei jeder Probe, deren Wandstärke vor Prüfung berührungslos gemessen wurde, als Mittelwert aus maximaler Wandstärke s_{\max} und minimaler Wandstärke s_{\min} bestimmt. Bei den anderen Probenserien wurde er auf 109 μm (Standardabweichung aus Referenzserie 1) bzw. 200 μm (bei Sichtprüfung) geschätzt (siehe Datensatz in [1]).

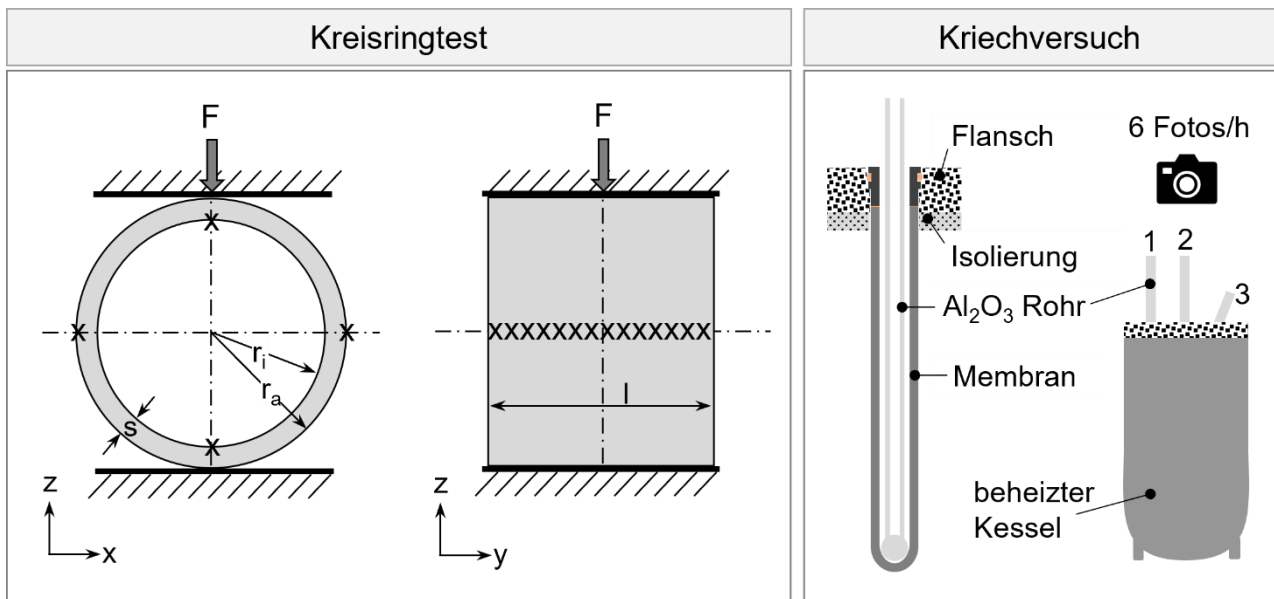


Bild 2.12: Versuchsanordnung im Kreisringtest und bei den Kriechversuchen

Die Lebensdauer von BSCF-Membranen unter statischen axialen Zugspannungen wurde durch Fotodokumentation ermittelt. Hierzu wurden 15 Membranrohre mit geklebten metallischen HülSEN im wassergekühlten Flansch eines kleinen Labormoduls befestigt und durch eingeführte Al_2O_3 -Stäbe mit definiertem Gewicht mit Spannungen im Bereich 3,8 - 6,3 kPa beansprucht, siehe **Bild 2.12**. Im Intervall von 10 Minuten wurden Fotografien

aufgenommen. Das Membranmodul wurde mit 100 K/h aufgeheizt und bis zum Bruch des letzten Membranrohrs bei 850 °C isotherm gehalten. Der Bruch eines Membranrohrs wurde bei Positionsverschiebung der Al₂O₃-Stäbe zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern identifiziert. Die Lebensdauer berechnete sich somit aus der Bildnummer.

2.4.3 Oberflächen- und Gefügeanalytik

Nach Moduleinsatz wurden Membranteile nahe der Bruchstelle und am unteren Membranende entnommen. Nach Reinigung unter Druckluft wurden Bilder sowie EDX-Messungen am REM (Jeol JSM 6400) aufgenommen. EDX-Messwerte wurden zunächst einer ZAF-Korrektur und anschließend einer Korrektur des Kohlenstoffgehalts $c_{c, mess}$, der der Vakuumpumpe entstammte ($0 < c_{c, mess} < 10$ mol%), unterzogen. Die gemessenen Konzentrationen $c_{i, mess}$ der i detektierten Elemente wurden mit

$$c_{i, korr} = \frac{c_{i, mess}}{100 - c_{c, mess}} \cdot 100 \quad (18)$$

konvertiert, um einen kohlenstofffreien, korrigierten Elementgehalt $c_{i, korr}$ zu ermitteln. Zur Einschätzung der Unsicherheit der korrigierten EDX-Werte, wurde eine WDX-Messung von poliertem, gesintertem BSCF (Cameca Microprobe) herangezogen.

Zum Vergleich von Porosität zwischen gesintertem und im Modul gealtertem BSCF wurden Querschliffe erstellt und an zufälliger Position von RE-Bildern in der Software ImageJ [140] bestimmt. An den gleichen Proben wurden EDX-Linescans aufgenommen, um Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung entlang der Membranwandstärke zu identifizieren. Korngrößenanalysen erfolgten bildanalytisch an RE-Aufnahmen thermisch geätzter Schliffe (1000 °C ohne Haltezeit) mit der Software AnalySIS®. Zur Korngrenzendetektion wurden die Korngrenzen manuell schwarz nachgezeichnet. Im binarisierten Bild wurden aus den detektierten Kornflächen die äquivalenten Durchmesser ermittelt und äquidistanten Klassen mit Abstand 5 µm zugeteilt. Die Klassengrenzen wurden mit einem Faktor von 1,273 multipliziert, um dem Transfer von 2D-Bild zum 3D-Volumen gerecht zu werden [127, 141]. Analog erfolgte die Ermittlung der Porengrößenverteilung.

2.4.4 Finite Elemente Simulation

Zur Simulation der Spannungsverteilung und Berechnung des effektiven Volumens der Kreisringtests wurde in Abaqus ein Modell mit linearem Kontakt zur Auflage- und Lastfläche aufgestellt und mit linearen Brick-Elementen mit einem Integrationspunkt C3D8R vernetzt, siehe **Bild 2.13a**.

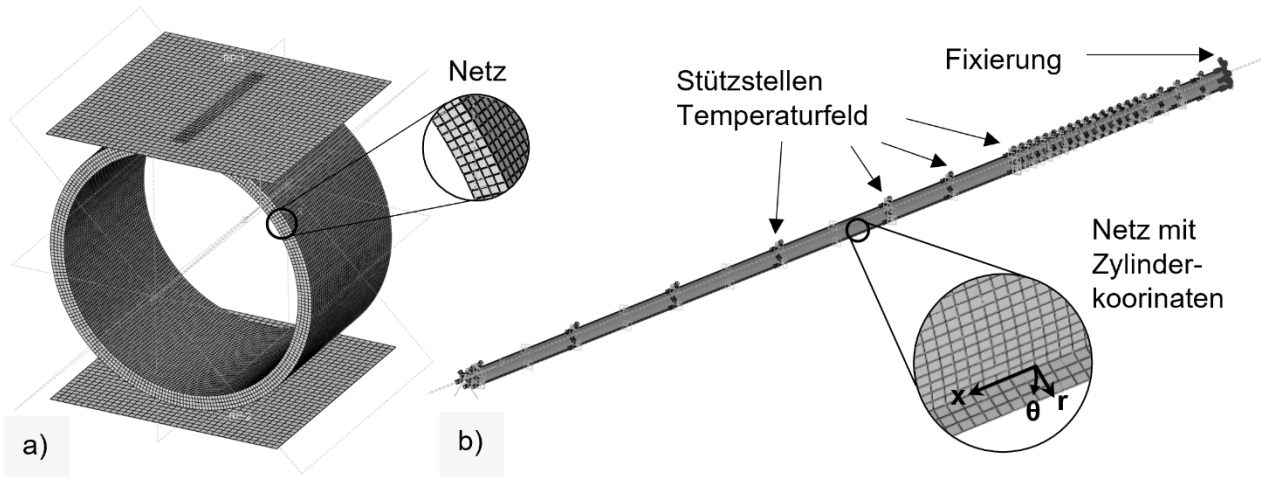


Bild 2.13: FE-Modelle in Abaqus: a) Kreisringtest, b) Membranrohr im Oxycoal-AC Modul

Für BSCF wurde linear-elastisches Materialverhalten mit Kennwerten aus **Tabelle 6.6** (Seite 166) an Luft angenommen. Zur Berechnung des effektiven Volumens V_{eff} nach dem Principle of Independent Action (PIA) wandelt sich das Integral aus Gleichung (8) in eine Summe über alle Volumenelemente ($\#E$) und Integrationspunkte ($\#I$) mit den Hauptspannungen σ_I , σ_{II} und σ_{III} , dem Weibullmodul m , der maximalen Hauptspannung im gesamten Modell $\sigma_{I,max}$ und dem Volumen des entsprechenden Integrationspunkts $\Delta V^{(ij)}$ um:

$$V_{eff,PIA} = \sum_{i=1}^{\#E} \sum_{j=1}^{\#I} \left(\frac{\sigma_I^{(ij)} + \sigma_{II}^{(ij)} + \sigma_{III}^{(ij)}}{\sigma_{I,max}} \right)^m \cdot \Delta V^{(ij)} \quad (19)$$

Die modifizierte Hauptspannungshypothese (HS) berechnet sich mit:

$$V_{eff,HS} = \sum_{i=1}^{\#E} \sum_{j=1}^{\#I} \left(\frac{\sigma_I^{(ij)}}{\sigma_{I,max}} \right)^m \cdot \Delta V^{(ij)} \quad (20)$$

Die Bruchwahrscheinlichkeit berechnet sich mit Gleichung (7), wobei $\sigma_u = 0$ angenommen und σ_c durch die Vergleichsspannung σ_{eq} ausgedrückt wird:

$$\sigma_{eq} = \begin{cases} \sigma_{I,max} & \text{für } \sigma_{I,max} > 0 \\ 0 & \text{für } \sigma_{I,max} \leq 0 \end{cases} \quad (21)$$

Für die Simulation der Spannungsverteilung während des Modulbetriebs wurde $\frac{1}{4}$ eines Membranrohrs mit Symmetriebedingungen in der x-y und y-z Ebene erstellt, siehe **Bild 2.13b**. Dabei wurde die Stirnfläche des Membranrohrs fixiert. Die Vernetzung erfolgte mit C3D8T Elementen, um gekoppelt Verschiebungen, Temperatur und Druck abzubilden. Die elastische Dehnung im BSCF $\Delta \varepsilon^{el}$ setzt sich im numerischen Modell aus einem mechanischen $\Delta \varepsilon^{mech}$, thermischen $\Delta \varepsilon^{th}$ und chemischen ε_{ij}^{ch} Dehnungsbeitrag zusammen:

$$\Delta \varepsilon^{el} = \Delta \varepsilon^{mech} + \Delta \varepsilon^{th} + \Delta \varepsilon^{ch} \quad (22)$$

Die Veränderung des Spannungszustands, wird aus den elastischen abzüglich der visko-plastischen Dehnungsanteile implizit über das Hooke'sche Gesetz berechnet

$$\Delta\sigma = C \cdot (\Delta\varepsilon^{el} - \Delta\varepsilon^{vp}) \quad \text{mit} \quad \Delta\varepsilon^{vp} = \Delta t \cdot \dot{\varepsilon}^{vp} \quad (23)$$

mit dem Tensor des Elastizitätsmoduls C . Die chemischen $\Delta\varepsilon^{ch}$ und visko-plastischen Dehnungsanteile $\Delta\varepsilon^{vp}$ wurden temperatur- und partialdruckabhängig abgebildet. Außen wurde die thermo-chemische Ausdehnung an Luft berücksichtigt und auf der Innenseite zusätzliche chemische Dehnungsbeiträge ab 500 °C. Zwischen dem Innen- und Außenradius wurde $\Delta\varepsilon^{ch}$ über eine Feldvariable zwischen 0 und 1 in der Subroutine USDFLD interpoliert. Ebenso wurde der Sauerstoffpartialdruck aus Gleichung (14) in der CREEP Subroutine linear interpoliert, um innen höhere Kriechraten $\dot{\varepsilon}^{vp}$ abzubilden als außen. Details des Modells und genutzte Kennwerte gibt **Tabelle 6.6** (Seite 166) wieder. Die Subroutines sind in [1] in Dokument G verfügbar. Mit den genannten Annahmen wurden die drei Schritte in **Tabelle 2.6** simuliert.

Tabelle 2.6: Schritte bei der Simulation des Membranrohrs (Details **Tabelle 6.6**)

Schritt (Nr)	Typ	Dauer	Randbed.	Temperatur	Druck (mech.)	chem. Dehnung	Kriechen
Anschalten (1)	s	-	Fixierung, Symmetrie	axialer Gradient	1 MPa Druck (a), 0,095 MPa Zug (i)	USDFLD Subroutine	-
Permeation (2)	t	1000 h	wie in Schritt 1				CREEP Subroutine
Notabschaltung (3)	t	120 s	wie in Schritt 2	Reduktion um 10 % (i & a)	Linearer Abfall auf 0 MPa (i & a)	Linearer Abfall auf 0	-

Abkürzungen: i = innen, a = außen, s = statisch, t = transient

Schritt 1 bildet das axiale Temperaturfeld analog zu **Bild 2.7c** auf der Außen- und Innenseite, die Drucklasten sowie die chemische Dehnung ab. Das Einwirken der Drucklasten in der FEM-Software Abaqus, die Relativdrücke nutzt, veranschaulicht **Bild 2.14**.

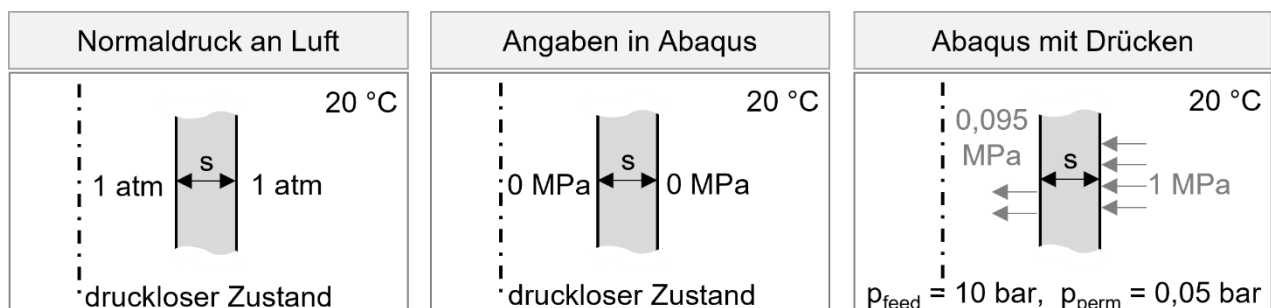


Bild 2.14: Drücke auf die Membranwand unter Normbedingungen und in Abaqus

Im transienten Schritt 2 setzt Kriechrelaxation für 1000 h ein, bevor im transienten Schritt 3 die Notabschaltung erfolgt, indem die Drucklasten sofort, die Temperaturen um 10 % und die chemischen Dehnungen linear um 100 % innerhalb von 120 Sekunden abnehmen.

2.5 Ergebnisse

In Folgenden werden die Ergebnisse zur Untersuchung der Schädigungsmechanismen beschrieben. Dabei erfolgt für einzelne Resultate bereits eine isolierte Bewertung möglicher Fehlerquellen und ein Vergleich mit Literaturdaten. Zu einer Verknüpfung der Ergebnisse und gemeinsamen Analyse kommt es erst in der nachfolgenden Diskussion in Kapitel 2.6.

2.5.1 Wandstärkeninhomogenität

Inhomogene Wandstärken können zu einer Fehleinschätzung der Festigkeit führen. **Bild 2.15** stellt daher die Minima (unten) und Maxima (oben) an den drei Messpositionen $x = 0,1, 0,5$ und $0,9$ als Verteilung dar. Es treten große Inhomogenitäten der Wandstärke in der Rohrmitte bei $x = 0,5$ mm bis zu $\Delta s = 500$ μm auf. Dies liegt vermutlich an einem Ausbeulen des Stahlkerns auf den das BSCF-Granulat isostatisch gepresst wird. Nahe der Fügezone ist die Wandstärke relativ homogen. Interpoliert auf die Bruchposition bei $x = 0,25$ kann mit einer minimalen Wandstärke von etwa 800 μm gerechnet werden. Die mittlere Wandstärke \bar{s} der Rohre beträgt etwa 920 μm . Zur Visualisierung der Wandstärkendifferenzen stellt **Bild 2.15** rechts Stereolupenaufnahmen von Kreisringproben dar. An der dünnsten Stelle beträgt die Wandstärke weniger als 700 μm .

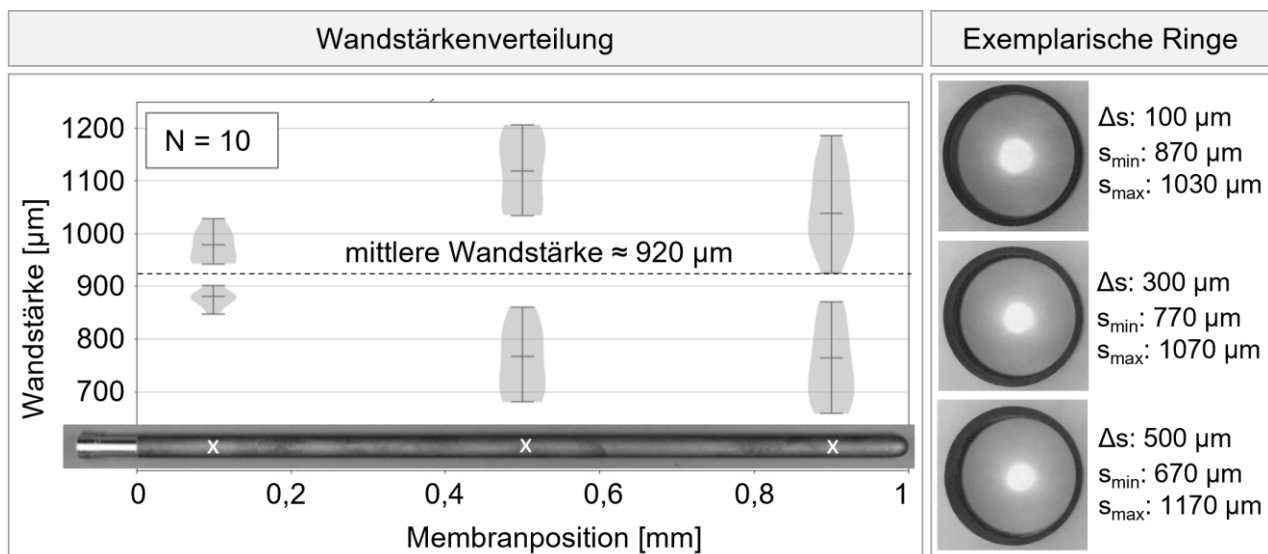


Bild 2.15: Charakteristische Wandstärkenverteilung von Membranen vor Moduleinsatz

Aus unregelmäßigen Wandstärken der Membranrohre resultieren inhomogene Spannungsverteilungen. Lokal geringe Wandstärken können sich durch Kriecheffekte weiter reduzieren. Die zerstörungsfreie Vermessung von Membranrohren vor und nach Einsatz in einem Labormodul zeigte aber keine Änderungen, die signifikant über der gerätebedingten Unsicherheit von ± 12 μm liegen. Kriechverformung konnte daher nicht nachgewiesen werden. Untersuchungsdetails sind in Dokument C in [1] beschrieben.

2.5.2 Oberflächen- und Gefügemodifikation durch Modulbetrieb

Die Analyse von Membranrohren nach dem Modulbetrieb im Rasterelektronenmikroskop zeigte nach allen drei Langzeittests die gleiche Charakteristik. Der äußere, blau verfärbte Bereich nahe der Bruchstelle in **Bild 2.16a** ist rau und unregelmäßig mit einem Belag überzogen. Die entsprechende Innenseite der Membran in **Bild 2.16b** ist so glatt, dass auch einige oberflächliche Poren erkennbar werden. Mit höherer Vergrößerung am geschlossenen Membranende lässt sich in **Bild 2.16c** eine granulare Struktur erkennen. Diese Oberflächenstruktur liegt entlang der gesamten Membranlänge vor, vermutlich auch unterhalb des Belags an der Bruchposition.

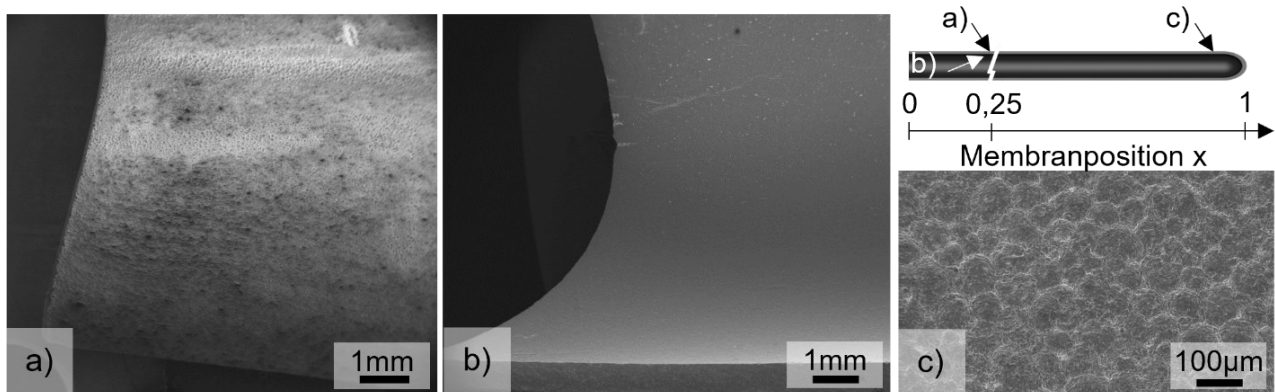


Bild 2.16: SE-Aufnahmen eines Membranrohrs nach Modulbetrieb: a) blau verfärbte Außenseite (Bruchstelle), b) zugehörige Innenseite, c) Außenseite am Membranende

Die quantitativen EDX-Analysen an den Membranoberflächen und dem Isolationsmaterial sowie die WDX-Referenzmessung von gesintertem BSCF fasst **Tabelle 2.7** zusammen.

Die Zusammensetzung der Membraninnenseite weicht kaum von der WDX-Referenzmessung ab. Trotz gekrümmter Oberfläche und Kohlenstoffkontamination sind die C-korrigierten EDX-Messwerte somit belastbar zur vergleichenden Analyse. Die Blauverfärbung am Bruchsprung tritt gemeinsam mit den neu detektierten Elementen Aluminium, Silizium, Schwefel und Chrom auf, wobei der Chromgehalt stark schwankt.

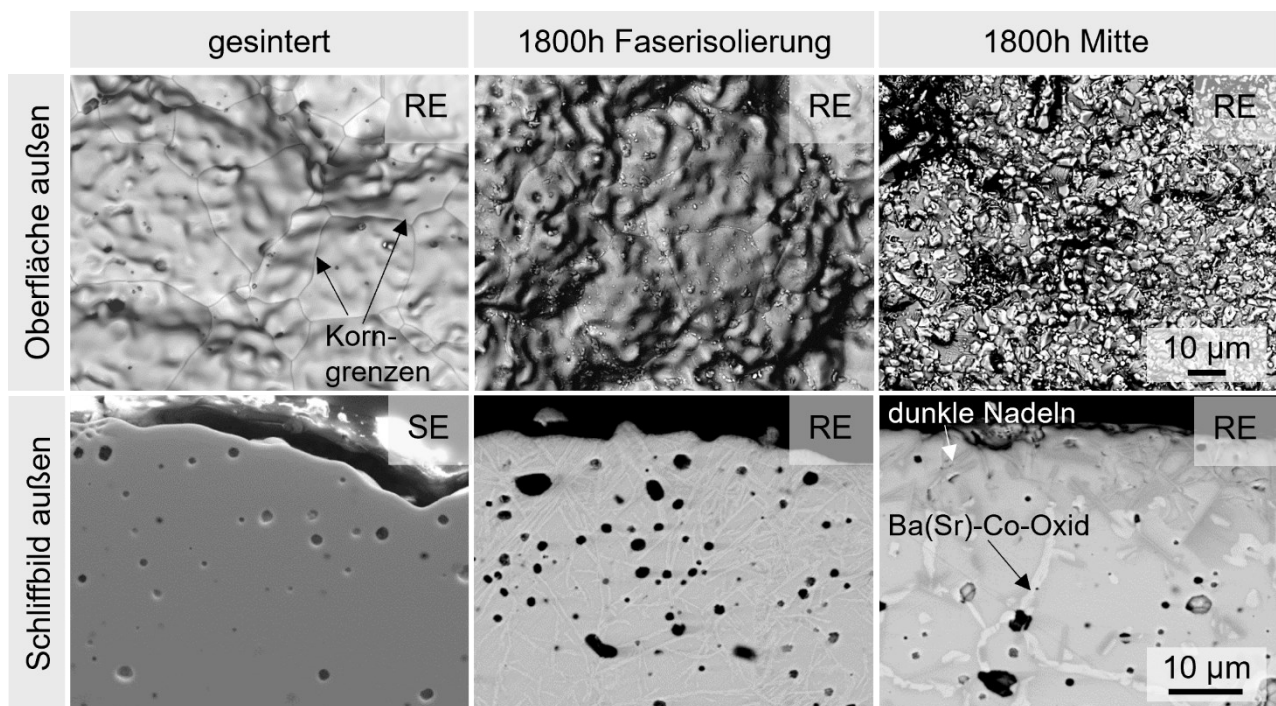
Der detektierte Schwefel tritt in geringem Gehalt an der Bruchposition und stark konzentriert am geschlossenen Membranende auf. Aluminium und Silizium liegen in Form von Oxiden vor und entstammen vermutlich dem Isolationsmaterial, das als hochreine Al_2O_3 -Faserisolation beschafft wurde. Bemerkenswert ist, dass aus dem Fasermaterial, mit einem Al:Si-Verhältnis von 31:1, weniger Aluminium als Silizium auf das Membranrohr übergeht. Auf dem Membranrohr beträgt das Verhältnis 1:5. Dies ist ein Indiz dafür, dass überwiegend Silizium mit dem Membranrohr reagiert hat und nicht nur Stäube der Faserisolation auf dem Membranrohr anhaften.

Tabelle 2.7: Mittelwerte und Standardabweichung der Flächen-EDX und -WDX in mol%

	O	Al	Si	S	Cr	Fe	Co	Sr	Ba
WDX: BSCF gesintert ¹⁴	56,4 ±0,1	-	-	-	-	4,3 ±0,1	17,0 ±0,1	11,3 ±0,1	11,0 ±0,1
EDX: Bruchstelle innen ⁴	56,9 ±0,4	-	-	-	-	4,2 ±0,1	16,9 ±0,5	10,7 ±0,2	11,3 ±0,1
EDX: Bruchstelle außen ⁴	55,5 ±0,5	1,4 ±0,4	6,9 ±0,1	0,5 ±0,3	1,9 ±1,1	1,8 ±0,5	7,1 ±1,3	10,4 ±1,0	14,4 ±1,2
EDX: Membranende außen ³	59,1 ±0,4	-	-	3,8 ±0,4	-	3,8 ±0,1	12,8 ±0,5	9,7 ±0,2	10,8 ±0,1
EDX: Faserisolierung ¹	67,6	31,4	1	-	-	-	-	-	-

EDX-Werte kohlenstoffbereinigt nach Gleichung (18). Hochgestellter Index = Anzahl der Messstellen.

Bild 2.17 gibt weitere Informationen zur Morphologie der Außenseite nach 1800 h Permeationsbetrieb im Vergleich zur gesinterten Oberfläche. Bei der „strukturierten“ Oberfläche aus **Bild 2.16c** handelt es sich um die ehemaligen Granulatgrenzen des Grünkörpers. Die Körner sind während der Sinterung über die Granulatgrenzen hinweggewachsen.

**Bild 2.17:** REM-Bilder der Membranaußenseite vor/nach Permeation, teils aus [33]

Nach 1800 h Modulbetrieb liegen vereinzelte Partikel auf der Oberfläche an der Position der Faserisolierung und viele solcher Partikel in der heißen Membranzone. Mit hoher Vergrößerung, Punktmessung und vermutlich kleinerer Beschleunigungsspannung (kleineres Eindringvolumen) als in **Tabelle 2.7** konnten diese Partikel mittels EDX als chromreiche schwefelhaltige Partikel identifiziert werden.

Neben dem starken Partikelbelag in der heißen Zone, fallen auch helle Phasen an den Korngrenzen auf. Diese sind an Strontium verarmt und nahezu frei von Eisen. Dies ist ein starkes Indiz für die Bildung der hexagonalen Phase, die als $\text{Ba}(\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ charakterisiert wurde [84]. Auffällig ist, dass die hexagonale Korngrenzphase nicht bis an die Außenseite heranreicht, sondern von einem etwa 10 μm tiefen Bereich dunkler Nadeln in einem leicht zersetzten BSCF abgelöst wird. Die hexagonale Phase liegt auch bereits bei den mittleren Temperaturen im Isolationsbereich vor. Dort ist sie aufgrund der veränderten Keimbildungs- und Wachstumskinetik feiner und dichter [79, 84]. Die Ausbildung der hexagonalen Phase innerhalb der heißen Zone war nicht erwartet worden, da sie Literaturangaben zufolge an Luftatmosphäre nicht oberhalb 850 $^{\circ}\text{C}$ [78, 79] bzw. 800 $^{\circ}\text{C}$ [116] auftreten sollte. Die Kesseltemperatur wurde auf Basis dieses Wissensstands auf mindestens 850 $^{\circ}\text{C}$ festgelegt (siehe **Tabelle 2.7**) und betrug bei den untersuchten Membranen aus Testlauf 3 etwa 860 $^{\circ}\text{C}$. RUTKOWSKI et al. untersuchten ebenfalls BSCF-Membranrohre nach über 2000 h Permeationsbetrieb und identifizierten hexagonale Phase sowohl an der Luft als auch an der Permeatseite, jedoch nur in Bereichen, bei denen die Temperatur etwa zwischen 720 und 800 $^{\circ}\text{C}$ lag [142]. Die Bildung der hexagonalen Phase ist auf der Membraninnenseite in **Bild 2.18** ähnlich.

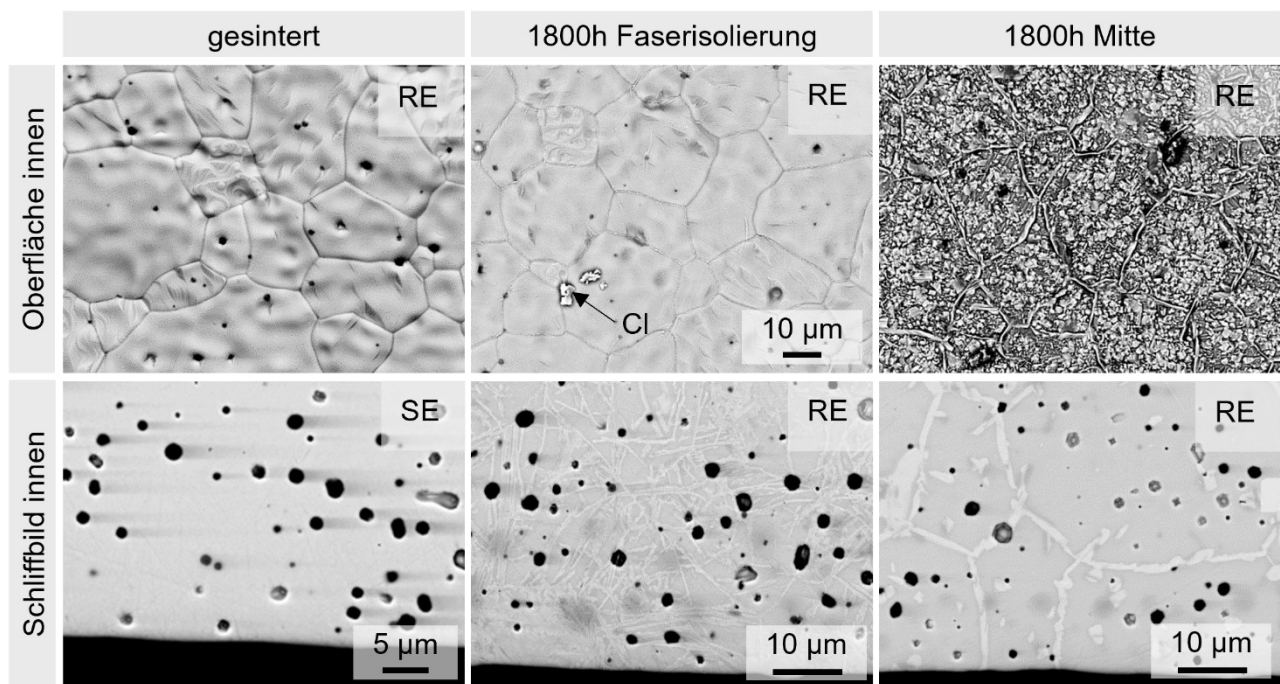


Bild 2.18: REM-Bilder der Membraninnenseite vor/nach Permeation, teils aus [33]

Allerdings treten hier keine dunklen Nadeln auf und die hexagonale Phase dringt vollständig bis zur Innenseite vor. Auf der Oberfläche in der heißen Zone liegt die hexagonale Phase an den Korngrenzen und den Körnern vor. Es wird kein Chrom nachgewiesen, sondern erneut ein eisen- und strontiumverarmtes BSCF.

EDX-Linienscans von Querschliffen der verfärbten Bereiche konnten keine fremden Elemente wie Al, Si, S oder Cr nachweisen. Da diese Elemente jedoch direkt auf der Oberfläche gemessen wurden (siehe **Tabelle 2.7**), müssen diese Schichten in einem oberflächennahen Bereich bis maximal 1 μm auftreten. Zudem zeigten sich in Linienscans entlang der gesamten Wandstärke auch keine Gradienten der A und B-Kationen. Solch ein Gradient wurde von BUYSSE et al. nach Permeationsbetrieb von BSCF-Hohlfasern beobachtet [96]. Strontium reicherte sich aufgrund des Effekts der „kinetischen Entmischung“ [143] an der Außenseite an und an der Innenseite ab. SCHLEHUBER beobachtete nur bei LSCF, nicht jedoch bei BSCF eine kinetische Entmischung [144].

Werden Schliffbilder des gesinterten BSCF mit solchen nach Modulbetrieb verglichen, sind hinsichtlich Form und Verteilung der Poren und Körner keine offensichtlichen Unterschiede erkennbar. Ein exemplarisches REM-Bild nach Moduleinsatz zeigt **Bild 2.19a**.

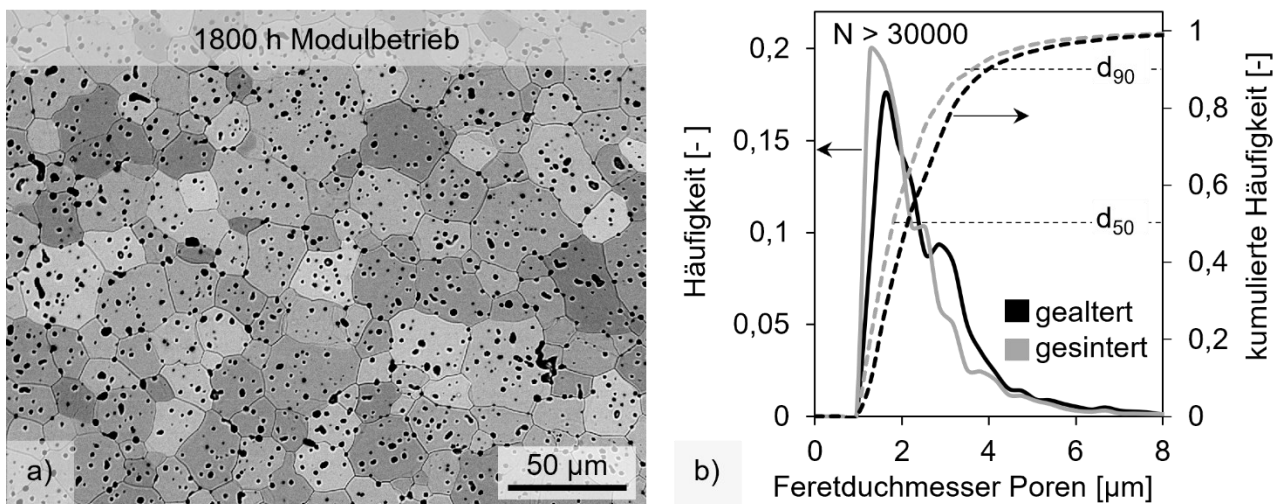


Bild 2.19: a) exemplarisches RE-Bild von BSCF nach thermischer Ätzung, b) Porengrößen des BSCF im gesinterten Zustand sowie nach 1800 h Alterung im Modulbetrieb

Zahlreiche, meist sphärische und isolierte Poren treten überwiegend intrakristallin auf. Die Korngrenzen sind leicht gekrümmt, da sie durch die wenigen interkristallinen Poren festgehalten werden. Porencluster treten selten auf. Die quantitative Bildanalyse ergibt leichte Unterschiede zwischen den gesinterten und im Modul gealterten Membranrohren. In die Auswertung gingen Bildausschnitte von der Membraninnen- und -außenseite ein, da hier keine Unterschiede erkannt wurden. Die Gesamtporosität nimmt von $4,2 \pm 0,3 \text{ vol\%}$ auf $5,8 \pm 0,5 \text{ vol\%}$ zu. Dies geht einher mit einer Porenvergrößerung, siehe **Bild 2.19b**.

Der volumenkorrigierte Feretdurchmesser d_{50} steigt demnach von 1,8 μm auf 2,1 μm und auch d_{90} steigt von 4,0 μm auf 6,3 μm . Die Unterschiede sind gering, aber aufgrund der großen Anzahl der untersuchten Poren (>30.000) und Bildausschnitte (7) statistisch

belastbar. Die Korngrößenanalyse in **Bild 2.20** weist ebenfalls den Trend zur Vergrößerung im Histogramm den charakteristischen Korndurchmessern d_{10} , d_{50} und d_{90} nach.

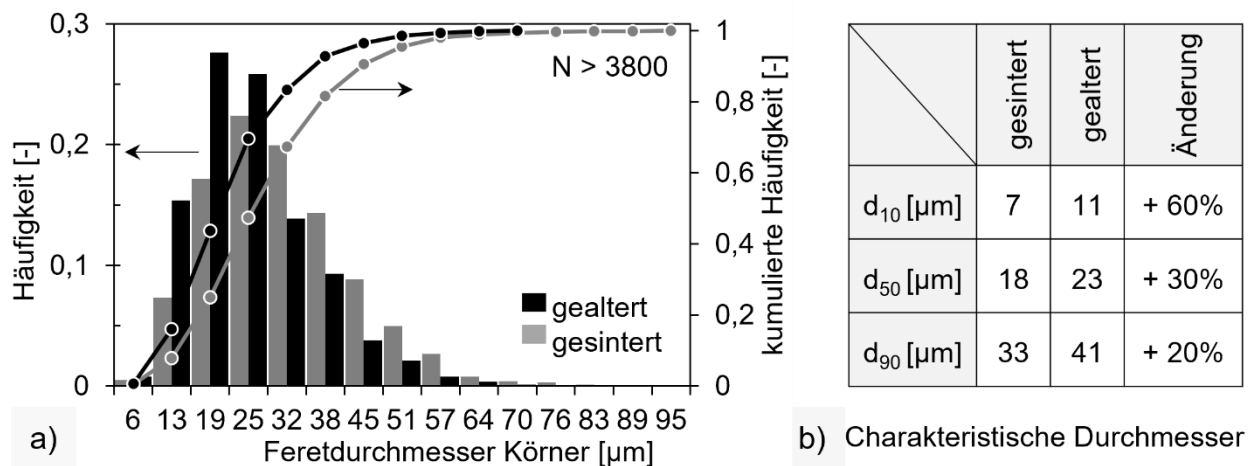


Bild 2.20: Korngrößenverteilung vor und nach 1800 h Alterung im Modulbetrieb

Die Betriebstemperatur des Moduls liegt bei 78 % der Sintertemperatur. Somit ist die beobachtete Kornvergrößerung maßgeblich auf „Nachsintern“ zurückzuführen, bei dem typischerweise die großen Körner auf Kosten der kleinen Körner wachsen. Die ermittelten Werte für die Kornvergrößerung nach 1800 h Modulbetrieb sind tendenziell vergleichbar mit Werten von KALETSCH [119]. Während einer künstlichen Alterung bei 850 °C von 1500 h ohne anliegenden Partialdruckgradienten stellte sie Änderungen von 50, 38 bzw. 31 % fest, wenngleich die Korngröße insgesamt mit Werten im gesinterten Zustand von 16, 34 und 58 µm für d_{10} , d_{50} und d_{90} deutlich höher lag. Die Porosität veränderte sich durch Alterung nicht. Da gleiches BSCF-Granulat sowie identische Sinterzyklen in der vorliegenden Arbeit und [119] verwendet wurden, sind die Unterschiede vermutlich auf eine veränderte Grünkörperdichte zurückzuführen. Bei den uniaxial gepressten Proben aus [119] ist die Grünkörperdichte inhomogener und niedriger, als bei isostatisch gepressten dünnwandigen Rohren.

Durch Stofftransport infolge des Nachsinterns kann interkristalline Porosität abgebaut werden. Ebenfalls häufig tritt Porenvergrößerung durch Ostwald-Reifung auf. Ein Anstieg der Gesamtporosität infolge eines Nachsinterns ist untypisch und wurde auch bei der künstlichen Alterung von Kaletsch [119] nicht beobachtet. Es ist daher davon auszugehen, dass der leichte Anstieg der Gesamtporosität durch die Permeation verursacht wird, die durch die gerichtete Leerstellendiffusion ebenfalls die Porenvergrößerung bedingt.

2.5.3 Festigkeitsdegradation durch Belastungen im Modulbetrieb

Bei Durchführung der Kreisringprüfung traten meist „keramiktypische“ Kraft-Weg-Kurven mit linear-elastischem Anstieg bis zum Sprödbbruch auf, sowie gelegentlich Kurven mit mehreren Maxima, siehe **Bild 2.21a**. Nach dem ersten Hauptmaximum waren diese Proben jedoch optisch noch intakt. Bei Fortsetzung der Prüfung wurde das erste Kraftmaximum nicht wieder erreicht, weshalb immer ausschließlich das erste Maximum in die Berechnung der Bruchspannung einging. Die Prüfzeit betrug, wie z.B. in DIN EN ISO 843-1 gefordert, unter 15 s. Der zackenartige Verlauf der Prüfkraft bei einigen Proben ist möglicherweise auf die Stabilisierung einzelner Bruchsegmente durch Reibung zurückzuführen. Häufig traten, wie aufgrund der Positionen maximaler Zugspannungen zu erwarten war, halbierte oder geviertelte Kreisringbruchstücke auf, siehe **Bild 2.21b**.

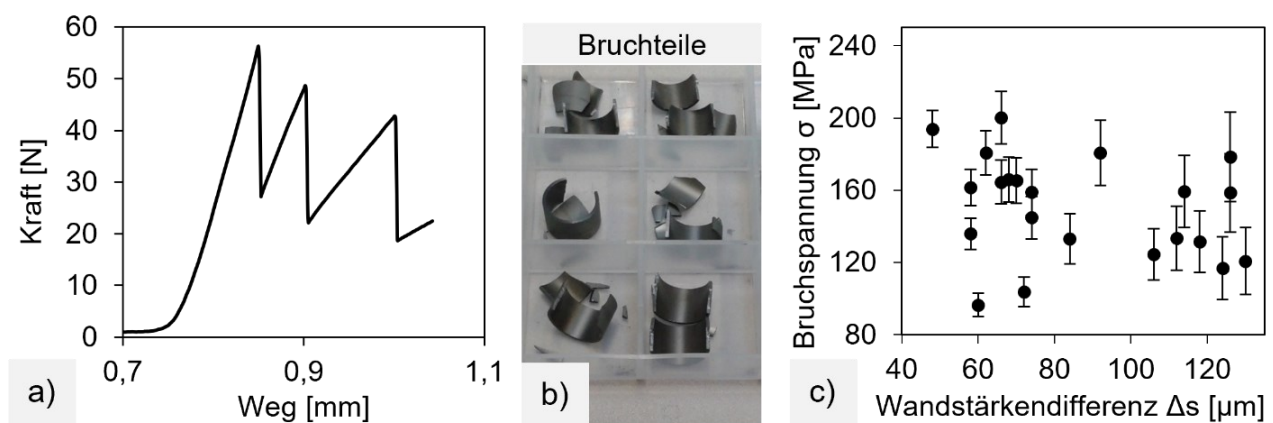


Bild 2.21: a) Kraft-Weg-Kurve mit mehreren Maxima, b) Bruchbilder, c) Punktwolke von Referenzserie 1 in der Auftragung Bruchspannung vs. Wandstärkendifferenz

Wie exemplarisch für zwei Kreisringproben in **Tabelle 2.8** dargestellt, hat hinsichtlich der vier Fehlerbeiträge von u_F , u_d , u_l und u_s in Gleichung (17) fast ausschließlich die Wandstärke s einen Einfluss auf die Unsicherheit der Bruchspannung u_σ . In Serie A und der Referenzserie 1 wurden daher alle Kreisringe aus Membranrohren entnommen, bei denen die Differenz der maximalen und minimalen Wandstärke vor Trennen zu $<150 \mu\text{m}$ bestimmt wurde. Die Auftragung der ermittelten Bruchspannungen von Referenzserie 1 in **Bild 2.21c** zeigt jedoch keine signifikante Abnahme der Bruchspannung mit Erhöhung der Wandstärkendifferenz im untersuchten Bereich.

Tabelle 2.8: Gaußsche Fehlerfortpflanzung nach Gleichung (17), Rohdaten in [1] F

Probe 7-9 (Referenzserie 1)	$u_\sigma = \sqrt{0 + 1 + 0 + 101} \approx 10 \text{ MPa}$
Probe 14-12 (Referenzserie 1)	$u_\sigma = \sqrt{0 + 1 + 0 + 347} \approx 19 \text{ MPa}$

Die ermittelten Weibullparameter der Versuchsserien A-D nach Vorschädigung sowie der zugehörigen Referenzserien ohne Vorschädigung fasst **Tabelle 2.9** zusammen. Graphisch

dargestellt sind die Resultate in **Bild 2.22**. Die zugrundeliegenden Messdaten und daraus berechnete Größen sind als Rohdaten in Dokument F in [1] publiziert.

Tabelle 2.9: Weibullparameter der Kreisringprüfung

	Kantenqualität	Vorschädigung	m [-]	σ_0 [MPa]
Referenz 1	poliert	-	$6,2 \pm 0,3$	$162 \pm 0,3$
Referenz 2	geschliffen	-	$5,2 \pm 0,2$	117 ± 2
Serie A1	poliert	Thermoschock	$6,4 \pm 0,5$	151 ± 2
Serie A2			$6,2 \pm 0,4$	109 ± 1
Serie A3			$1,9 \pm 0,1^{(2)}$	$84 \pm 1^{(2)}$
Serie A4			$4,9 \pm 0,3^{(3)}$	$16 \pm 1^{(3)}$
Serie B	poliert	Alterung	$6,8 \pm 0,4$	142 ± 1
Serie C	geschliffen	chem. Reaktion	$5,9 \pm 0,6$	98 ± 2
Serie D	poliert	Thermozyklisierung	$3,1 \pm 0,4$	96 ± 2

Hinweis: Hochgestellte Indizes beschreiben die Anzahl während der Vorschädigung gebrochener Proben

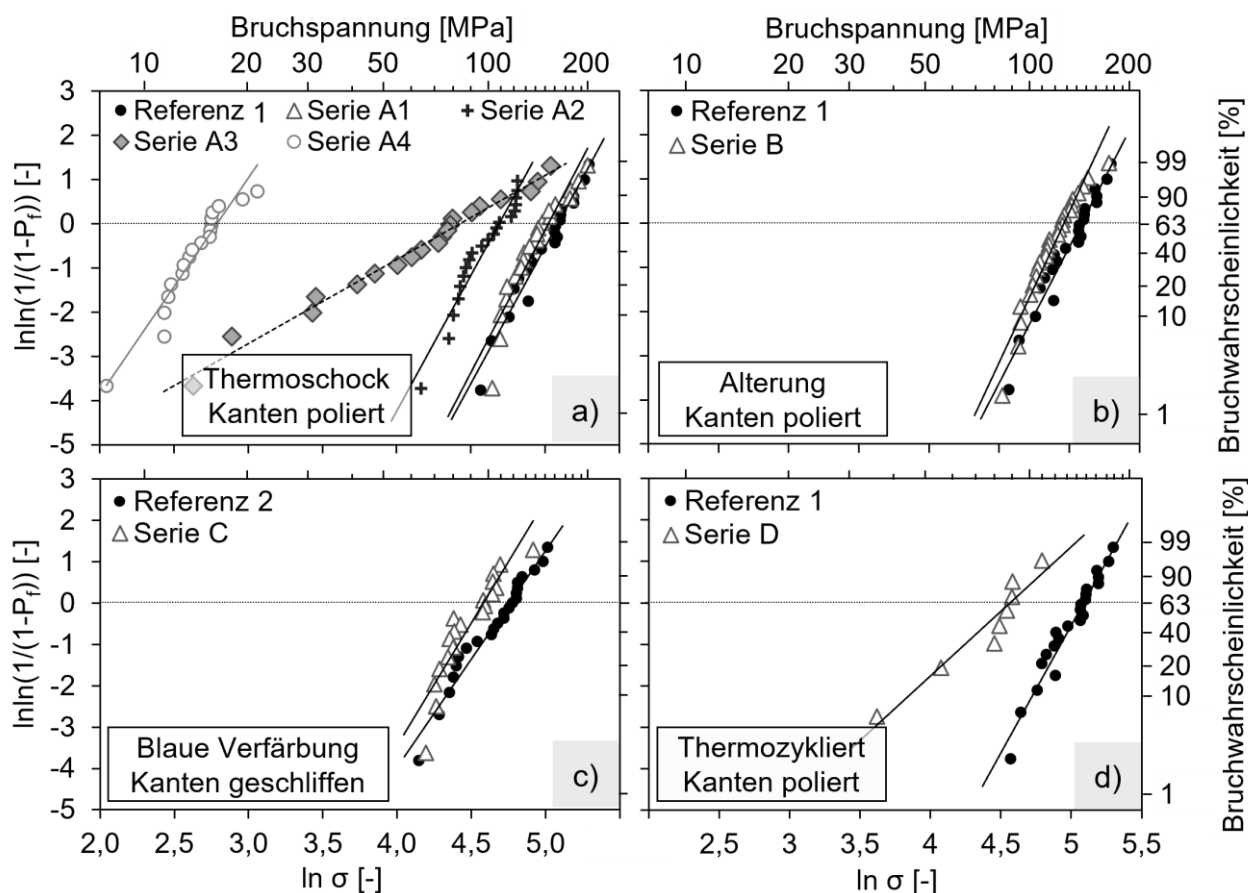


Bild 2.22: Weibulldiagramme der Kreisringprüfung nach Vorschädigung

Eindeutig zeigt sich der Festigkeitsverlust mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit während der Thermoschockbehandlung von -7% in Serie A1 über -33% und -48% in den Serien

A2 und A3 bis zu -90% in Serie A4, siehe **Bild 2.22a** und **Tabelle 2.9**. Dass in den filigranen Hohlzylinder-Proben mit Wandstärken unter 1 mm so starke Festigkeitsabnahmen durch Thermoschock auftreten, war nicht erwartet worden. Neben der Größe der bruchauslösenden Defekte ändert sich zudem ab Versuchsreihe 3 offensichtlich die Verteilung der kritischen Defektart, da der Weibullmodul einen starken Sprung von etwa 6 auf 2 aufweist. Zu berücksichtigen ist bei Serie A3 bzw. A4, dass es durch den Thermoschock bereits zu Brüchen bei zwei bzw. drei Proben kam. Somit ist eine korrekte Weibullauswertung bei diesen Serien nicht möglich, da Bruchspannungen von 0 MPa auf der Abszisse bei $-\infty$ liegen. Zu Vergleichszwecken wurden die vorzeitigen Ausfälle bei der Auswertung angenommen, aber als hochgestellter Index bei den Weibullparametern in **Tabelle 2.9** erwähnt.

Inwieweit Gefügeveränderungen während des Moduleinsatzes durch Kriechen, Gefügevergrößerung oder Permeation festigkeitssenkend wirken, wurde durch Prüfung von Proben untersucht, die nach Moduleinsatz aus Membranen in der heißen Zone entnommen wurden. Die Resultate in **Bild 2.22b** und **Tabelle 2.9** zeigen eine leichte Reduzierung der charakteristischen Festigkeit um -12 % (162 MPa zu 142 MPa) im Vergleich zur Referenzserie 1. Der Weibullmodul ändert sich dabei nicht signifikant. Die Proben der Serie C aus blau verfärbten Membranabschnitten waren im Modulbetrieb Temperaturen im Bereich 400-750 °C ausgesetzt. Sie wiesen geschliffene Kanten auf und sind daher zu Vergleichszwecken in **Bild 2.22c** und **Tabelle 2.9** mit Referenzserie 2 verglichen. Es zeigt sich ein leichter Abfall der charakteristischen Festigkeit (117 MPa zu 98 MPa) um 16 % bei nicht signifikantem Anstieg des Weibullmoduls. Die Veränderungen sind ähnlich, wie bereits zwischen Serie B und Referenzserie 1 beobachtet, allerdings auf einem deutlich geringeren Spannungsniveau infolge der zusätzlichen Kantendefekte.

In **Bild 2.22d** und **Tabelle 2.9** sind die Datenpunkte aus den Festigkeitsuntersuchungen nach Thermozyklierung gemeinsam mit der Referenzserie 1 aufgetragen. Da es sich um eine sehr geringe Probenanzahl (N=8) handelt, ist die übliche Datenauswertung nach WEIBULL mit großer Unsicherheit behaftet. Dennoch sind die Trends einer Festigkeitssenkung (162 MPa zu 96 MPa) und einer Steigerung der Streuung (6 zu 3) durch die Abflachung der Ausgleichsgeraden und Verschiebung nach links zweifelsfrei erkennbar.

Die ermittelte Festigkeitsdegradation wird in jeder Serie durch verschiedene Gefügeschädigungen verursacht. Die Gefügeveränderungen infolge der Alterung und der blauen Verfärbung wurden im Kapitel 2.5.2 bereits beschrieben. Zur Bewertung der Gefügeschädigung infolge der Thermoschockbeanspruchung wurden ebenfalls Schliffbilder angefertigt. Im Gegensatz zur Referenzprobe sind nach Thermoschock Mikrorisse im Probeninnern sichtbar (**Bild 2.23**). Die meisten dieser Risse verlaufen erwartungsgemäß

in radialer Richtung. Sie werden durch tangentielle Zugspannungen initiiert, die in der schneller abkühlenden Randschicht der Hohlzylinder aufgebaut werden. Die Risslänge variiert zwischen 20 und 200 μm . Ein Anstieg der mittleren Risslänge oder der Rissdichte mit zunehmender Thermoschockbelastung ist nicht ersichtlich.

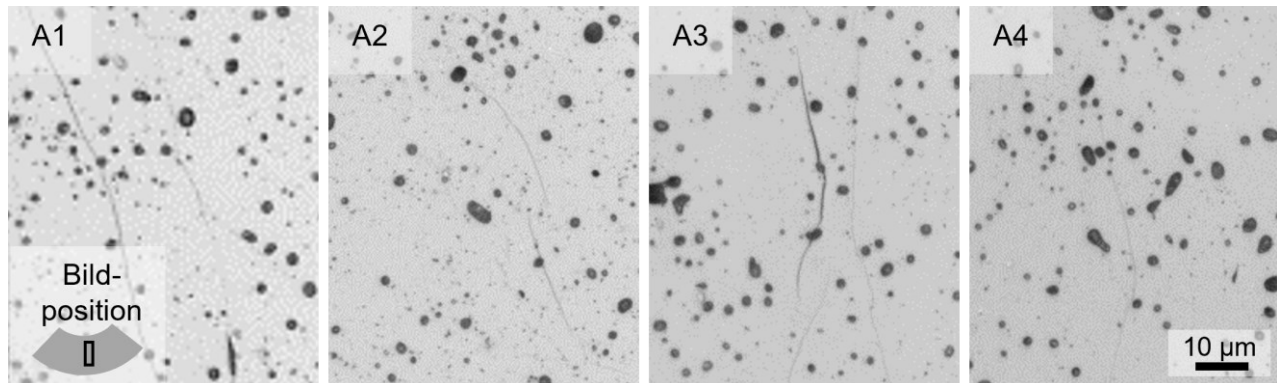


Bild 2.23: Lichtmikroskopische Bilder präparierter Bruchstücke der Serien A1 bis A4

2.5.4 Membranlebensdauer unter statischer Zugbeanspruchung

Anhand einer Fotodokumentation der BSCF-Membranen und der Belastungsstäbe aus Al_2O_3 wurde die Zeit bis zum Bruch für jede Membran separat ermittelt. Kein Membranbruch trat während des Aufheizens auf. **Bild 2.24** zeigt daher die Ergebnisse ab dem Zeitpunkt der isothermen Haltephase bei 850 °C ($t = 0 \text{ h}$).

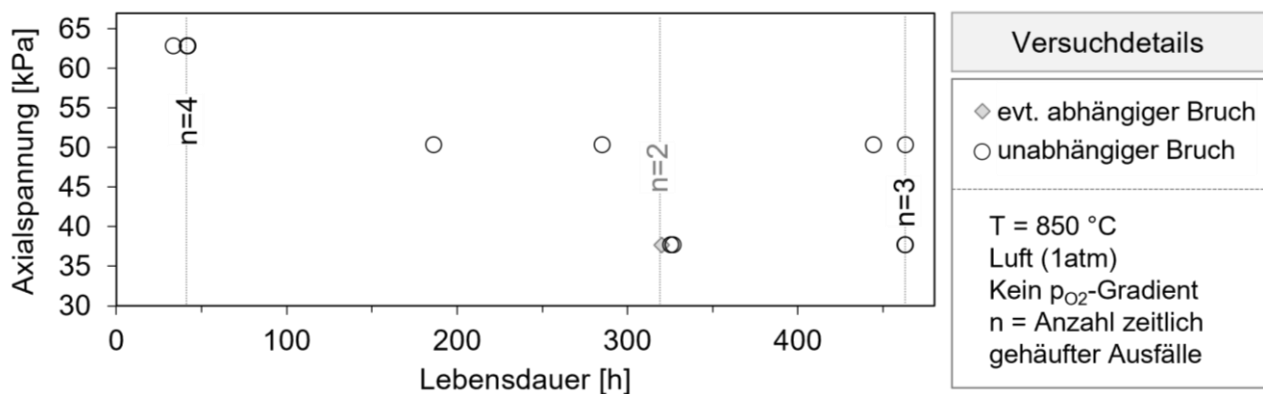


Bild 2.24: Lebensdauer einzelner Membranrohre unter axialer Zugspannung

Membranrohre, die unter höheren Zugspannungen stehen, versagten im Trend früher. Von insgesamt 15 Membranrohren versagten neun Membranrohre nacheinander in engen Zeitabständen, wie durch Einzelfotos dokumentiert. Diese Proben sind mit der Probenanzahl n und einer vertikalen Linie in **Bild 2.24** gekennzeichnet. Nach 320 Stunden fielen zwei Membranen, mit grauen Rauten markiert, möglicherweise gleichzeitig aus (zwei Ausfälle auf einem Foto). Eine dieser beiden Membranen könnte demnach abhängig infolge eines Dominoeffekts versagt haben (1 von 15). Mindestens 93 % (14 / 15) der Membranrohre versagten somit rein aufgrund der statischen Belastung. Über die Größeneffektgleichung

berechnet, ergibt die charakteristische Bruchspannung einer Membran, basierend auf den Kennwerten aus dem 4-Kugel-Versuch bei 850 °C (siehe **Tabelle 2.3**) und dem effektiven Volumen einer Membran von ca. 20000 mm³, den Wert von 32 MPa. Der Unterschied zwischen Prognose der Kurzzeitfestigkeit und experimenteller Beobachtung des Versagens durch unterkritisches Risswachstum im Bereich 30 kPa bis 60 kPa beträgt somit drei Größenordnungen.

2.5.5 Finite Elemente Simulationen

2.5.5.1 Spannungsverteilung der Kreisringversuche

Durch FE-Simulation ergibt sich die Spannungsverteilung im Kreisringtest gemäß **Bild 2.25**. Dabei sind die obere und untere Innenseite etwa doppelt so hoch belastet wie die seitlichen Außenseiten. Die dort positionierten Volumenelemente tragen signifikant zum effektiven Volumen bei und bilden den versagenskritischen Bereich. Das Ergebnis ist vergleichbar zu Simulationen in [145, 146].

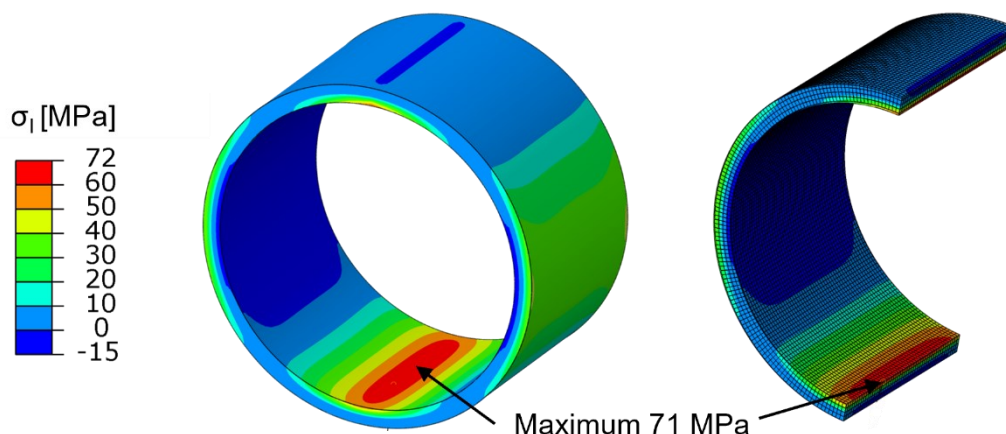


Bild 2.25: Simulierte Spannungsverteilung im Kreisringtest

Das effektive Volumen und die resultierende Normierungsspannung der verschiedenen Probenserien sind in **Tabelle 2.10** gegeben. Aufgrund des sehr kleinen Weibullmoduls in Serie A3 und D wird das effektive Volumen groß, womit die entsprechende Normierungsspannung nicht mehr technologisch anwendbar ist (Markierung mit *).

Insgesamt liegen die Normierungsspannung und der Weibullmodul der Referenzserie 1 damit in einem ähnlichen Bereich, wie von ZWICK im 4-Kugel-Versuch (179 MPa, 7,1, [70]) und eigenen Bruchtests im 4-Kugel-Versuch (189 MPa, 8,8, [127]) für BSCF mit etwa 3 % Porosität ermittelt wurde. Ob das in [105] ermittelte effektive Volumen von 1,8 mm³ für den Kreisringtest korrekt ist, wird angezweifelt. Es erscheint zu niedrig für einen Weibullmodul von 6,7 und gleicher Probengeometrie wie in dieser Arbeit, weshalb die dort berechnete Normierungsspannung von 142 MPa nicht zu Vergleichen herangezogen wird.

Tabelle 2.10: Effektives Volumen und Normierungsspannung der Kreisringtests

	Kantenqualität	Vorschädigung	m [-]	σ_0 [MPa]	V_{eff} [mm ³]	σ_{0V} [MPa]
Ref. 1	poliert	-	6,2	162	6,2	218
Ref. 2	geschliffen	-	5,2	117	7,6	173
Serie A1	poliert	Thermoschock	6,4	151	6,0	200
Serie A2			6,2	109	6,2	146
Serie A3			1,9	84	29,4*	497*
Serie A4			4,9	16	8,2	25
Serie B	poliert	Alterung	6,8	142	5,7	183
Serie C	geschliffen	chem. Reaktion	5,9	98	6,6	135
Serie D	poliert	Thermozyklierung	3,1	96	14,7*	229*

Die Abnahme der Normierungsspannung im 4-Kugel-Versuch infolge einer 3000 stündigen Alterung bei 850 °C von 189 MPa [127] auf 136 MPa [119] beträgt 28 %. Im Vergleich dazu nimmt die Normierungsspannung nach 1800 h Alterung im Oxycoal-AC Pilotmodul von 218 MPa auf 183 MPa um nur 16 % ab. Werden die durch chemische Reaktion beeinflusste Kreisringproben betrachtet (Referenz 2 vs. Serie C), so liegt die Abnahme der Normierungsspannung bei 22 %.

2.5.5.2 Spannungsverteilung in den Membranrohren

Die simulierten Spannungen nach Aufheizen und Beanspruchung unter 10 bar Außendruck und -50 mbar Innendruck, daraus resultierenden chemischen Dehnungen, sowie der Belastung durch das Eigengewicht sind in **Bild 2.26** dargestellt.

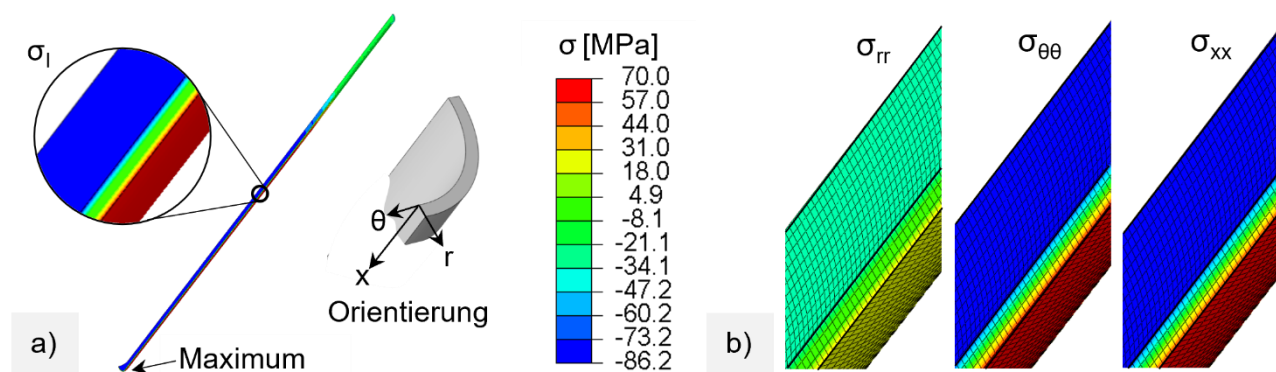


Bild 2.26: Spannungsverteilung nach Aufheizen und Druckbelastung in Schritt 1: a) Erste Hauptspannung, b) Spannungskomponenten bei $x=0,5$. Dargestellt ist $\frac{1}{4}$ des Membranrohrs in Zylinderkoordinaten und Orientierung nach Skizze. Detaillierte Spannungsverläufe in radialer Richtung sind in **Bild 6.9** im Anhang auf Seite 171 gegeben.

Dabei treten sehr hohe Zugspannungen bis zu 70 MPa in axialer und tangentialer Richtung an der Außenseite auf. Hierbei handelt es sich um Spannungen aufgrund der chemisch induzierten Dehnungen, was u.a. daran zu erkennen ist, dass sie sich erst ab etwa 500 °C bei $x > 0,15$ bilden. Das Spannungsmaximum wird am geschlossenen Membranende erreicht. Die simulierte Spannungsverteilung ist plausibel und stimmt qualitativ mit Simulationen von Kwok et al. überein [110]. Die Autoren berechneten bei tubularen, geträgerten und folglich dünneren BSCF-Membranen maximale Tangential- und Axialspannungen von 20 MPa.

Die Verteilung der Spannungskomponenten von der Klebstelle bis zum geschlossenen Membranende auf der Membraninnenseite sowie der Außenseite ist in **Bild 2.27** zu Beginn des Kriechens ($t = 0$ h) und zum Ende des Kriechens ($t = 1000$ h) dargestellt.

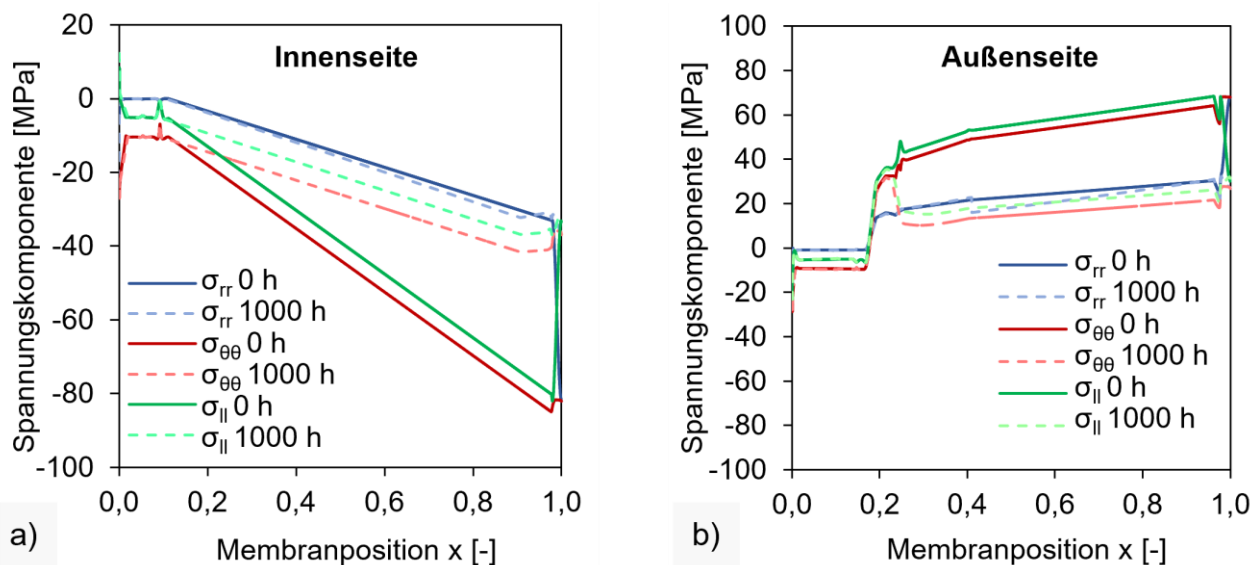


Bild 2.27: Änderung der Spannungskomponenten während 1000 h Kriechen bei 850 °C

Durch die Fixierung und die Rundung des Membranendes treten Abweichungen vom abfallenden Spannungsverlauf auf der Innenseite und ansteigenden Spannungsverlauf auf. Diese Positionen waren jedoch im Modulbetrieb nicht versagensrelevant. Während des Kriechens gleichen sich die Spannungskomponenten auf der Innenseite durch Relaxation an. Auf der Außenseite bleiben die Tangential- und Axialspannungen bis zur Position $x = 0,21$ (≈ 11 cm) unverändert und nehmen danach ab. Dies führt zu einem lokalen Maximum nach 1000 h Kriechdauer. Für sehr lange Zeiten > 1000 h ist davon auszugehen, dass sich die Spannungen auf der Innen- und Außenseite angleichen werden, um die chemischen Dehnungen wie in [147] vollständig zu relaxieren. Im Übergangsbereich und in der kalten Zone sind die Kriechraten dafür offensichtlich nicht ausreichend. Das resultierende lokale Spannungsmaximum und dessen zeitabhängige Ausbildung ist auch im Verlauf der ersten Hauptspannung auf der Außenseite in **Bild 2.28** sichtbar.

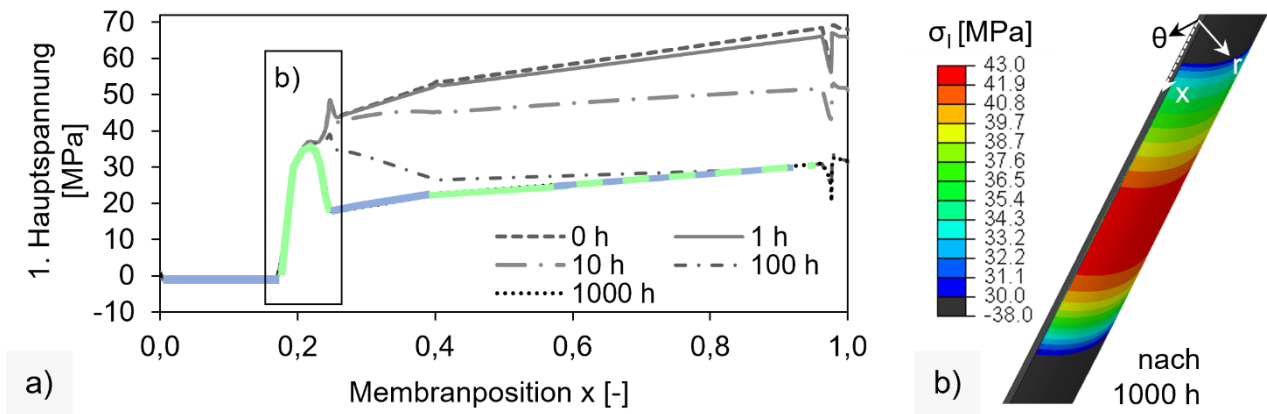


Bild 2.28: a) Veränderung der ersten Hauptspannung auf der Membranaußenseite während des Kriechens, b) erste Hauptspannung nach 1000 h Kriechen bei 850 °C

Die erste Hauptspannung folgt nach 1000 h dem Verlauf der Radialspannung (blau) und der Axialspannung (grün). Aus dem zeitlichen Verlauf der Spannungskomponenten (vergleiche **Bild 2.27**) kann geschätzt werden, dass auch bei Kriechzeiten über 1000 h das lokale Spannungsmaximum bei $x = 0,21$ erhalten bleibt, wohingegen das Spannungsniveau ab der Membranposition $x > 0,25$ noch leicht abfallen wird.

In Simulationsschritt 3 wurden innerhalb von 2 Minuten die Drücke entfernt und eine relative Abkühlung um 10 % simuliert. Diese Zustandsänderung führte innerhalb der Membranwand zu geringen Temperatur- und Spannungsgradienten. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen den Oberflächen und dem Inneren beträgt etwa 50 K wodurch lediglich Spannungsunterschiede von 2 MPa resultieren. Durch den Druckabfall und An gleich des Sauerstoffpartialdrucks werden chemisch induzierte Dehnungen auf der Innenseite abgebaut. Dies bedingt innenpositionierte Axial- und Tangentialspannungen (**Bild 2.29**). Diese steigen von der Position $x = 0,1$ mit $\sigma_{\theta\theta} = 2$ MPa beziehungsweise $\sigma_{xx} = 0$ MPa linear auf 47 MPa am Membranende an.

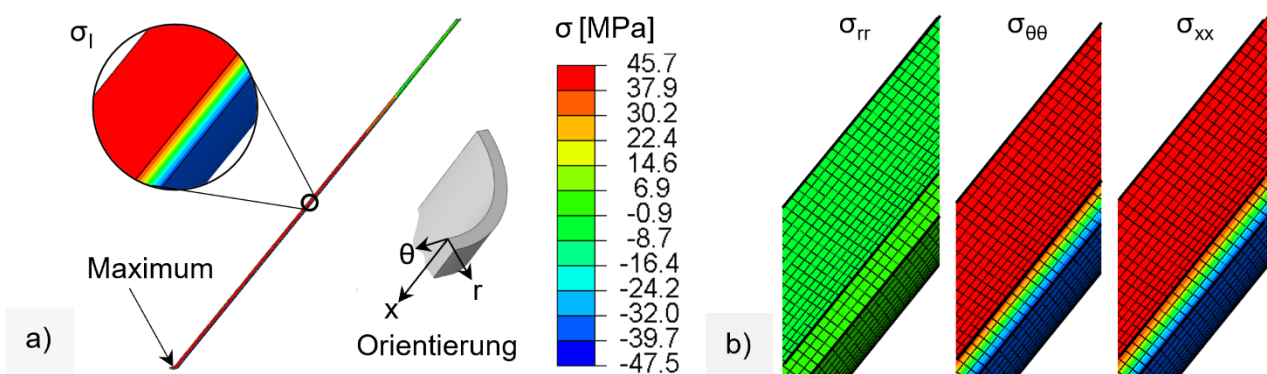


Bild 2.29: Spannungsverteilung nach Druckabfall und 10% Abkühlung innerhalb 120 s: a) Maximale Hauptspannung, b) Spannungskomponenten bei $x = 0,5$ mm. Dargestellt ist $\frac{1}{4}$ des Membranrohrs in Zylinderkoordinaten und Orientierung nach Skizze.

2.5.5.3 Effektives Volumen und Bruchwahrscheinlichkeit eines Membranrohrs

In der Simulation des Membranrohrs wurden die Schritte Anschalten (1), Permeation (2) und Notabschaltung (3) analysiert. Das effektive Volumen berechnete sich am Ende der drei Schritte aus der maximalen 1. Hauptspannung im Bauteil $\sigma_{l,max}$ (oft als σ_{peak} bezeichnet) und der zugehörigen Spannungsverteilungsfunktion. Darüber hinaus wurden drei Sets an Weibullparametern und zwei Versagenshypothesen verglichen, siehe **Tabelle 2.11**.

Tabelle 2.11: Bruchwahrscheinlichkeit nach der modifizierten Hauptspannungshypothese (HH) und dem Principle of independent Action (PIA) für verschiedene Weibullparameter-Sets nach Ende der Schritte Anschalten (1), Permeation (2) und Notabschaltung (3).

	Annahme	Superposition*			Kreisringserie Ref 1*,			4-Kugel-Versuche		
	Verweis	Bild 2.31 (Kapitel 2.6)			Tabelle 2.10			Tabelle 2.3		
	m [-]	3,3			5,4			7,4		
	σ_{ov} [MPa]	160			132			121		
	Schritt [-]	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	$\sigma_{l,max}$ [MPa]	70	43	47	70	43	47	70	43	47
HH	V_{eff} [mm ³]	2351	881	3161	1993	277	2474	1804	131	1981
	P_f [-]	1	1	1	1	0,48	1	1	0,07	0,85
PIA	V_{eff} [mm ³]	4156	1276	6177	3312	354	4763	2837	166	3758
	P_f [-]	1	1	1	1	0,56	1	1	0,08	0,97

* synthetische Weibullparameter wurden durch Superposition der separaten Schädigungsbeiträge aus dem Kreisringtest infolge Thermoschock, Alterung und thermischer Zyklierung ermittelt, Kennwerte aus RT-Versuchen wurden zu 850 °C-Kennwerten skaliert durch Reduktion des Weibullmoduls um 13 % und der Normierungsspannung um 39,5 %.

Unabhängig davon, welche Annahmen für die Weibullparameter getroffen oder Versagenshypothesen ausgewählt werden, ergibt sich für ein einzelnes Membranrohr bereits nach Aufheizen und Aufbringen der Drücke (1) ein sicheres Versagen. Nach 1000-stündiger Kriechrelaxation im Permeationsbetrieb (2) sinken die maximalen Hauptspannung und das effektive Volumen, was insbesondere bei Annahme der Weibullparameter aus dem 4-Kugel-Versuch sehr niedrige Versagenswahrscheinlichkeiten von 7-8 % ergibt. Die Notabschaltung (3) ist zwar kritischer einzuschätzen als der statische Permeationsbetrieb, jedoch ähnlich versagensrelevant wie das Anschalten (Schritt 1), bei dem jedoch keine Membranbrüche verzeichnet wurden. Insgesamt bleibt eine große Diskrepanz der vorhergesagten Ausfallwahrscheinlichkeit mit der experimentellen Beobachtung festzuhalten. Ein Vergleich der modifizierten Hauptspannungs- und PIA-Hypothese zeigt um einen Faktor 2 größere effektive Volumina, wenn alle drei Spannungskomponenten der PIA-Hypothese berücksichtigt werden. Dies ist durch den zuvor beschriebenen Spannungszustand mit gleichermaßen hohen Tangential- und Radialspannungen zu begründen. Die modifizierte Hauptspannungshypothese berücksichtigt nur eine dieser Spannungskomponenten.

2.6 Diskussion

2.6.1 Einfluss der inhomogenen Wandstärke auf die Festigkeit

In der rein statischen Auslegung der Membranrohre in Kapitel 2.2 und der Berechnung der Bruchspannungen wurden homogene Wandstärken von 920 μm angenommen. Mittels zerstörungsfreier Messtechnik wurden jedoch Inhomogenitäten nachgewiesen, die ein globales Minimum von 650 μm am Membranende beziehungsweise lokale Minimalwerte von etwa 750 μm am Bruchursprung einnehmen. Liegt das Minimum der Wandstärke seitlich, so liegt die mittlere Wandstärke, die in die Spannungsberechnung eingeht, an der hochbelasteten Position vor. Möglicherweise wird dann auch die seitliche Position mit dem Wandstärkenminimum versagensrelevant. Bei homogenen Wandstärken wird jedoch ein Hohlzylinder immer an den oben und unten positionierten Innenseiten versagen, da die FE-Simulationen (**Bild 2.25**) hier nahezu doppelt so hohe Spannungen ermittelt hatten, wie an den seitlichen Außenseiten. Der Grund für die deutliche Abweichung der analytischen Lösung von eigenen und fremden Simulationsergebnissen [145, 146] liegt in der Annahme des ebenen Spannungszustands. Dieser ist für quasi-zweidimensionale Kreisringe, aber nicht mehr für Hohlzylinder der Länge l mit $l/s > 6$ (hier: $l/s \approx 11$) gültig [148]. Die reale Spannungsverteilung bedeutet jedoch, dass bei ungünstiger Positionierung hohe Spannungen σ_{max} an der lokal dünnsten Wandstärke auftreten können. Diese werden jedoch bei der Berechnung der Bruchspannung des Hohlzylinders σ_i mittels Gleichung (16) unterschätzt. Eine illustrierte Beispielrechnung hierzu bietet Abschnitt 6.3.4 im Anhang auf Seite 172. Insgesamt können die ermittelten Weibullparameter aus den Kreisringtests für qualitative Vergleiche gut, für die quantitative Auslegung jedoch nur unter Kenntnis der Limitationen genutzt werden.

Der theoretisch abgeleitete Einfluss einer inhomogenen Wandstärke auf die Bruchspannung von Kreisringen konnte mit den Daten aus Referenzserie 1 in **Bild 2.21c** nicht nachgewiesen werden. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der erwähnten Vorselektion, die Kreisringe mit $\Delta s < 150 \mu\text{m}$ ausschloss, und somit in geringen Spannungsdifferenzen zwischen σ_{max} und σ_i resultierte. Die Positionierungseffekte wurden schließlich durch die werkstoffimmanente Streuung der Festigkeit aufgrund der Defektverteilung überlagert. Der technologische Weibullmodul aus dem Kreisringtest ist somit bei inhomogenen Wandstärken kein reiner Werkstoffkennwert. Dies könnte ebenfalls erklären, warum der Weibullmodul von Referenzserie 1 mit $m = 6,2$ unterhalb der Werte von ZWICK ($m = 7,1$ im Ball-on-Ring Test [70]) und eigenen Bruchtests ($m = 8,8$ im 4-Kugel-Versuch [127]) zurückbleibt.

2.6.2 Festigkeitsdegradation durch Oberflächen- und Gefügeveränderungen

Die hinreichend große Anzahl der Proben und vergleichbare Versuchsbedingungen erlauben trotzdem die Untersuchung der Festigkeitsdegradation bei diversen separierten Beanspruchungen. Gemeinsam mit der durchgeführten Gefügeanalyse ermöglicht dies eine Einschätzung kritischer Alterungsmechanismen.

Sowohl bei schleifender (Serie C) als auch bei polierender Hartbearbeitung (Serie B) lagen die Festigkeitsabfälle infolge der Alterung im Modulbetrieb in Vergleich zur jeweiligen Referenz 1 bzw. 2 bei etwa 15 %. Dies ist ein Indiz, die Festigkeitsabfälle nicht auf chemische Veränderungen an der Position des Bruchursprungs zurückzuführen, sondern auf den allgemeinen Gefügezustand der gealterten Membranrohre. Eine vergleichende Korngrößenbestimmung mittels REM-Aufnahmen thermisch geätzter Schlitze von Membranen im gealterten und ungealterten Zustand konnte eine Kornvergröberung durch den Moduleinsatz nachweisen. Zudem erhöhte sich die globale Porosität von 4,2 % auf 5,8 % bei gleichzeitiger Erhöhung des Porendurchmessers d_{90} von 4,0 μm auf 6,3 μm . Bei der Porengrößenanalyse wurden jedoch nur Poren oberhalb des Schwellwerts von 1 μm Durchmesser detektiert, da die Vergrößerung so gewählt war, dass eine repräsentative Fläche untersucht werden konnte. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass im gesinterten Zustand sehr viele kleine Poren vorlagen, die nicht detektiert werden konnten und erst infolge der Porenvergröberung messbar wurden.

Mit der Veränderung der Korngröße und der Porosität infolge eines Permeationsbetriebs beschäftigten sich wenige Arbeitsgruppen. So bestätigt lediglich die qualitative Beobachtung einer Kornvergröberung und Porenkoaleszenz bei LSCF- und LSC-Membranen durch LEIN [143] die eigenen Beobachtungen. Häufiger und umfassend sind die chemischen Veränderungen dokumentiert. Die koexistierende hexagonale Phase wurde in sehr ähnlicher Ausprägung wie in dieser Arbeit nach Einsatz von BSCF-Membranrohren im Demonstratormodul der Arbeitsgruppe KRIEGEL an den Positionen unterhalb von 850 °C beobachtet [142]. Zur reversiblen Bildungskinetik berichten mehrere Forschergruppen [79, 83–85]. Wie sich jedoch die Zweiphasigkeit auf die Festigkeit des BSCF auswirkt, ist nicht bekannt. Generell bedingen Ausscheidungen in der festen Phase Mikroeigenstressungen aufgrund der Dehnungsunterschiede. Bei der Umwandlung des kubischen zum hexagonalen BSCF-Polymorph berechnete SVARCOVA eine Volumenabnahme um 7 bis 9 % bei gleichzeitiger Zunahme der Nichtstöchiometrie δ [83]. Die daraus resultierenden Mikroeigenstressungen sowie die neu gebildeten inkohärenten Grenzflächen an den Korngrenzen könnten daher ebenfalls zur Festigkeitsdegradation des BSCF infolge des Moduleinsatzes beitragen.

Chrom- und schwefelreiche Bereiche im EDX-Spektrum des BSCF sowie aufliegende Partikel wurden in der heißen Zone entlang der Außenfläche des Membranrohrs beobachtet, nicht jedoch im Schliff. Hier waren dunkle Nadeln bis in etwa 10 µm Tiefe erkennbar. Aufgrund der geringen Tiefe der Gefügeveränderung ist der Einfluss auf die Festigkeit vermutlich vernachlässigbar und nicht messbar mit der gewählten Methodik. Für den stabilen Langzeitbetrieb sind die Veränderungen und ihre Ursachen jedoch relevant. Mittels Röntgenbeugung konnten die vorliegenden Phasen aufgrund der niedrigen Intensität detektierter Röntgenquanten nicht geklärt werden. Auch quantifizierte EDX-Messwerte dürfen aufgrund des großen Anregungsvolumens und der gekrümmten, rauen Oberfläche nicht überinterpretiert werden. Auf Basis der Literatur lassen sich dennoch einige Vermutungen bestärken. So wird angenommen, dass es sich bei den aufliegenden Partikeln um Ba(Sr)SO₄ Kristalle handelt. Auch auf Modulen von Air Products wurden schwefelhaltige Kristalle an oberflächlichen Korngrenzen beobachtet [25]. Die hohen Schwefelgehalte bis 3,8 mol% überraschen, da neben der Luft keine andere sichere Schwefelquelle identifiziert werden konnte. Messungen des Umweltbundesamtes zufolge enthält Luft in Nordrhein-Westfalen nur marginale Mengen bis maximal 10 µg/m³ SO₂ [149]. Diese Luft wird jedoch als Feedgas mit hohen Flussraten von 12 m³/h an den Membranen vorbeigeführt. Es erscheint möglich, dass dieses an der Membranoberfläche absorbiert wird und nach Dissoziation die O²⁻-Ionen durch die Membran diffundieren, wie in [96, 97] beschrieben. Mit diesem Prozess wäre die Anreicherung des Schwefelgehalts an der Oberfläche verbunden. Dass die Schwefelgehalte mit der Strömungsgeschwindigkeit der Luft korrelieren, verstärkt die Vermutung. Am Kesselboden liegen deutlich höhere Strömungsgeschwindigkeiten und Schwefelgehalte vor als im Flanschbereich [33]. PERSOON wies kleine SrSO₄-Kristallite auf der Oberfläche polierter LSCF-Membranen nach 200 h Spülung mit Stickstoff und 2 ppm SO₂ nach [98]. Dies ist die geringste in der Literatur aufgebrachte SO₂-Konzentration. Mit PERSOONS und eigenen Versuchsdaten konnte die zur Verfügung stehende Stoffmenge SO₂ pro m² Membranfläche berechnet und verglichen werden (**Tabelle 2.12**). Das Ergebnis weist die gleiche Größenordnung des verfügbaren SO₂ in der Druckluft des Oxycoal-Moduls nach wie bei PERSOON. Bei BSCF kann sich im Gegensatz zu LSCF neben SrSO₄ auch BaSO₄ bilden. Aufgrund der sehr ähnlichen Bildungsenthalpie (BaSO₄: -1459 kJ/mol [150]; SrSO₄: -1457 kJ/mol [151]) sind beide Sulfate ähnlich wahrscheinlich.

Tabelle 2.12: Abschätzung der verfügbaren SO₂ Moleküle pro m² Membranfläche (OF) mit Daten von PERSOON [98], Berechnung und Quellen erläutert in [1] (Dokument E)

	Werkstoff [-]	Gasfluss [m ³ /h]	SO ₂ -Konz. [mg/m ³]	SO ₂ -Konz. [mol/m ³]	t [h]	OF [m ²]	OF-konz. [mol/m ²]
PERSOON	LSCF	0,003	1,39	$2,17 \cdot 10^{-5}$	200	0,0001	0,0757
Oxycoal-Modul	BSCF	12	0,01 [149]	$1,56 \cdot 10^{-5}$	1800	0,6846	0,0492

Bei den dunklen Nadeln handelt es sich wahrscheinlich um (Ba,Sr)CrO₄. Eine potenzielle Chromquelle sind die Luftverteilerbleche im Innenraum des Moduls [32]. Karbonate infolge einer CO₂-Vergiftung sehen zwar in Schliffbildern ähnlich aus, jedoch bildet sich eine durchgängige Deckschicht aus [87]. Zudem wurde ein Kohlenstoffgehalt von 0 gew% (trotz möglicher Kontaminationen) an der Außenseite gemessen. Die Morphologie der Nadeln in Zusammenspiel mit der lokalen Zersetzung des umgebenden BSCF ähnelt auffallend dem Schliffbild durch BSCF nach 100 h Permeationsexperiment in Anwesenheit von Cr₂O₃ im Reaktionsraum (siehe **Bild 6.7**, Seite 162). DSC-TG Analysen von BaCrO₄ zeigten Stabilität an Luft bis 1400 °C, während unter Argon eine Zersetzung beobachtet wurde [152], was die Hypothese der Bildung von BaCrO₄-Nadeln an der Feedseite bestärkt.

Am Bruchursprung wurden nur wenige Partikel auf einer ähnlichen Oberflächenstruktur wie bei gesintertem BSCF nachgewiesen, jedoch auffallend viel Silizium. Das Silizium bietet eine mögliche Erklärung für die Blaufärbung. So beobachtete VIITANEN nach Permeationsstudien von LSCF und YSZ ebenfalls eine Verfärbung infolge einer SiO₂-Schicht [153]. Als Siliziumquelle wurde siloxanhaltiges Schmierfett in den Ventilen identifiziert. Nach Wechsel des Schmierfetts traten die Verfärbungen nicht mehr auf. SCHLEHUBER führte eine ähnliche Blaufärbung nach einem 3000 h Permeation durch LSCF auf eine durchgängige Sr-Si-Oxidschicht zurück [144]. Eigene Untersuchungen zur Sol-Gel-Beschichtung von Stahlscheiben mit Si-O-H-Molekülen zeigten ebenfalls blau irisierende Oberflächen (siehe Bild 1a in Dokument A [1]). Der physikalische Hintergrund der Blaufärbung liegt in den Interferenzen verschieden stark gebrochener oder gebeugter Lichtstrahlung an der dünnen Si-Oxidschicht. Da sowohl Barium als auch Strontium am verfärbten Bruchursprung deutlich erhöht sind (in Relation zum Co und Fe-Gehalt) könnte sich auch Strontium-Bariumsilikat-Glas gebildet haben [154]. Die Präsenz einer amorphen Si-Verbindung erklärt zudem, warum in den XRD-Versuchen keine weitere Phase neben BSCF identifiziert wurde.

Während VIITANEN eine Reduzierung der Permeationsrate infolge der SiO₂-Schichtbildung, messen konnte, war dies bei SCHLEHUBER nicht der Fall. Für die Membranrohre im Oxycoal-Modul ist dies jedoch nicht vordergründig relevant, da an der Position des Bruchursprungs (T < 750 °C) ohnehin kaum Permeation auftritt. Da im Schliffbild keine Oberflächenschicht

erkannt werden kann, muss die Schichtstärke des Si-Oxids unterhalb von 1 μm liegen und hat somit vermutlich wenig Einfluss auf die Festigkeit. Somit können Serie C und die zugehörige Referenzserie 2 als Bestätigung der Ergebnisse von Versuchsserie B und Referenzserie 1 betrachtet werden. Die Qualität der Hartbearbeitung hat deutlich höheren Einfluss auf die Festigkeit als die chemisch bedingte Oberflächenverfärbung. Da FE-Simulationen nahezu doppelt so hohe Spannungen an der Innenseite ermittelten, als an der Außenseite, war die Versuchsmethode des Kreisringtests schlussendlich auch ungünstig gewählt, um Festigkeitsdegradation aufgrund aufliegender Partikel und chemischer Veränderungen nachzuweisen.

Der beobachtete Festigkeitsabfall durch Thermoschock (Serie A) und thermische Zyklierung (Serie D) ist unerwartet hoch für die dünnen Membransegmente. Ähnlich, wie im Oxycoal-Modul gemessen (**Bild 2.7d**), erfolgte die Schockkühlung der Hohlzylinder-Proben gleichzeitig von innen und außen. Die Proben für die Festigkeitsuntersuchungen nach thermischer Zyklierung jedoch wurden erst nach Zyklierung von Membranrohren im Labor-Modul herausgetrennt, konnten daher höhere Spannungen durch axiale Dehnungsbehinderung, und Temperaturgradienten zwischen Feed- und Permeatseite aufbauen. Die Abkühlbedingungen im Labormodul (720 °C nach 10 Minuten) entsprechen etwa den Abkühlbedingungen der Serie A1 der Thermoschockversuche (700 °C nach 10 Minuten). Während nach einem Zyklus die Restfestigkeit noch 152 MPa beträgt ($\Delta\sigma_0 = -5\%$), wird nach 20 Zyklen ein Abfall auf 96 MPa verzeichnet ($\Delta\sigma_0 = -40\%$). Es ist anzunehmen, dass sich auch kleinere Temperaturamplituden im Modul ähnlich kumulativ auf die Festigkeit der Membranen auswirken können.

YANG et al. beobachteten in einer BSCF-Dilatometerprobe Risse von mehreren Millimetern Länge nach 10 Zyklen zwischen Raumtemperatur und 1000 °C an Luft und sehr niedrigen Heizraten von 60 K/h [155]. Dies wurde auf die wiederholte Längenänderung von $\pm 0,4\%$ infolge der chemischen Dehnung geführt. In den eigenen Kreisringproben wurden nach Thermoschock nur wenige, in den gealterten Kreisringen sogar keine Mikrorisse identifiziert. Risslängen und -dichten konnten jedoch nicht in Korrelation zur Abkühlgeschwindigkeit beziehungsweise der Restfestigkeit gebracht werden. Die realen Abkühlgeschwindigkeiten im Oxycoal-Modul liegen mit - 100 K/min zwischen Serie A1 ($\Delta\sigma_0 = -7\%$) und A2 ($\Delta\sigma_0 = -33\%$). Zwar wurde mit Thermoelementen in der Nähe des geschlossenen Membranendes die Temperatur während einer Notabschaltung innen sowie außen gemessen (**Bild 2.7d**), aufgrund der Messposition und des Messintervalls von einer Minute ist es jedoch möglich, dass die reale Abkühlung innen insbesondere beim Übergang in die heiße Zone infolge der einströmenden Kaltluft größer ist.

2.6.3 Weibullparameter durch superpositionierte Schädigung

Zur verbesserten Abschätzung der Festigkeit infolge einer Superposition relevanter Schädigungsbeiträge und resultierender Defektgrößenverteilungen gehen daher die Kennwerte der Thermoschockversuche in Serie A2, der Alterung im Modul durch Korn- und Porenvergrößerung und Bildung der hexagonalen Phase in Serie B und der langsamen Thermozyklierung infolge des Auf- und Abkühlens des Oxycoal-Moduls in Serie D ein. Die Weibullparameter dieser drei Probenserien beschreiben mit der Verteilungsfunktion F und Dichtefunktion f die erwartbare Bruchspannung (**Bild 2.30a**). Über den Zusammenhang der Bruchspannung mit der Defektgröße a_c in Gleichung (6) kann unter Annahme eines homogenen Spannungsverteilung im Bereich, in dem die maximalen Spannungen auftreten die Verteilung der größten Defekte in **Bild 2.30b** ermittelt werden. Je nach Wahl des Geometriefaktors wird der Medianwert zwischen $10\text{ }\mu\text{m}$ (gerader Kantenriss, $Y = 1,12$ [156]) und $30\text{ }\mu\text{m}$ („Penny-Riss“, $Y = 2/\pi$ [156]) angenommen.

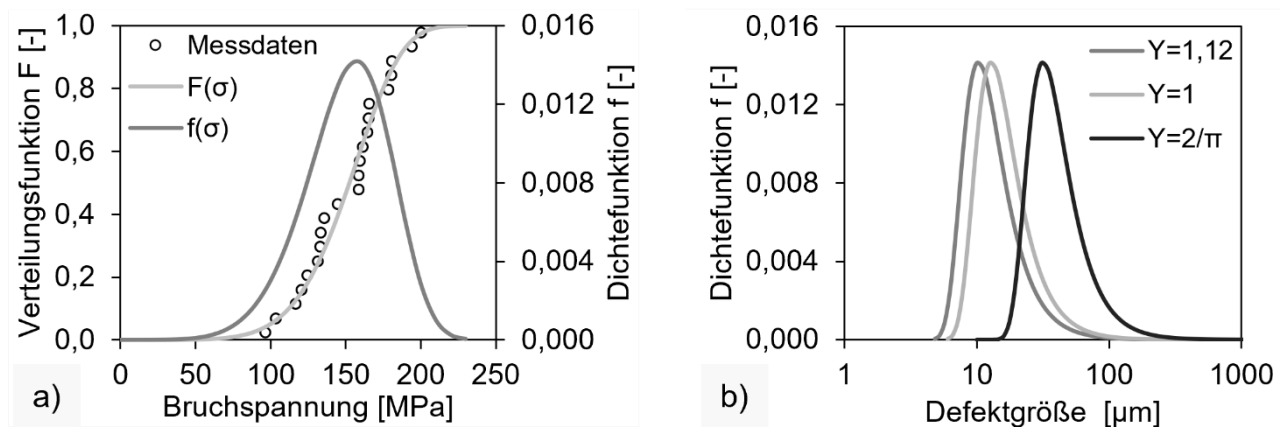


Bild 2.30: Verteilung der größten Defekte aus Bruchspannungen bei Referenzserie 1: a) Verteilungsfunktion $F(\sigma)$ und Dichtefunktion $f(\sigma)$ sowie b) Dichtefunktion $f(a_c)$

Die Verteilungen der größten Defekte der Serien A2, B und D wurden, wie in **Bild 2.31a** dargestellt, mit gleicher Gewichtung addiert ($A2+B+D$). Damit die zugehörige Verteilungsfunktion den Wert 1 erreicht, muss die superpositionierte Dichtefunktion mit dem Faktor 3 normiert werden (**Bild 2.31b**). Die resultierende Dichtefunktion $f(A2+B+D)$ wurde abschließend mittels der Dichtefunktion einer Weibullverteilung gefittet. Mit den Weibullparametern $m = 3,8$ und $\sigma_0 = 119\text{ MPa}$ gelingt eine gute Näherung. Diese synthetischen Weibullparameter sind unabhängig vom gewählten Geometriefaktor, da die rechnerische Transformation zwischen Bruchspannung und Defektgröße zweifach ausgeführt wurde.

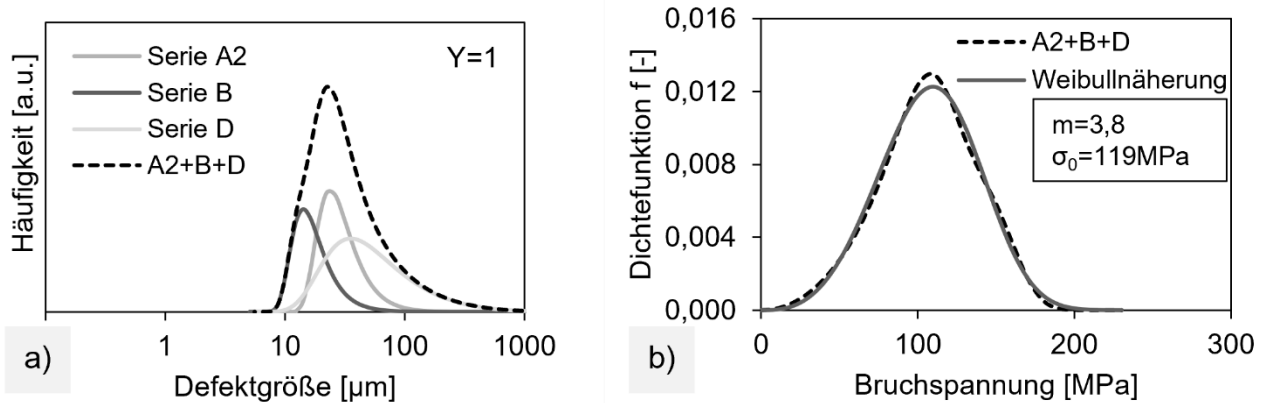


Bild 2.31: a) Superposition der Defektgrößenverteilung der Serien A2, B und D sowie b) Weibullnäherung der normierten superpositionierten Verteilung

Um die synthetischen Weibullparameter zur erneuten Berechnung der Bruchwahrscheinlichkeit einzusetzen, muss die charakteristische Festigkeit normiert werden. Basierend auf Ergebnissen in **Tabelle 2.10** kann für einen Weibullmodul von 3,8 und Spannungsverteilung im Kreisringtest ein effektives Volumen von etwa 14 mm^3 angenommen werden, wodurch sich eine Normierungsspannung $\sigma_{0V,\text{syn}} = 264 \text{ MPa}$ ergibt. Bei den 4-Kugel-Ver suchen in **Tabelle 2.3** führte die Prüftemperatur von $850 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Abnahme des Weibullparameters um 13 % und der Normierungsspannung um 39,5 %. Mit diesen Skalierungsfaktoren ergibt sich ein konservatives Weibullparameter-Set mit $\sigma_{0V,\text{syn},850^\circ\text{C}} = 160 \text{ MPa}$ und $m_{\text{syn},850^\circ\text{C}} = 3,3$. Dieses wird in der Folge genutzt, um die ursprüngliche Fragestellung nach der Ursache des Membranversagens im Modul erneut zu diskutieren. **Bild 2.32a)** stellt dazu die Diskrepanz zwischen konservativer statischer Auslegung über den Größeneffekt (vergleiche Kapitel 2.2) und der experimentellen Beobachtung dar. Im Diagrammtyp mit der Auftragung von $\ln(\sigma_0)$ über $\ln(V_{\text{eff}})$ entspricht die Steigung dem negativen reziproken Weibullmodul ($-1/m$).

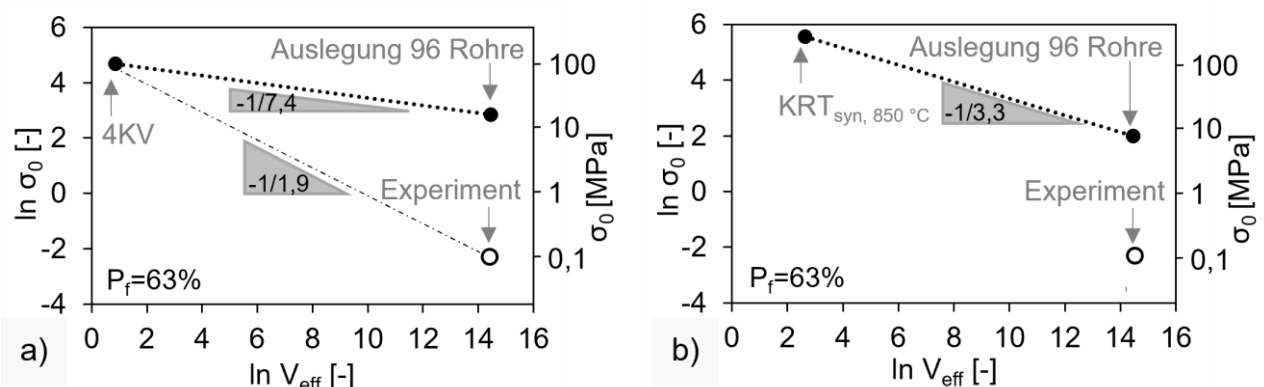


Bild 2.32: Diskrepanz zwischen Experiment und Auslegung über die Größeneffektgleichung mit Daten aus dem a) 4-Kugel-Versuch, b) Kreisringtest mit superpositionierten Schädigungsbeiträgen

Basierend auf den Weibullparametern des 4-Kugel-Versuchs bei 850 °C wird bei Zugspannungen von 17,2 MPa eine Ausfallwahrscheinlichkeit der 96 Membranrohre von 63 % extrapoliert. Dabei wird von Proben mit einem effektiven Volumen von 2,34 mm³ über den Weibullmodul auf Membrankomponenten mit einem Volumen von 1,88·10⁶ mm³ hochskaliert. Um aufgrund der Beanspruchung durch Feed- und Permeatdruck von 95 kPa Versagen vorherzusagen, müsste der Weibullmodul 1,9 betragen. Mit der Auswahl geeigneter Schätzfunktionen und Methoden zur zuverlässigen Bestimmung von Konfidenzintervallen und des Weibullmoduls beschäftigen sich viele mathematische Forschergruppen [157–161]. Bei N = 30 geprüften Proben ist jedoch auszuschließen, dass der Weibullmodul so fehlerhaft ausgewertet wurde, dass er tatsächlich einen Wert von 1,9 annimmt. Der Fehler der linearen Regression beträgt 0,25 und der Fehler m/\sqrt{N} beträgt 1,35. Auch mit den konservativ ermittelten synthetischen Weibullparametern wird nicht das beobachtete Membranversagen erklärt, siehe **Bild 2.32b**). Hierzu müssten Zugspannungen in Höhe von 7,3 MPa das gesamte Membranrohr belasten.

2.6.4 Neubewertung der Bruchwahrscheinlichkeit

Die FE-Simulation der Spannungsverteilung ergab jedoch hohe Spannungen und Bruchwahrscheinlichkeiten direkt nach Aufbringen der Temperatur und Drücke (Schritt 1). Der Grund dafür liegt in der Berücksichtigung der chemisch induzierten Dehnungen durch Volumendehnung auf der Permeatseite. Diese Dehnungsunterschiede zwischen Innen- und Außenseite der Membran treten in einer radialen Distanz von 920 µm auf. Die Spannungen aufgrund der Wärmausdehnung hingegen treten in axialer Richtung entlang einer Strecke 15-20 cm auf, wobei in dieser Richtung keine Dehnungsbehinderung auftritt. In vorherigen Simulationsmodellen, bei denen die thermische aber nicht die chemische Dehnung berücksichtigt wurde, zeigte sich ein sehr ähnlicher Spannungsverlauf, wie in **Bild 2.8** berechnet, was verdeutlicht, dass die Spannungen infolge des axialen Temperaturgradienten nicht versagensursächlich sind. Die hohen Spannungen von bis zu 70 MPa auf der Membranaußenseite sind nicht unplausibel. EUSER modellierte für 200 µm starke LSCF-Membranen mittels eines 1D-Finite Volumen Netzes in radialer Richtung und isothermen Verhältnissen Tangentialspannungen von 120 MPa [112]. KWOK et al. schlugen auf Basis ähnlicher Simulationsergebnisse vor, bei tubularen asymmetrischen Membranen unter Außendruck-Vakuum-Betrieb die dichte Membranschicht innen auf dem porösen Träger aufzubringen [110]. Dies führt zu einem allseitigen Druckspannungszustand, erfordert jedoch zu entwickelnde Beschichtungsverfahren des porösen Trägers. KRIEGER et al. wiesen darauf hin, dass chemische Dehnungen versagensrelevant und durch äußere Druckkräfte nicht kompensiert werden können. Den nicht näher erläuterten Berechnungen in COMSOL zufolge,

betragen die maximalen Zugspannungen bei tubularen oder kapillaren Membranen unter ähnlichen Druck-Temperaturverhältnissen 28 MPa [162].

Infolge der Kriechverformung in Simulationsschritt 2 relaxieren die Axial- und Tangentialspannungen im Druckspannungsbereich auf der Innenseite und im Zugspannungsbereich auf der Außenseite. Die Radialspannungen bleiben relativ unverändert und bilden nach 1000 h teils die maximale Spannungskomponente auf der Außenseite. Auffällig ist nach 1000 h Kriechzeit jedoch ein lokales Spannungsmaximum in Höhe von 43 MPa bei etwa 11 cm. Dieses lokale Maximum stimmt nicht direkt überein mit der Position des Bruchsprungs von $15,9 \pm 1,8$ cm lang. Den Simulationsergebnissen liegt jedoch der axiale Temperaturgradient aus **Bild 2.7** zugrunde, der durch manuelles schrittweises Herausziehen eines Thermoelements einmalig gemessen wurde. Die Messmethode war somit relativ fehleranfällig. Auf dem ermittelten Temperaturgradienten beruhen dennoch die lokalen Kriechraten und die chemische Dehnung. Während die chemische Dehnung ab 500 °C zunächst relativ progressiv einsetzt (vergleiche **Tabelle 6.6** [72]) hängt die Kriechrate exponentiell von der Temperatur ab. Dies erklärt zum einen die Ausbildung des lokalen Spannungsmaximums nach 1000 h Kriechzeit, da die chemisch induzierten Dehnungen mit den daraus resultierenden Spannungen nur bei hinreichend hohen Temperaturen, die offensichtlich erst ab Temperaturen oberhalb von 750 °C effektiv relaxieren können. Zum anderen ist es durchaus denkbar, dass die Eingangsparameter des Modells, die aus fehleranfälliger Temperaturmessung und lückenhaften fremden Literaturdaten stammen, nicht präzise genug sind, um die Position des Spannungsmaximums präzise vorherzusagen. KWOK simulierte asymmetrische Zr-dotierte BSCF-Membranen unter Berücksichtigung der chemischen Dehnung, einem axialen Temperaturgradienten aber einer temperaturunabhängigen Kriechrate [147]. Daher bildete sich auch kein lokales Spannungsmaximum aus. Die Ergebnisse sind im generellen Trend des Spannungsabbaus und Reduktion der Ausfallwahrscheinlichkeit jedoch vergleichbar zur eigenen Arbeit. Weitere Referenzliteratur zur Simulation der Kriechrelaxation im O₂-Partialdruckgradienten ist nicht bekannt.

Die simulierte Notabschaltung in Schritt 3 und der resultierende Druckausgleich wirkt sich maßgeblich in der Zurücknahme des chemischen Dehnungsbeitrags aus. Daher wird die Spannungsverteilung, die bei Beginn des Permeationsbetriebs vorlag, invertiert, erreicht aber aufgrund der zuvor erfolgten Spannungsrelaxation nicht mehr die maximalen 70 MPa. Die Simulation der Abkühlung wurde bewusst als transiente Simulation durchgeführt, um Temperaturgradienten infolge von „Hot-Spots“ im Membraninnern zu identifizieren. Diese Annahme wurde jedoch nicht bestätigt. Insgesamt scheint die Notabschaltung weniger

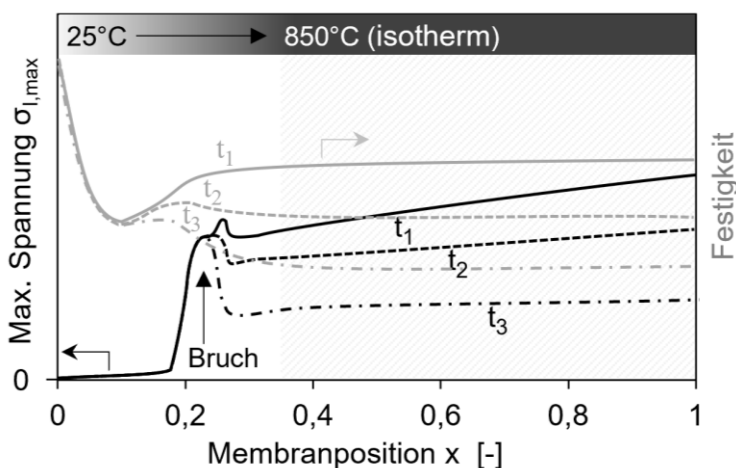
kritisch zu sein, als zuvor aufgrund der gehäuften Ausfälle vermutet wurde. Allerdings sind auch die exakten lokalen Zeit-Temperatur- Druckverläufe bei der Notabschaltung nicht bekannt und nur eine Schätzung. Hinweise darauf, dass die Veränderung der Partialdrücke und die daraus resultierenden Oberflächenaustausch- und Transportprozesse ebenfalls kritisch sein können geben ZOLOCHEVSKY et al. [111]. Sie identifizierten in einer isothermen, transienten FEM-Simulation in Ansys neben dem bekannten Maximum der ersten Hauptspannung auf der sauerstoffreichen Membranseite auch ein Maximum in der Vergleichsspannung nach VON MISES, das nach 27 s auf der sauerstoffarmen Seite eintritt und zum Überschreiten der Druckfestigkeit führen kann.

Bei der Berechnung von Bruchwahrscheinlichkeiten kann neben den Randbedingungen, die zur simulierten Spannungsverteilung führen, auch die Prüfmethode zur Bestimmung der Weibullparameter und Auswahl der Versagenshypothese das Ergebnis signifikant beeinflussen. Vor diesem Hintergrund wurden drei Sets an unterschiedlich bestimmten Weibullparametern und zwei Versagenshypothesen gewählt, um die Bruchwahrscheinlichkeit eines einzelnen Membranrohrs am Ende der einzelnen Simulationsschritte zu analysieren, siehe **Tabelle 2.11**. Erkennbar an der Höhe des effektiven Volumens bildet die Verwendung der synthetischen Weibullparameter gemeinsam mit der PIA-Hypothese den konservativsten Fall ab, wohingegen optimistische Annahmen vorliegen, wenn die Weibullparameter aus dem 4-Kugel-Versuch mit der modifizierten Hauptspannungshypothese kombiniert werden. Unabhängig von den getroffenen Annahmen beträgt die berechnete Bruchwahrscheinlichkeit 100 % nach Aufbringen von Druck und Temperatur. Nach 1000 h Spannungsrelaxation wird eine Bruchwahrscheinlichkeit zwischen 7 und 100 % vorhergesagt und nach Notabschaltung eine Bruchwahrscheinlichkeit von 85 bis 100 %. Dies stimmt nicht mit den experimentellen Beobachtungen überein, da nur in Einzelfällen im Langzeittest 1 bereits Membranausfälle während/unmittelbar nach dem Aufheizen aufgetreten waren. Die meisten Membranen versagten infolge der Notabschaltung.

Mögliche Gründe für die Abweichung von Simulation (Bruch) und experimenteller Beobachtung (kein Bruch) direkt nach Einstellen der Permutationsbedingungen (Zeitpunkt t_1) sind zahlreich. Simuliert wurden das gleichzeitige Aufbringen von Druck- und Temperaturprofil, wohingegen in den Langzeitversuchen die Drücke vor dem Aufheizen aufgebracht wurden. Dadurch kann bereits Kriechrelaxation vor Erreichen der Maximaltemperatur stattfinden kann. Darüber hinaus wurde vereinfacht ein linearer Verlauf der Nichtstöchiometrie δ angesetzt. Dieser nimmt jedoch der Literatur zufolge eher einen Verlauf wie in **Bild 2.2c** ein, womit sich vermutlich ein kleineres effektives Volumen ergibt. Resultierende höhere

Spannungen an der Außenseite sind durch Kriechen schneller abbaubar. Der Hauptgrund ist vermutlich eine Überschätzung des chemischen Dehnungsbeitrags, da die chemische Ausdehnung basierend auf nur drei Stützpunkten in der einzigen vollständigen Referenz [72] implementiert wurde.

Ein mögliches Szenario, warum die Membranen im Modul erst nach einiger Permeationszeit an den blau verfärbten Stellen versagen, ist in **Bild 2.33** skizziert. Auch wenn die exakte Position und zeitliche Ausbildung des lokalen Spannungsmaximums in der Realität sicherlich abweichend ist, ist dessen Existenz eine plausible Schlussfolgerung. Auch die Festigkeitsabnahme mit der Temperatur und Expositionszeit ist nachgewiesen. Daher stellt **Bild 2.33** die maximalen Spannungen (schwarz) und Festigkeit (grau) in Abhängigkeit der Membranlänge für verschiedenen Zeiten $t_1 < t_2 < t_3$ dar. Zum Zeitpunkt t_3 überschreitet die Beanspruchung an der Position des lokalen Spannungsmaximums die Festigkeit und der Bruch tritt ein. Denkbar ist, dass bereits zum Zeitpunkt t_2 zusätzliche unberücksichtigte Beanspruchungen durch die Notabschaltung hinzukommen und einen Bruch auslösen. Zu nennen sind hier die Kräfte der ausströmenden Druckluft aus dem Kessel und die realen Oberflächentemperaturen, die von der Temperaturmessung mit der Erfassungsrate von nur 1 Messpunkt pro Minute in **Bild 2.7c**) abweichen können. Hinweise auf eine stärkere Festigkeitsdegradation als angenommen gibt Kapitel 2.6.5. Der skizzierten Hypothese folgend, trat der spontane Membranbruch zum Zeitpunkt t_3 ohne Einwirken zusätzlicher Kräfte während der drei Langzeitversuche gar nicht ein.



Annahmen

Zeiten: $t_1 < t_2 < t_3$

Temperatur: Bild 2.7c

Festigkeit:

t_1 : Verlauf siehe **Bild 2.5**

t_2 und t_3 : Abnahme durch Alterung insbes. bei hoher Temp.

Max. Spannung: **Bild 2.28**

Brucheintritt zum Zeitpunkt t_3 , da max. Spannung > Festigkeit

Bild 2.33: Möglicher Verlauf von der maximalen Hauptspannung im Membranrohr (schwarz) und Festigkeit (grau) für Zeiten $t_1 < t_2 < t_3$

2.6.5 Bewertung des Membranversagens unter statischer axialer Zugspannung

Die statischen Versuche der Membranrohre unter sehr geringen Spannungen haben zu unerwartet frühen Brüchen geführt. Die Membranrohre wurden neben den genannten Axialspannungen zusätzlich dem axialen Temperaturgradienten, der Alterung und einer langsamen Aufheizung ausgesetzt. Im Gegensatz zum Modulbetrieb wurde jedoch kein Druckgradient eingestellt wodurch die Permeation ausblieb. Ursächlich für das Versagen wird eine Überlagerung aus Kriechverformung und unterkritischem Risswachstum sein.

Eine Abschätzung der gesamten Kriechdehnung mit der sekundären Kriechrate an Luft (Gleichung (14) aus [133], Vernachlässigung des Temperaturgradienten, $T = 850\text{ °C}$, $\sigma = 30\text{ kPa}$, $d = 18\text{ }\mu\text{m}$ ergibt $\dot{\epsilon} = 2,3 \cdot 10^{-13}\text{ s}^{-1}$) und der maximalen Zeit von 460 h bis zum Kriechbruch liefert eine Dehnung von $3,7 \cdot 10^{-7}$. Bezogen auf die Membranlänge von 500 mm sind somit nur $0,2\text{ }\mu\text{m}$ Längenänderung erwartbar, was auch erklärt, dass auf den Serienfotografien keine Dehnung erkennbar war. Mit erster Schädigung durch Korngrenzenaufweitung war in der Literatur erst ab lokalen Dehnungen von 0,2 % zu rechnen und ein makroskopischer Kriechbruch wurde bei 40 % Gesamtdehnung beobachtet [133]. Übertragen auf die Membranrohre sollte Korngrenzenaufweitung erst nach 280 Jahren auftreten.

Auch für das Versagen infolge unterkritischen Risswachstums lassen sich Schätzungen durch die Gleichungen (13) und (12) vornehmen. Mit den Zeiten $t_1 = 10\text{ s}$ und $t_2 = 460\text{ h}$, der Normierungsspannung $\sigma_{0V,1} = 121\text{ MPa}$ aus dem 4-Kugel-Kurzzeitversuch bei 850 °C und dem unterkritischen Risswachstumsparameter $n = 40$ [132] ergibt sich die Normierungsspannung zum Zeitpunkt t_2 zu $\sigma_{0V,2} = 89\text{ MPa}$ womit ein einzelnes Membranrohr bei 23 MPa eine Ausfallwahrscheinlichkeit von 63 % aufweist. Solch hohe Lasten liegen beim statischen Versuch jedoch nicht vor. Erst nach Annahme eines extrem kleinen unterkritischen Risswachstumsparameter von $n = 1,84$ ergeben sich $\sigma_{0V,2} = 0,18\text{ MPa}$ und eine 63-prozentige Ausfallwahrscheinlichkeit eines Membranrohrs bei 46 kPa axialer Last. In der Literatur ist für die OTM-Membran $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95-8}$ ein sehr niedriger Parameter $n = 12$ beschrieben [132], wobei typische Werte oberhalb von $n = 20$ liegen. Meist wird das unterkritische Risswachstum jedoch bei Raumtemperatur analysiert. Einen hohen Einfluss der Prüftemperatur bei Al_2O_3 mit 96 prozentiger Reinheit belegen CHOI et al. mit einer Abnahme von $n = 50$ bei Raumtemperatur auf $n = 7$ bei 1000 °C [163]. Bei LSCF reduzierte sich n um mehr als 50 % bei Erhöhung der Prüftemperatur von RT auf 600 °C [164]. Trotzdem erscheint der Wert $n = 1,84$ deutlich zu niedrig.

Ein Grund für das Versagen der Membranrohre im statischen Versuch könnten auch unbestimmte Beanspruchungen wie die Resonanz mit anregenden Aggregaten in der Umgebung sein. Daher sind in Kapitel 6.3.5 auf Seite 172 Analysen der Eigenfrequenzen und -formen der Membranrohre sowie Frequenzmessungen beschrieben. Insgesamt konnte zwar keine Resonanz der Membranrohre nachgewiesen werden, jedoch wurde zwischen 7 und 8 kHz ein gefährdeter Bereich mit neun eng aufeinanderfolgenden Eigenmoden identifiziert. Durch Bodenschwingungen wurden zahlreiche Interferenzen anregender Aggregate übertragen. Möglicherweise ist anstelle der steifen Verschraubung des Druckkessels im Boden eine bessere Dämpfung der Membranrohre wichtig. Bei zukünftigen Versuchen sollte analysiert werden, ob durch Anregung im gefährdeten Bereich tatsächlich ein Versagen ausgelöst werden kann.

2.6.6 Zwischenfazit

Die durchgeführten Untersuchungen zu den relevanten Schädigungsmechanismen des Membranwerkstoffs BSCF im Permeationsbetrieb erlauben eine Neubewertung der kritischen Werkstoff- und Prozessgrößen. So wurde die Festigkeit von BSCF signifikant nach langsamer thermischer Zyklierung (D), mäßig nach Thermoschock (A) mit mittleren Abkühlgeschwindigkeiten und vergleichsweise wenig reduziert durch Gefüge- und Oberflächenveränderungen infolge der Alterung oder chemischer Reaktion (B und C). Ursächlich für die deutliche Festigkeitsdegradation ist, wie auch der Zeitstandversuch mit drucklos hängenden Membranrohren zeigte, das unterkritische Risswachstum. Der in Laborversuchen ermittelte Risswachstumsparameter n ist scheinbar nicht auf die eingesetzten BSCF-Membranrohre übertragbar. Gefügeschädigung infolge von Kriechverformung wurde nicht beobachtet, obgleich diese den FE-Simulationen zufolge stattfindet. Die Simulationen belegten zudem einen bisher nicht berücksichtigten sehr kritischen Spannungszustand, der durch chemische Dehnung aufgrund des O_2 -Partialdruckgradienten in radialer Richtung hervorgerufen wird. Dieser kritische Spannungszustand kann zwar durch Kriechdehnung relaxieren, die diffusionsgetriebene Relaxation ist jedoch nur für Membranbereiche innerhalb der heißen Zone effektiv wirksam. Daraus resultiert bereits nach 100 Stunden Kriechen im Permeationsbetrieb ein lokales Spannungsmaximum an einer Position, die gut mit dem experimentell beobachteten Bruchursprung übereinstimmt. Die Überlagerung dieser Beanspruchung mit der zeit-, temperatur- und somit positionsabhängigen Festigkeit der Membranrohre erklärt, warum die Brüche zeitverzögert und nicht direkt nach Aufheizen und Einsetzen der Permeation auftraten.

3 Reaktivlöten von BSCF-Membranen

Die Ergebnisse und Diskussion zur Ursachenforschung der Membranbrüche aus Kapitel 2 legen nahe, dass der axiale Temperaturgradient zu einem lokalen Spannungsmaximum infolge der unterschiedlichen Minimaltemperaturen zum Einsetzen der chemischen Dehnung beziehungsweise Kriechrelaxation führt. Dieser Temperaturgradient und damit das Spannungsmaximum kann vermieden werden, indem die im Oxycoal-Modul unter permanenter Kühlung eingesetzte Verklebung von Membranrohr und Metallhülse durch eine gasdichte und hochtemperaturbeständige Lötverbindung ersetzt wird. In Abschnitt 1.4 wurde bereits dargelegt, warum insbesondere das Reaktivlöten an Luft geeignet ist, um BSCF-Membranrohre an HülSEN aus dem austenitischen Stahl X15CrNiSi15-21 zu fügen. Dies würde sowohl die Betriebssicherheit aber auch die O₂-Produktion infolge der Erhöhung der effektiven Membranfläche von derzeit 70 % auf nahezu 100 % erhöhen. Durch einen Wegfall der Wasserkühlung könnten zudem Wärmeverluste vermieden sowie Konstruktion und Wartung vereinfacht werden.

3.1 Aktueller Forschungsstand zum Reaktivlöten an Luft

Das Reaktivlöten an Luft (RAB - Reactive Air Brazing) ist ein relativ junges Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen von Oxidkeramiken aneinander oder an hochtemperaturbeständige Metalle. Im Gegensatz zu anderen Lötverfahren findet das Reaktivlöten einstufig unter Luftatmosphäre statt. Derzeit ist das Verfahren in der industriellen Anwendung noch nicht etabliert. Im Januar 2023 läuft das einzige aktive internationale Patent [165] aus. Das Lot besteht aus einem Edelmetall und geringen Zusätzen eines Reaktivmetalls. Letzteres oxidiert während des Aufheizens und bildet mit dem Edelmetall eine gemeinsame oxidische Schmelze, die sowohl die Oxidkeramik als auch die zwischenzeitlich oxidierte Metalloberfläche benetzen kann. Je nach Fügepartner, Reaktivmetall und Prozessparametern treten minimale bis stärkere Reaktionen mit den Grenzflächen der Fügepartner auf, die nur in gewissem Maß zur Steigerung der Adhäsion erwünscht sind.

3.1.1 Verfahrensüberblick

3.1.1.1 Fügepartner

In der Literatur wurde das Reaktivlöten bisher für zahlreiche Oxidkeramiken beschrieben. So wurde polykristallines [166–169] sowie einkristallines [170] Aluminiumoxid für Anwendungen als Struktur- oder Optikkomponente untersucht. Benetzen und Infiltrieren auf nanoporösem Aluminiumoxid lag im Fokus für die potenzielle Anwendung der Wasserstoffseparation [171]. Das Löten von ZTA wurde für Anwendungen im Automobilbau

betrachtet [172]. Neben BSCF [50, 119] wurden weitere Perowskite wie LSCF [173, 174] oder $\text{BaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ [175] zur Sauerstoffseparation oder als Kathoden für die Festoxidbrennstoffzelle sowie $\text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67}\text{O}_3$ [176] als piezoelektrischer Sensor mittels RAB-Loten gefügt. Umwandlungsverstärkte Zirkonoxide wie 8YSZ [42, 177], 3YSZ [169, 178] oder auch 3MgSZ [178] wurden als SOFC Elektrolyt bezüglich ihrer RAB-Eignung untersucht. MgO und MgAl_2O_4 Spinell als Isolatorschicht auf einem YSZ-Festkörperelektrolyten, wurde in [179] benetzt. Kogesintertes NiO-5YSZ wurde in [180] und verschiedene zweiphasige Membranen in [181–183] gelötet. Kürzlich gelang auch das Reaktivlöten der Nichtoxidkeramik Siliziumkarbid [184] und von Titanaluminid [185].

Unter den metallischen Fügepartnern wurden FeCrAl/Kanthal [186, 187], Crofer APU/22H, [187, 188] X15CrNiSi25-21 [119], die hochchromhaltige ODS-Legierung ITM [189, 190], Nicrofer 6025HT [186, 187], X6CrNiMoTi17-12-2, Inconel 601, Haynes 214 [187], Inconel 600 [182], AISI310S [182] und X4Cr24 [191] gelötet. Die Zusammensetzung dieser Werkstoffe gemäß Herstellerangaben ist in **Tabelle 3.1** dargestellt.

Tabelle 3.1: Mittlere chemische Zusammensetzung reaktivgelöteter Metalle in gew%

Wsnr.	Handelsname	Fe	Ni	Cr	C	Mn	Si	Al	Sonstige
Nichtrostende Stähle N									
1.4760	Crofer 22 APU	Rest	-	22,0	0,02	0,55	0,25	0,25	Ti, La
1.4755	Crofer 22 H	Rest	0,25	22,0	0,02	0,40	0,35	0,05	Cu,W,Nb,N,Ti,La
1.4841	X15CrNiSi25-21	Rest	20,5	25,0	0,10	1,00	2,00	-	N
1.4571	X6CrNiMoTi17-12-2	Rest	12,0	17,5	0,04	1,00	0,50	-	Ti
k.A.	Kanthal®APM	Rest	-	22,0	0,04	0,20	0,35	5,80	
1.4845	AISI310	Rest	20,5	25	0,05	1	0,75	-	N
1.4016	AISI430	Rest	0	17	0,04	0	0	0	
1.4763	AISI446/X4Cr24	Rest	0,25	23,5	0,03	0,5	0,4	0	Mo, N
k.A.	ITM	Rest	-	26	-	-	-	-	Mo,Ti,Y ₂ O ₃ ,Al,Si
1.4767	X8CrAl20-5	Rest	0,3	21,5	0,05	0,25	0,25	6,0	Zr, Y, Hf
Nickel-Basislegierungen									
2.4633	Nicrofer6025HT	9,50	Rest	25,0	0,20	0,25	0,25	2,10	Cu, Ti, Y, Zr
2.4851	Inconel 601	9,00	Rest	23,0	0,07	0,50	0,25	1,35	Cu, Ti
2,4646	Haynes 214	3,00	Rest	16,0	0,03	0,25	0,10	4,50	Zr, B, Y
2.4816	Inconel 600	8,00	Rest	15,5	0,10	0,50	0,25	0,15	Cu, Ti

Es handelt sich hierbei um ferritische und austenitische hochchromhaltige Stähle oder Nickelbasislegierungen, die schützende Passivierungsschichten aus Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 ausbilden können. Meist wurden diese Metalle frisch poliert gelötet, gelegentlich jedoch auch voroxidiert oder beschichtet [34, 187, 192]. Zum Wärmebehandlungszustand sind

kaum Informationen zu finden. Die metallischen Fügepartner unterscheiden sich signifikant in ihren Wärmeausdehnungskoeffizienten wie **Bild 3.1** zu entnehmen ist.

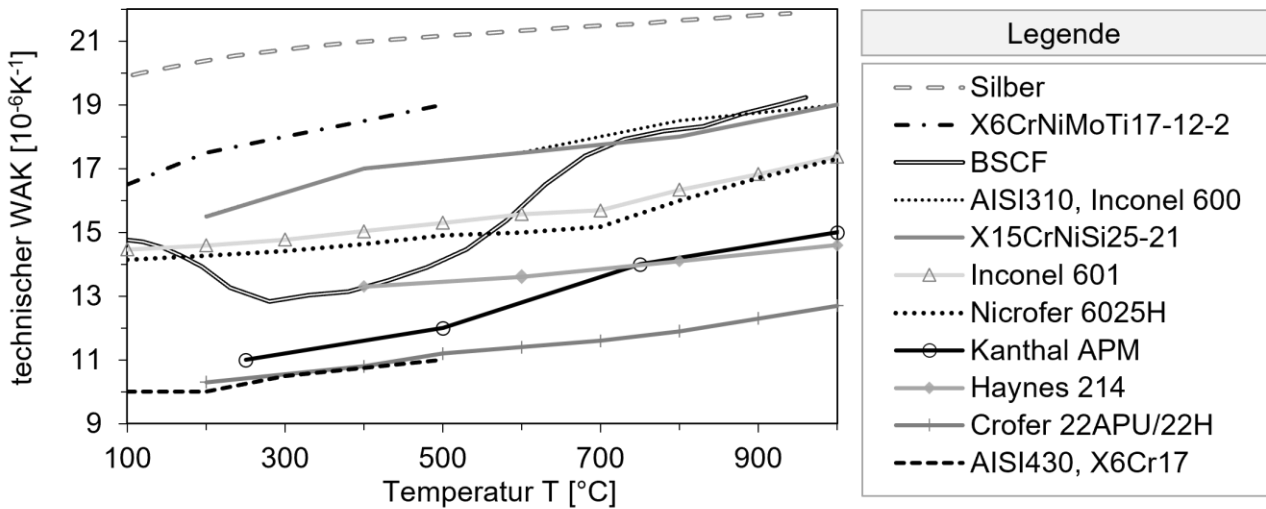


Bild 3.1: Technischer Wärmeausdehnungskoeffizient metallischer Fügepartner (Herstellerangaben), BSCF (Messung IWM) und Silber

Es empfiehlt sich, metallische Fügepartner mit ähnlichem Ausdehnungsverhalten wie der keramische Fügepartner auszuwählen, um festigkeitsreduzierenden Eigenspannungen vorzubeugen. BOBZIN et al. [193] demonstrierten unter Verwendung identischer Versuchsanordnung, Lote und Prozessparameter eine vierfach niedrigere 4-Punkt-Biegefestigkeit von BSCF/Crofer 22 H-Verbunden als bei BSCF/X15CrNiSi25-21-Verbunden. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Silber-Basis-Loten liegt signifikant über dem des BSCF oder metallischer Fügepartner. Da Silber jedoch eine Streckgrenze von 6 MPa bei 870 °C aufweist, die sich während der Abkühlung auf Raumtemperatur nur auf 42 MPa erhöht [194], kann der Werkstoff innere Spannungen, die während der Abkühlung von der Löttemperatur entstehen gut durch plastische Verformung abbauen.

Die Herstellung stoffschlüssiger Werkstoffverbunde durch Reaktivlöten erfordert die Sauerstoffaufnahme des Lotes damit sich günstige Kontaktwinkel einstellen. Angelehnt an eine Kategorisierung zum Löten unter inerten oder reduzierenden Atmosphären [195], wird differenziert in reaktivgelötete Verbunde mit nichtreaktiver oder reaktiver Benetzung [196]. Bei nichtreaktiver Benetzung tritt keine Auflösung des Substrats auf. Dies wurde bisher nur bei verschiedenartig stabilisierten Zirkonoxiden [42, 177, 178], MgAl_2O_4 Spinell [179] sowie bei unter niedrigen Temperaturen gelötetem LSCF [197] beobachtet. Alle weiteren Keramiken und sämtliche metallischen Fügepartner benetzen reaktiv. Da die Ausbildung von Reaktionsprodukten vielfältig beeinflusst werden kann, wird im Folgenden ein Überblick über verfügbare Lotsysteme, Applikationsmethoden und typische Prozessparameter gegeben.

3.1.1.2 Lotsysteme

Prinzipiell eignen sich eine Reihe von Edelmetall-Metalloxid-Systemen zum Reaktivlöten. In der Vergangenheit wurden die Systeme Ag-CuO, Ag-Al₂O₃ [188, 198, 199], Ag-V₂O₅ [171, 178], Ag-PbO [200] und Ag-3MoO₃ [193] untersucht. Auch mehrphasige Systeme, wie Ag-(Cu,Ni)O_x, Ag-(Al,Ti)O_x, Ag-(Cu,Ti)O_x und Ag-(Fe,Si,Al)O_x wurden von WIESNER [170] mit diversen Fügepartnern getestet. Kürzlich wurde eine Arbeit mit SiO₂-Nanopartikeln im System Ag-SiO₂ publiziert [201]. WEIL et al. [191] schlussfolgerten, dass geeignete Lotsysteme folgende Eigenschaften aufweisen sollten: (1) Nachweisbare Sauerstofflöslichkeit in der Flüssigphase, (2) ähnliche Schmelzpunkte von Edelmetall und Metalloxid, (3) mehrfache Valenzzustände der Kationen des Metalloxids.

Bei Löttemperatur bilden Metalloxid und Edelmetall eine gemeinsame Schmelzphase. Hierbei dient das Metalloxid, das idealerweise in unterschiedlichen Oxidationsgraden vorliegen kann, als in situ-Sauerstoffpuffer in der Schmelze [202] und erhöht die chemische Aktivität des gelösten Sauerstoffs. Der gelöste Sauerstoff reduziert die Oberflächenspannung σ_{LV} und verbessert die Benetzbarkeit auf Oxidkeramiken [203, 204]. Zudem modifiziert das Metalloxid die Keramikoberfläche, sodass die neu gebildete Oberfläche leichter benetzt werden kann [205].

WEIL et al. [191] schlugen auf Basis von Phasendiagrammen die Systeme Ag-TeO₃ und Pt-Nb₂O₅ vor. Auch Systeme mit späten oder einfach zu reduzierenden Übergangsmetalloxiden wie Ag-Ta₂O₅, Ag-WO₃, Ag-MoO₃, Ag-CoO, Ag-NiO, Pt-WO₃ oder Pt-V₂O₅ wurden diskutiert [191]. Gold-Basis-Lote sind aufgrund der unzureichenden O-Löslichkeit bei deutlich höheren Kosten als Silber nicht geeignet. Lote auf Platin- oder Palladium-Basis erfordern gewisse Ag-Zugaben zur Erhöhung der O-Löslichkeit und sind teuer. Die Gegenüberstellung in **Tabelle 6.2** verdeutlicht die Limitation bei der Wahl des Edelmetalls.

SHAO et al. ermittelten 1993 experimentell die in **Bild 3.2** dargestellten Phasendiagramme Ag-CuO und Ag-PbO [206], die als Grundlage für die Entwicklung der RAB-Lote dienten. Das Phasensystem Ag-Cu-O sowie die Subsysteme Ag-O und Cu-O wurden in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks auch thermodynamisch modelliert [207–209] und experimentell überprüft [168, 202, 210]. Beiden untersuchten Systemen ist gemein, dass sie beim Aufheizen zunächst eine eutektische Reaktion $\text{MeO} + \text{Ag} \rightarrow \text{L}_2$, gefolgt von einer monotektischen Reaktion $\text{MeO} + \text{L}_2 \rightarrow \text{L}_1$, aufweisen. Bei Ag-CuO bzw. Ag-PbO liegen die invarianten Temperaturen bei 932 - 942 °C und 964 - 969 °C bzw. 825 °C und 950 °C. Während die eutektische Zusammensetzung im System Ag-CuO mit 1,4 mol% CuO auf der silberreichen Seite des quasibinären Phasendiagramms liegt, tritt sie im System Ag-PbO bereits bei 8,3 mol% Ag auf.

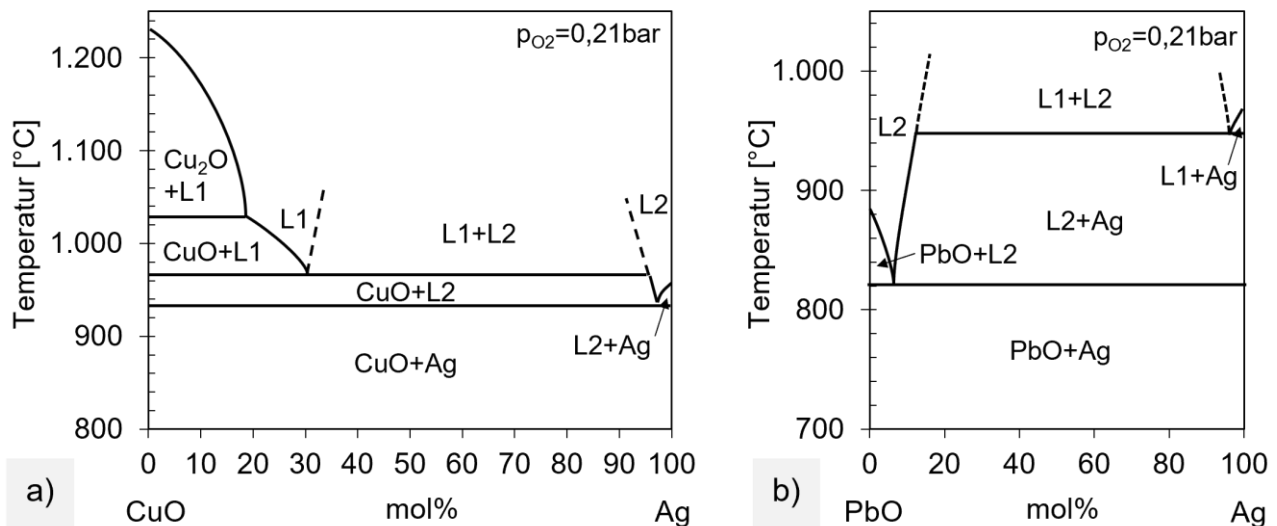


Bild 3.2: Quasibinäre Phasendiagramme a) CuO-Ag und b) PbO-Ag, nach [206]

Dem Phasendiagramm von LIU et. al. zufolge [211, 212], dürften auch Lote im System Ag-CuO-PbO für das Reaktivlöten mit niedrigeren Löttemperaturen geeignet sein. Palladiumzugabe zum System Ag-CuO hingegen verschiebt die Phasenfelder im quasibinären System zu höheren Temperaturen [213–217]. Die geringe Verfügbarkeit anderer Phasendiagramme neben Ag-CuO und Ag-PbO, die Einstufung von PbO als besonders besorgniserregende Substanz [218] und der hohe Palladiumpreis sind vermutlich die Gründe, weshalb überwiegend Ag-CuO-Lote in Publikationen angewendet und beschrieben sind.

3.1.1.3 Applikationsmethoden und Prozessparameter

In der Literatur sind verschiedene Methoden zum Lotauftrag beschrieben und in **Tabelle 3.2** zusammengefasst. Im Gegensatz zu Lötverfahren unter Schutzgas oder Vakuum werden beim Reaktivlöten prinzipiell keine festen Spaltweiten durch die Fügepartner eingestellt, da Reaktivlote nicht ausreichend gut in die Spalten fließen können. Daher müssen Reaktivlote lokal aufgebracht werden. Das Lot wird dabei in einer solchen Stärke aufgetragen, dass nach der Lötung eine Lotschichtdicke im Bereich von 40 - 150 μm vorliegt. Häufig werden manuell, über Siebdruck oder Dispensersysteme [219] aufzutragende Lotpasten eingesetzt. Die Pasten werden aus Mischungen von Silberpulver, dem spezifischen Metalloxidpulver und Additiven hergestellt. Pulvermischungen werden ebenfalls zu Lotpellets gepresst, allerdings aufgrund der simplen Geometrien meist zu Benetzungsversuchen genutzt. Zugeschnittene oder ausgestanzte Folien sind eine weitere Applikationsalternative. Hierfür werden entweder Lotlegierungen erschmolzen und anschließend gewalzt oder Silberfolien durch Siebdruck, galvanisch oder über PVD mit dem Metall des Reaktivelements beschichtet. Zudem können über Foliengießen Grünfolien hergestellt werden.

Tabelle 3.2: Typische Prozessparameter bei Verbundlötungen mit Ag-xCuO

Jahr	Ref	Erstautor	Lot [x in mol%]	Lotapplikation [-]*	Fügepartner [-]	p [kPa]	T [°C]	t [min]
2002	[176]	ERSKINE	Ag-xCuO mit x=5,8,12	Ag Folie mit CuO Paste (S)	PbMg _{0,33} Nb _{0,67} O ₃	k.A.	1050 1100	0-30
2004	[174]	HARDY	AgxCu mit x=1.4-16	Ag+Cu Folie (diff.geb)	LSCF	k.A.	1050	30
2005	[177]	KIM	AgxCuO mit x=1-8 + TiH ₂	Paste (M)	8YSZ	5	1000	15
2005	[180]	WEIL	Ag-4CuO	Paste (D)	Crofer22APU, NiO/YSZ	~3	1000	15
2009 2012	[220] [188]	KUHN LI (KUHN)	Ag, Ag ₄ CuO Ag ₈ CuO, Ag _{0,5} Al	Folie	Crofer 22H/APU, 3YSZ	1500	1000	5
2010	[221]	LE	AgxCuO mit x=0-10	Pressling	NiO/YSZ, 430SS	k.A.	950	30
2014	[166]	ERSKINE	AgCuO	Ag-Folie mit CuO-Paste (S)	Al ₂ O ₃	0,95	1050, 1100	0-30
2014	[178]	SINNAMON	Ag + 1, 5, 10 gew% CuO	Ag-Folie mit CuO-Paste (S)	3YSZ, 3MgSZ	k.A.	1000- 1100	15- 60
2014	[222]	TILLMANN	Ag ₄ CuO	Paste (S)	Crofer22APU 3YSZ	k.A.	1000, 1050	5-60
2014	[193]	BOBZIN	Ag ₃ CuO	Folie	BSCF/AISI314, 3YSZ/Crofer22H	5	955	6
2015	[223]	RABE	Ag ₆ CuO+ 30 vol% Al ₂ O ₃	Grünfolie	Al ₂ O ₃ , 3YSZ, Crofer22APU	9	1050	20
2015	[224]	PÖNICKE	Ag-4CuO Ag-4CuO-0,5TiH ₂	Paste (S)	3YSZ, Crofer22APU	k.A.	1000	20
2016	[182] [181]	RAJU	Ag-7,5CuO	Paste (M)	GDC-LSCF, 3 versch. Stähle	k.A.	1050	30
2016	[225]	KIEBACH	Ag + 5-17 gew% Al ₂ TiO ₅	Paste (S)	Crofer22APU, NiO/YSZ	314	920- 950	20
2016	[187]	KIEBACH	Ag mit Al ₂ TiO ₅	Paste (S)	BSCF, Haynes 214, 3 versch. Stähle	1100 1050	940	20
2017	[226]	CAO	AgxCuO mit x=1-80	Presslinge	Al ₂ O ₃ , 3YSZ	1	1050	30
2018	[183]	KIM	Ag-7,5CuO	Grünfolie	GDC-LSM SUS460FC	k.A.	1050	30
2018	[227]	SI	Ag ₈ CuO + Al ₂ O ₃	Presslinge	Cu-besch. 3YSZ	1	1050	30
2020	[228]	TILLMANN	Ag ₄ CuO	Folie	Crofer22APU/Al ₂ O ₃	k.A.	1000- 1100	5-30

* verwendete Kürzel bei Pasten: D = Dispenser, S = Siebdruck, M = manuell

Zur Unterstützung der Benetzung wird häufig ein externes Gewicht aufgebracht. Der Gesamtdruck auf die Lötfläche wird als Fugendruck bezeichnet und liegt etwa im Bereich von 1 kPa bis 1,5 MPa. In vielen Publikationen fehlt die Angabe des Fugendrucks. Typische Lötzeiten betragen 15-30 Minuten, Löttemperaturen liegen im Bereich von 950 - 1100°C. Somit gibt es keine klare Empfehlung, ob unter- oder oberhalb der Solidustemperatur oder sogar oberhalb der Liquidustemperatur gelötet werden soll. Hohe Löttemperaturen begünstigen prinzipiell die Benetzung [174] bewirken jedoch bei reaktiven Systemen gleichzeitig eine Substratauflösung unter Bildung versprödnender Reaktionsschichten [119]. Zur Minimierung der Substratauflösung war für BSCF das Löten bei 990 °C ohne Haltezeit

in Kombination mit einer Schnellabkühlung (100 K/h) auf 930 °C geeignet [191]. Bei größeren, voll bestückten Öfen ist sowohl das reproduzierbare Einstellen der exakten Löttemperatur als auch das Einhalten einer lokal gleichen Abkühlrate nicht trivial. In Publikationen sind stets die Soll-Temperatur-Kurven angegeben, nicht jedoch die gemessenen tatsächlichen Temperaturen. Neben elektrisch beheizten Kammeröfen, wurden darüber hinaus Induktionslötanlagen eingesetzt [175, 222] sowie ein Lichtofen [222], bei dem die Temperaturübertragung durch ein direkt beleuchtetes dünnes Metallsubstrat realisiert wurde. Bei beiden Heizvarianten wurden Pyrometer zur Temperaturkontrolle eingesetzt.

3.1.2 Leckage reaktivgelöteter OTM-Metall-Verbunde

3.1.2.1 Defektarten und Analysemethoden

Ein wichtiges Qualitätsmerkmal reaktivgelöteter Verbunde ist die Porosität. Die Dichtigkeit von Membranverbunden gegenüber definierten Gasen kann mit Leckagetests in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckgefälles nachgewiesen werden. Neben den Poren, tragen auch die Defektarten „Benetzungslücke“ und „Riss“ zur Leckage bei. Vereinfachend wird oft angenommen, dass bei Raumtemperatur gasdichte Membranverbunde auch bei erhöhten Temperaturen gasdicht sind. Zur direkten Leckageprüfung wird der metallische Fügepartner mittels Dichtringen an eine regelbare Druckversorgung angepresst oder eingeschraubt. Der Druckabfall innerhalb eines definierten Zeitintervalls quantifiziert dann die Leckage [229]. Befindet sich die Lotnaht im Wasser, wird eine Aussage über die Leckageposition möglich [142, 230]. Sehr empfindliche Messungen durchdringenden Helium-Prüfgases liefern Gaschromatograph oder Massenspektrometer [189]. Bei Einsatztemperatur kann mit diesen Geräten Stickstoff auf der Permeatseite analysiert werden, um Leckagewerte des Gesamtmoduls anzugeben [231].

Da reine Leckagewerte wenig Anknüpfungspunkte für eine rationale Prozessoptimierung bieten, wird häufig die Defektanalyse den Leckagetests vorgezogen. Dem zugrunde liegt die Verallgemeinerung, mit steigendem Anteil von Poren, Benetzungslücken oder Rissen die Wahrscheinlichkeit für durchgängige Defektverbindungen im Lot zu erhöhen. Messungen reflektierter Ultraschallsignale in Verbunden zeigten jedoch, dass bei induktionsgelöteten Verbunden die äußeren Lotkonturen dicht und defektfrei sind, während die inneren Bereiche große Benetzungslücken aufweisen [222]. Bei ofengelöteten Verbunden sind Poren regelmäßiger verteilt, jedoch über Ultraschallsensorik kaum von Reaktionsschichten zu unterscheiden [222]. Thermisch induzierte Risse waren hingegen während ihrer Entstehung mit Ultraschallsensorik detektierbar [232, 233]. Die Porenformation während des Lötens wurde ebenfalls in situ untersucht, indem ein Videomikroskop

oberhalb der Probenanordnung aus metallischem Fügepartner, Reaktivlot und einer transparenten einkristallinen Al_2O_3 -Keramik platziert wurde [170]. Für flächige Lotverbunde war auch die Röntgendurchstrahlung zur Visualisierung der Poren und Benetzungslücken nach dem Löten [234] geeignet. Neben den genannten Methoden zur Defektanalyse des Gesamtverbunds wird regelmäßig die Mikroskopie von Querschliffen eingesetzt. Dies erlaubt zwar nur eine lokale Analyse, ermöglicht aber neben einer „Kalibrierung“ der flächigen Analysemethoden auch die beste Auflösung und Differenzierung in Defekttypen.

3.1.2.2 Mechanismen und Kinetik der Defektentstehung

Die Löslichkeit von Sauerstoff in Silber nimmt bei der Erstarrung unter Normaldruck von 0,02 [235, 236] auf $5 \cdot 10^{-4}$ [237–239], also um einen Faktor von 40, ab. Bei Ag-CuO beträgt dieser Faktor aufgrund der erhöhten Sauerstofflöslichkeit in der Schmelze sogar 180 [210]. Somit muss 1000 mg der Schmelze L1 bei monotektischer Erstarrung (1215 K, Luft, Normaldruck) 5,8 mg Sauerstoff, entsprechend einem Gasvolumen von 18 cm^3 , freisetzen. Um den freiwerdenden Sauerstoff in Festphasen zu binden, wurden Aluminiumzugaben bis 5 gew% im Lot getestet [240]. Ein ähnlicher Ansatz ist die Beschichtung des Substrats oder Lots mit den Aktivelementen Zirkon und Titan, die durch eine aufgedampfte Silberschicht vor atmosphärischer Oxidation geschützt wurden [240]. Mehrere Forschergruppen nutzten Zugaben von TiH_2 im Lot [177, 224, 241], welches sich während der Aufheizung zersetzt in ausgasenden Wasserstoff und Titan, das wiederum durch den freien Sauerstoff aus dem Lot oxidiert werden soll. Damit das elementare Titan nicht schon während des Aufheizens durch Sauerstoff aus der Atmosphäre oxidiert wird, sollten diese Lötprozesse mittels induktiver Heizung in sehr schnellen Lötzyklen durchgeführt werden.

Prinzipiell muss die Porengröße und -verteilung von der Erstarrungsgeschwindigkeit und Lage der Erstarrungsfront abhängen. Bei langsamer Erstarrung kann der gelöste atomare Sauerstoff zu gasförmigen Sauerstoff rekombinieren und sich je nach Probengeometrie und -größe in der Probenmitte sammeln oder in die Atmosphäre entweichen. Erfolgt die Erstarrung jedoch schnell, kann der gasförmige Sauerstoff nicht mehr ausgetrieben werden. Modellversuche zur Blasenbildung in sauerstoffgesättigtem, gerichtet erstarrendem Silber [242] zeigten, dass die Ausgasung des Sauerstoffs kinetisch gehemmt ist. Zunächst erstarrt eine Randschicht blasenfrei, bevor parallel zur Hauptwachstumsrichtung der Silberdendriten perlschnurartig angeordnete Silberblasen im Gefüge sichtbar werden [243].

Neben erstarrungsbedingten Poren werden bei Verwendung von Pasten oder Presslingen auch Benetzungslücken generiert. In situ-Beobachtungen mittels Videomikroskop zeigten, dass sich nach dem Binderausbrand Kavitäten in den Lotpasten bildeten, die auch nach

Aufschmelzen nicht mehr mit Lot gefüllt wurden [170]. Jüngere Ergebnisse legen hierfür die Erklärung nahe, dass feine Lotpulver noch während des Binderausbrands versintern und die Zersetzungsprodukte des Binders einschließen [241]. Dies führte bei feinen Pulvern zu Benetzungslücken an den Grenzflächen zwischen Lot und Substrat. Bei groben Pulvern wurde dieser Defekttyp nicht beobachtet.

Einige Arbeitsgruppen sehen große Differenzen im Wärmeausdehnungsverhalten von Lot und Grundwerkstoffen als ursächlich für spannungsinduzierte Risse bei der Abkühlung an. Sie verfolgen die Strategie, über Zugabe inerter Füllpartikel den resultierenden Wärmeausdehnungskoeffizienten des Lots zu reduzieren. Ein positiver Nebeneffekt ist die Vermeidung der Lottropfenbildung, da die Füllpartikel die Lotschmelze durch Kapillarkräfte im Lotspalt halten. Demonstriert wurde die Strategie durch Al_2O_3 -Flakes [1], Al_2O_3 -Rundpartikel [226] und Al_2TiO_5 [2]. RAJU et al. erzielten bei einer Lötung von GDC-LSCF mit Reinsilber und GDC- sowie LSCF-Füllpartikeln [182] keine Haftung. Dies bestätigt zuvor genannte Ausführungen, demnach nicht jedes beliebige Metalloxid in Silber die Aufgabe des Reaktivelements übernehmen kann. SiC, Cordierit und Si_3N_4 Partikel reagierten stark mit dem CuO im Lot und eignen sich nicht als Verstärkungsphase [223]. Der Fugendruck hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Gasdichtigkeit [119]. Er muss lediglich garantieren, dass die Fügepartner einen initialen Kontakt zum Lot aufweisen. Dies scheint insbesondere wichtig zu sein bei der Verwendung von Lotfolien, um Lufteinschlüsse und daraus resultierende Benetzungslücken zu vermeiden.

Trotz beobachteter Defekte wurde in der Literatur auch über einzelne erfolgreiche gasdichte Lötungen auf Bauteilebene oder Ausschussraten bei größeren Probenserien berichtet. So wurde eine LSCF-Hohlfaser ($l = 50 \text{ mm}$) mittels Ag-4CuO-Lot an ein Fe-CrAlloy-Röhrchen gelötet und wies im Temperaturbereich $750 - 900^\circ\text{C}$ für 2000 h akzeptable Leckraten im Vergleich zu Glaslot auf [186]. Die Lötung war jedoch schief ausgeführt und zeigte einen großen Lottropfen. In [187] wurde eine tubulare BSCF-Membran mit Reinsilber an beschichteten Austenit 1.4841 gelötet und eine Sauerstoffreinheit in Permeationsstudien von 95 - 99 % erzielt. Über Schlickerguss hergestellte einseitig geschlossene $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -Membranrohre ($l = 560 \text{ mm}$) wurden induktiv mittels Ag-1CuO-Lotfolie an AISI310 gelötet [175]. Im Permeationsbetrieb unter 1 bar Luft bzw. Argon bei 850°C wurde eine Leckagerate von $6 \cdot 10^{-3} \text{ ml/cm}^2$ gemessen, die sich auch nach 15 Temperaturzyklen zwischen 200°C und 850°C und Heizraten von 600 K/h , nicht verschlechterte. Gasdichte Ag-CuO-Lötungen von BSCF-1.4841-Verbunden mit Außenmeniskus konnten bis zu 35 bar Außendruck standhalten [105]. In [180] wurden insgesamt 120 planare YSZ-Membranscheiben auf metallische Unterlegscheiben aus

Crofer22APU mittels Ag-4CuO-Lotpaste aufgelötet. Nach 10 Minuten bei 1,4 bar Überdruck wurde nur bei 2 % aller Proben ein Druckabfall festgestellt. Schließlich wurden He-Leckagetests in größerer Anzahl bei Crofer22APU-Al₂O₃-Verbunden, gelötet mit Al₂O₃ partikelverstärktem Ag-6CuO-Lot, durchgeführt. Durch Steigerung der Heizrate von 10 auf 20 K/min wurde der Anteil vakuumdichter Proben (Leckagerate 10⁻¹² mbar/ls) von 80 auf 100 % erhöht [223].

3.1.3 Festigkeit von OTM-Metall-Verbunden

3.1.3.1 Prüfverfahren

Zur Festigkeitsuntersuchung von Membranverbunden sind in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben, die sich häufig an typische, teils genormte Prüfverfahren für keramische Werkstoffe anlehnen. In einer der ersten Publikationen zur Festigkeit von RAB-Verbunden wurden 3-Punkt-Biegeversuche durchgeführt [174], während später sehr häufig 4-Punkt-Biegeversuche genutzt wurden. Einzelteile werden entweder direkt gefügt oder Platten werden gelötet bevor anschließend die Proben trennend, schleifend und polierend aus dem Plattenverbund herausgearbeitet werden. Berstversuche [180] sowie gekerbte 4-Punkt-Biegeversuche wurden bei dünnen, planaren Membranen als Delaminationsexperiment durchgeführt [198], erlauben aber keine Berechnung der Bruchspannung. In jüngerer Zeit aktive Forschende aus Asien [169, 182, 183, 201] und aus Dortmund [228] nutzen Scherversuche. Zugversuche wurden am IWM an stirnseitig gelöteten BSCF-Rohrabschnitten [244] und am IOT an Keramik-Lot-Keramik-Verbunden mit Kragen [170] durchgeführt. Vier-Kugel-Versuche an gelöteten BSCF-Scheibenverbunden [127] belasten den Verbund an den innenliegenden Grenzschichten maximal, wodurch das Eintreten des Versagens schwierig beurteilbar ist. Die berechneten Bruchspannungen werden häufig als Mittelwert mit Standardabweichung angegeben, seltener in Form einer Weibullverteilung.

3.1.3.2 Eigenspannungen

Bei der Berechnung von Bruchspannungen aus Prüfkraft und Abmessungen wird ein spannungsfreier Zustand des Verbunds angenommen, der de facto nicht vorliegt. Die Höhe der Eigenspannungen wird bestimmt durch die:

- Werkstoffauswahl: WAK-Differenzen, temperaturabhängige elastisch-plastische Eigenschaften der Fügepartner, Solidustemperatur des Lots
- Geometrie des Verbunds: Steifigkeit von Keramik bzw. Metall, Lotschichtdicke, Größe der Fügefläche, Verbindungsart (Schub-, Zug-Druck oder Eckverbindung)
- Prozessführung und Möglichkeit zum Abbau innerer Spannungen durch plastische oder viskoplastische Verformung des Lots [193]

Die Höhe und räumliche Verteilung von Eigenspannungen in Verbunden können durch Finite Elemente (FE) Simulationen berechnet werden [175, 187, 193]. Eine Validierung solcher Simulationen steht aus. Daher sollten Verbunde für eine quantitative Aussage der Bruchkraft entweder in applikationsnaher Geometrie und Belastung oder in definierten Prüfverfahren für vergleichende Aussagen zur Verbundfestigkeit geprüft werden.

3.1.3.3 Einfluss von Lötprozessparametern auf die Verbundfestigkeit

Defekte im Lot und an den Grenzflächen mindern den lasttragenden Querschnitt der Verbunde und führen zu lokalen Spannungsspitzen. Daher werden Festigkeitsuntersuchungen oft eingesetzt, um auf implizite Weise die Lötprozessparameter zu bewerten. In frühen Arbeiten von 2004 bis 2008 der US-Forschergruppen um WEIL, HARDY UND KIM wurde nachgewiesen, dass die Kontaktwinkel diverser RAB-Lote bei steigender Löttemperatur sinken [174, 215, 216, 245]. Daher wurde in vielen nachfolgenden Arbeiten bei hohen Löttemperaturen $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelötet (siehe **Tabelle 3.2**). Auch lange Lötzeiten bis zu 60 Minuten wurden mit ähnlicher Intention ausgewählt. 2020 verdeutlichte jedoch eine systematische Studie mit Crofer22APU-Ag-4CuO- Al_2O_3 -Verbunden, dass Löttemperatur und -zeit niedrig gewählt werden sollten [228]. Das Parameterfenster, aufgespannt durch die Temperaturen 1000, 1050 und $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Lötzeiten von 5, 15 und 30 Minuten, zeigte, dass die höchste Festigkeit erzielt wird, wenn die Diffusion minimiert wird. Allgemein ermöglichen Diffusionsprozesse Stofftransport über die ursprünglichen Werkstoffgrenzen hinweg und initiieren dadurch chemische Reaktionen. Eine intensive chemische Reaktion reduziert die Verbundfestigkeit. Je nach Fügesystem liegen die Bruchursachen in der Porosität und Sprödigkeit der stahlseitigen Reaktionsschicht, in den induzierten Eigenspannungen durch die Reaktionsschichten oder in einer Phasenneubildung in der Keramik sowie resultierenden Mikrorissen. Bruchflächenanalysen geben Hinweise darauf, welcher festigkeitsreduzierende Mechanismus überwiegt. Eine Veränderung der Löttemperatur hat dabei signifikant größeren Einfluss als veränderte Lotzeiten. In einer Studie mit 10 Proben pro Serie zeigte PÖNICKE, dass im Vergleich zur kurzen Induktivlötung mit 30 s Lötzeit die Erhöhung der Diffusionszeit auf 2 min, 18 min und 1 h Diffusionszeit zu Festigkeitsreduktion um 11 %, 35 % und 38 % führt [189].

Zahlreiche Publikationen belegen eine Verbesserung der Benetzbarkeit durch Erhöhung des CuO-Gehalts im Lot. Dies kann sich festigkeitssteigernd auswirken. Eine bessere Verfügbarkeit der Reaktivkomponente CuO bedingt jedoch auch eine stärkere chemische Reaktion mit den Fügepartnern. Diese beiden gegensätzlich wirkenden Mechanismen erklären den Kurvenverlauf in **Bild 3.3**. In sämtlichen bekannten Festigkeitsuntersuchungen in Abhängigkeit des CuO-Gehalts in Ag-CuO-Loten weist die Festigkeit einen Gipfelpunkt

auf, dessen Lage und Höhe anhängig ist von den innerhalb der einzelnen Studie eingesetzten Prüfverfahren, Fügepartnern und Löttemperaturen.

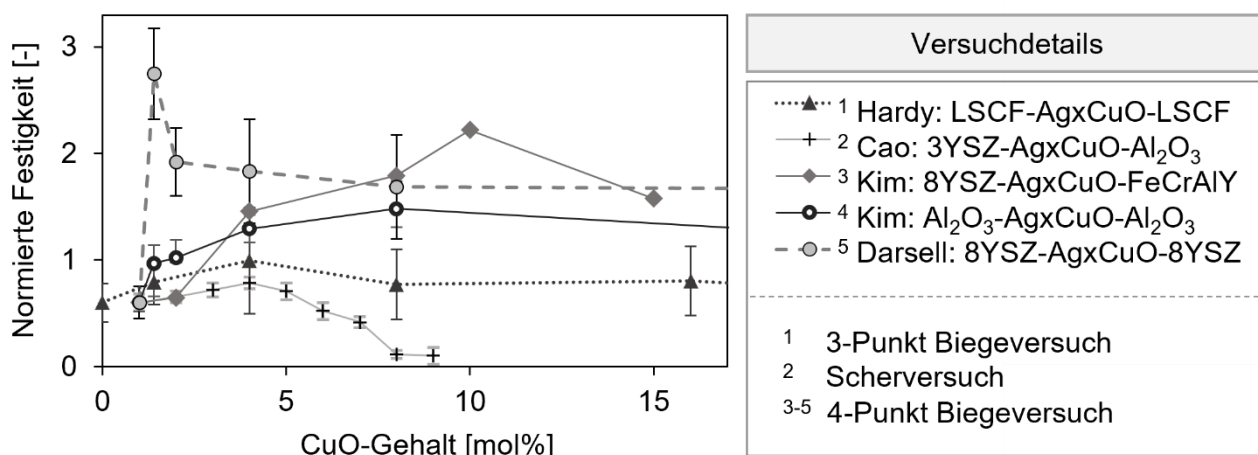


Bild 3.3: Einfluss des CuO-Gehalts x in Ag- x CuO-Loten auf die Verbundfestigkeit bei Raumtemperatur, Quellen: ¹⁻⁵ [169, 174, 245–247]

Bruchflächenuntersuchungen und Schliffbilder identifizieren die Schwachstelle reaktivgelöteter Verbunde bei Raumtemperatur. Sofern keine reinen Lotbrüche wie in [170] auftreten, verhalten sich RAB-Verbunde spröde und die modifizierte Hauptspannungshypothese kann, analog zu monolithischer Keramik, angewendet werden. RAB-Verbunde versagen bei Strukturkeramik-Metall-Verbunden innerhalb der stahlseitigen Mischoxidschicht, die sich aus einer Reaktion der Passivierungsschicht und den Reaktivelementen des Lots bildet. Dabei handelt es sich um gemischte, teils mehrlagige Cr-Cu-Fe-Oxide, denen je nach Fügepartner und Lot noch Si-, Mn- und Ni-Oxide beigemischt sind. Bei BSCF-Verbunden wird ein, von Eigenspannungen beeinflusster, schräger Bruchverlauf von der keramischen Reaktionsschicht bis ins BSCF beobachtet. Seltener treten auch im BSCF gerade Brüche mehrere Millimeter entfernt von der Fügeposition auf. Gut dokumentierte Bruchflächenuntersuchungen aus der Literatur fasst **Tabelle 3.3** zusammen.

Tabelle 3.3: Schematische Darstellung beobachteter Bruchtypen aus der Literatur

Lot	Metall	Keramik	Häufiger Bruchtyp	Seltener Bruchtyp	Ref
Ag-4CuO	Crofer22APU	3YSZ			[189]
Ag-3CuO	X15CrNi Si25-21 (1.4841)	BSCF			[127]
Ag-4CuO	Crofer22APU	Al ₂ O ₃		k.A.	[228]

Keramik
 Infiltrationsschicht
 Lot
 Mischoxidschicht
 Metallischer Fügepartner

Aufgrund des relativ schlechten Benetzungsverhaltens von RAB-Löten mit niedrigen CuO-Gehalten, bestimmt der Fugendruck die resultierende Lotschichtdicke maßgeblich. Dabei tritt häufig Lot aus der Fügenaht aus. Die gebildeten Lottropfen beeinflussen den Eigenspannungszustand. Bei BSCF-Rohrlötungen führte ein innen vorliegender Lotüberschuss zu deutlich höheren Eigenspannungen in der Keramik als äußerer Lotüberschuss [248]. Untersuchungen der Verbundfestigkeit in Abhängigkeit des Fugendrucks sind nicht bekannt. Allerdings gibt es einige Studien, u.a. [249], die Rückschlüsse zum Einfluss der Lotschichtdicke erlauben. Bei rein metallischen Lotverbunden ist eine Verbundfestigkeit oberhalb der Festigkeit des reinen Lotmaterials möglich, da plastische Verformungen im Lot bei niedrigen Schichtdicken unter $0,1\ \mu\text{m}$ unter einem mehrachsigen Spannungszustand unterbunden werden, was sich als Verfestigung auswirkt. Bei hohen Lotschichtdicken nähert sich die Verbundfestigkeit der Festigkeit des Lotmaterials an und zeigt bei Belastung plastische Verformung und Einschnürdehnung. Zum Einfluss der Lotschichtdicke auf die Festigkeit reaktivgelöteter Verbunde gibt es nur zwei Publikationen. ERSKINE et al. untersuchten die Verbundfestigkeit mit verschiedenen Lotschichtdicken zwischen $40 - 280\ \mu\text{m}$ [176]. Da jedoch gleichzeitig die Lotzusammensetzung variiert wurde, kann die erzielte, relativ konstante Festigkeit nicht abschließend bewertet werden. RABE et al. wiesen ein Festigkeitsmaximum bei einer Lotschichtdicke von $50\ \mu\text{m}$ anhand von Al_2O_3 - ZrO_2 -Verbunden mit Al_2O_3 -partikelverstärktem Ag-6CuO-Lot nach [223].

3.1.3.4 Festigkeit bei erhöhten Temperaturen

Bei erhöhten Prüftemperaturen beeinflussen überlagerte Effekte Festigkeit und Bruchbild:

- die Eigenspannungen der Verbunde reduzieren sich, da die Temperaturdifferenz zur Löttemperatur minimiert wird und das Lot Spannungen durch Kriechen abbaut,
- die Festigkeit monolithischer Keramik reduziert sich (v.a. bei Funktionskeramik),
- die Streckgrenze und Festigkeit des Lots sinken signifikant [194],
- Diffusionsprozesse während des Aufheizens und Homogenisierens bei Prüftemperatur führen zum Wachstum der metallseitigen und keramikseitigen Reaktionsschichten.

Aus Literaturdaten lässt sich zwar der einheitliche Trend einer Festigkeitsabnahme in **Bild 3.4** belegen, der Grad des Festigkeitsabfalls und der „Weakest Link“ unterscheiden sich jedoch stark in Abhängigkeit von Prüfmethodik und Fügesystem. Im Vergleich zur RT-Verbundfestigkeit reduzierte sich die Festigkeit auf 20-50 % bei Anwendungstemperaturen von $800 - 850\ ^\circ\text{C}$. LI prüfte nur im Bereich $550 - 800\ ^\circ\text{C}$ und detektierte einen Steilabfall der Festigkeit, maßgeblich verursacht durch Delamination zwischen Lot und keramikseitiger Reaktionsschicht [250]. KIM et al. belegten bei allen Prüftemperaturen Versagen durch

reine Lotscherung [183]. Bei KALETSCH waren relativ glatt verlaufende Keramikbrüche aber auch Versagen zwischen Lot und metallseitiger Reaktionsschicht typisch [119].

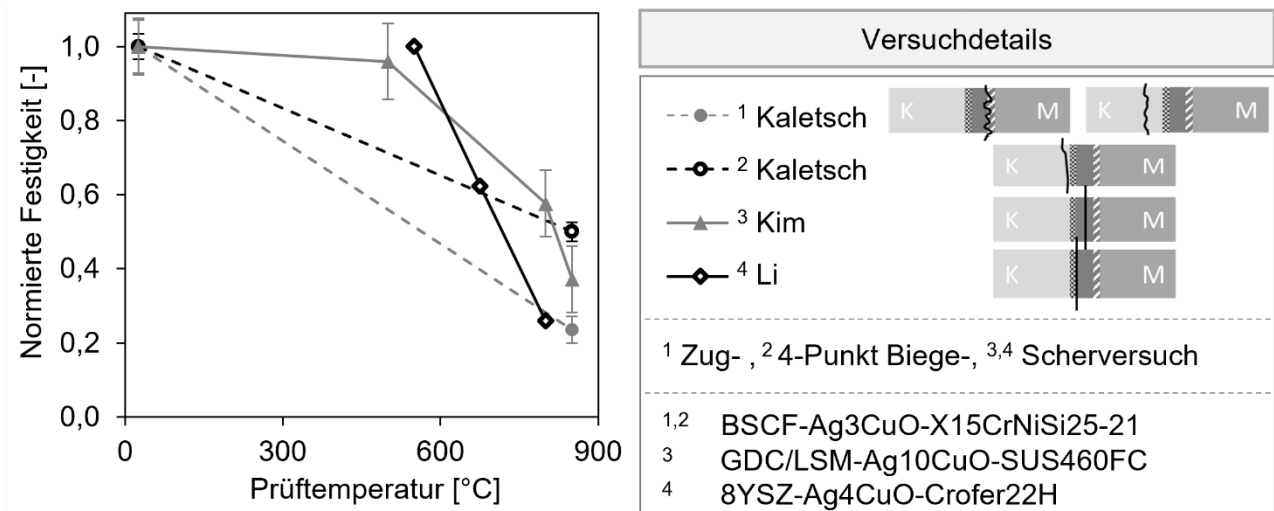


Bild 3.4: Verbundfestigkeit bei erhöhten Temperaturen, Quellen: ^{1,2} [119], ³ [183], ⁴ [250]

3.1.4 Alterung von OTM-Metall-Verbunden bei Einsatztemperatur

Bei der Alterung reaktivgelöteter Verbunde treten verschiedene diffusionsgesteuerte Phänomene auf, die sich als problematisch für den Einsatz der Verbunde herausstellen. Auf diese wird in den Unterkapiteln separat eingegangen. Konkret handelt es sich um:

- Fortschreitende Diffusion von Kupfer, Chrom und Sauerstoff, was zum Wachstum der Mischoxidschichten führt und die Festigkeit bestimmt,
- Degradation von Funktionskeramik durch Chromvergiftung,
- Verdampfen von Silber und
- Änderung der Kontaktwinkel.

3.1.4.1 Verbundfestigkeit und Gefüge an metallischer Grenzschicht

Diffusionsprozesse können, wie im Abschnitt 3.1.3.3 dargelegt, bei langen Lötdauern und hohen Temperaturen bereits zu unerwünschten Alterungsprozessen beim Löten führen. Die beobachteten Bruchbilder waren je nach Fügesystem und Belastungsart unterschiedlich. Werden reaktivgelötete Verbunde jedoch bei ihrer Einsatztemperatur im Bereich 800 - 850 °C ausgelagert, bestimmt ausschließlich die metallseitige Mischoxidschicht das Bruchbild. Die Proben versagen gemäß **Bild 3.5** entweder kohäisiv in der Mischoxidschicht (a) oder adhäsiv durch Ablösen der Mischoxidschicht vom Metall (b).



Bild 3.5: Bruchtypen nach Alterung bei OTM-Einsatztemperatur: a) kohäsiv, b) adhäsiv

Je nach CuO-Gehalt im Lot und Reaktivität der Keramik wird das CuO entweder während der Lötung [119] (bei BSCF) oder erst in der anschließenden Auslagerung an den Grenzflächen (bei LSCF) durch Reaktion gebunden [197]. Die metallseitige Mischoxidschicht ist in Benetzungsversuchen dicker als bei Verbundlötungen, da die Keramik ebenfalls Kupfer bindet. Während der Auslagerung diffundiert Chrom aus dem metallischen Fügepartner, während Kupfer, Silber und Sauerstoff zur Grenzfläche diffundieren. Dieser gegenläufige Ionentransport generiert eine KIRKENDALL-Porosität zwischen metallischem Fügepartner und der Mischoxidschicht [119, 189, 192]. Die anfangs feinen Kirkendall-Poren wachsen an zu delaminierten Bereichen. KALETSCH beschrieb ein Ablösen der Fügepartner ohne äußere Krafteinwirkung während/nach der Auslagerung. Nach 500 h Auslagerung versagten 13 %, nach 1500 h 21 % und nach 3000 h 65 % der Proben vor der geplanten Prüfung. Die Bruchflächen zeigten einerseits den mattweißen, blanken Stahl und andererseits BSCF mit Lot und der darauf liegenden, vollständigen stahlseitigen Mischoxidschicht. Ähnliches beobachtete auch WIESNER bei $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_8\text{CuO}$ -Metallverbunden [170]. Untersuchungen von KUHN belegen, dass dieser Versagensmodus ebenfalls auftritt, wenn kein CuO im Lot vorhanden ist, und die Oberfläche des Crofer22APU 100 h bei 800 °C voroxidiert wurde [192]. **Bild 3.6** fasst die beobachtete Festigkeitsdegradation aus den Dissertationen von PÖNICKE, KALETSCH und KUHN zusammen.

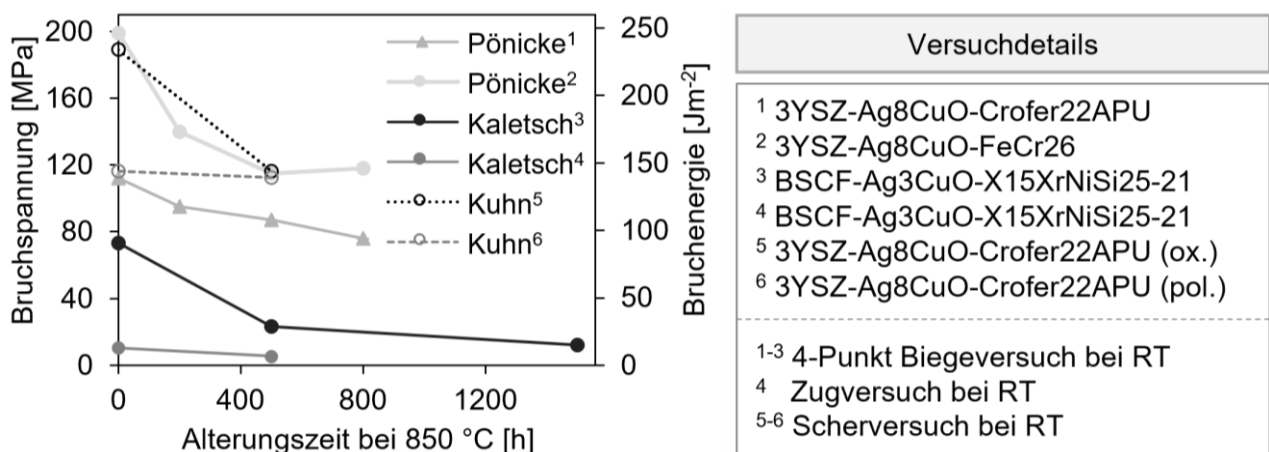


Bild 3.6: Mittlere Festigkeit von RAB-Verbunden nach Alterung bei 800-850 °C an Luft, Quellen: ^{1,2} [189], ³⁻⁴ [119], ⁵⁻⁶ [192]

Die ODS-Legierung FeCr26 weist etwas bessere Alterungsbeständigkeit als Verbunde aus Crofer22APU auf. Hingegen zeigten die BSCF-Verbunde von KALETSCH auch nach 1500 h keine Stagnation des Festigkeitsabfalls. Den Einfluss einer Voroxidation untersuchte KUHN bei Crofer22APU. Ohne Voroxidation kann das Silber die Mischoxidschicht teilweise unterwandern, was zwar die Bruchenergie im gelöteten Zustand deutlich erhöht, allerdings kaum Einfluss auf die Bruchenergie im Scherversuch nach 1000 h Alterung hat. PÖNICKE beobachtete ähnliches durch TiH_2 -Zusätze im Lot und Variationen des CuO-Gehalts [189]. Die

Lotmodifikationen verbesserten zwar die Festigkeit im gelöteten Zustand, nach 800 h Alterung wird ein gleiches, niedriges Festigkeitsniveau erzielt.

Zahlreiche Untersuchungen belegen, dass die Festigkeitsdegradation durch Alterung anhand mikrostruktureller Beobachtungen von Dicke und Porosität der Mischoxidschichten sowie bereits vorhandener KIRKENDALL-Porosität oder Delaminationen in Schliffbildern qualitativ vorhergesagt werden kann. WIESNER führte ein Screening verschiedener neuartiger Lote und typischer Stahlsubstrate durch, um Ansätze zur Ausbildung stabiler, dichter und dünner Mischoxidschichten zu identifizieren [170]. Dabei wurden mikroskopische Methoden und Haftzugversuche zur Generierung von Bruchflächen genutzt. Bei Verwendung kupferfreier Lote bildeten sich zunächst dünne, aber unkontrolliert wachsende Silberchromit-Schichten. Ein Vergleich der Mischoxidschichten der Metallsubstrate Crofer22H, Crofer22APU, X15CrNiSi25-21 und X8CrAl20-5 nach Alterung zeigte, dass sich bei den drei erstgenannten zwei klar voneinander separierbare Mischoxidschichten aus Cr-Cu-Fe-Oxiden bilden. Während der Auslagerung wachsen diese facettierten Spinellkristalle mit wenig Haftung und Kontakt untereinander und zum Substrat, sodass der Bruch transkristallin verläuft. Bei X8CrAl20-5, das einen Aluminiumgehalt im Bereich 5,5 - 6,5 gew% aufweist, bildete sich eine dünne Al-Fe-Cr-Passivschicht, die kein starkes kristallines Wachstum zeigte. Ähnliches wurde für andere aluminiumhaltigen Metallsubstrate beobachtet [167, 187]. Weitere Hinweise, dass die Ausbildung Al-haltiger Passivierungsschichten festigkeitserhaltend wirkt, geben Untersuchungen von RAJU [182]. GDC-LSCF wurde mittels Ag-10wt%CuO an verschiedene Metallsubstrate gelötet und direkt sowie nach 24 h Auslagerung bei 800 °C geprüft. Bereits nach 24 h Auslagerung war ein klarer Festigkeitsabfall zu verzeichnen. Dieser betrug 67 % für AISI310, 23 % für Inconel600 und nur 3 % für Crofer22APU, was durch eingeschränkte Chromdiffusion infolge des ansteigendem Aluminiumgehalts in den Metallsubstraten (0; 0,15 und 0,25 gew%, siehe **Tabelle 3.1**) erklärbar ist.

Zur Limitierung der Chromdiffusion in Lötverbunden wurden vereinzelt Beschichtungen getestet. Der Werkstoff Nicrofer 6025HT wurde mit einer Al₂O₃-Deckschicht über die Technik des Reactive Air Aluminizing (RAA) beschichtet [251] und anschließend gelötet. Festigkeitsuntersuchungen nach Alterung wurden nicht publiziert. In einer weiteren Untersuchung wurde der Stahl X15CrNiSi25-21 über thermisches Spritzen mit Ni-Al₂O₃ und YSZ beschichtet und anschließend mittels Reinsilber an Luft gelötet. Nach 1500 h Alterung bei 850 °C wurden keine wachsende Oxidschichten beobachtet.

3.1.4.2 Chromvergiftung der Keramik

Der Verlust von Chrom aus der thermodynamisch instabilen Cr_2O_3 Deckschicht metallischer Fügepartner kann zu gravierenden Modifikationen der Keramik führen. Im Bereich der SOFC-Forschung ist diese Problematik unter dem Begriff Chromvergiftung bekannt. Das Abdampfen gasförmiger Chromverbindungen und Abscheiden auf der Kathode stört die elektrochemischen Prozesse [252–254]. Beim Reaktivlötten mit nachfolgender Alterung kann Chrom theoretisch entweder über die Gasphase als CrO_3 bzw. $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ [255] oder über das Lot in Form von festen Reaktionsprodukten AgCrO_2 oder Ag_2CrO_4 [225, 256] transportiert werden. KALETSCH beobachtete bei reaktivgelöteten BSCF-Verbunden Chromverbindungen im BSCF. Oberhalb des Lots wurden in einem porösen BSCF-Bereich Anreicherungen von Chrom, Barium und Schwefel und darüberliegend nadelige kobaltreiche Phasen nachgewiesen [119]. Ähnliche Nadelstrukturen wurden nach EDX-Mapping in [187] als BaCrO_4 -Phase interpretiert. Sofern es sich tatsächlich um Bariumchromat handelt, könnte der sehr hohe Wärmeausdehnungskoeffizient [257] beim Abkühlen zu Rissen führen. Die Zersetzung des BSCF wird zudem die Ionenleitfähigkeit einschränken. Bei dünnwandigen Verbunden treten nadelige Ausscheidungen im gesamten Verbund, bei dickeren Proben nur im Randbereich auf [119]. Die Verfügbarkeit von Luft scheint daher entscheidend für die Chromvergiftung zu sein. Auch bei reaktivgelöteten 3YSZ-Crofer22APU-Verbunden wurde eine Chromanreicherung nach Auslagerung festgestellt. Hier handelte es sich um feine, zwischen Lot und 3YSZ positionierte Cu-Cr-Oxide [189].

3.1.4.3 Verflüchtigung von Silber

Hohe Verdampfungsraten wurden an Silberfolien ermittelt [170, 258]. Die Verdampfung und Wiederkondensation an anderer Stelle als nadelige Kristalle wurde von KIEBACH in Schliffbildern dokumentiert [225]. Es wird vermutet, dass sich die Verdampfung durch die gleichzeitige Verdampfung von Chrom unter Bildung von Silberchromat bzw. -chromit weiter erhöht [189, 225]. PÖNICKE schätzte die Lebensdauer einer Lotnaht in einem SOFC-Stack darauf basierend auf nur 7000 h [189]. Dabei wurde bereits berücksichtigt, dass sich die Verdampfungsraten in strömendem Gas um einen Faktor von 2,6 erhöhen [258].

3.1.4.4 Änderung des Kontaktwinkels

Kritisch für Langzeitexpositionen kann neben der Verflüchtigung des Lots auch eine Änderung des Kontaktwinkels sein. Eine betreute Abschlussarbeit [259] deutete auf eine Verschlechterung des Kontaktwinkels von Ag-3CuO-Lot auf asymmetrischen LSCF-Membranen hin. In der Studie wurden fünf Proben mit dem Lot benetzt und anschließend für fünf ansteigende Expositionsdauern von 500 h bis 2500 h bei 850 °C gealtert.

Schliffbilder zeigten zunächst ansteigende Kontaktwinkel von 22° bis 49° , siehe **Bild 3.7**. Die 1500 h ausgelagerte Probe wies einen Kontaktwinkel von 48° auf, aber auch einen Riss durch den porösen LSCF-Träger. Nach 2500 h existiert nur eine Fotografie auf deren Basis der Kontaktwinkel geschätzt wurde, da der Lottropfen während des Einbettens abgefallen war.

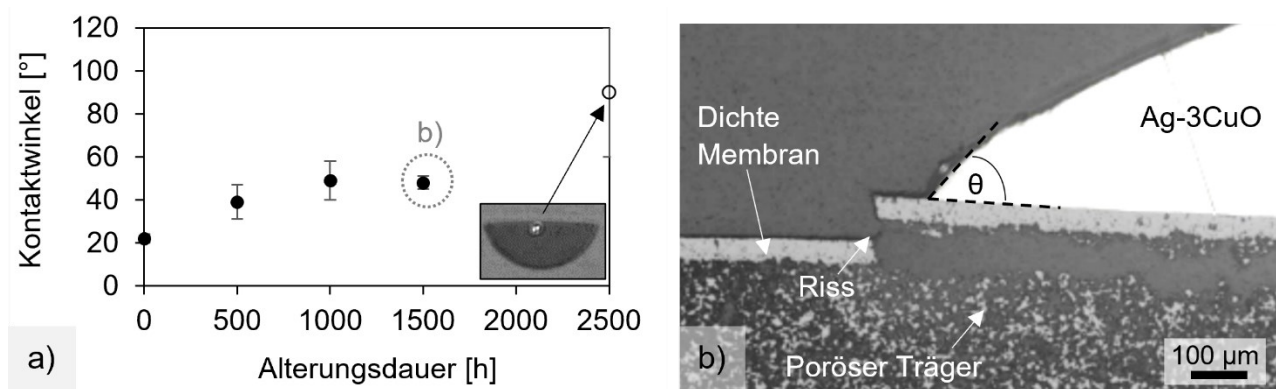


Bild 3.7: Kontaktwinkel von Ag-3CuO auf asymmetrischem LSCF, a) Diagramm in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 850°C b) lichtmikroskopisches Bild nach 1500 h

3.1.5 Fazit zum Stand der Forschung

Aus dem aktuellen Forschungsstand werden folgende Defizite abgeleitet:

- 1) Die Empfehlungen zu geeigneten Applikationsmethoden des Lots sowie Prozessparametern für erfolgreiche gasdichte Lötungen divergieren stark. Vielen Untersuchungen ist gemein, dass entweder keine Übertragung auf reale, dünnwandige Membrangeometrien erfolgt oder keine Statistik belegt, wie viele Lötungen insgesamt notwendig waren, um einen einzigen gasdichten Verbund zu erhalten.
- 2) Bei nicht-reaktiven Substraten erhöhen sich die Kontaktwinkel mit sinkender Löttemperatur. Untersuchungen von ROGGENBUCK ließen vermuten, dass Kontaktwinkel auch während der Alterung in der festen Phase steigen [259]. Schließlich stellt sich der Kontaktwinkel bei der Solidustemperatur von ca. 950°C ein und nicht bei der Alterungstemperatur von 850°C . Das Bestreben, bei 850°C eine energetisch günstige Form hinsichtlich der Grenzflächen- und Oberflächenenergie einzunehmen, könnte neben Eigenspannungen eine zusätzliche treibende Kraft für Kriechverformung am Lottropfen sein und theoretisch Rissbildung oder Leakage hervorrufen. Allerdings ist bekannt, dass Kontaktwinkel, Infiltrationsverhalten und Gasdichtigkeit bei Wiederholungslötungen streuen und dadurch die Aussagekraft aus [259] infrage zu stellen ist.
- 3) Die Festigkeit reaktivgelöteter Verbunde nimmt durch Alterung bei 850°C an Luft signifikant ab. Problematisch ist dabei insbesondere das gehäufte Auftreten von Brüchen

ohne äußere Krafteinwirkung. Die Delamination zwischen Stahl und der Mischoxidschicht wird auf die hohe Verfügbarkeit von Sauerstoff, ungehinderte Chromdiffusion aus dem Stahl und das resultierende Wachstum einer spröden Mischoxidschicht mit unterschiedlichem Wärmeausdehnungskoeffizienten zurückgeführt. Während einige Forschungsarbeiten die Festigkeitsdegradation in verschiedenen Fügesystemen unabhängig voneinander reproduzieren, sind werkstofftechnische Ansätze zur Reduktion der ursächlichen Chromdiffusion kaum Forschungsgegenstand. Anpassungen der Lotzusammensetzung oder der Prozessparameter konnten das Wachstum der spröden Mischoxidschicht nicht verhindern. Es wird geschlussfolgert, dass eine Diffusionsbarriere bereits vor dem Löten vorhanden sein muss.

3.2 Teilziele zum Reaktivlöten

Das übergeordnete Ziel von Kapitel 3 ist die Erhöhung der Integrität reaktivgelöteter Membranverbunde während der Langzeitapplikation. Dieses Ziel wird analog zu den drei zuvor abgeleiteten Defiziten in drei Teilziele untergliedert:

- 1) Schaffen einer guten Ausgangsvoraussetzung für den Langzeiteinsatz durch optimale Lotverteilung zwischen Membranrohr und Metallhülse,
- 2) Prüfung der Hypothese „Kontaktwinkel von Ag-xCuO Loten erhöhen sich während der Alterung bei 850 °C“, Angabe von Änderungsraten für Kontaktwinkel und Lotvolumen sowie Erkenntnisübertragung auf die Geometrie der Membranrohrverbunde,
- 3) Minimierung der Festigkeitsdegradation der Verbunde durch Diffusionsbarrieren.

Die Untersuchungen werden modellhaft und überwiegend am Fügesystem aus BSCF-Ag-xCuO-X15CrNiSi25-21 durchgeführt. Ein einfacher Ergebnistransfer auf andere Oxidkeramikverbunde erscheint jedoch insbesondere bei den Teilzielen (2) und (3) möglich. Das Überwinden der Festigkeitsdegradation im Langzeiteinsatz würde die Attraktivität des kostengünstigen Reaktivlötens für viele alternative Anwendungen neben OTM öffnen.

3.3 Werkstoffe und Methoden

Die drei grundlegenden Probenarten sind in **Tabelle 3.4** zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Versuchsüberblick mit Geometrie der Einzelkomponenten.

	Rohrlötungen	Benetzungsproben	Doppelverbunde
BSCF	Membranrohre (l = 200 mm)	-	Stäbe (d=8,1 mm, l=10,3 mm)
LSCF	-	Asymm. Scheiben (d = 20mm, h = 1 mm)	-
Lot	diverse	Ag-xCu Lotpasten mit $0 < x < 10 \rightarrow \text{Ag-xCuO}$	2 Stück metallische Ag-3Cu Lot- folie, (d = 8 mm) $\rightarrow \text{Ag-3CuO}$
Metall	X15CrNiSi25-21	NiCr25FeAlY (d = 17mm, h = 2 mm)	Stäbe (d=8,1 mm, l=18 mm) X15CrNiSi25-21 + Beschichtun- gen, X8CrAlSi22-6-1
Probenzahl	50	8 Lote auf 3 Substraten	8 Serien mit 15-31 Proben
Ergebnis	Lottropfenbildung, Gasdichtigkeit	Änderung Benetzungs- winkel und Lotmasse	Gefügeveränderungen und Festigkeit nach Alterung
Teilziel	1	2	3

Zum Reaktivlöten von BSCF-X15CrNiSi25-21-Verbunden lagen bereits grundlegende Erkenntnisse und Prozessparameterempfehlungen vor. Wie diese Prozessparameter auf das gasdichte Löten der dünnwandigen BSCF-Membranrohre übertragbar und welche Lote und -applikationsformen geeignet sind, wurde im Rahmen der Rohrlötungen untersucht.

Diskontinuierliche Alterungsversuche von Benetzungsproben wurden mit dem nichtreaktiven Substrat LSCF anstelle von BSCF durchgeführt, damit fortschreitende Reaktion an der Grenzfläche keine Messwerte verfälscht. Angepasst an die Keramik wurde als metallisches Substrat NiCr25FeAlY ausgewählt, das einen sehr ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten wie LSCF aufweist. Die Bestimmung des Kontaktwinkels in unterbrochenen Alterungsversuchen erfolgte zerstörungsfrei im 500 h-Intervall wiederholt an denselben Proben. Parallel erfolgte die diskontinuierliche Ermittlung des Probengewichts zur Abschätzung der Verdampfungsraten.

Mittels Doppelverbunden wurde die Wirkung verschiedener Beschichtungen als Diffusionsbarriere untersucht. Um die Wirksamkeit der Diffusionsbarrieren schnell, differenzierbar und vergleichbar zu Literaturdaten zu evaluieren, wurden Verbunde vor der 4-Punkt-Biegungsprüfung 1000 h bei 850 °C gealtert. Geprüft wurde bei Raumtemperatur, da hier die Festigkeit gealterter Verbunde am stärksten abnimmt [119]. Auf die Auswahlkriterien der Beschichtungen und Ergebnisse der Vorversuche wird in Kapitel 3.4.3.1 eingegangen.

3.3.1 Werkstoffe

3.3.1.1 BSCF

Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}-Pulver mit einer mittleren Korngröße von 3 µm (Treibacher GmbH) lag nach Sprühtrocknung (Dorst Technologies GmbH) als sphärisches Granulat mit einer mittleren Partikelgröße von 125 µm vor mit guter Fließfähigkeit vor. Die Sinterung gepresseter Grünkörper erfolgte im Kammerofen (HT64/16, Nabertherm) bei 1100 °C. Details des Temperatur-Zeit-Verlaufs sind **Tabelle 6.3** (Seite 163) zu entnehmen.

- Für die Membranlötungen wurden Membranrohre, wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, isostatisch gefertigt, auf Al₂O₃-Rohren liegend gesintert und an den Stirnflächen riefenfrei präpariert. Dabei wurden die Membranrohre, angepasst an die Höhe des eingesetzten Kammerofens, zur Lötung auf eine Länge von 200 mm gekürzt.
- Stäbe für Biegeversuche wurden zweistufig gepresst, um Formgebung durch das uniaxiale Pressen und die homogene Verdichtung durch das nachfolgende isostatische Pressen zu ermöglichen. So wurde zudem die gesundheitsschädliche Staubbildung des BSCF vermieden. 2800 ± 5 mg Granulat wurde in einer beidseitig wirkenden Pressmatrize (Paul-Otto Weber) mit 9,5 mm Durchmesser bei 50 MPa Pressdruck auf einer manuellen hydraulischen Uniaxialpresse (PW40, Paul-Otto Weber) zu zylindrischen Grünkörpern gepresst. Eingewickelt in Kautschukfolie zum Kantenschutz und verschweißt in Vakuumierfolie zum Feuchtigkeitsschutz erfolgte bei 180 MPa für 60 s das kalt-isostatische Pressen. **Bild 6.1** (Anhang Seite 159) stellt den Druckverlauf dar. Die anschließende Sinterung erfolgte stehend.

3.3.1.2 LSCF

LSCF mit der exakten Stöchiometrie La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} wurde vom IEK-1 des Forschungszentrum Jülichs bereitgestellt. Die Herstellung asymmetrischer Membranscheiben (d = 20 mm, h = 1 mm) erfolgte durch sequenziellen Folienguss und anschließende Kosinterung, wie in [260] beschrieben. Die funktionelle Membranschicht weist mit 4 % Restporosität eine geschlossene Porosität auf. Die 50 µm dicke Membranschicht ist auf einem etwa 1 mm dicken porösen Träger mit 40 % Gesamtporosität aufgebracht.

3.3.1.3 Lote

Formteile aus metallischer Lotfolie sowie Lotpasten wurden eingesetzt. Die Oxidation des Reaktivelements Cu erfolgte während des Lötprozesses.

- Die metallische Lotfolie wurde durch Galvanisierung (Viemetall, Deutschland) einer Silberfolie (Saxonia, 99,99 % Reinheit, Dicke 75 µm) hergestellt. Mit Schichtstärken von

1,6 und 10 μm Kupfer auf beiden Seiten der Silberfolie wurden mittlere Zusammensetzungen von 3 und 16 at% Kupfer eingestellt. Nach Ausstanzen wurden die Folienformteile geglättet, in Isopropanol gereinigt und an Luft getrocknet.

- Rakelbare Lotpasten für Benetzungsversuche wurden durch Zugabe von 30 gew% Binder (B2 Gel Innobrazo) zu einer Pulvermischung hergestellt. Die Pulvermischungen aus Silberpulver (Alfa Aesar, 99,95 % Reinheit, $< 149 \mu\text{m}$) und Kupferpulver (Alfa Aesar, 99,9 % Reinheit, 88-53 μm) mit den Zusammensetzungen 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8 und 10 mol% wurden durch Wägen der entsprechenden Massenverhältnisse hergestellt.
- Komposit-Lotpasten wurden aus einem selbst entwickelten Binder (1 gew% Carbopol 890 in H_2O), Aluminiumoxid (Alcoa, $< 10 \mu\text{m}$) und den zuvor genannten Ag-Cu Pulvermischungen hergestellt, manuell mittels Spatel auf die Stahlhülse aufgetragen und vorgetrocknet. Auf die exakte Zusammensetzung wird in Kapitel 3.4.1.2 eingegangen.

3.3.1.4 Metallische Fügepartner

Hülsen und Stäbe aus dem hitzebeständigen austenitischen Stahl X15CrNiSi25-21 wurden eingesetzt. Bei den Doppelbiegeversuchen erfolgte vor Lötung eine Beschichtung oder thermochemische Oberflächenbehandlung. Zudem wurde hier der hoch aluminiumhaltige Stahl X8CrAlSi22-6-1 (Kanthal®APM) eingesetzt. **Tabelle 3.4** gibt einen Überblick der verwendeten Kürzel. Chemische Zusammensetzungen und Wärmeausdehnungskoeffizienten der beiden Stähle sind **Tabelle 3.1** und **Bild 3.1** zu entnehmen

Tabelle 3.5: Zustand und Kürzel der metallischen Fügepartner für Doppelverbunde

Kürzel	Zustand metallischer Fügepartner
R	R = Referenz: X15CrNiSi25-21, blank geschliffen
O1	X15CrNiSi25-21, 1 h bei 1050 °C voroxidiert
O99+	X15CrNiSi25-21, zwischen 99-199 h bei 1050 °C voroxidiert
A1	X15CrNiSi25-21, alitiert und 1 h bei 1050 °C voroxidiert
A100	X15CrNiSi25-21, alitiert und 1 h bei 1050 °C voroxidiert
Z	X15CrNiSi25-21, sandgestrahlt, beschichtet mit NiCoCrAlReY (HVOF) + 7YSZ (APS)
H	X15CrNiSi25-21, sandgestrahlt, beschichtet mit NiCoCrAlReY (HVOF)
K	X8CrAlSi22-6-1 (Kanthal®APM), 1 h bei 1050 °C voroxidiert

Das Alitieren erfolgte durch Festkörperdiffusion im Packzementierungs-Verfahren (Chromin Maastricht BV). Über Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) wurde die NiCoCrAlReY-Schicht aufgebracht (IOT, RWTH Aachen). Durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) wurden Stäbe mit 7 mol% Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid (7YSZ) (IOT, RWTH Aachen) beschichtet. Prozessparameter sind im Anhang in **Tabelle 6.4** auf Seite 164 zusammengefasst.

3.3.2 Löthilfen

Die manuelle Handhabung von 200 mm, oder für die Anwendung im Oxycoal-Modul 500 mm, langen BSCF-Rohren zur Vorbereitung des Lötprozesses ist eine Herausforderung. Kleine Unachtsamkeiten bei der Positionierung im Ofen führen zu spontanen Membranbrüchen. Aus diesem Grund wurden die Membranrohre in Formteilen liegend gesintert und transportiert. Beim Lötprozess muss das Lot jedoch horizontal positioniert sein, damit das schmelzflüssige Lot kaum aus dem Lotspalt herausläuft.

Die drei verschiedenen Konfigurationen der Fügepartner in **Bild 3.8** wurden für die Rohrlötungen getestet. Bei den Konfigurationen 1 und 2 handelt es sich um ebene Stirnflächenfügungen, die zu geringen Eigenspannungen führen [187, 248]. Sie unterscheiden sich lediglich in der unten liegenden Komponente: bei Konfiguration 1 wird das BSCF-Rohr auf der Stahlhülse positioniert, bei Konfiguration 2 umgekehrt. Bei den Konfigurationen 3a/b ermöglichen äußere bzw. innere Stützringe an der Hülse eine Zentrierung des Membranrohrs. Zum Anschluss an den Adapter zur Innendruckprüfung war an den Hülsen ein Innengewinde eingebracht (technische Zeichnung siehe **Bild 6.2**, Seite 159).

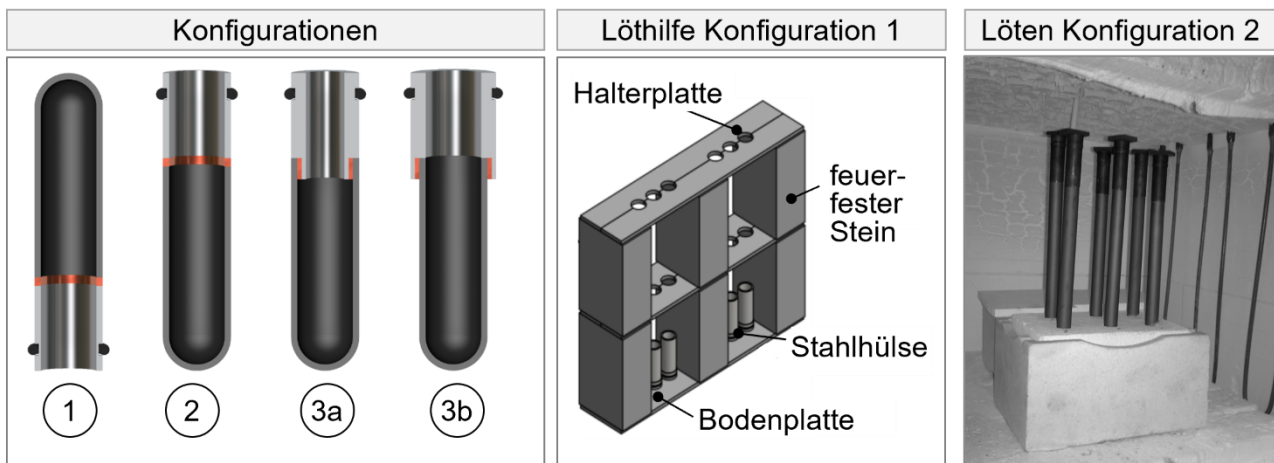


Bild 3.8: Konfigurationen und Löthilfen zur Membranrohlötung

Zur Fixierung der Fügepartner diente die einfache modulare Löthilfe in **Bild 3.8** (Mitte). Um ein gleiches Wärmeausdehnungsverhalten zu garantieren, wurden die Platten aus X15CrNiSi25-21 gefertigt und voroxidiert. Mit dieser Löthilfe wurden hauptsächlich Rohre in Konfiguration 1 gelötet. Für die Konfigurationen 2 und 3 stellte sich das Einsetzen der Rohre in gebohrten Feuerfeststein ($d \approx 18$ mm) als geeigneter heraus, siehe **Bild 3.8** (rechts). Zuvor eingeschüttetes Aluminumsilikatpulver und eingelegte Faserwolle an oberen Rand der Bohrung ermöglichten eine einfache Ausrichtung und Fixierung der Membranrohre. Zusätzliche Gewichte auf den Metallhülsten erhöhten den Fugendruck.

Während die Benetzungsproben ohne Lötthilfe durch Aufrakeln der Lotpaste gefertigt werden konnten, war bei den Doppelverbunden auf eine exakte Ausrichtung aller drei Fügepartner zu achten, um undefinierte Spannungsüberhöhungen während der Biegeprüfung zu vermeiden. Nach mehreren Iterationsschritten wurde die Lötthilfe in **Bild 3.9** entwickelt und gefertigt (technische Zeichnung siehe **Bild 6.3**, Seite 160).

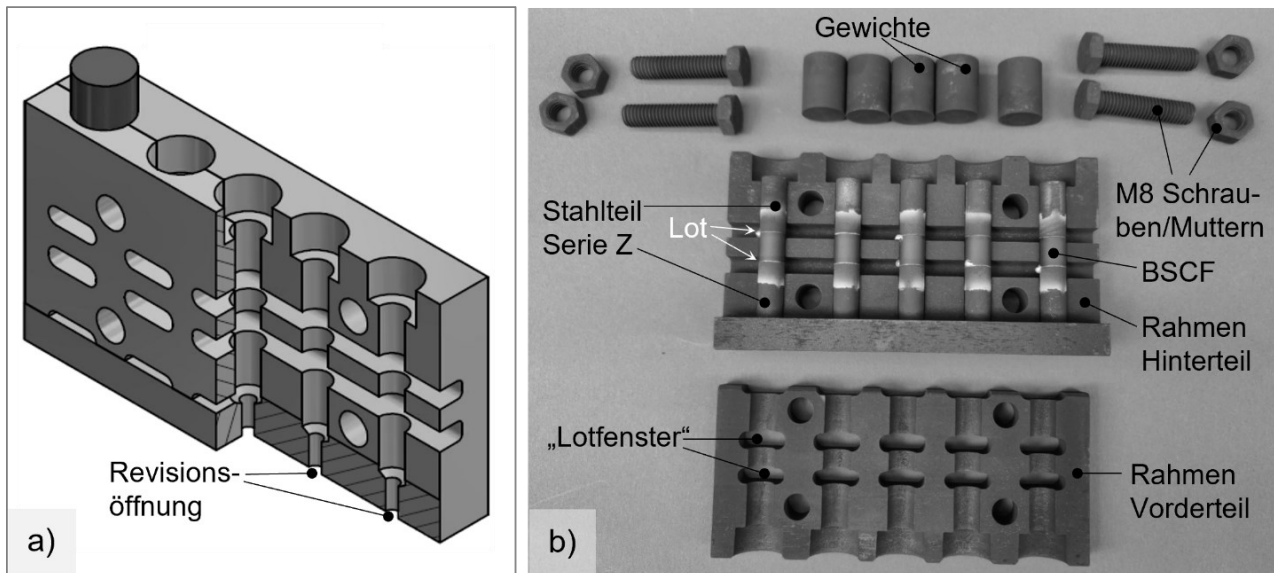


Bild 3.9: Lötthilfe für die Doppelverbunde: a) 3D-Zeichnung mit Halbschnitten, b) geöffnete Lötthilfe mit Proben nach Lötzyklus

Durch massive Bauweise, große Radien, M8 Schrauben in Durchgangslöchern und 100 h Voroxidation bei 1050 °C wurde ein Verzug der Lötthilfe vermieden. Nach wiederholtem Reiben der Probenführung ($\varnothing 8,4H7$ bei einem Durchmesser der Fügepartner von $8,15 \pm 0,05$ mm) konnten zuverlässig versatzfreie Doppelbiegeproben gelötet werden. Durch die Gewichte wurde dabei ein Fugendruck von etwa 5 kPa eingestellt. Aufgrund der „Lotfenster“ konnten die metallischen Lotscheiben ($\varnothing 8$) nach Zusammenbau axial ausgerichtet werden und Lottropfenbildung führte nur selten zu Anhaften an der Lötthilfe. In diesen Fällen wurde die Probe mittels leichter Gummihammerschläge auf ein Ausstoßwerkzeug durch die Revisionsöffnung gelockert.

3.3.3 Lötprozess

Vor der Lötung wurden die Stahlkomponenten im Ultraschallbad von Schmiermittelrückständen befreit und nachfolgend gemeinsam mit den anderen Komponenten mit Isopropanol gereinigt. Die Komponenten wurden in den Lötthilfen gestapelt, mit Gewichten belastet und ausgerichtet. Bei den Rohrlötungen mit metallischen Lotfolien erfolgte eine umlaufende Fixierung mittels handelsüblicher Klebestreifen, um beim Aufbau weiterer Komponenten nicht wieder zu verrutschen. Die Klebestreifen verbrannten während des

Aufheizens rückstandslos und hinterließen keine Gefügeveränderungen, was mittels REM und EDX kontrolliert wurde.

Die Benetzungsproben mit aufgerakelter Lotpaste wurden in einem Vorwärmofen mit metallischen Heizelementen in den Seiten- und Deckelplatten (L9/S27, Nabertherm) gelötet. Die Lötungen der Membranrohre und der Doppelverbunde erfolgten in einem $\frac{1}{4}$ m³-Ofen mit sechs offenliegenden, seitlichen MoSi₂ Heizelementen (Typ HT64/16, Nabertherm). Basierend auf der Dissertation von KALETSCH [119], wurde das Temperaturprofil in **Bild 3.10** genutzt, die Löttemperatur wurde jedoch von 955 °C auf 970 °C hochgesetzt. Die isotherme Haltezeit bei 600 °C während des Abkühlens diente zum Abbau von Eigenspannungen durch Kriechrelaxation des Lots, wie in [193] veranschaulicht. Die Aufzeichnung der Realtemperaturen erfolgte mit einem mobilen Datenlogger (SDL200, Extech) und Typ-K-Thermoelementen. **Bild 3.10** stellt die gemessenen Temperaturverläufe während der Lötung der Doppelverbunde dar. Bedingt durch veränderte Anfangstemperaturen des Ofens wird die Maximaltemperatur zu verschiedenen Zeiten erreicht, wie aus dem Detailausschnitt hervorgeht. Insgesamt werden die Lötungen als relativ ähnlich bewertet, mit einer regelungsbedingten einminütigen Phase der Überhitzung um 2 K, gefolgt von 5 Minuten mit relativ konstanter Haltephase. Während der 26 erfolgten Lötungen wurde die programmierte Solltemperatur des Ofens dreimal verändert, um sowohl vollständiges Schmelzen zu ermöglichen, jedoch Überhitzung mit ausgeprägten Reaktionszonen zu vermeiden.

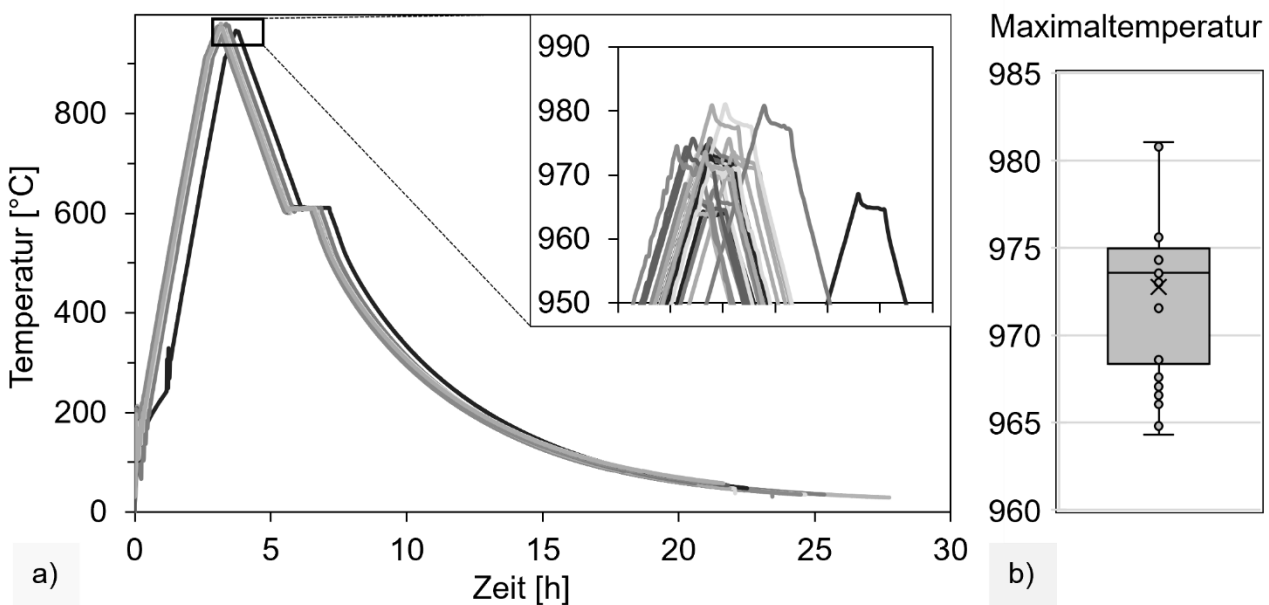


Bild 3.10: Zeit-Temperatur-Verlauf der 26 Lötungen für Doppelverbunde, a) Überblick und Detailausschnitt, b) Verteilung der Maximaltemperaturen

3.3.4 Isotherme Alterung der Lotverbunde

Die Benetzungsproben wurden isotherm bei 850 °C im Vorwärmofen (L9/S27, Nabertherm) gealtert. Eine Kontrolle der tatsächlichen Proben temperatur und Anpassung der programmierten Solltemperatur erfolgte stichprobenartig mit zwei im Ofen positionierten externen Typ-K-Thermoelementen. Nach 500, 1000, 1500, 2000 und 3000 h wurde die isotherme Alterung unterbrochen, um Wägungen und eine fotografische Dokumentation der Proben vorzunehmen (siehe 3.3.5). Die maximalen vorgegebenen Heiz- und Kühlraten betrugen analog zum Modulbetrieb 150 K/h.

Die Doppelverbunde wurden in einem Sinterofen mit offenliegenden metallischen Heizelementen in der Wand (Ecotop 20 mit Regler TC504, Rohde) 1000 h bei 850 °C in zwei Chargen (Alterung 1 (R, O, A) und Alterung 2 (Z, H, K)) gealtert. Auch hier betrug die maximale Heiz- und Kühlrate 150 K/h. Der aufgezeichnete Temperaturverlauf, erfasst durch Typ-K-Thermoelemente in Probenkontakt, ist in **Bild 3.11** dargestellt.

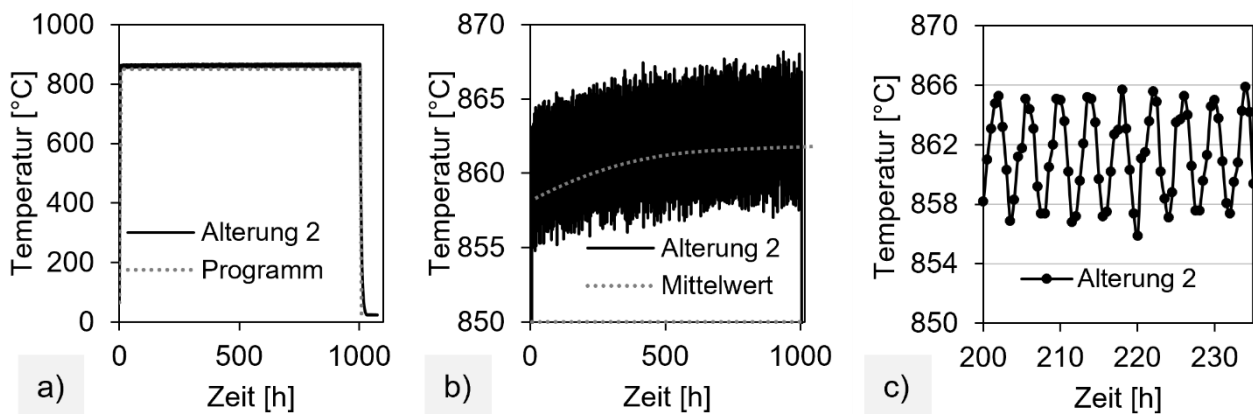


Bild 3.11: Exemplarische Darstellung der Zeit-Temperatur-Verläufe aus der zweiten Alterungscharge: a) Überblick, b) Drift der mittleren Temperatur, c) Oszillationen

Bei beiden Chargen zeigte sich eine Drift der mittleren Temperatur von 859 – 863 °C mit einer Schwingungsamplitude von 4 K und einer Periodendauer von 4 h. Die Oszillationen traten auf, da der Ofen nur einen Proportionalregler aufweist. Folglich wurden die Proben mit 250 Zyklen unbeabsichtigt schwach thermisch zyklert. Insgesamt lag die mittlere Proben temperatur leicht über dem Sollwert von 850 °C, womit durch die thermischen Randbedingungen sichergestellt sein sollte, dass sich kein hexagonales BSCF bildet.

3.3.5 Analyse der Benetzungsproben

Die Dokumentation des Probenzustands erfolgte im 500 h/1000 h-Intervall wiederholt an den gleichen Benetzungsproben. Mittels einer Feinwaage mit 1 mg Auflösung (Sartorius Typ 1419) wurde das Probengewicht erfasst. In einem optischen Messaufbau wurden die Benetzungsproben immer identisch platziert, um in Schattenbildaufnahmen die seitliche

Kontur des Lottropfens zu erfassen. Zusätzlich erfolgte die qualitative Dokumentation der Lottropfenformen und potenzieller Rissbildung in der Aufsicht mittels Stereomikroskop.

Verdampfungsraten wurden ermittelt, indem der Masseverlust mit der Oberfläche des Lottropfens und der Alterungszeit normiert wurde. Zur Berechnung der Oberfläche

$$O_{(h,b)} = \pi \cdot \left(\frac{b^2}{4} + h^2 \right) \quad (24)$$

wurden die Maße b und h des Kugelsegments bildanalytisch bestimmt, siehe **Bild 3.12a**. Ein Fit der Form des Lottropfens erfolgte in ImageJ halbautomatisch mit dem Plug-in Contact Angle. Hierzu wurden die beiden Referenzpunkte P1 und P2 an den Tripelpunkten und drei weitere Punkte P3 bis P5 an der Kontur markiert. Durch diese Punkte wird, wie in **Bild 3.12b** gezeigt, ein Ellipsenfit gelegt und die beiden Kontaktwinkel θ_1 und θ_2 werden ausgegeben. Drei verschieden gewählte Sets der Punkte P1-P5 wurden pro Bild analysiert. Dadurch wurde aus 6 Kontaktwinkeln ein Mittelwert gebildet.

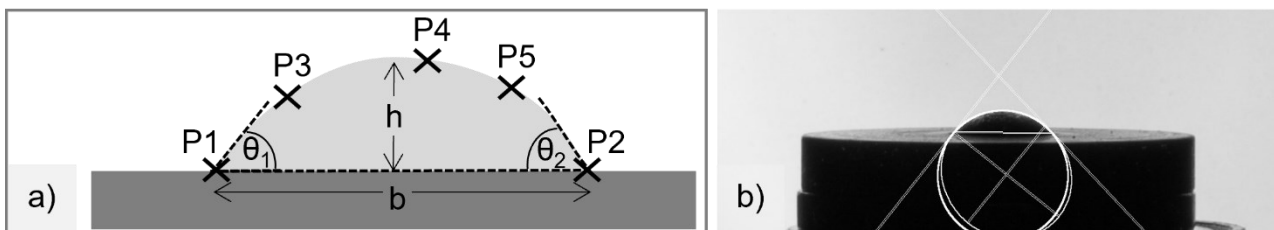


Bild 3.12: a) schematische Skizze eines Lottropfens mit Messgrößen und Hilfspunkten P1-P5, b) Ellipsen- und Kreisfit eines Lottropfens in ImageJ

3.3.6 Leckagetest und mechanische Prüfung

Die Hülsen der gelöteten Rohre wurden unter Zuhilfenahme von Teflonband in den Schlauchadapter der Innendruckprüfung geschraubt und in einen wassergefüllten Plexiglascontainer eintaucht. Druckluft aus einer Gasflasche wurde über den Schlauchadapter in das gelötete Membranrohr geflutet und über einen manuellen Druckminderer innerhalb von etwa 30 s bis maximal 2 bar Innendruck aufgegeben. Leckagen wurden durch Blasenbildung bei definiertem Innendruck detektiert und in Leckagen an der Lötstelle sowie Mikrorisse im Membranrohr differenziert.

Die Doppelverbunde wurden in Anlehnung an den in EN 843-1 genormten 4-Punkt-Biegeversuch der Ausführungsform B bei Raumtemperatur durchgeführt [261]. Dabei liegt die Probe symmetrisch auf den Auflagerrollen A mit dem Abstand $L = 40$ mm und somit auch beide Fügebereiche innerhalb der Spanne $L = 20$ mm zwischen beiden Belastungsrollen B, wie aus der maßstabsgerechten Skizze in **Bild 3.13a** hervorgeht. Die Länge der Keramikkomponente l_{DV} , die demnach unter maximalen Zugspannungen steht, entspricht der

Länge der Keramikkomponente von 10,3 mm. Beim Einzelverbund aus [127] war die zugspannungsbelastete Länge der Keramikkomponente mit $l_{EV} = L/2 = 10$ mm ähnlich groß. Der Doppelverbund weist jedoch im Gegensatz zum Einzelverbund zwei Fügestellen auf, die Alterungseinflüsse auf die Festigkeit und Eigenspannungen abbilden können. Die thermisch induzierten Eigenspannungen des Einzelverbunds sind in etwa 5 mm Entfernung vom Lotspalt abgeklungen, siehe **Bild 3.13b**. Daher kann für die Doppelverbunde mit etwa gleichem Probendurchmesser ($d_{EV} = 8$ mm vs. $d_{DV} = 8,1$ mm) in etwa die gleiche Höhe der Eigenspannungen und ein ähnliches effektives Volumen erwartet werden. Bei Versagen an der Grenzfläche ist jedoch die effektive Oberfläche der Doppelverbunde auch doppelt so groß wie beim Einzelbiegeversuch. Diese Überlegungen sind notwendig, da in dieser Arbeit keine eigene Referenzreihe für die Festigkeit im gelöteten Zustand ohne Auslagerung geprüft wurde, sondern hierfür auf die Resultate der Einzelverbunde in [127] zurückgegriffen wird.

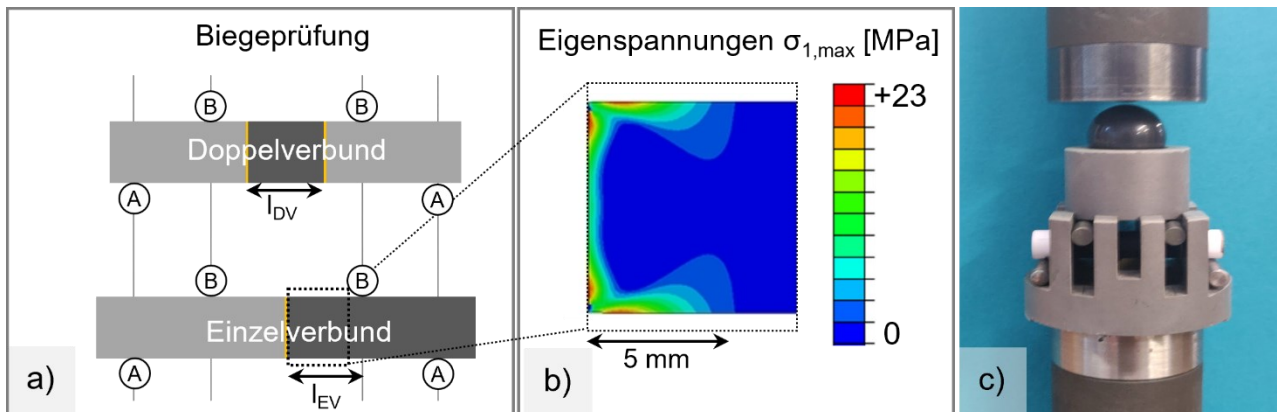


Bild 3.13: a) 4-Punkt-Biegung der Doppel- und Einzelverbunde aus [119], b) simulierte Eigenspannungsverteilung im BSCF [127], c) Doppelverbund in der Prüfszelle

Die Doppelverbunde wurden in der Si_3N_4 -Prüfszelle aus **Bild 3.13c** so positioniert, dass Lot-tropfen möglichst zur Seite oder nach oben orientiert waren. Defekte im BSCF wurden immer nach oben gedreht. In einer Universalprüfmaschine (Z020, Zwick/Roell) wurde zunächst eine Vorkraft von 1 N aufgebracht, bevor mit 1 mm/min Traversengeschwindigkeit bis zum Bruch belastet wurde. Dabei erfolgte der Bruch innerhalb der in [261] geforderten Zeit zur Vermeidung unterkritischen Risswachstums von 5-15 s. Aus der gemessenen Bruchkraft F_{max} wurde über den Zusammenhang

$$\sigma_i = \frac{8F_{max}(L-l)}{\pi d^3} \quad (25)$$

die jeweilige Bruchspannung σ_i berechnet.

Einige Proben versagten bereits während der Aufbringung der Vorkraft von 1 N und wurden daher in der Auswertung mit „0 MPa Bruchspannung“ genauso berücksichtigt wie Proben, die nach der Auslagerung ohne Krafteinwirkung delaminiert vorlagen. Die Auswertung erfolgte in verschiedenen Gruppen mittels Boxplots oder in Weibulldiagrammen (siehe Kapitel 2.1.2).

3.3.7 Gefügecharakterisierung

Längsschliffe der intakten Fügestelle der Doppelverbunde wurden durch Kalteinbettung in Epoxidharz (Epoclear) und manuelle Einzelpräparation (Rotopol 2, Struers) hergestellt. Zu diesem Zweck wurden repräsentative Verbunde ausgewählt, deren Biegefestigkeit der durchschnittlichen Festigkeit der Serie nahekommt. Der Präparationsplan ist in **Bild 6.4** (Seite 161) dargestellt. Lichtmikroskopische Untersuchungen (Axioscope 7, Zeiss) gaben einen Überblick über typische Defekte in den Verbunden. Die Phasenanalyse in höherer Vergrößerung erfolgte durch EDX-Mappings (EDAX Team Software, Ametek) und REM-Untersuchungen (FEI Helios Nanolab G3 CX DualBeam, Thermofisher) im Rückstreuелектronen- (RE) und Sekundärelektronenkontrast (SE). Von allen Verbunden wurden zudem beide Bruchflächen aufgenommen (Olympus Stereolupe KL 1500LCD, SZX12 Prog ResCT3 Kamera), um zwischen Delamination, Misch- und Keramikbruch zu unterscheiden. Ausgewählte Verbunde wurden zusätzlich mittels REM und Punkt-EDX untersucht, um freigelegten Phasen den Schichten aus den Querschliffen zuordnen zu können.

Querschliffe der Rohrlötungen wurden punktuell analog zum oben beschriebenen Prozedere durchgeführt. Zur Darstellung der BSCF-Korngrenzen wurde 3 Minuten in 10%iger Essigsäure geätzt.

3.4 Ergebnisse und Diskussion

3.4.1 Reaktivlöten von Membranrohren

Um für die dünnwandigen Membranverbunde Lötprozessparameter zu identifizieren, die das Auftreten von Leckage minimieren, wurden die Konfiguration der Verbunde, die Lotzusammensetzung, -applikation und -form sowie die Ofenparameter variiert. Entsprechende Einzelversuche listet **Tabelle 3.6** auf. Pro Charge wurden 4-6 Membranrohre gelötet.

Tabelle 3.6: Versuchsp Parameter und Ergebnisse der Rohrlötungen

Charge [-]	Konf. [-]	p [kPa]	Lotform d_i/d_a [mm/mm]	Lot [x in mol%]	$T_{\text{löt}}$ [°C]	$t_{\text{löt}}$ [h]	dicht [-/-]	Lottropfen [-]	Ausfälle [-]
1	1	10-12	16/13	Ag-16CuO	955	0,1	0/6	2 ÄL	1 O, 1 H
2	1	15-25	16/13	Ag-3CuO	955	0,2	0/6	p.a.	
3	1	15-25	16/13	Ag-3CuO	970	0,2	1/5	3 IL, 1 ÄL	
4	2	12	16/13	Ag-3CuO	970	0,2	1/5	3IL	2 L
5	2	12	16/10	Ag-3CuO	970	0,2	1/5	5 IL groß	
6	2	12	16/13	Ag-3CuO	970	0,2	0/5	2 IL	
7	3a	k.A.	4 mm Ring	Ag-3CuO	970	0,2	0/4		3 L
8	3b	k.A.	4 mm Ring	Ag-3CuO	970	0,2	0/4		
9	2	10-12	2 mg/mm ² , 40 gew% Binder	Ag-3CuO mit 31vol% Al ₂ O ₃	970	0,2	0/5	keine	1 H
10	2	15	6 mg/mm ² , 20 gew% Binder	Ag-3CuO mit 27vol% Al ₂ O ₃	970	0,2	0/5	keine	

Abkürzungen: IL – innere Löttropfen, ÄL – äußere Löttropfen, p.a. – partiell aufgeschmolzenes Lot, O – Membranbruch im Ofen, H – Membranbruch durch Handling, L – Membranbruch bei Leckagetest

3.4.1.1 Ag-xCuO-Lotfolien

Insgesamt 40 Membranrohre wurden mittels Ag-xCuO-Lotfolien an Hülsen aus X15CrNiSi25-21 gelötet und bei 2 bar Innendruck (absolut) im Wasserbad geprüft, um Leckagestellen zu identifizieren und zu lokalisieren [262]. Dabei wurden Lottropfenbildung und Versatz der Fügepartner als kritische Faktoren für die Gasdichtigkeit identifiziert, weshalb grundsätzlich bei weiteren Versuchen die Konfiguration der Verbunde, Lotzusammensetzung, -applikation und -form sowie Ofenprozessparameter variiert wurden. Die Lottropfen traten auch bei gleichen Prozessparametern in verschiedenen Ausprägungen auf. **Bild 3.14** zeigt solche „identisch“ gelöteten Membranrohre einer Charge, bei denen sowohl äußere als auch innenliegende Lottropfen auftraten. Grundsätzlich führt im vorliegenden Füge-system eine innenpositionierte Lotanhäufung zu etwa dreifach höheren Verbundeigenspannungen verglichen mit außenpositionierten

Lotanhäufungen [248]. Das Vorliegen innerer Lottropfen konnte jedoch erst nach Leckagetest und Entfernen der Membranrohre nachgewiesen werden, siehe Bild 3.15a,b.

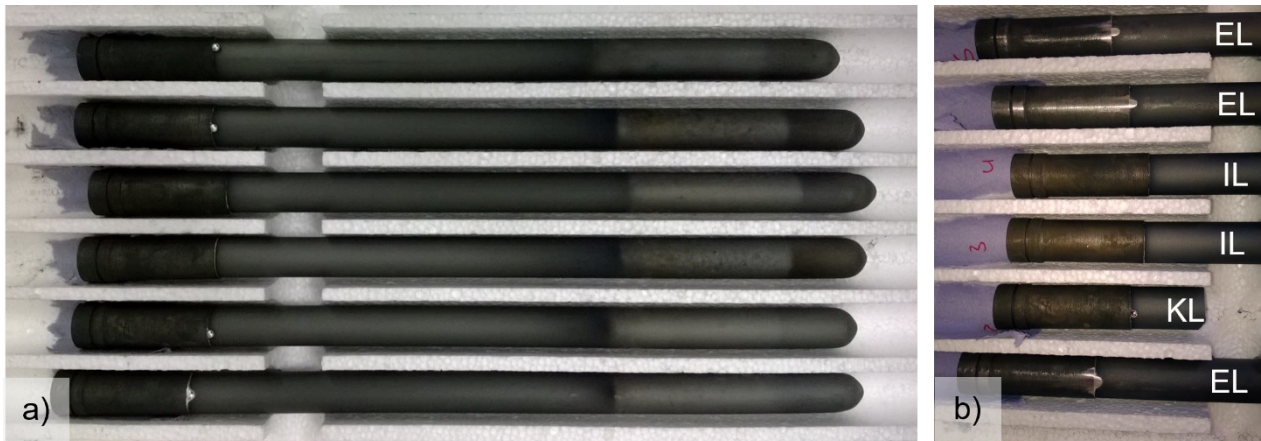


Bild 3.14: a) Unbeeinflusste Ausbildung von Lottropfen bei gleichen Prozessparametern, b) Kategorisierung der Lottropfen in entfernte (EL), innere (IL) und kleine Lottropfen (KL)

Äußere Lottropfen mussten manuell durch Schleifen entfernt werden, um einen Einbau in das Oxycoal-Modul zu ermöglichen. Dabei kam es gelegentlich zu Membranbrüchen. Gehäuft wurden Leckagen an der gegenüberliegenden Seite des Lottropfens beobachtet, da das austretende Lot einen „Lotmangel“ im Fügespalt gegenüber des Lottropfens hervorruft.

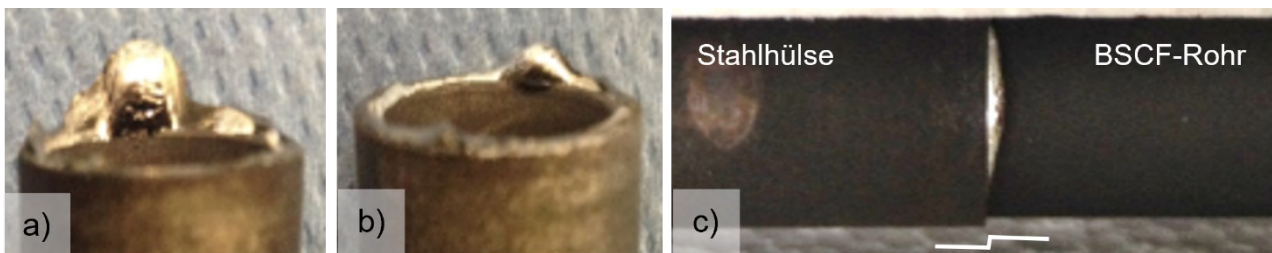


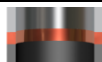

Bild 3.15: Innerer Lottropfen bei a) 16/10 und b) 16/13 Lotformteilen, c) radialer Versatz

Auch ein deutlich sichtbarer Versatz, wie in Bild 3.15c dargestellt, führte regelmäßig zu Leckagen. Dieser entsteht, da sich die Fügekomponenten trotz Fixierung durch die Löthilfe während des Aufschmelzens neu ausrichten. Die entstehende Lücke durch radialen Versatz konnte durch Verwendung von Lotformteilen mit kleinerem Innendurchmesser (Reduktion von 13 auf 10 mm) nicht mit Lot gefüllt werden. Die Bildung von Benetzungslücken im Lotspalt gegenüber des Lottropfens wurde sogar noch verstärkt, da das herausfließende Lot noch zusätzliches Lot aus dem Spalt herausführt, vgl. **Bild 3.15a/b**. 16/13 Lotformteile mit ähnlichen Durchmessern wie die Fügepartner wurden daher bevorzugt.

Tabelle 3.7 fasst die Gasdichtigkeit aller Konfigurationen zusammen. Mit der Stirnflächenfügung von Konfiguration 1 und 2 wurden 6 bzw. 13 % gasdichte Verbunde erzielt. In Konfiguration 3 wurde ein 4 mm hoher Streifen Lotfolie umlaufend in den Raum zwischen Membran und innerer (3a) oder äußerer (3b) Stahlstütze eingelegt, wodurch sich während

des Lötens keine Lottropfen bilden konnten und ein Fügeversatz ausgeschlossen war. Dennoch war kein Membranverbund in Konfiguration 3 gasdicht. Zudem kam es bei drei Verbunden aus Konfiguration 3a zu einem Bersten zu Beginn der Innendruckprüfung (ca. 0,1 bar Überdruck), was auf Vorschädigung durch hohe Eigenspannungen hindeutet.

Tabelle 3.7: Gasdichte Membranverbunde und simulierte maximale 1. Hauptspannungen (siehe **Bild 3.16**). Insgesamt sind 3 von 40 Verbunden gasdicht.

		Anzahl Lötungen [-]	Gasdichte Verbunde [-]	$\sigma_{I,max}$ aus FEM-Simulation [MPa]
Konfiguration 1		17	1/17 = 0,06	20
Konfiguration 2		15	2/15 = 0,13	30
Konfiguration 3		4+4	0/8 = 0	80

Thermisch bedingte Eigenspannungen, welche durch FE-Simulation der Abkühlung des Verbunds von der Löttemperatur resultieren, sind in **Bild 3.16** vergleichend dargestellt.

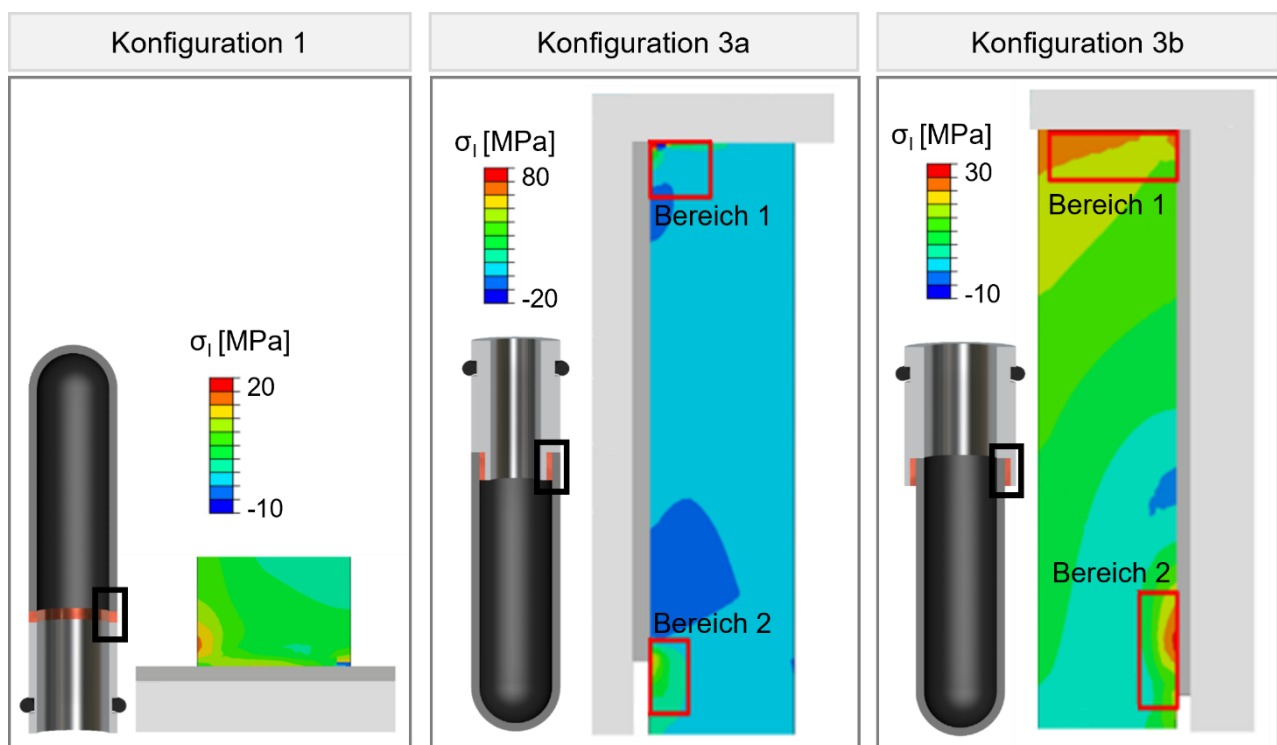


Bild 3.16: 1. Hauptspannung im Membranverbund nach Abkühlung auf RT in verschiedenen Konfigurationen, Modellinformationen und -parameter siehe **Tabelle 6.5** (Seite 165)


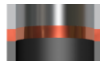

Die erste Hauptspannung im BSCF beträgt bei der Stirnflächenfügung von Konfiguration 1 und 2 weniger als 20 MPa und bei Konfiguration 3b weniger als 30 MPa. Konfiguration 3a weist in großen Volumenbereichen der Keramik nahezu Spannungsfreiheit auf, in kleinen Bereichen treten jedoch auch Spannungsspitzen bis 80 MPa auf. Während das Spannungsmaximum in Bereich 1 bei realen Membranrohren aufgrund der Kantenverrundung

durch Trennen niedriger sein müsste als in der Simulation, korreliert das Bruchbild nach dem Bersten mit der Vorhersage in der Simulation in Bereich 2. In Konfiguration 3b wurden mit 30 MPa zwar moderate Spannungen vorhergesagt, die Position der Zugspannungen in Bereich 2 ist jedoch kritisch für äußere Druckbeanspruchung und das effektive belastete Volumen ist hoch. Aus diesen Gründen und der verdoppelten Erfolgsquote bei den gasdichten Lötungen im Vergleich zu Konfiguration 1, ist Konfiguration 2 die bevorzugte Anordnung zur Lötung von Membranrohren.

Bei Verwendung der Ag-3CuO-Lotfolien benetzte das Lot häufig nicht bis an die Außenkanten der Fügepartner. An solchen Positionen entstand häufig ein winziger Defekt, der durch feinste linienartig aufsteigende Luftblasen bei 2 bar sichtbar wurde. Da Konturtreue und Kontaktwinkel bei den niedrigen CuO-Gehalten nicht optimal sind, wurden einige Lötungen mit Ag-16CuO-Lot durchgeführt. Lokal verschieden stark ausgeprägte Reaktionsschichten und sichtbare Infiltration (Verfärbung), resultierten ausnahmslos in großen, mit dem bloßen Auge sichtbaren Fügespalten mit Benetzungslücken, weshalb Ag-16CuO-Lotfolie nicht mehr eingesetzt wurde.

In Konfiguration 1 stellte sich aufgrund des Gewichts des Membranrohrs ein Fugendruck von 10,6 kPa ein, siehe **Tabelle 3.8**. Für ein Membranrohr mit 500 mm Länge liegt der Fugendruck bereits bei 26,5 kPa. In Konfiguration 2 hingegen kann der, durch die Stahlhülse eingestellte, Fugendruck von etwa 7 kPa mit Gewichten erhöht werden. Im Vergleich dazu ist der Fugendruck in den Konfigurationen 3a und 3b undefiniert und die beobachtete Lotverteilung nach Zerstören des Membranrohrs war unregelmäßig. Sehr einfach konnten in Konfiguration 2 Variationen des Fugendrucks durchgeführt werden. Ohne zusätzliche Gewichte bildeten sich teils mit dem Auge sichtbare Benetzungslücken, bei hohen Fugendrücken bildeten sich sehr große Lottropfen, wie zuvor erwähnt, die Benetzungslücken begünstigen. Ein optimaler Fugendruck wurde nicht identifiziert.

Tabelle 3.8: Fugendruck in Abhängigkeit der Konfiguration und Membranlänge

		Membranlänge [mm]	Gewicht auf Lot [g]	Fugendruck [kPa]
Konfiguration 1		200	40	10,6
		500	100	26,5
Konfiguration 2		200-500	≥ 27	≥ 7,2
Konfiguration 3		200-500	gering, undefiniert	gering, undefiniert

Das Temperaturfeld im $1/4\text{ m}^3$ -Kammerofen war nicht ausreichend homogen, um ein gleichmäßiges und vollständiges Aufschmelzen bei 955 °C für $0,1\text{ h}$ wie in [119] zu garantieren. Nach Erhöhung der Solltemperatur auf 970 °C und Verlängerung der Lötdauer auf $0,2\text{ h}$ wurden nahe der Fügestelle mit drei Thermoelementen Temperaturen von $\approx 975\text{ °C}$ gemessen und vollständiges Aufschmelzen beobachtet.

Beobachtungen der Fügenaht sowie Resultate der Leckagetests lassen schlussfolgern, dass Konfiguration 2 mit jeweils zwei $16/13\text{ mm}$ Lotformteilen aus Ag-3CuO-Lotfolie, einer Löttemperatur von 970 °C und einer Lötdauer von $0,2\text{ h}$ am ehesten geeignet ist, um BSCF-Membranrohre gasdicht an Metallhülsen zu fügen. Die einfache Löthilfe mit Bohrungen im Feuerfeststein (siehe **Bild 3.8c**) war für diese Zwecke und Konfiguration prinzipiell ausreichend. Insgesamt wurden jedoch auch in Konfiguration 2 nur 13% gasdichte Verbunde hergestellt. Ähnliche Konfigurationen wurden von ZHANG simuliert und ergaben qualitativ ähnliche Resultate hinsichtlich der Spannungsverteilung [263]. Allerdings wählten die Autoren eine Anordnung mit außenstabilisierender Metallhülse ähnlich der eigenen Konfiguration 3b aus. In der Publikation ist ein solcherart gasdicht gelötetes Membranrohr ($d_a = 10\text{ mm}$, $s = 1\text{ mm}$, $l \approx 88\text{ mm}$) gezeigt, das einem Druckgradienten und 11 sehr lang-samen Temperaturzyklen standhalten konnte. Die geringe Wandstärke der eigenen Membranen ist im Resümee als größte Herausforderung einzuschätzen, da singuläre Defekte wie Benetzungslücken oder Versatz bereits in der Größenordnung der Wandstärke liegen. Die Bildung von Lottropfen ist nicht nur für das Einsetzen in den Flanschbereich des Moduls problematisch, sondern führt zu gegenüberliegenden Benetzungslücken. Daher wird auch eine Erhöhung des zur Verfügung stehenden Lotvolumens (z.B. 3 oder 4 Lagen der Lotformteile) vermutlich keine Abhilfe schaffen. Zielführend kann lediglich die Kombination aus Stirnflächenfügung und lottropfenminimierenden Maßnahmen sein.

Die vergleichsweise schlechte Konturtreue von Ag-xCuO-Loten wurde in [188] auf die hohe Viskosität bei Schmelztemperatur zurückgeführt. Bei Loten mit Al_2O_3 -Partikelverstärkung oder in situ-Bildung von Al_2O_3 als Reaktivelement, wurden sehr niedrige Kontaktwinkel ermittelt. Über die Bildung von Lottropfen wurde in diesen Quellen nicht berichtet. Darüber hinaus ist bekannt, dass Ag-xCuO-Lote Substrate aus Aluminiumoxid gut benetzen können [171, 223, 226, 245, 264, 265]. Die Zugabe von Al_2O_3 -Partikeln in das Ag-xCuO-Lot ist vielversprechend, da sie zum einen als „feste Füllpartikel“ die Viskosität des Lots absenken. Zum anderen kann der effektive Wärmeausdehnungskoeffizienten des Lots reduziert werden auf das Niveau der beiden Fügepartner und somit Eigenspannungen weiter reduzieren. Die Zugabe von Füllpartikeln erforderte einen Wechsel der Applikationsform des Lots von metallischer Lotfolie zu Lotpaste.

3.4.1.2 Ag-xCuO-Lotpasten mit Al_2O_3 -Partikelverstärkung

Von insgesamt 10 gelöteten Membranrohren war kein Verbund gasdicht. Ursächlich dafür waren erneut Benetzungslücken. Bei allen Lötungen blieb jedoch die Bildung von Lottropfen wie erwartet aus. Nach Leckagetest konnten die Membranrohre zerstörungsfrei von den Metallhülsen „gebrochen“ werden. **Bild 3.17** belegt, dass dabei das Lot überwiegend an den Metallhülsen haftete. Die Oberfläche des Lots ist körnig und rissig.

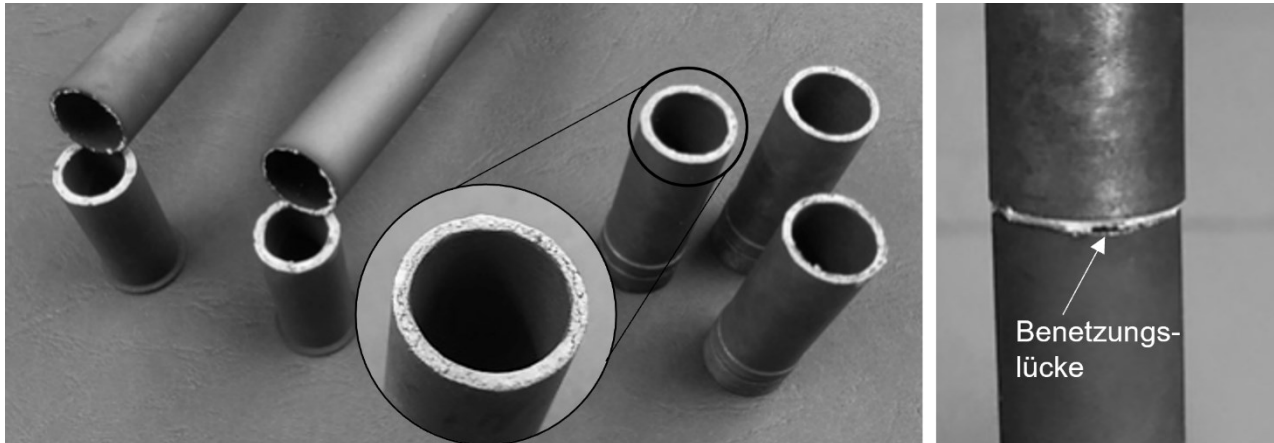


Bild 3.17: Exemplarische Fotografien der Rohrlötungen aus Charge 9

Insgesamt sieht die weiße Oberfläche des Kompositlots eher gesintert als aufgeschmolzen aus. Benetzungslücken, wie in **Bild 3.17** rechts, resultieren vermutlich direkt aus einer unregelmäßigen Lotverteilung auf der Stahlhülse. In einem zweiten Pastenansatz wurde der Al_2O_3 -Partikelgehalt von 31 gew% auf 27 gew% reduziert, bei gleichzeitiger Minimierung des Bindergehalts von 40 gew% auf 20 gew%. Unterhalb 20 gew% Binder konnte generell keine pastöse Konsistenz mehr erzielt werden. Während die ursprüngliche Lotpaste mit dem Spatel aufgetragen und 20 h vortrocknen musste, wurde die veränderte Lotpaste als kneteartige Masse auf die Stahlhülse gespachtelt, auf dem BSCF-Rohr platziert und direkt gelötet. Lot haftete auf beiden Fügepartnern und Benetzungslücken waren nicht mehr mit dem Auge erkennbar. **Bild 3.18a/b** zeigt Lotreste auf der Metallhülse, die in **Bild 3.18c/d** als Schliffbild dargestellt sind. Neben wenigen Poren sind nadelige Al_2O_3 -Partikel relativ homogen und ohne Benetzungsfehler in der Lotmatrix eingebettet.

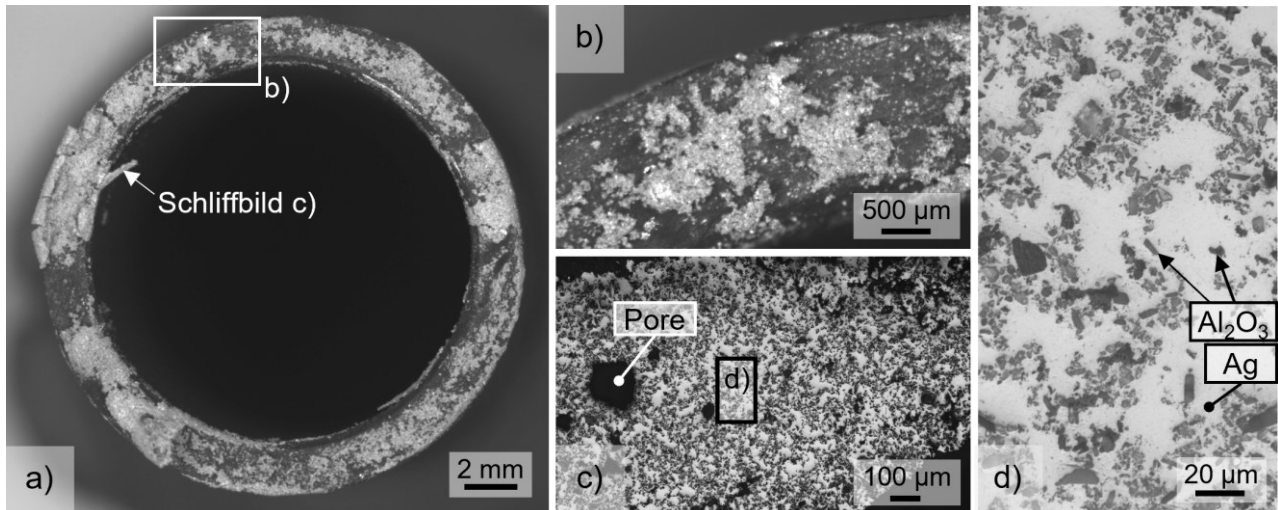


Bild 3.18: a),b) Lotreste auf der Metallhülse, c), d) Schlichtbilder eines Lotflakes

Für die gute Anbindung der Füllpartikel an das Silberlot wird das Reaktivelement CuO anteilig konsumiert. Es ist dennoch ausreichend vorhanden, um die Benetzung und Anbindung an das BSCF-Membranrohr zu garantieren, wie **Bild 3.19** veranschaulicht. Es bildet sich in Lotnähe das typische BSCF-Gefüge mit verlängerten Körnern aus, das sich aufgrund lokalen Nachsinterns einstellt, da die Korngrenzenmobilität durch infiltrierendes Lot signifikant erhöht wird [266].

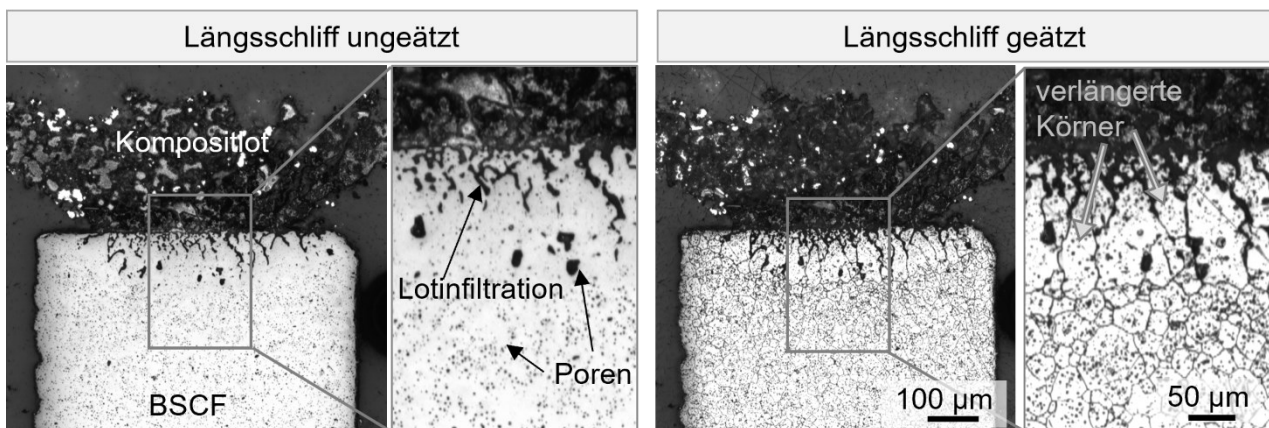


Bild 3.19: Lichtmikroskopische Aufnahme des Kompositlots auf BSCF-Membranrohr

Die Untersuchungsergebnisse lassen vermuten, dass es einen optimalen Al₂O₃-Füllpartikelgehalt < 27 gew% geben muss, bei dem das Lot hinreichende Formänderung zeigt, um Unregelmäßigkeiten bei der Lotapplikation zu kompensieren, jedoch noch nicht zur Bildung von Lottropfen neigt. Untersuchungen aus [241] legen zudem nahe, die Ag-Partikelgröße nicht zu fein zu wählen, um Gaseinschlüsse durch früh sinternde Lotpartikel zu vermeiden. Darüber hinaus sollte eruiert werden, ob der CuO-Gehalt erhöht werden muss, um neben dem BSCF und den Füllpartikeln auch den passivierten Stahl gut benetzen zu können. RABE nutzte beispielsweise 6 mol% CuO im Lot bei 30 gew% Al₂O₃-Partikeln in foliengegossenen Grünfolien [223]. Diese Grünfolien mit nur 18 % Additiven wurden in der Arbeit

ebenfalls getestet. Sie konnten jedoch aufgrund ihrer Biegsamkeit und geringen Dicke nicht zielgenau konfektioniert und zerstörungsfrei auf die Membranrohre appliziert werden. Weitere Erfahrungen wurden mit der CAD-gesteuerten Spritzen-Extrusion von Lotpasten gesammelt [267]. Hier stellten sich die Höhen- und Positionskalibrierung der Metallhülsen sowie die Höhe des abgelegten Lotpastenstrangs zu Beginn und am überlappenden Ende als wenig reproduzierbar heraus.

Auch wenn mit den diskutierten Ansätzen keine finale Lösung für das zuverlässig gasdichte Löten von Membranrohren erarbeitet werden konnte, wurde das Problem stark eingeschränkt und der Lösungsweg konkretisiert. Die Partikelverstärkung ist unabdingbar, um die Bildung der Lottropfen zu unterbinden. Der hierfür notwendige Mindestgehalt an Al_2O_3 -Partikeln ist in zukünftigen Arbeiten zu ermitteln. Um hinreichend steife Lotformteile hoher Ebenheit herzustellen, könnten Lotpasten in maßgeschneiderte Formen gerakelt und nach Vortrocknen aufgelegt werden oder dickere Grünfolien als in [223] eingesetzt werden.

3.4.2 Analysen von Benetzungsproben während der Alterung

Die Veränderungen der Kontaktwinkel verschiedener Ag-xCuO-Lote auf dichtem LSCF, porösem LSCF und NiCr25FeAlY infolge der Auslagerung stellt **Bild 3.20** dar.

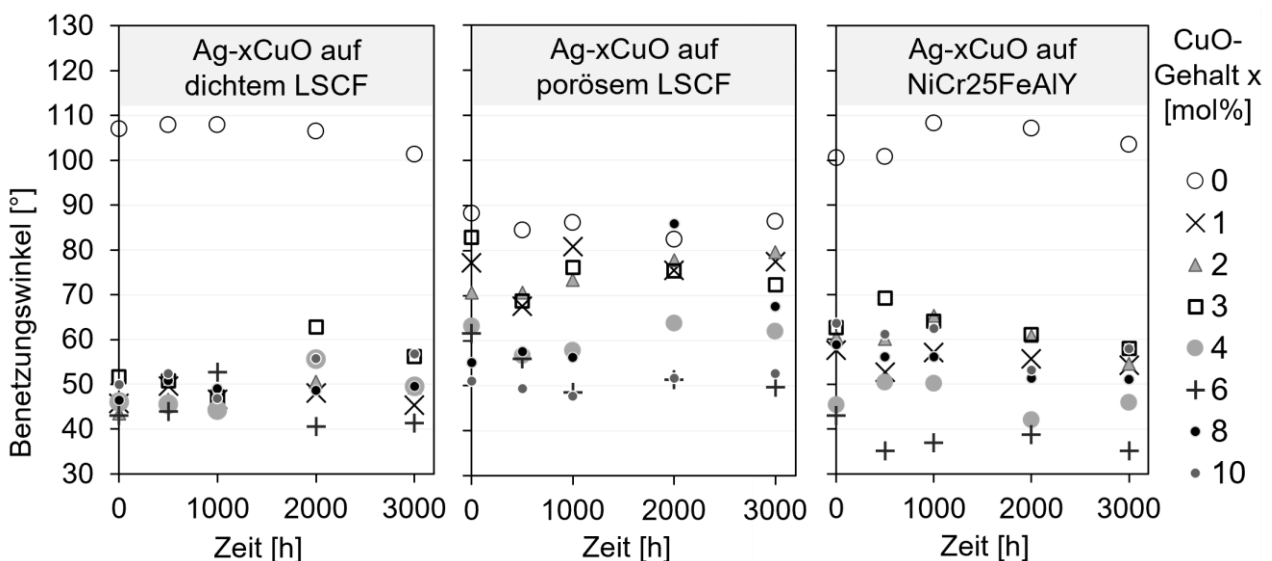


Bild 3.20: Kontaktwinkel von Ag-x-CuO Lot während der Alterung bei 850 °C an Luft

Die Messunsicherheit beträgt bis zu $\pm 7^\circ$ und ist durch unterschiedliche Positionierung sowohl der Proben für das Schattenbild als auch der Auswertepunkte P1-P5 verursacht. Innerhalb dieser Messunsicherheit ist für keine Lotzusammensetzung und kein Substrat eine Änderung der Kontaktwinkel zu erkennen. Auch Rissbildung wurde nicht beobachtet. Die anfangs aufgestellte Hypothese, dass sich Kontaktwinkel während der Alterung ändern könnten, ist somit widerlegt.

Die Kontaktwinkel auf dichtem LSCF sind vergleichbar mit Werten von HARDY (105 - 60° für $0 < x < 10$ auf poliertem LSCF) [174]. Reines Silber benetzt zwar auf porösem LSCF besser, die Reaktivlote mit $x \geq 1$ weisen jedoch höhere Kontaktwinkel als auf dem dichten LSCF auf. Wird das poröse LSCF als sehr raue Oberfläche betrachtet, lässt sich letztgenannte Beobachtung durch das WENZEL-Gesetz beschreiben [268]. Auf rauen Oberflächen wird der Kontaktwinkel nur lokal an einer Unstetigkeit/Pore eingestellt, wodurch makroskopisch der scheinbare Kontaktwinkel θ^* ermittelt wird [269]. Auf der Nickel-Basis-Legierung liegen die Kontaktwinkel in der erwarteten Größenordnung. Beste Benetzung liegt bei Ag-4CuO und Ag-6CuO Loten vor und nicht, wie erwartet, bei Ag-8CuO und Ag-10CuO. Weiterführende Untersuchungen zur Klärung des Phänomens wurden nicht durchgeführt.

Bild 3.21 stellt den Gewichtsverlust der Benetzungsproben normiert auf die Oberfläche der Lottropfen dar. Die beobachteten absoluten Gewichtsverluste nach diesem Zeitraum liegen zwischen 9 und 16 mg und sind somit relativ nahe an der Messunsicherheit der Feinwaage von 1 mg. Die Unsicherheit des normierten Gewichtsverlusts ergibt sich daher aus Wägefehlern und Fehlern bei der Oberflächenmessung und wird auf bis zu $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ geschätzt.

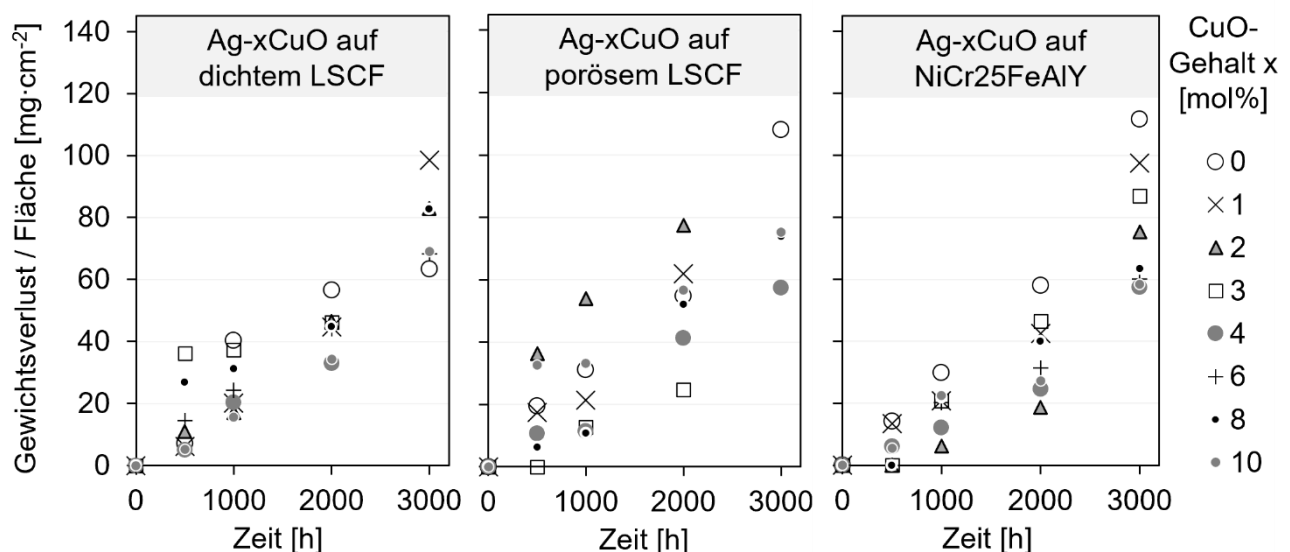


Bild 3.21: Gewichtsänderung von Ag-x-CuO Lot während Alterung bei 850 °C an Luft. Fünf fehlerhafte Datenpunkte nach 3000 h Alterung fehlen.

Dennoch ist ein klarer Trend der Masseabnahme sichtbar. Der Verlauf ist, wie erwartet für einen Verdampfungsprozess, in etwa linear auf porösem LSCF und dichtem LSCF. Im Gegensatz zum metallischen Substrat kann hier angenommen werden, dass sich die Masse des LSCF-Substrats, welches an Luft gesintert wurde, nicht infolge der Auslagerung ändert.

Für das NiCr25FeAlY Substrat muss die überlagerte Gewichtsänderung durch die Sauerstoffaufnahme infolge der Passivierung berücksichtigt werden. SCHICK et al. zufolge beträgt die Oxidationsrate für parabolisches Schichtwachstum k_p bei 850 °C in synthetischer Luft etwa $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ [270]. Übertragen auf die benetzten NiCr25FeAlY-Scheiben müsste nach 5000 h eine Gewichtszunahme von $20 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ eintreten. Eigene Oxidationsstudien von vier NiCr25FeAlY-Proben, die ebenfalls wie die Benetzungsproben im 500 h Intervall abkühlten, untermauern dies jedoch nicht. Nach kumuliert 5000 h Oxidation war keine signifikante Massezunahme messbar (siehe Bild 3.22). Das Schichtwachstum gleicht offensichtlich die Schichtdelamination infolge der thermischen Zyklierung aus.

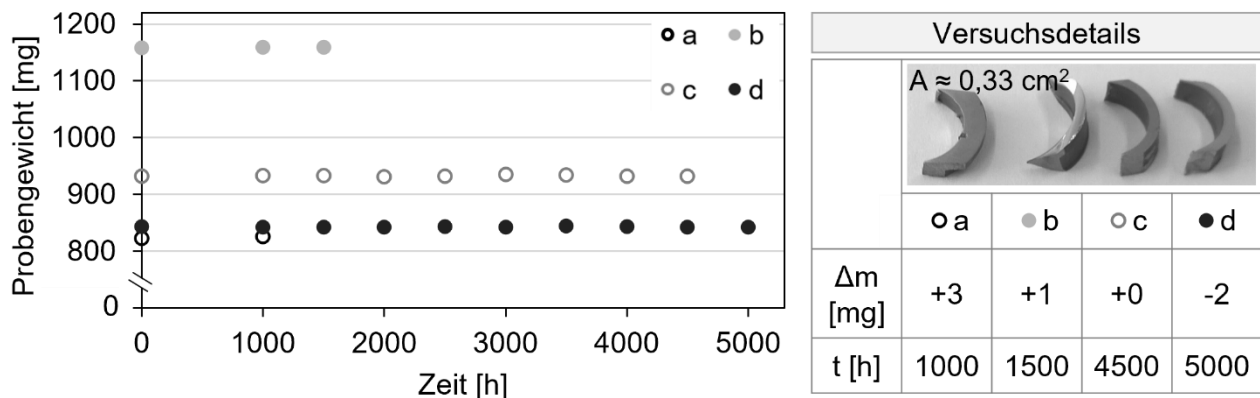


Bild 3.22: Ermittelte Gewichtsänderung von vier NiCr25FeAlY-Proben nach 1000 (a), 1500 (b), 4500 (c) und 5000 (d) Stunden isothermer Alterung bei 850 °C an Luft

Darüber hinaus konnte keine erhöhte Verdampfungsrate durch das gleichzeitige Abdampfen von Chrom aus dem NiCr25FeAlY beobachtet werden, wie bei [189] vermutet. Folglich sind die Messwerte auf allen Substraten geeignet zur Ermittlung linearer Verdampfungs-raten. Diese sind in **Tabelle 3.9** angegeben und liegen unabhängig vom Substrat in einem ähnlichen Bereich.

Tabelle 3.9: Minimale und maximale Verdampfungsraten der Lote, ermittelt aus dem minimalen und maximalen Gewichtsverlust nach 3000 h Alterung

	Dichtes LSCF	Poröses LSCF	NiCr25FeAlY
unterer Grenzwert [$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
oberer Grenzwert [$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	$10,0 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$10,3 \cdot 10^{-6}$

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Silber-Verdampfung in Ag-Cu-O-Schmelzen aufgrund der Barrierewirkung adsorbierten Sauerstoffs an der Oberfläche etwas langsamer abläuft als bei Ag-Cu-Schmelzen [271]. Dieses Argument nutzte auch WIESNER, um die Gewichtsänderung gewalzter Lotfolien bei 850 °C erklären zu können. In der Studie wurde für reine Silber- und Ag_{0,5}Al-Folie eine Verdampfungsrate von $7,4 \cdot 10^{-7} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und für Ag-8CuO-Lotfolie ein Wert von $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt [170]. Die eigenen

Untersuchungen bestätigen den Trend einer abnehmenden Verdampfungsrate mit zunehmendem CuO-Gehalt. Allerdings trifft dies nicht bei jeder Probe (z.B. Ag auf dichtem LSCF in **Bild 3.21**) zu. Der obere Grenzwert in **Tabelle 3.9** ist doppelt so hoch, wie der untere Grenzwert, aber der Volumenanteil des CuO variiert nur im Bereich 0 – 13 vol% (umgerechnet 0 – 10 at%). Die Zusammenhänge zwischen dem CuO-Gehalt und der Verdampfungsrate können auch in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

Insgesamt sind die Verdampfungsraten von WIESNER übereinstimmend mit Werten von LU und ZHU ($8 \cdot 10^{-7} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ an Silberplättchen ermittelt [258]) und etwa eine Größenordnung niedriger als die eigenen Daten. Werte von PÖNICKE liegen noch eine Größenordnung niedriger (siehe Kapitel 6.3.6). Eine Erklärung dieser Unterschiede ist schwierig. Möglich wäre die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Binderrückstände der Lotpaste zu Beginn der Alterung. Da die Proben jedoch während der Lötung bereits 1,6 h oberhalb von 850 °C der oxidierenden Atomsphäre ausgesetzt waren, ist diese Masse vermutlich vernachlässigbar. Auch eine Minimierung der Porosität im Lot unter Freisetzung eingeschlossener Gase ist denkbar, konnte aber in Schliffbildern anderer gealterter Benetzungsproben nicht erkannt werden. Die Aufnahmen der Lottropfen während der Auslagerung, beispielhaft für das Lot Ag-3CuO in **Bild 3.23** gezeigt, belegen wie insbesondere kleine isolierte Lottropfen mit Durchmessern im Bereich 100-500 µm verdampfen.

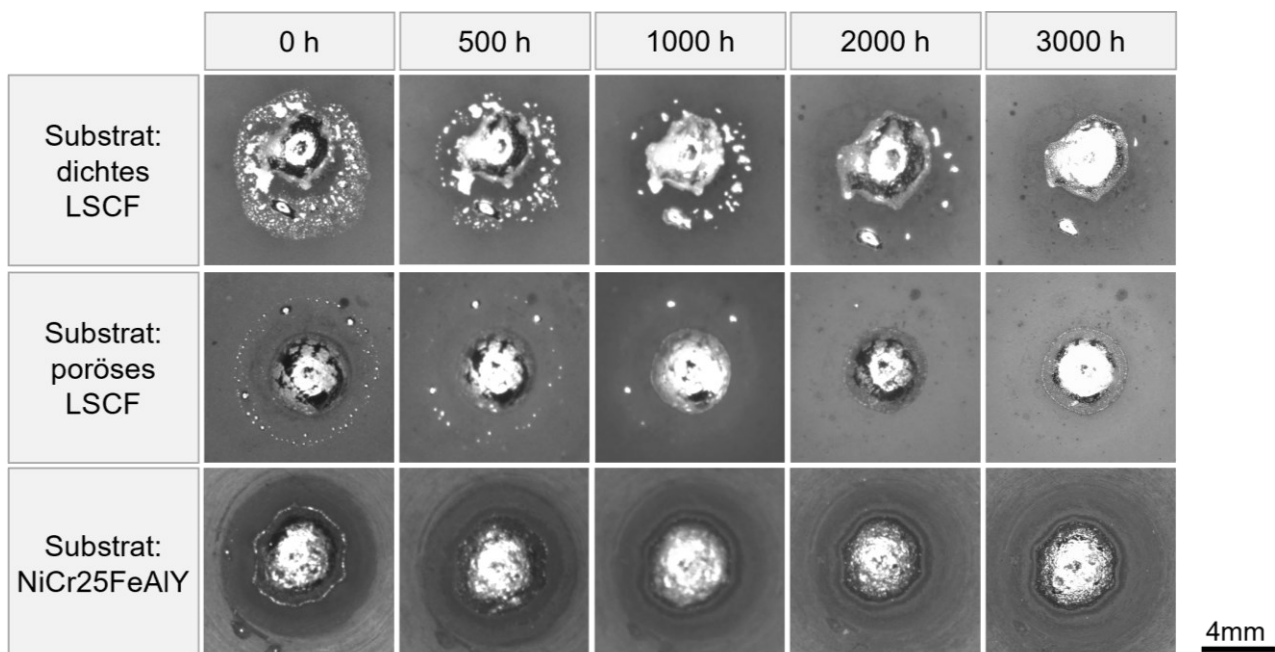


Bild 3.23: Formänderung der Ag-3CuO Lottropfen während Alterung bei 850 °C an Luft

Der Dampfdruck ist grundsätzlich abhängig vom Krümmungsradius eines Partikels. Um zu untersuchen, ob dieser Effekt die Erklärung für die höheren Verdampfungsraten aufgrund der konvexen Lottropfen in der eigenen Studie liefert, wurden mit gleicher Methodik auch an vier gewalzten Reinsilberfolien Verdampfungsraten bestimmt (siehe Anhang **Bild 6.5**, Seite 161). Der mittlere Wert von $11,4 \cdot 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ liegt leicht oberhalb des oberen Grenzwerts in **Tabelle 3.5**. Der Krümmungsradius scheint keine wichtige Rolle für die Verdampfungsrate zu spielen.

Werden diese Erkenntnisse übertragen auf die realen Benetzungsverhältnisse in Verbunden, bedeutet dies, dass über die gesamte Lebensdauer einer Lötung die gleiche Verdampfungsrate angenommen werden kann. Für reaktivgelötete Membranrohre wie in Kapitel 3.4.1 kann somit eine Lebensdauer abgeschätzt werden. Diese beträgt für die ermittelten Grenzwerte der Verdampfungsrate zwischen 13013 und 25300 Stunden (Abschätzung in 6.3.6.2). Nicht berücksichtigt ist hierbei die Erhöhung der Verdampfungsrate durch niedrige Permeatdrücke oder strömende Luft [258].

3.4.3 Diffusionsbarrieren zur Erhöhung der Verbundfestigkeit nach Alterung

Im folgenden Abschnitt werden Resultate zur Auswahl der Beschichtungsmethoden und -werkstoffe, der Verbundfestigkeit nach 1000 h Alterung bei 850 °C sowie anschließender Gefüge- und Bruchflächenuntersuchungen beschrieben. Eine Diskussion mit kausaler Erfassung der Wirkzusammenhänge Werkstoff-Alterungsmechanismus-Festigkeit ist erst nach vollständiger Ergebnisbeschreibung möglich. Im Gegensatz zu den vorherigen Ergebniskapiteln erfolgt daher die Diskussion abschließend und separat in Abschnitt 3.4.4.

3.4.3.1 Eingrenzung möglicher Werkstoffe und Beschichtungsverfahren

Nach den Analysen des Alterungs- und Bruchverhaltens reaktivgelöteter Lötverbunde wurde die Notwendigkeit abgeleitet, den metallischen Fügepartner zu beschichten, um fortschreitende Chromdiffusion an die Lot-Grenzflächen und zum BSCF zu vermeiden. Eine erste Eingrenzung möglicher Beschichtungswerkstoffe und -verfahren erfolgte anhand der Literatur. Zusammengetragene Empfehlungen sind die Folgenden:

- Diffusionsbarrieren müssen niedrige Diffusionsgeschwindigkeit für O^{2-} und Cr-Ionen aufweisen, wofür sich z.B. amorphe Strukturen oder Nichtoxide eignen [272].
- Binäre und ternäre Nitride von Refraktärmetallen sind ungeeignet, da sie ab 550 °C unter Luftatmosphäre oxidieren [272].
- Die Schichtstärke muss oberhalb von 5 μm liegen (= Dickschicht), womit die Verfahren PVD, CVD und thermisches Spritzen in Frage kommen [273].

- Prinzipiell eignen sich sowohl Diffusionsschichten als auch Auflageschichten [273].
- Die Aufbringungsmethode hat Einfluss auf Korngröße, Textur, Schichtdicke und Anbindung [273], weshalb nach Möglichkeit mehrere Beschichtungsoptionen für einen Schichtwerkstoff verglichen werden sollen.
- Die Oberflächenrauigkeit des metallischen Fügepartners muss an das jeweilige Beschichtungsverfahren angepasst werden.
- Möglichst wenig neue oder reaktive Elemente sollten in das Füge-system BSCF-AgxCuO-Stahl eingebracht werden, um Reaktionen mit CuO oder BSCF zu vermeiden (z.B. keine typischen Wärmedämmschichten wie Mg-Spinelle) und die Deckschichten sollten durch Ag-3CuO-Lot benetzbar sein (siehe **Tabelle 3.2**).
- Die Bewertung der Eigenspannungen und Schichthaftung über das PILLING-BEDWORTH-Verhältnis ist für Diffusionsschichten sehr komplex. Bei Auflageschichten muss die stöchiometrische Zusammensetzung der Legierung und Auflageschicht zur Berechnung genutzt werden, wie in [274] demonstriert. Zudem steht die Schicht im Lotverbund unter beidseitigen Spannungen.
- Da der Wärmeausdehnungskoeffizient von oxidischen Diffusionsbarrieren niedrig ist, sind hitzebeständige Nickel-Basislegierungen als Substrat möglicherweise besser geeignet als der austenitische Stahl X15CrNiSi25-21, um Delamination zu vermeiden.
- Dichte äußere Al_2O_3 -Passivierungsschichten entstehen nur bei hinreichendem Al-Reservoir >6 gew%. Es existieren jedoch keine hitzebeständigen austenitischen Stähle mit hinreichend hohem Al-Gehalt (DIN EN 10088-1), da diese bei Abkühlung intermetallische Phasen bilden würden.

Um die Erkenntnisse der Literaturstudien zu validieren, wurden zusätzlich zum ursprünglichen metallischen Fügepartner X15CrNiSi25-21, die Nickel-Basis-Legierung NiCr25FeAlY (2,1 gew% Al) und der ferritische hitzebeständige Stahl FeCrAl25-6 (5,8 gew% Al) für Mutterbeschichtungen, -lötungen und -alterungen hinzugezogen. **Tabelle 3.10** fasst die erfolgten Vorversuche und deren Bewertung nach Schliffanalyse zusammen. Fett umrandet sind hierbei vielversprechende Beschichtungen, die bei Doppelverbunden angewendet und geprüft wurden und in den nachfolgenden Unterkapiteln beschrieben sind. Normal umrandet sind Beschichtungen, die nicht zu Fertigung von Doppelverbunden genutzt wurden, da bereits in Schliffuntersuchungen kritische Gefügemerkmale feststellbar wurden. Die Gründe für den Ausschluss zahlreicher Beschichtungen und die Auswahl der Serien O1, O99+, A1, A100, Z, H und K sind in [1] (Dokument A) erläutert.

Tabelle 3.10: Übersicht der metallischen Fügepartner mit Musterbeschichtungen

		Beschichtungs- werkstoff	Beschichtungs- methode	Bewertung der Lötung	Serie
NiCr25FeAlY	g+g	Zr-Oxid	nasschemisch	Schicht zu dünn, Reaktion mit BSCF	-
	g+g	Al-Oxid	nasschemisch	Schicht zu dünn, Reaktion mit BSCF	-
	s	MCrAlY+7YSZ.	HVOF+APS	keine Defekte im Schliff	-
	s	MCrAlY+Vorox.	HVOF	keine Defekte im Schliff	-
	s	7YSZ	APS	Lotunterwanderung, Riss, BSCF-Nadeln	-
X15CrNiSi25-21	g	Cr ₂ O ₃ - Passivierung	Voroxidation	einfaches Verfahren, daher untersuchen, kein Vorversuch	O1 O99+
	g+g	Si-Oxid	nasschemisch	Schicht zu dünn, kein SiO ₂ Nachweis mit XRD, Reaktion mit BSCF	-
	s	Al ₂ O ₃	RAA	Al-Nasen erfordern manuellen Abtrag	-
	s	Al ₂ O ₃	Packzementie- rung	Delamination, Voroxidation ist notwendig	A1 A100
	g+g	Zr-Oxid	nasschemisch	Schicht zu dünn, Reaktion mit BSCF	-
	s	MCrAlY+7YSZ	HVOF+APS	keine Defekte im Schliff	Z
	s	MCrAlY+Vorox.	HVOF	keine Defekte im Schliff	H
	s	7YSZ	APS	Lotunterwanderung, Riss, BSCF-Nadeln	-
X8CrAl 25-5 (g)		Al ₂ O ₃ - Passivierung	Voroxidation	Rissgefahr durch WAK-Differenz, wirkt als Cr-Diffusionsbarriere [187]	K

Kürzel: g – geschliffen, g+g – geschliffen und gebeizt, s – sandgestrahlt

3.4.3.2 Verbundfestigkeit

Nicht alle der 180 gelöteten Doppelverbunde konnten mittels 4-Punkt-Biegung geprüft werden, siehe **Tabelle 3.11**. Einige Proben hafteten an der Löthilfe und wurden während der Entnahme leicht geschädigt. Inwiefern die Entnahmeart oder Vorschädigung Einfluss auf die Festigkeit nimmt, wird in Abschnitt 3.4.3.3 analysiert. Einige Verbunde lösten sich bereits während der Alterung, wie auch von KALETSCHE beschrieben [119]. Der Großteil der Verbunde (94%) konnte gealtert und geprüft werden.

Tabelle 3.11: Anzahl gelöteter Doppelverbunde sowie Ausschuss

	R	O1	O99+	A1	A100	H	Z	K	Summe
gelötet	33	18	18	17	15	25	25	29	180
Ausschuss nach Lötung	2	1	---	---	---	1	2	0	6
Ausschuss nach Alterung	2	---	---	3	---	---	---	0	5
Bruchkraft unter 10 N	---	---	---	1	2	---	---	1	4

Hinweis: Werkstoffe und Kürzel der metallischen Fügepartner sind in **Tabelle 3.5** auf Seite 84 beschrieben.

Ursprünglich sah der Versuchsplan eine hohe Probenanzahl ($N \approx 30$) vor, die eine probabilistische Auswertung nach WEIBULL zulässt. Um jedoch einen möglichen Einfluss der Voroxidationsdauer auf die Verbundfestigkeit sichtbar zu machen, wurden die Serien der voroxidierten bzw. alitierten Stahlteile (Serie O/A) nochmals unterteilt für Oxidationszeiten von 1 und 100 Stunden bei 1050 °C.

Gemessene und daraus berechnete Daten der Festigkeitsprüfung sind in [1] (Dokument F) zugänglich gemacht. Die Auftragung der Bruchwahrscheinlichkeit gegen die Bruchspannung sollte eine sigmoide Funktion zeigen. Das Probenversagen ohne oder unter minimaler Krafteinwirkung führt jedoch zu dem unsteten Kurvenverlauf in **Bild 3.24a**. Ein sigmoider Kurvenverlauf wird am ehesten durch die Serie O1 und O99+ abgebildet. Für die Weibullauswertung in **Bild 3.24b** wurden die Proben mit Bruchkräften unterhalb 10 N sowie Versagen infolge der Alterung nicht berücksichtigt. Eine entsprechende Überprüfung lässt sich durch manuelles Biegen der Proben vor Prüfung/Einsatz umsetzen (Prooftest).

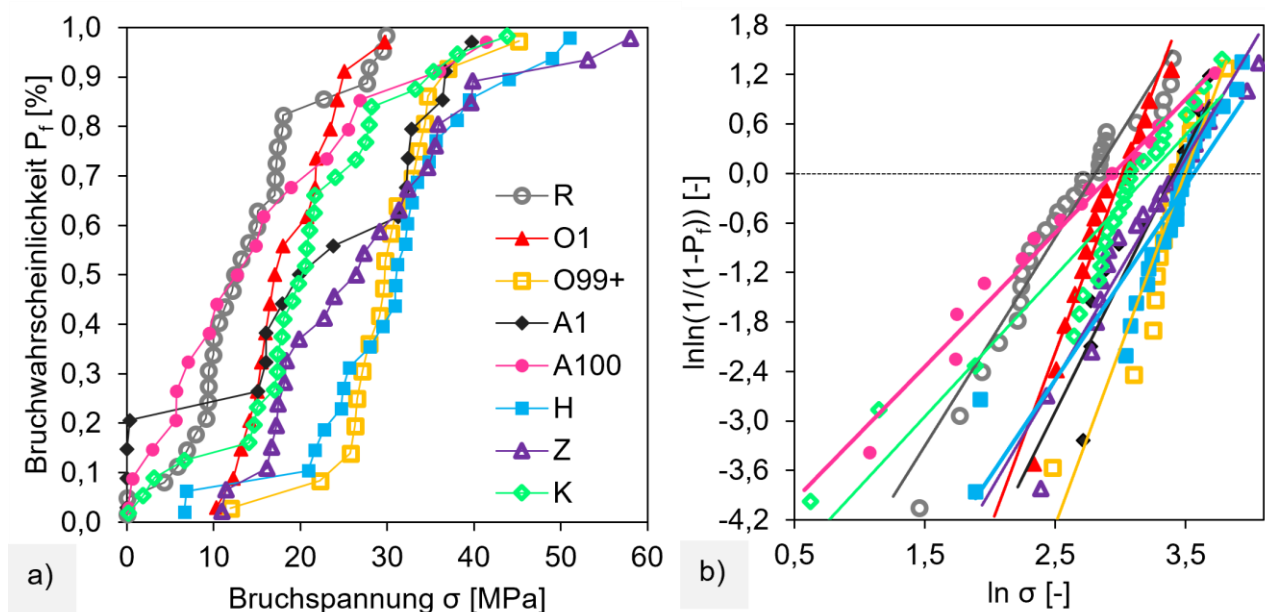


Bild 3.24: Ergebnisse der 4-Punkt-Biegung der Doppelverbunde nach 1000 h Alterung bei 850 °C, a) Bruchwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Bruchspannung, b) Weibullplot

Viele Weibullgeraden liegen rechts der Referenzkurve und belegen eine Festigkeitssteigerung durch die Diffusionsbarrieren. Die ermittelten Weibullparameter zeigt **Tabelle 3.12**.

Tabelle 3.12: Weibullparameter der Doppelverbunde nach Alterung bei 850 °C

	R	O1	O99+	A1	A100	H	Z	K
m [-]	$2,5 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$
σ_0 [MPa]	$16,6 \pm 1,2$	$20,3 \pm 1,3$	$32,9 \pm 1,6$	$30,3 \pm 1,7$	$19,0 \pm 1,2$	$35,2 \pm 1,5$	$31,0 \pm 1,3$	$25,2 \pm 1,4$

Während die Serien A100 und K einen deutlich kleineren Weibullmodul als die Referenzserie R mit $m_R = 2,5$ aufweisen, liegt die charakteristische Festigkeit aller Serien mit Diffusionsbarriere klar oberhalb des Werts von $\sigma_{0,R} = 16,6$ MPa der Referenzreihe. Bei den Serien H und O99+ wird die charakteristische Festigkeit verdoppelt. Dabei bleibt der Weibullmodul in Serie H ähnlich und wird in Serie O99+ sogar erhöht auf über 4.

Neben der Auswertung nach WEIBULL können die ermittelten Bruchspannungen alternativ mittels Box-Plots ausgewertet werden. Dies erlaubt die Einbeziehung der Festigkeit von Proben, die während der Alterung versagten oder die bei sehr geringen Spannungen gebrochen sind. **Bild 3.25** zeigt die Box-Plots der Bruchspannungen. Der Medianwert (mittlere Linie) kann vergleichend zur charakteristischen Festigkeit der Weibullauswertung herangezogen werden. Graphisch verdeutlicht **Bild 3.25** die vorteilhafte und sehr enge Verteilung der Serie O99+, den vorzeitigen Bruch von Verbunden in Serie R, A1 und K, aber auch die teils sehr hohen Bruchspannungen in Serie Z.

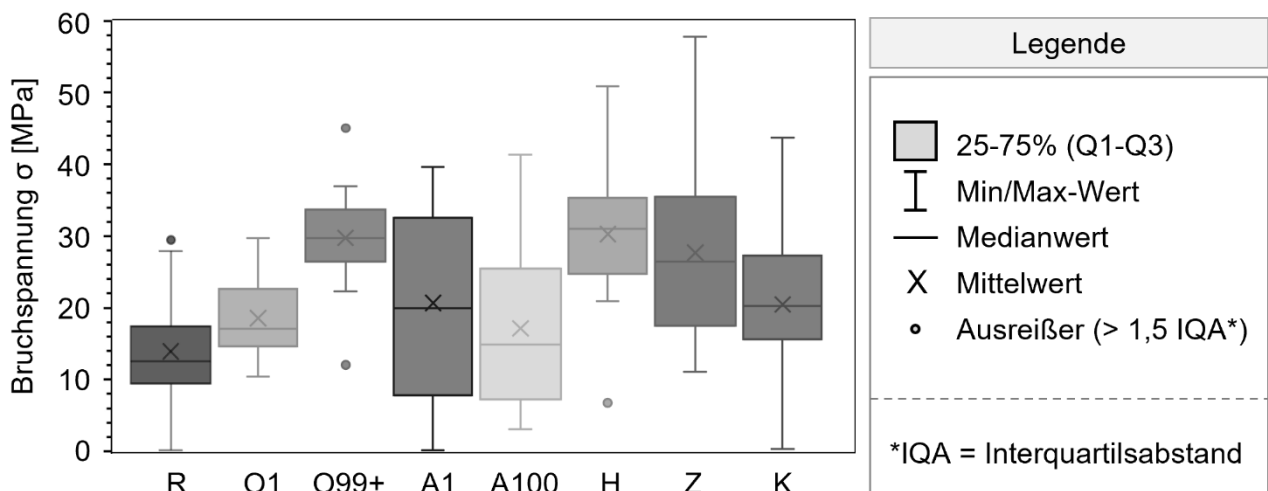


Bild 3.25: Boxplots der Bruchspannungen nach 1000 h Alterung bei 850 °C

3.4.3.3 Korrelationen der Bruchspannungen

Nach der Lötung wurden entweder keine, ein oder zwei Lottropfen beobachtet, siehe **Bild 3.26**. Bei Ausbildung von zwei Lottropfen verteilten sich diese auf die beiden Fügezonen. Die in **Bild 3.26** dargestellte Probe der Serie O99+ mit „Lottropfensaum“ ist der einzige Vertreter dieser Lottropfenausprägung. Eine Beeinflussung des Bruchverlaufs durch die Positionierung von Lottropfen seitlich oder auf der druckbeanspruchten Oberseite, wurde nicht festgestellt. Allerdings hafteten einige Lottropfen an der Löthilfe, weshalb betroffene Proben vor Entnahme leichte Schläge mit dem Gummihammer durch die Revisionsöffnung erforderten (siehe A100 und H in **Bild 3.26**). Dabei kam es gelegentlich zu kleinen Abplatzungen (siehe A1 in **Bild 3.26**). In Serie K traten sehr selten Lottropfen auf.

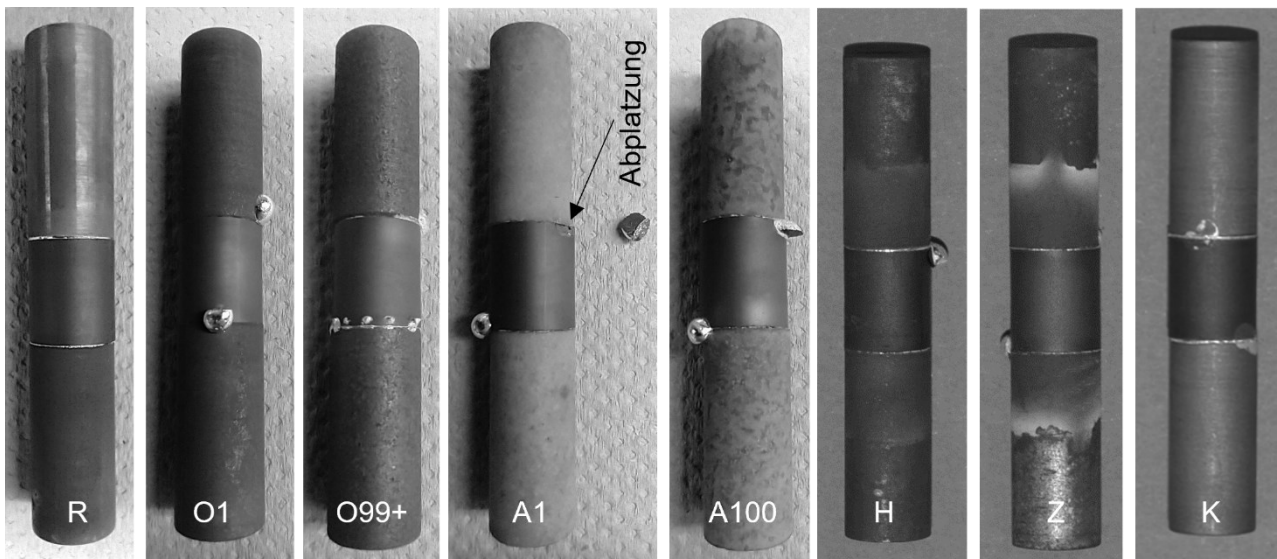


Bild 3.26: Exemplarische Proben aller Serien von Doppelverbunden

Eine Beurteilung potenzieller Schäden durch Krafteinwirkung bei der Entnahme aus der Löthilfe ist mit **Bild 3.27** möglich. Die Auftragung zeigt die ermittelten Bruchspannungen als Punktwolke, mit separaten Markern zur Nachverfolgung der Probenentnahme für jede Versuchsserie. Für jede Entnahmeart ist ein Mittelwert als horizontale Linie angegeben.

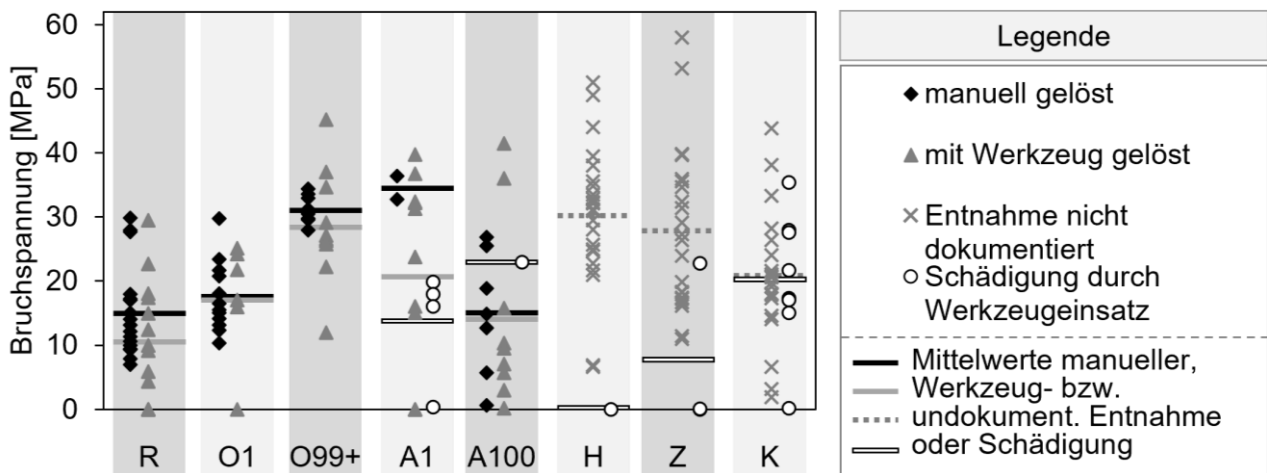


Bild 3.27: Korrelation der Bruchspannungen mit Methoden der Probenentnahme

Im Mittel sind die Festigkeiten nach manuellem Lösen geringfügig höher als nach Lösen mit Werkzeug. Auch bei lokaler Schädigung der Verbunde durch den Werkzeugeinsatz wird eine niedrigere Festigkeit als bei ungeschädigten Verbunden beobachtet. Auffällig ist insbesondere die schwierige Entnahme bei den Serien K und A1 mit nachfolgender Schädigung. Der Grund bei Serie K liegt in der flächigen Anhaftung anstelle der lokalen Anhaftung bei Lottropfenbildung. Bei Serie A1 konnte kein kausaler Zusammenhang zwischen Lottropfenform, Entnahmeart und Vorschädigung festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung ist daher die bevorzugte Benetzung und Anbindung des Lots an die

voroxidierte Löthilfe aus X15CrNiSi15-12 (vgl. Serie O99+) anstatt des alitierten und 1 h voroxidierten Stahl.

Jedes erzeugte Bruchflächenpaar wurde anhand von Stereolupenaufnahmen in die Kategorien Keramikbruch, Mischbruch und Delaminationsbruch differenziert. Dies erlaubt abschließend eine Korrelation der Bruchspannungen mit Bruchtypen. Eine grafische Darstellung und ausführliche Beschreibung der charakteristischen oder seltenen Ausprägungen der Bruchtypen einzelner Probenserien ist Dokument B in [1] zu finden. Als Delaminationsbruch wird in dieser Arbeit ein makroskopisch glatter und ebener Bruch verstanden. Dieser kann infolge von REM und EDX-Analysen als adhäsiver Bruch zwischen stahlseitiger Reaktionsschicht und dem Stahl oder als kohäsiver Bruch mittig durch die stahlseitige Reaktionsschicht differenziert werden (siehe Schema in **Bild 3.5**). Dadurch kann die Schwachstelle im Verbund klar identifiziert und diskutiert werden. Der Begriff stahlseitige Reaktionsschicht umfasst in dieser Arbeit Mischoxidschichten der Beschichtungen, Passivierungen und Reaktionsprodukte mit dem Lot. Der Keramikbruch verläuft vollständig in der Keramik. Mischbrüche zeigen die Charakteristika von Keramik- und Delaminationsbrüchen im Zugspannungsbereich. Sofern ein Riss überwiegend delaminierte Flächen aufweist und nur im Druckspannungsbereich unter 45° Ablenkung in die Keramik ausläuft, wird der Verbund nicht dem Mischbruch zugeordnet. Exemplarische Vertreter der drei differenzierten Bruchtypen sind in **Bild 3.28** dargestellt.

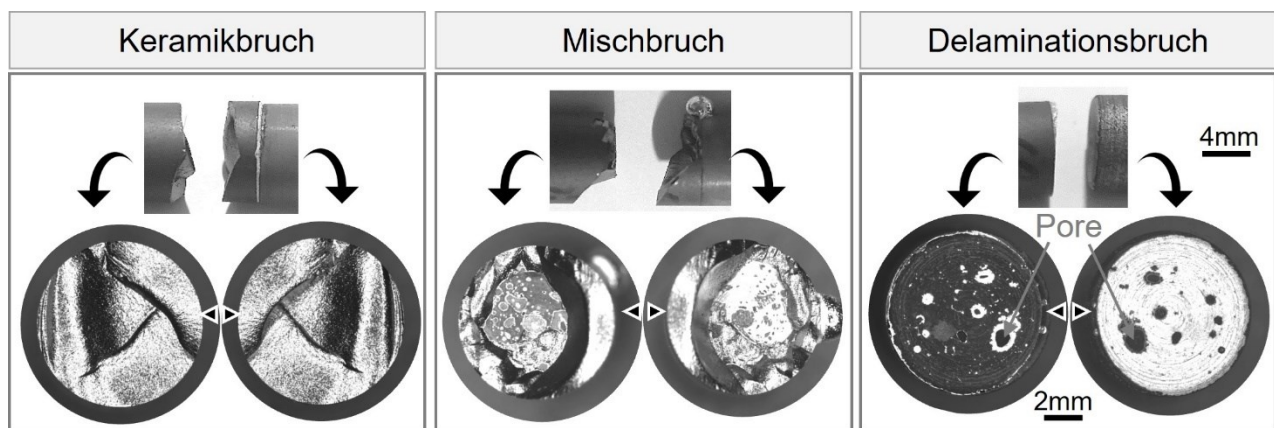


Bild 3.28: Exemplarische Vertreter der drei Bruchtypen (aus Serie R)

Insgesamt wurde bei keiner geprüften Probe ein Bruch an beiden Fügstellen beobachtet. Aus dem stetig ansteigenden, zackenfreien Kraft-Weg-Verlauf bei Versuchsdurchführung und der anschließenden optischen Analyse gingen darüber hinaus keine Hinweise auf Schädigung der zweiten Fügstelle ohne Bruchereignis hervor. Die relative und absolute Häufigkeit der Bruchtypen in den jeweiligen Probenserien ist in **Bild 3.29** dargestellt.

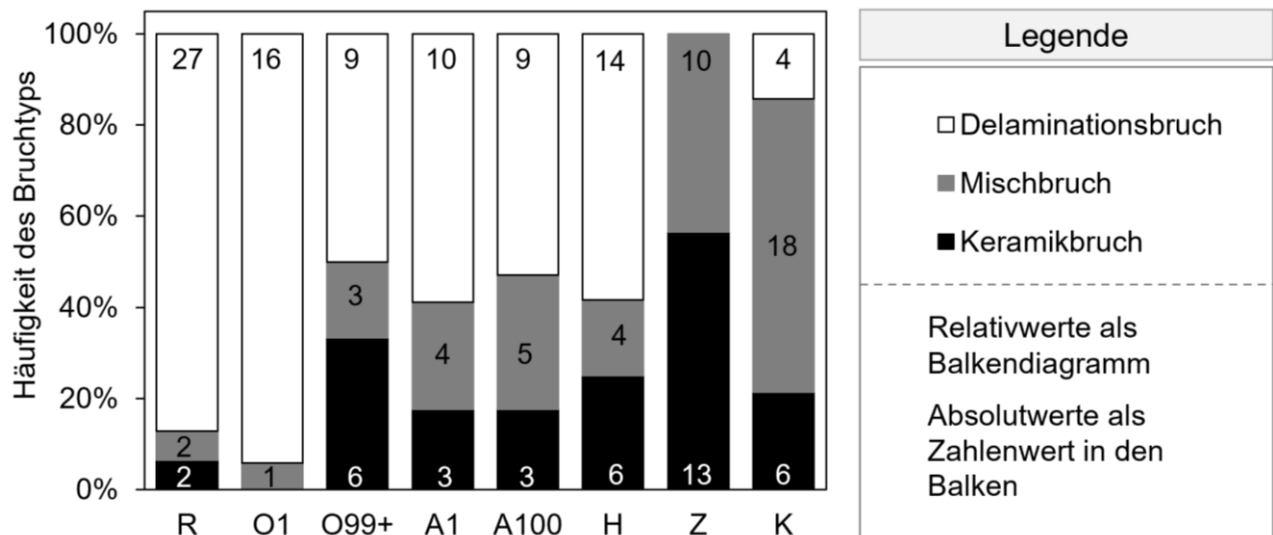


Bild 3.29: Anteil der Bruchtypen in den jeweiligen Probenserien

Während in der Referenzserie und der Serie mit 1h voroxidiertem X15CrNiSi25-21 noch der Delaminationsbruch dominiert, tritt dieser Bruchtyp in der Serie O99+, A1, A100 und H seltener auf. Serie K zeigt nur bei vier Proben Delaminationsbrüche und in Serie Z werden diese gar nicht mehr beobachtet.

Bild 3.30 zeigt eine Auftragung aller ermittelten Bruchspannungen als Punktwolke, mit separaten Markern für die drei Bruchtypen und Rubrik für jede Versuchsserie.

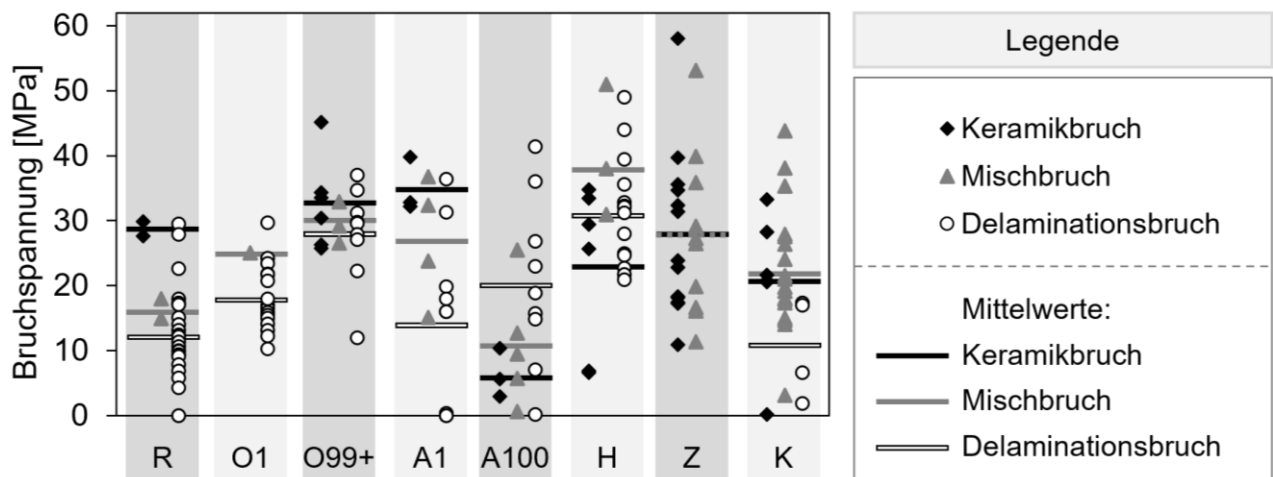


Bild 3.30: Korrelation und Verteilung der ermittelten Bruchspannungen mit den zugewiesenen Bruchtypen, sortiert nach Probenserien

Dabei kann den Serien R, O99+ und A1 eine relativ hohe Festigkeit für Keramikbrüche, mittlere Festigkeit für den Mischbruch und geringe Festigkeit für den Delaminationsbruch attestiert werden. Serie O1 entfällt aufgrund des Fehlens von Keramikbrüchen in dieser Bewertung. Insgesamt kann jedoch erkannt werden, dass mit Erhöhung der Voroxidationsdauer des Stahls X15CrNiSi25-21 ($R \rightarrow O1 \rightarrow O99+$) auch die Festigkeit der Delaminationsbrüche steigt. Sehr hohe Festigkeit der Delaminationsbrüche weisen die

Verbunde mit der NiCoCrAlReY Schicht (H) auf. Wird zusätzlich die 7YSZ-Schicht aufgetragen (Z) treten keine Delaminationsbrüche mehr auf. Misch- sowie Keramikbruch der Serie Z streuen stark um die gleiche mittlere Festigkeit, wobei 11 MPa nicht unterschritten werden. Verbunde der Serie A100 weisen auffällig niedrige Festigkeit der Keramikbrüche und Mischbrüche auf. In Serie K treten sehr niedrige Bruchspannungen bei allen Bruchtypen auf. Allerdings zeigt der Vergleich von **Bild 3.27** und **Bild 3.30**, dass der untere „0 MPa“-Datenpunkt des Keramikbruchs vorgeschädigt war. Auffällig ist ebenfalls, dass alle Proben der Serie A1 mit einer Schädigung am BSCF bei der Prüfung als Delaminationsbruch versagten. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch die leichten Schläge mit dem Gummihammer bereits der Delaminationsvorgang initiiert wurde.

3.4.3.4 Gefügeuntersuchungen in Schliffbildern

Nach Prüfung der Doppelverbunde wurde jeweils eine Probe mittlerer Festigkeit ausgewählt, um die intakte Fugestelle im Schliffbild zu charakterisieren. Einen Überblick über die vollständigen Fugezonen gibt **Bild 3.31**. Wie bei allen nachfolgenden Schliffbildern ist die BSCF-Komponente oben positioniert. Die Färbung des Lots variiert von hell-weiß bis orange-braun, je nachdem wie zeitnah der Schliff nach Politur mikroskopiert wurde.

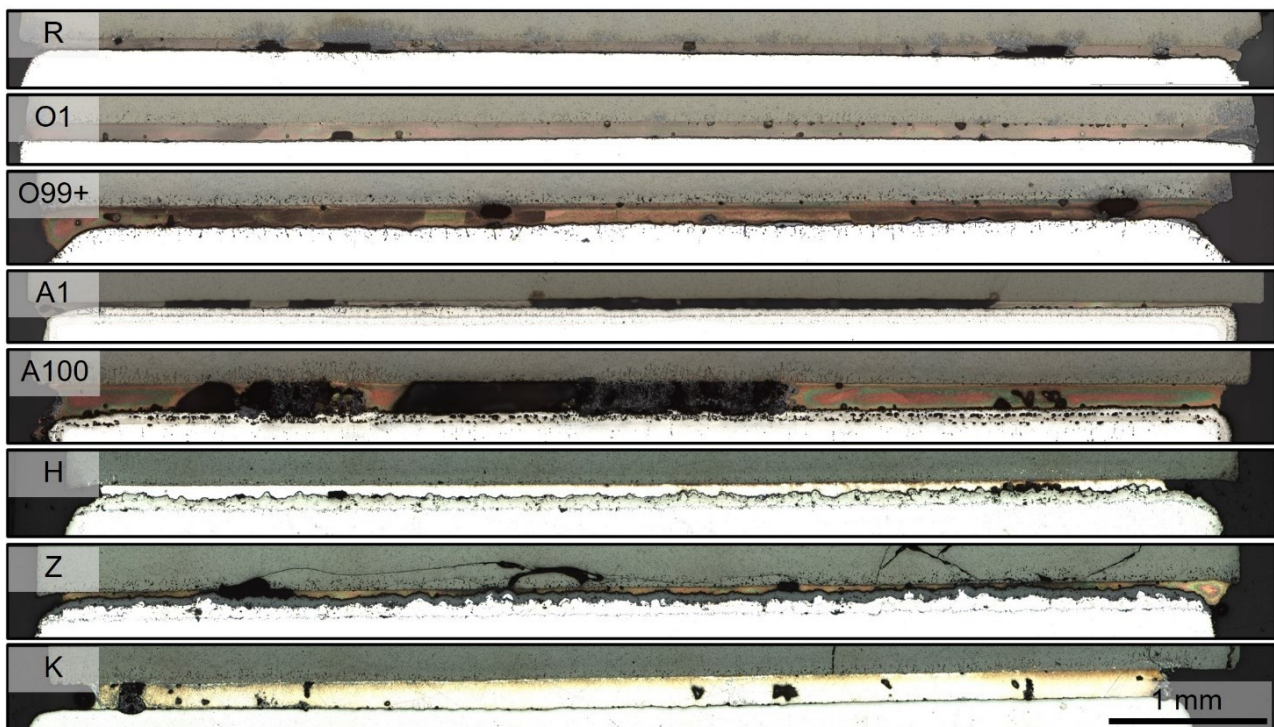


Bild 3.31: Lichtmikroskop-Aufnahmen je eines Doppelverbunds als Übersicht, oben - BSCF, unten - Stahl

Poren und Benetzungslücken sowie deren Position relativ zu den Grenzflächen sollten in diesen Schliffbildern nicht überbewertet werden, da keine statistisch relevante Anzahl von Verbunden präpariert wurde. Auffällig sind jedoch die großen Benetzungslücken bei den

Proben aus Serie A1 und A100. Dies korreliert mit der Beobachtung aus den Bruchflächenanalysen in [1] (Dokument B), bei denen genau in Serie A1 ebenfalls viele und große Poren beobachtet wurden. Mögliche Gründe hierfür werden nach der tiefergehenden REM-Analyse diskutiert.

Das Schliffbild aus der Serie K weist eine relativ hohe Lotschichtstärke zwischen 140 und 180 μm auf. Dies deckt sich mit der Beobachtung ausbleibender Lottropfenbildung bei Verbunden mit voroxidiertem X8CrAlSi22-6-1. Die theoretisch berechnete Lotstärke aus der Summe zweier Lotfolien beträgt 156 μm . Sofern die Lotschicht hinreichend stark ist, treten vermutlich auch Poren innerhalb des Lots auf. Diese Porenart sowie Poren an der Grenzfläche Keramik-Lot ist als vorteilhaft zu bewerten, da sie nicht die Festigkeit der häufig kritischen, spannungsübertragenden Grenzfläche an der stahlseitigen Reaktionsschicht verringert. Bei den alitierten Proben treten ebenmäßige Poren in Form von Kugelsegmenten jedoch ausschließlich an der metallseitigen Grenzschicht auf. Nach 100 h Voroxidation sind darüber hinaus zahlreiche runde Gasporen in der äußeren Deckschicht sowie dem Übergang zum Grundgefüge des Stahls X15CrNiSi25-21 erkennbar.

Neben Poren zeigen die Übersichtsaufnahmen in **Bild 3.31** Risse bei den Proben aus Serie Z und K. Allgemein ist unklar, ob die Risse bereits nach dem Löten vorlagen oder während der mechanischen Prüfung erzeugt wurden. Eine Entstehung während der Alterung ist unwahrscheinlich, da bei 850 °C Spannungen eher durch Kriechvorgänge abgebaut werden als durch Rissfortschritt. Bei der 7YSZ-Deckschicht in Serie Z und dem ferritischen Stahl X8CrAlSi22-6-1 in Serie K sind hohe Eigenspannungen nicht unerwartet. Simulationen in [193] zufolge sind sie in BSCF-Crofer22H-Verbunden vierfach höher als in BSCF-X15CrNiSi25-21-Verbunden. Die Unterschiede sind durch die Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten bei Löttemperatur erklärbar, siehe **Tabelle 3.13**.

Tabelle 3.13: Differenz der techn. Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen BSCF und der Oberfläche des Fügepartners bei 950 °C in 10^{-6} K^{-1} (Daten: **Bild 3.1**, [275])

	Crofer22H	X15CrNiSi25-21	X8CrAlSi22-6-1	7YSZ
BSCF	7	1	4	9

Die Eigenspannungen in Serie Z und K scheinen sich jedoch aufgrund des Rissbildes in ihrer Richtung und Verteilung stark zu unterscheiden. In Serie Z führen sie zu Rissinitiation an der Grenzfläche zum Lot und Umlenkung nach 50-500 μm parallel zur Grenzfläche. Dies führt zum Ausbrechen ganzer BSCF-Fragmente und erklärt den auffällig facettenreichen und teils gewölbten Bruch, der entweder als Misch- oder Keramikbruch, niemals aber als Delaminationsbruch auftritt. In Serie K ist nur ein einzelner, senkrecht vom Lot ausgehender Riss sichtbar. Dies ist plausibel erklärbar mit radialen Zugeigenspannungen.

Veränderungen in der Keramik durch Ausbildung nadeliger Bereiche werden bereits im Übersichtsbild des Verbunds an den Kanten und oberhalb von Benetzungslücken in den Serien R, O1 und O99+ erkannt. Detailausschnitte der Kanten in **Bild 3.32** belegen, dass diese Veränderungen auch in Serie Z und H auftreten. Bei den alitierten Proben (A1, A100) treten eindeutig keine nadeligen Phasen im BSCF auf. Bemerkenswerterweise bleibt bei A1 auch die Lotinfiltration ins BSCF aus.

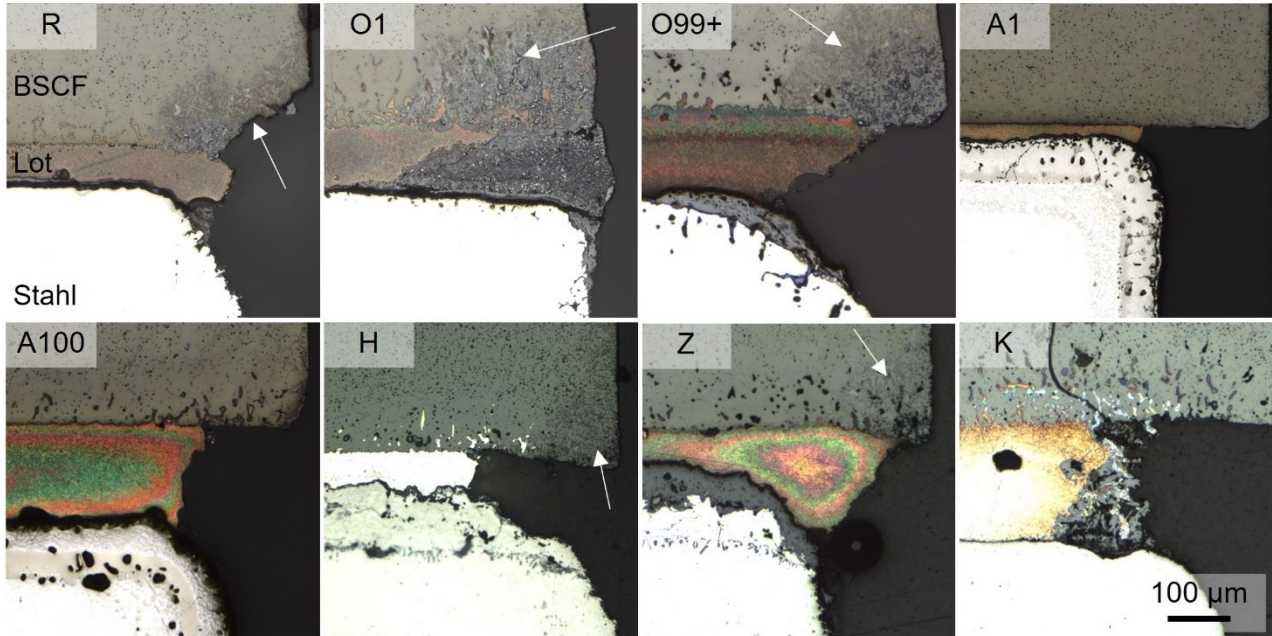


Bild 3.32: Lichtmikroskop-Aufnahmen je einer Kante der Doppelverbunde. Der weiße Pfeil deutet auf nadeliges BSCF-Gefüge hin.

Bild 3.33 zeigt jeweils einen typischen Gefügeausschnitt aus der Probenmitte der Serien R, O1 und O99+ im Topografie- (SE) und Materialkontrast (RE).

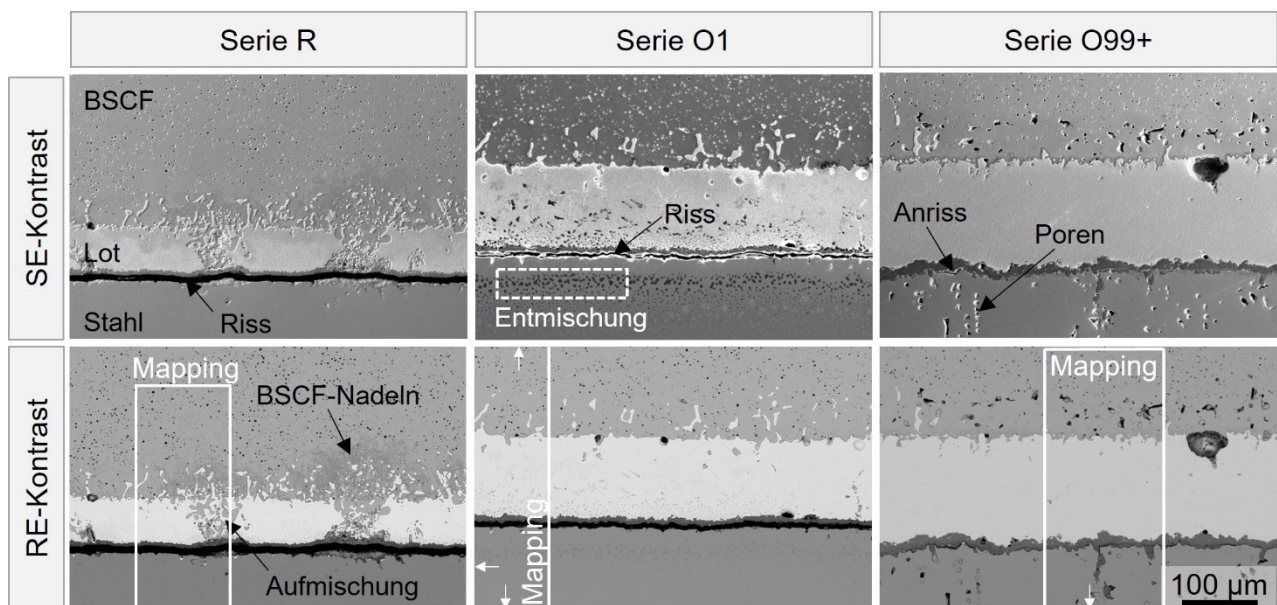


Bild 3.33: REM-Aufnahmen von Schlifften, bei denen der Stahl vor Lötung nicht, 1 h bzw. > 99 h bei 1050 °C voroxidiert wurde.

Wie in [119], ist in der Referenzserie nach Alterung ein durchlaufender Riss unterhalb der Stahlreaktionsschicht zu erkennen. Dieser zieht sich entlang der gesamten Schliffebene, womit die Adhäsion der Probe zwingend in einer anderen Ebene gewährleistet sein muss. Die Schichtdelamination tritt ebenfalls bei dem Verbund mit 1 h voroxidierten Stahlkomponenten auf. Im SE-Bild erscheint der Stahl "gepunktet", was auf diffusionsbedingte Entmischung zurückzuführen sein könnte, die zu lokalen Unterschieden in der elektrischen Leitfähigkeit führt. Im RE-Bild ist die Bildgebung dieser Entmischung schwierig, da der Hauptkontrast durch das Silberlot mit seiner hohen Ordnungszahl gegeben ist.

In Verbunden mit > 99 h voroxidierten Stahlkomponenten sind in **Bild 3.33** kleine Poren oder Anrisse zwischen Stahl und Stahlreaktionsschicht erkennbar, aber keine Anzeichen für fortgeschrittene Delamination. Auch im Stahl selbst sind Poren sichtbar. Dies deutet auf eine schnellere Diffusion der Metallkationen durch die Mischoxid-Deckschicht als die Diffusion der Sauerstoffanionen während der Voroxidation hin. Dadurch wächst die Schicht, wie in [273] beschrieben, überwiegend nach außen und resultierende Leerstellen im Metallgitter kondensieren zu Poren. Auch im BSCF ist eine Porenvergrößerung infolge der Voroxidation erkennbar. Signifikante Unterschiede in der Dicke der Reaktionsschicht treten nicht auf. Verschiedene Lotschichtdicken sind auf die zufällige Lottropfenbildung zurückzuführen und nicht weiter zu diskutieren. Eine klare Auswirkung der Voroxidation der Stahlkomponente ist das Ausbleiben von Aufmischungen, wie sie in der Referenzserie beobachtet werden. Die Aufmischung im Lot und parallel dazu auftretende nadelartige Ausscheidungen im BSCF sind mit den EDX-Mappings in **Bild 3.34** besser beschreibbar.

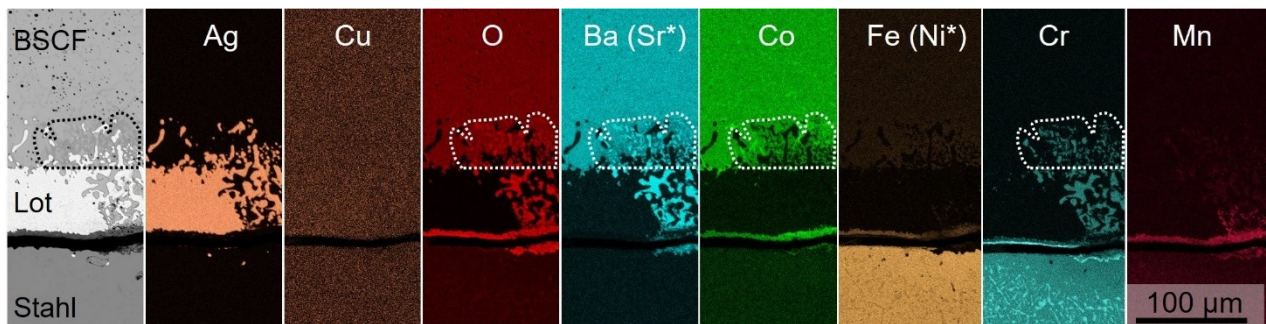


Bild 3.34: Elementverteilung in der Fügezone eines Verbunds der Referenzserie R. Markiert ist der nadelige Zersetzungsbereich des BSCF.

Im untersuchten Mapping-Bereich treten mehrere Anomalien auf. Das Lot infiltriert stark in die Keramik, erkennbar am Ag-Signal. Das Cu-Signal ist homogen zu niedrig zur sensitiven Detektion. Bei den Phasen, die als Lotaufmischung bezeichnet wurden, handelt es sich nicht um einzelne BSCF-Körner, wie aufgrund der Färbung im RE-Bild und in [9] erwartet, sondern um ein Ba-(Sr)-Cr-Mischoxid. Dieses Ba-(Sr)-Cr-Mischoxid wird auch in der Mischoxid- und Lotschicht sowie in der Keramikinfiltrationsschicht beobachtet. Aufgrund

seiner strahlenförmigen Ausbreitung scheint sein Wachstum in der Mischoxidschicht zu beginnen. Im nadeligen BSCF-Bereich in **Bild 3.34**, angrenzend an das infiltrierende Lot, ändert sich die lokale Zusammensetzung des BSCF. Das Chrom-Mapping stimmt gut mit den Bereichen überein, in denen nadelförmiges BSCF beobachtet wurde. Eine Chromvergiftung des BSCF ist folglich vorhanden. Kobalt diffundiert aus dem BSCF über das Lot in die stahlseitige Grenzschicht, wo es in einem Co-Cr-(Fe)-Mn-Mischoxid hoch konzentriert ist. Der Delaminationsbruch verläuft in der Regel adhäsiv zwischen dem Stahl und der Mischoxidschicht; in Bereichen mit Lotaufmischung pflanzt sich der Bruch kohäsiv durch die Mischoxidschicht fort.

Die Veränderung dieser Anomalien infolge der Voroxidation des Stahls können durch Vergleich mit den Mappings in **Bild 3.35** erkannt werden.

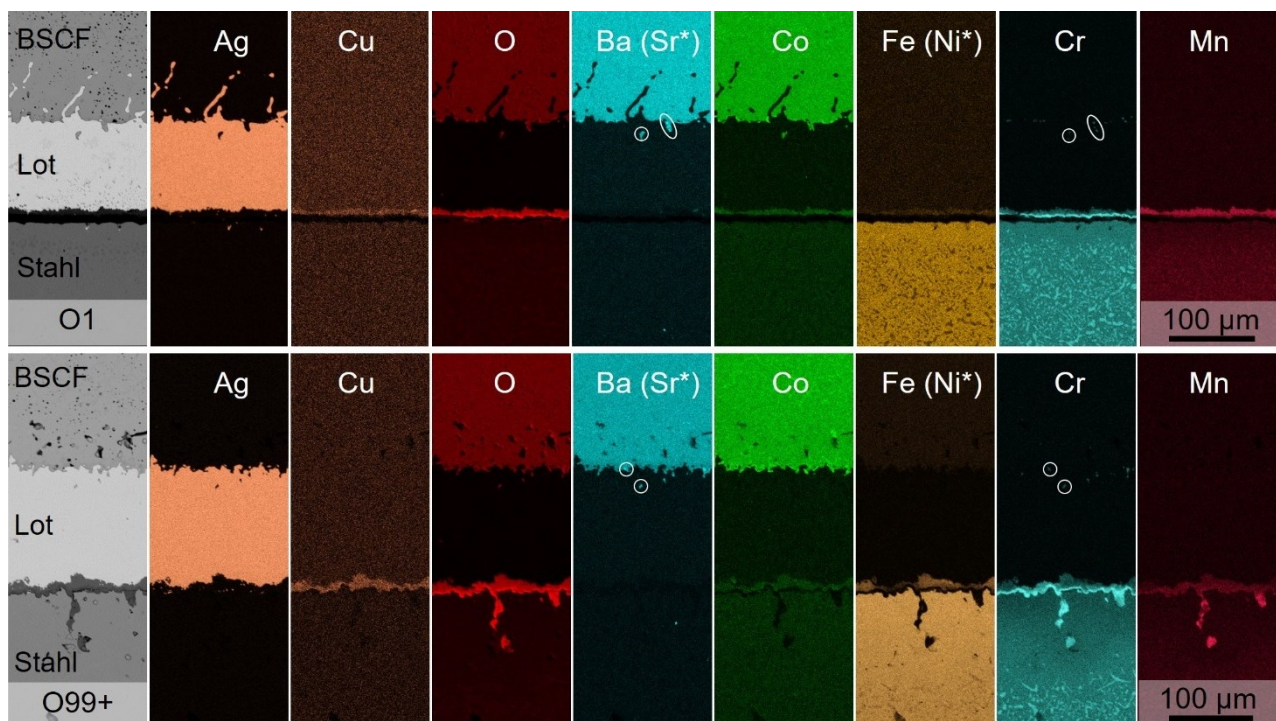


Bild 3.35: Elementverteilung in der Fügezone von Verbunden der Serien O1 und O99+. Ba-(Sr)-Cr-Oxid Partikel sind weiß umrandet.

Das Lot infiltriert mit zunehmender Dauer der Voroxidation weniger stark in die Keramik und Lotaufmischung tritt nicht mehr auf. Nadelige Ausscheidungen im BSCF werden bei einer durchgängigen Lotschicht, wie in den ausgewählten Mapping-Bereichen, nicht mehr beobachtet. Sie treten nur noch an Benetzungslücken und Kanten auf, vergleiche **Bild 3.31** und **Bild 3.32** (S.111 und 113). Dies deutet darauf hin, dass der Chromtransport nach der Voroxidation offensichtlich nur an Festkörper-Gas-Oberflächen stattfindet, während bei fehlender Voroxidation (Serie R) der Transport auch im Inneren oder an den Grenzflächen der Ba-(Sr)-Cr-Oxidbrücken erfolgt. Gelegentlich ist eine interne Oxidation des Stahls in

Form von Cr-Mn-Oxid zu beobachten, was auf eine hohe Sauerstoffverfügbarkeit hinweist. Sehr kleine, isolierte Ba-Cr-Oxid Partikel (weiß umrandet in **Bild 3.35**) sind ausschließlich im Lot und der Grenzfläche Lot-Keramik sichtbar. Chrom und folglich Chromvergiftung kann im BSCF nicht mehr eindeutig nachgewiesen werden. Die Kobaltdiffusion in die Mischoxidschicht wird durch die Voroxidation verringert. Auch hier ist es denkbar, dass der Stofftransport durch das Fehlen durchgängiger Ba-Cr-Oxidbrücken behindert wird. Das Mischoxid auf dem Stahl besteht aus einer oberen elementreichen Co-Cu-Cr-(Fe/Ni)-Mn-Mischoxidschicht, die auf einer inneren Cr_2O_3 -Schicht aufliegt.

Bei den Verbunden mit alitiertem und voroxidiertem Stahl sind im Querschliff andere Schädigungsmechanismen zu erkennen. **Bild 3.36** zeigt bei einer Probe aus der Serie A1 im Topografiekontrast Mikrorisse, beginnend an der äußeren Deckschicht des Stahls, sowie Porenansammlungen an inneren Grenzschichten im alitierten Stahl. Zudem sind Ausbrüche an der keramikseitigen Reaktionsschicht zu erkennen, die während der Präparation entstanden sind. Dies deutet auf hohe Spannungen und die Präsenz harten Partikelabriebs hin. Nach 100 h Voroxidation sind die Poren deutlich gröber und innere Grenzschichten im Stahl sind nicht mehr erkennbar. Mikrorisse treten nicht mehr auf.

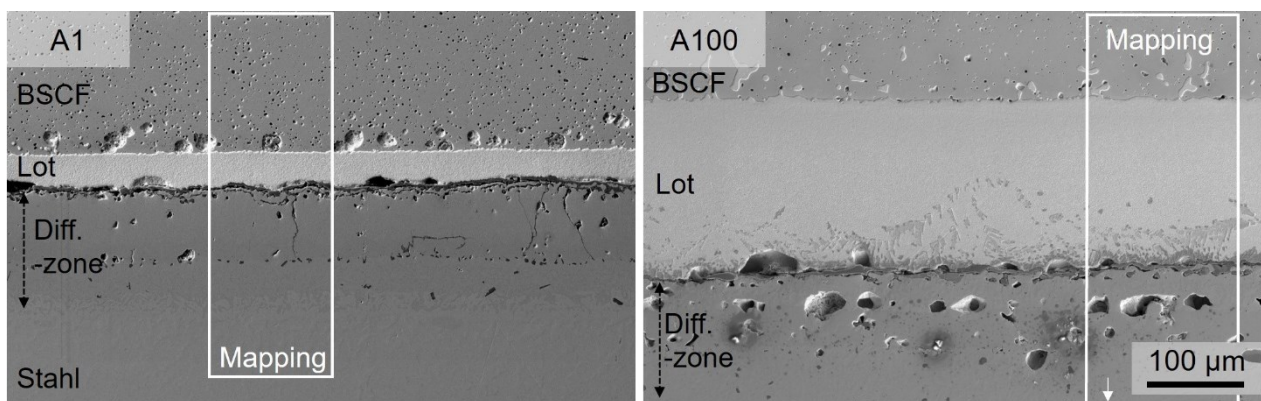


Bild 3.36: Typische SE-Bilder der alitierten Verbunde aus Serie A1 und A100

Die Ausschnitte der Elementverteilung in **Bild 3.37** erklären die verschiedenen entstandenen Diffusionsschichten der Verbunde mit alitiertem Stahl. Nach 1 h Voroxidation der Stahlkomponente ist Kupfer, wie auch bei der Referenzserie, unterhalb der zuverlässigen Detektionsgrenze verteilt und nicht lokal angereichert. Nach 100 h Voroxidation konzentriert sich Kupfer jedoch in der Al/O-Deckschicht. Dies entspricht den Beobachtungen bei O1 und O99+. Kupfer reichert sich in der stahlseitigen Mischoxidschicht nur an, sofern diese während des Lötens bereits ausgeprägt vorliegt. Elemente aus dem BSCF sind nicht an der Bildung der Mischoxidschicht beteiligt und umgekehrt konnte auch kein Chrom in der Keramik nachgewiesen werden. Die Aluminiumanreicherung reicht nach 1 h Voroxidation der Stahlkomponente etwa 160 µm tief in den Stahl hinein und ist nach 100 h

Voroxidation nicht mehr im dargestellten Bildausschnitt beendet. Die unterhalb der Al_2O_3 -Deckschicht entstehenden intermetallischen Fe_xAl_y -Phasen sind prinzipiell stark abhängig von der Temperatur während der Pack-Zementierung [276]. Auch NiAl und Cr_2Al -Ausscheidungen treten bei hohen Aluminiumgehalten in austenitischen Stählen auf [277, 278]. Durch Diffusionsglühen dringen Aluminiumkationen mit höheren Diffusionsgeschwindigkeiten ins Substrat ein als Eisenkationen zur Grenzfläche diffundieren können [279]. Die daraus resultierenden Fe-Leerstellen koagulieren zu Poren an den Grenzflächen und sind bei mechanisch beanspruchten Bauteilen die rissinitiierenden Defekte [280].

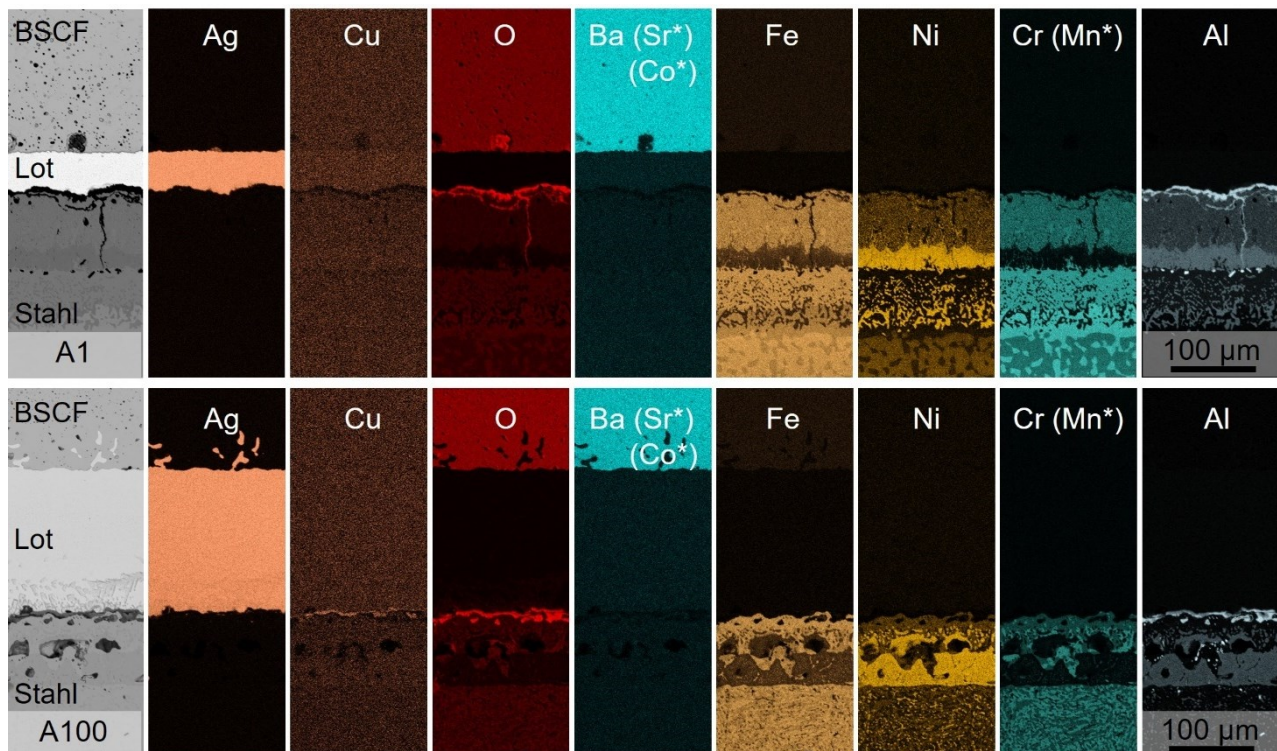


Bild 3.37: Elementverteilung in der Fügezone von Verbunden der Serie A1 und A100

Die Stahlkomponenten der Verbunde aus der Serie H wurden vor der Beschichtung mit NiCoCrAlReY sandgestrahlt, um die Schichthaftung zu verbessern. Der Übergang zwischen Stahlsubstrat und Beschichtung ist nach der Alterung der Verbunde in **Bild 3.38a** klar durch Aluminium-Einschlüsse gekennzeichnet. Da unmittelbar nach HVOF-Beschichtung eher wellige Grenzflächen vorliegen [281], wurden möglicherweise Mikrorisse, wie in [282] beobachtet, infolge der Alterung durch Diffusion ausgeheilt. Das Lot bindet ohne auffällige Defekte sowohl an BSCF als auch an die gebildete Mischoxidschicht an. Allerdings treten große Benetzungslücken häufig auf (**Bild 3.38b**). An diesen Tripelpunkten Lot-BSCF-Luft sind bei hoher Vergrößerung in **Bild 3.38c** nadelige Ausscheidungen im BSCF erkennbar. Ebenfalls erst bei starker Vergrößerung und vergleichendem RE und SE-Kontrast wird beginnende Schädigung der Lot-Metall-Grenzfläche nachgewiesen, siehe **Bild 3.38d**.

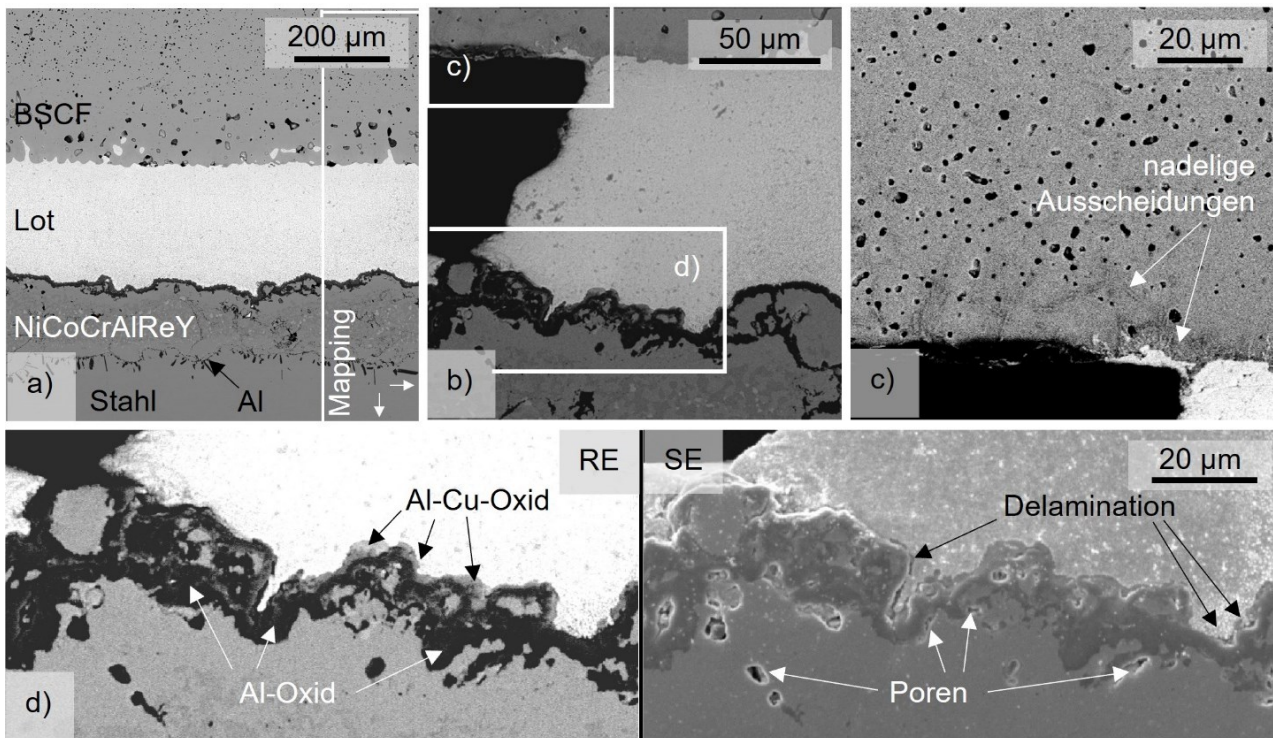


Bild 3.38: Typische REM-Bilder eines Verbunds der Serie H (X15CrNiSi25-21 mit NiCoCrAlReY beschichtet) im a)-c) RE-Kontrast, d) im RE- und SE-Kontrast

Sowohl Poren als ein Oxid erscheinen im RE-Kontrast schwarz und müssen über SE-Kontrast und EDX-Mapping in **Bild 3.39** (oben) differenziert werden. Demnach bedeckt dunkel erscheinendes Al-Oxid die Metalloberfläche vollständig, während ein helles erscheinendes Al-Cu-Oxid zwischen Lot und dem kupferfreien Al-Oxid nicht durchgängig auftritt. An Positionen, an denen das Al-Cu-Oxid unterbrochen ist, werden auffallend häufig Poren bzw. bereits lokal delaminierte Bereiche identifiziert. Das helle Al/Cu-Oxid, wirkt vermutlich haftungsfördernd. Das dunkle Oxid ist dem Elementmapping zufolge ein Cu-freies Al_2O_3 . Die unmittelbar darunter folgende Schicht ist an Aluminium verarmt (siehe Details in **Bild 3.39**), weshalb die Poren in **Bild 3.38d** zwischen Metall und dunklem Oxid wahrscheinlich KIRKENDALL-Poren sind. Unterhalb schließen sich eine heterogene aluminiumreiche Schicht, die vermutlich das typische β -Aluminiumreservoir enthält (siehe XRD-Analyse in **Bild 6.6**, Seite 162), und die Al-Einschlüsse an. Letztere bestehen aus reinem Aluminium und können nicht als nachteilig für die Verbundfestigkeit erkannt werden. Insgesamt sind die Gradienten im Metallsubstrat weniger scharf ausgeprägt als bei den alitierten Verbunden. Die Präsenz einer durchgehenden dünnen Aluminiumoxidschicht belegt, dass eine Voroxidation der mit NiCoCrAlReY beschichteten Stahlsubstrate nicht notwendig war. Im Gegensatz zur Referenzserie wird die starke Interdiffusion von Chrom sowie Barium/Strontium signifikant reduziert.

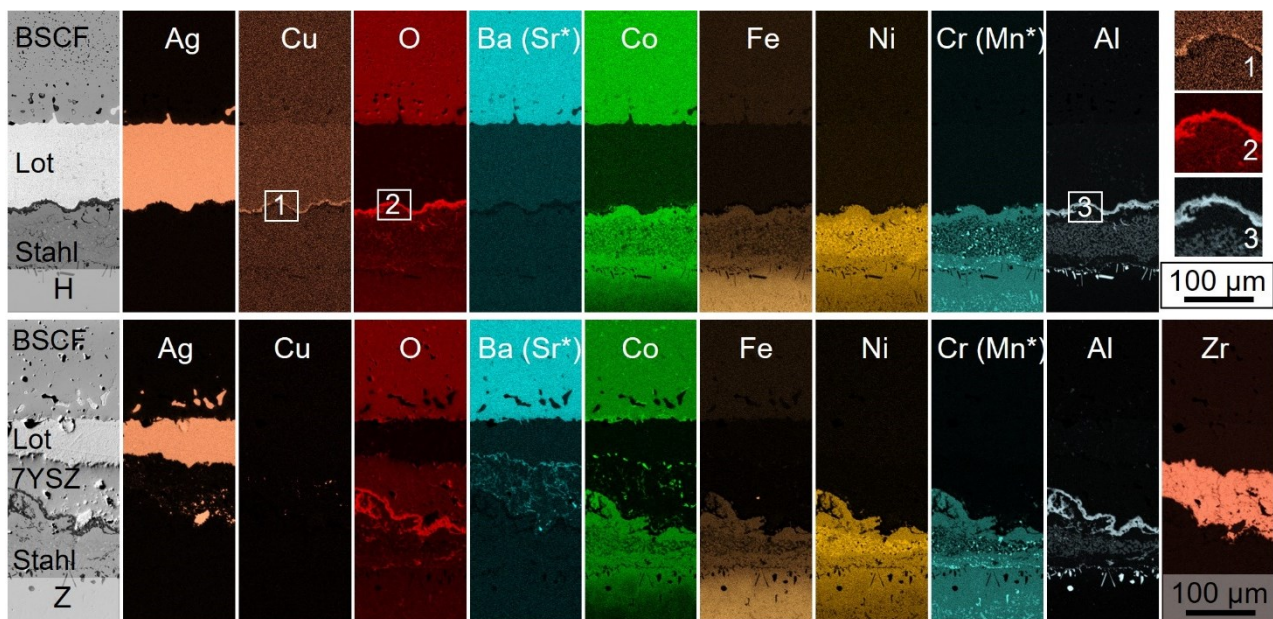


Bild 3.39: Elementverteilung in der Fügezone von Doppelverbinden der Serie H und Z sowie die Detailausschnitte 1,2 und 3

In der Serie Z erfolgte durch APS das zusätzliche Aufbringen einer 7YSZ-Schicht auf die NiCoCrAlReY-Schicht. Die zuvor für Serie H beschriebenen Auffälligkeiten bei der Elementverteilung stimmen bei Serie Z überein, siehe **Bild 3.39**. Chrom wird nicht in der Keramik nachgewiesen. Da 7YSZ eine sehr gute Ionenleitfähigkeit aufweist, werden vermutlich Sauerstoffionen aus der Luft oder dem Lot an die mit NiCoCrAlReY beschichtete Grenzfläche transportiert. Daher tritt auch bei Verbinden der Serie Z eine ausgeprägte innere Al_2O_3 -Schicht auf. Die 7YSZ-Schicht wirkt bereits im Mapping porös, sie wird lokal von Silber unterwandert und beinhaltet die Elemente Barium, Strontium und Kobalt aus dem BSCF. Hierbei handelt es sich vermutlich um eine Zusammensetzung ähnlich dem BSCF wobei Eisen mit nur 4 at% im idealen Perowskit nicht nachweisbar ist. Die dem BSCF ähnlichen Partikel sind auch im RE-Bild in **Bild 3.40 a/b** gut erkennbar in Form separater Kristalle an der Grenzfläche Lot - 7YSZ. Beginnende Delamination oder Anhäufung von Poren wird an dieser Grenzfläche nicht beobachtet. Dafür sind die aus den lichtmikroskopischen Übersichtsaufnahmen in **Bild 3.31** bekannten Risse im BSCF nun die kritische Schädigung des Verbunds. Die Risse verlaufen überwiegend parallel zur Fügefläche und häufig durch Poren. Der Rissursprung kann nicht ausgemacht werden. Denkbar ist, dass diese Risse durch die Belastung während der Biegeprüfung unterkritisch gewachsen sind. Untersucht wurde in Schliffbildern jeweils die „intakte“ Fügestelle nach Alterung und Prüfung der Doppelverbunde. Die Häufung des Keramikbruchs mit typisch facettierten Bruchflächen bei der Serie Z (siehe [1], Dokument B) deutet jedoch auf große Eigenspannungen hin. Zwar weist die oxidische 7YSZ-Schicht einen hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten ähnlich ferritischer Stähle auf und war nachweislich in

der Lage, die Chromdiffusion zu unterbinden; die Kombination von hoher Schichtstärke und hohem E-Modul führt aber offensichtlich zu derart hohen Eigenspannungen und Rissbildung, dass letztere als Hauptschädigung identifiziert werden.

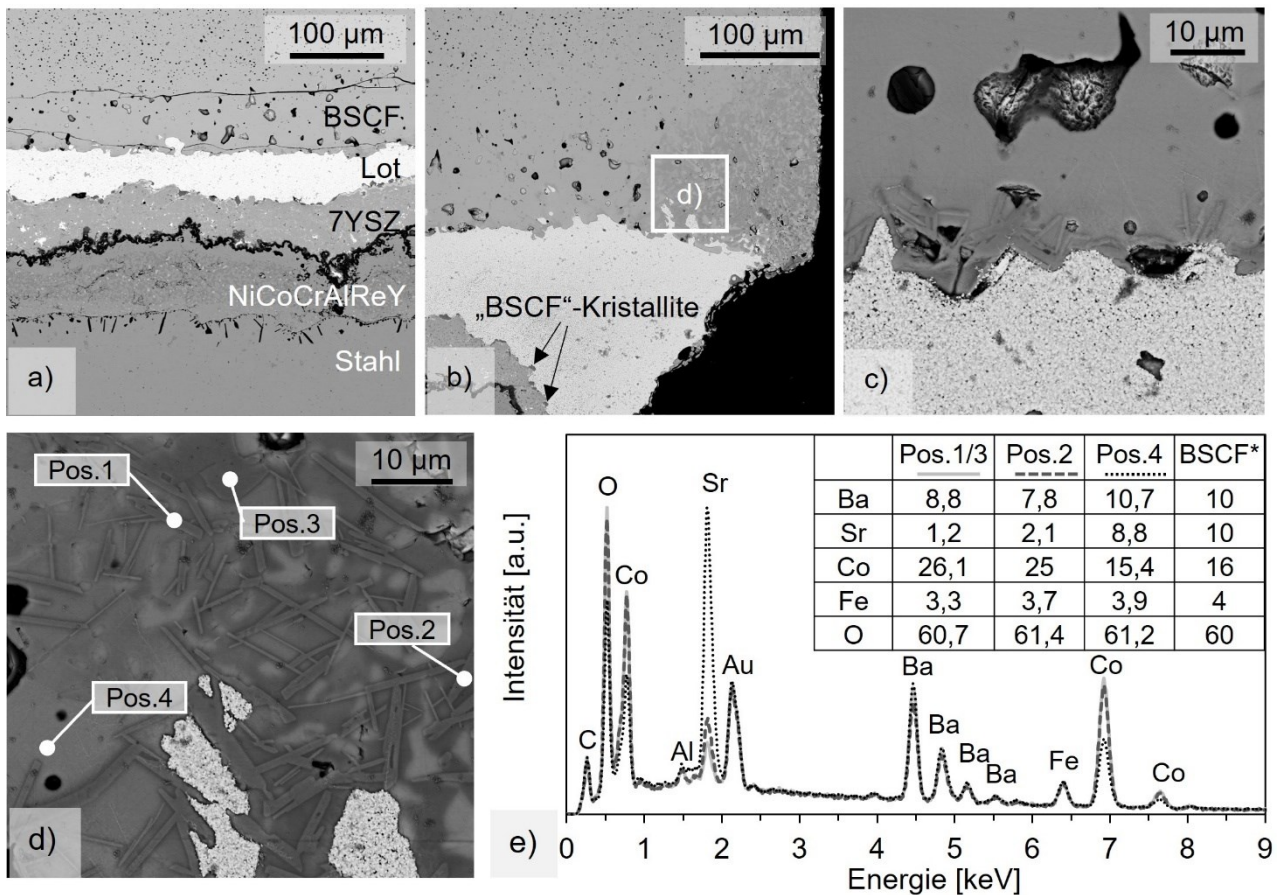


Bild 3.40: a)-d) RE-Aufnahmen eines Verbunds der Serie Z und e) EDX-Spektrum mit quantitativer Elementkonzentration nach Korrektur (Au-Sputterschicht, C-Kontamination und Al-Werte korrigiert),* ideale BSCF-Zusammensetzung

Auch ohne erkennbare Diffusion von Chrom sind im BSCF nadelige Ausscheidungen direkt oberhalb des Lots (**Bild 3.40c**) oder im Kantenbereich des Verbunds (**Bild 3.40d**) erkennbar. Die Bildung der Ausscheidungen geht einher mit einer Zersetzung des BSCF. Sowohl Nadeln (Pos.1 und Pos.2) als auch dunkelgrau zersetzte BSCF-Matrix (Pos.3) weisen signifikant reduzierte Strontiumgehalte bei gleichzeitig erhöhten Kobaltgehalten auf, wohingegen die hellgraue BSCF-Matrix (Pos.4) mit den quantitativen Messwerten relativ nahe an den Idealperowskit (BSCF*) heranreicht.

Ein repräsentativer Verbund mit dem 1 h voroxidierten, ferritischen X8CrAlSi22-6-1 (Serie K) ist in **Bild 3.41** dargestellt. Auch in höherer Vergrößerung sind sowohl an Kanten als auch anderen Positionen keine Nadeln im BSCF nachzuweisen. Allerdings treten ein bis zwei Axialrisse auf, die an Benetzungslücken oder porösen Bereichen um Mischoxide, wie beim Riss in **Bild 3.41b**, initiiert werden. Der Rissverlauf senkrecht zum Lot deutet auf

radiale Zugeigenspannungen hin. Für die gewählte Geometrie der Doppelverbunde ist ein ferritischer Stahl folglich ungeeignet, um gasdichte Verbunde zu lötten. Bei den dünnwandigen Membranrohren tritt im Falle der stirnflächigen Fügung jedoch deutlich weniger absolute Dehnungsbehinderung auf, weshalb ferritische hitzebeständige Stähle als Fügepartner aufgrund der Axialrisse noch nicht auszuschließen sind.

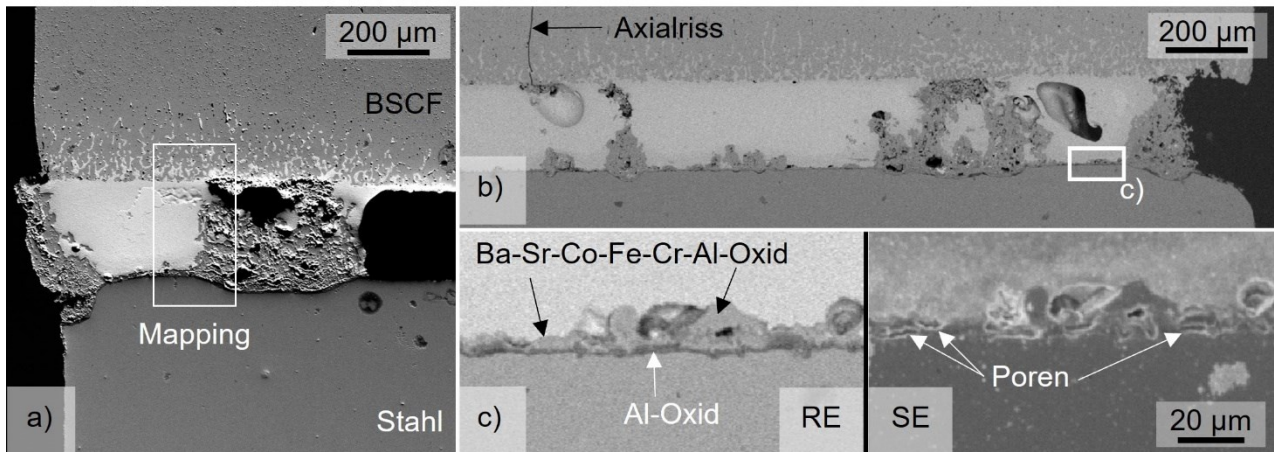


Bild 3.41: Typische REM-Bilder eines Verbunds der Serie K im a) SE-Kontrast, b) RE-Kontrast, c) RE- und SE-Kontrast

Bild 3.41b zeigt an der metallseitigen Grenzschicht weit ins Lot hineinreichende Mischoxidschichten im Wechsel mit dünnen Oxidschichten. Die dünne Oxidschicht stellt sich in **Bild 3.41c** als zweilagig heraus. Dem Mapping in **Bild 3.42** zufolge ist der Stahl von einer dünnen, durchgehenden Lage Al-Oxid bedeckt. Die darüber liegende Oxidschicht, bestehend aus Elementen des BSCF, Chrom und Aluminium, unterscheidet sich nicht von den ins Lot hineinragenden Mischoxiden. Da Eisen in der Mischoxidschicht höher konzentriert vorliegt als im BSCF, muss es, ebenso wie das Chrom, durch die Al_2O_3 Passivierungsschicht diffundiert sein. Der Vergleich von RE und SE-Kontrast in **Bild 3.41c** zeigt bis zu 10 µm lange Poren zwischen Stahl und dem Al-Oxid sowie zwischen dem Ba-Sr-Co-Fe-Cr-Al-Oxid und Lot. Zwischen den beiden Oxidschichten treten keine Poren auf.

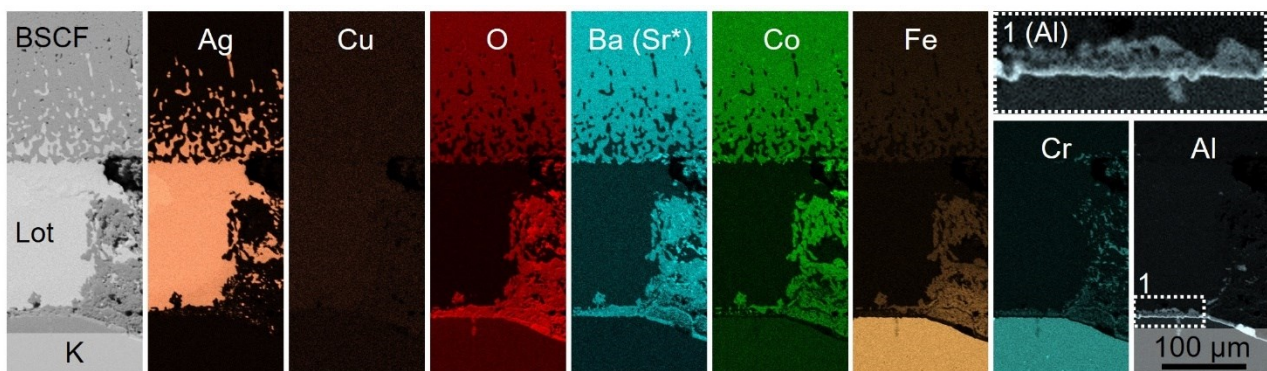


Bild 3.42: Elementverteilung von Verbunden der Serie K

3.4.4 Diskussion zur Wirkung der Diffusionsbarrieren

3.4.4.1 Verbundfestigkeit und -streuung

Die Motivation zur stahlseitigen Aufbringung von Diffusionsbarrieren beruhte auf der in **Bild 3.6** dargestellten Festigkeitsdegradation von Lötverbunden. Die Daten, die KALETSCH mit Einzelverbunden aus BSCF-Ag-3CuO-X15CrNiSi25-21 nach 0, 500 und 1500 h Alterung bei 850 °C in Luft ermittelte, können zur Plausibilitätsprüfung der Referenzserie R genutzt werden, da eine eigene Referenzserie im Zustand as-brazed nicht geprüft wurde. Neben der Probengeometrie änderte sich auch das Herstellungsverfahren der BSCF-Komponenten von isostatisch gepressten, grün- und weißbearbeiteten zu uniaxial und isostatisch nachgepressten Komponenten. **Bild 3.43** zeigt, dass sich die Referenzreihe gut in die vorliegenden Datenpunkte der charakteristischen Festigkeit, des Weibullmoduls und deren interpolierte Verbindungslinien einfügt.

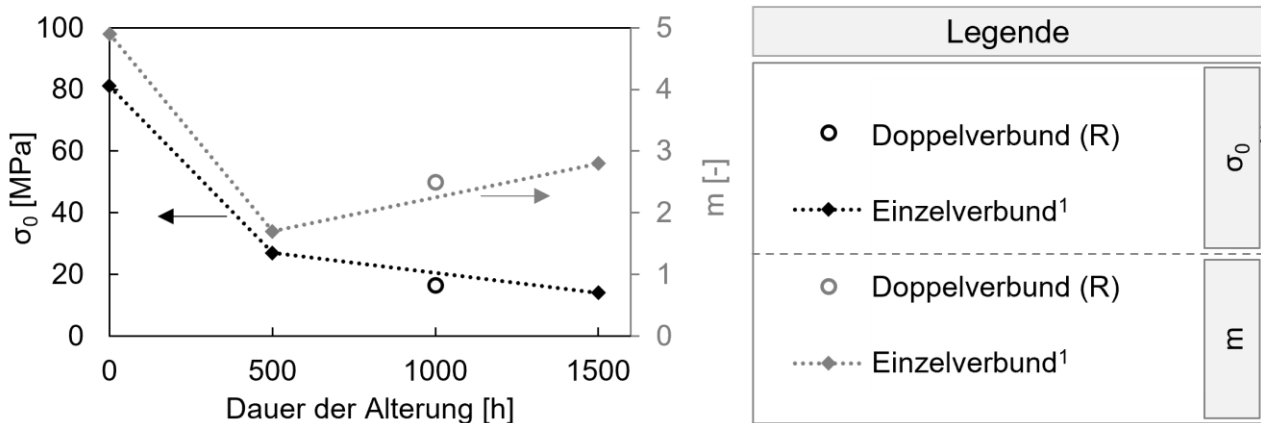


Bild 3.43: Einordnung der Referenzreihe in die von KALETSCH¹ [119] an Einzelverbunden ermittelten Weibullparameter nach 0, 500 und 1500 h Alterung bei 850 °C

Erklärbar ist die geringe Abweichung beim Weibullmodul m der Referenzreihe von der interpolierten Linie durch die doppelte Anzahl an Fügestellen. Da beim Doppelverbund zwei Fügestellen vorliegen, wird der Verbund immer an der schwächeren Fügestelle mit größeren Benetzungslücken, Mikrorissen, Sprödphasen oder Verbundspannungen versagen. Dies minimiert die Streuung der Festigkeitswerte und erklärt den höheren Weibullmodul. Die gemessene Bruchspannung der Verbunde bildet immer nur die Festigkeit der „schlechteren“ Fügezone ab und ist daher leicht reduziert im Vergleich zu Einzelverbunden. Lediglich bei der Serie Z wurden Auswirkungen des geänderten Herstellungsverfahrens der BSCF-Komponenten auf die Festigkeit sichtbar. Hier wurden Pressfehler und Kontaminationen auf der Keramikbruchfläche identifiziert (siehe Dokument B in [1]). Es ist davon auszugehen, dass diese Herstellungsfehler zwar auch bei anderen Probenserien vorlagen, dort jedoch nicht die kritischen Defekte bildeten.

Insgesamt erzielten, bis auf die Serie A100, alle weiteren Verbundserien ein signifikant höheres Festigkeitsniveau als die Referenzserie R. Mit den gewählten Diffusionsbarrieren der Serien O99+, A1, Z und H wurde nach 1000 h Alterung eine charakteristische Festigkeit oberhalb von 30 MPa erreicht. Dieser Schwellwert war bei den Einzelverbunden von KALETSCH bereits nach etwa 400 h unterschritten. Teilweise wurde zusätzlich die Streuung reduziert.

Mit der Aufbringung von Diffusionsbarrieren konnte zudem das Versagen der Verbunde vom reinen Delaminationsbruch der Referenzserie hin zum vermehrten Auftreten von Misch- und Keramikbrüchen gelenkt werden. Es stellt sich die Frage, ob bei diesen Keramikbrüchen bereits das Festigkeitsniveau monolithischer BSCF-Keramik nach 1000 h Alterung erreicht wird. Für diesen Vergleich wird die Normierungsspannung der sieben Keramikbrüche aus Serie O99+ geschätzt. Die Weibull-Auswertung liefert m und σ_0 in **Tabelle 3.14**. Unter der Annahme, dass die Spannungsverteilung im Verbund hauptsächlich aus den Prüflasten resultieren (Vernachlässigung von Eigenspannungen), wird das effektive Volumen mit Hilfe einer kombinierten Gamma-Funktion

$$V_{eff,APB} \approx \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m+4}{2}\right)} \cdot r^2 \cdot l \quad (26)$$

und $l = 10,3$ mm sowie $r = 4,05$ mm geschätzt [145]. Das berechnete effektive Volumen beträgt 32 mm^3 . Über die Größeneffektgleichung ergibt sich die Normierungsspannung zu 86 MPa. Die Festigkeit von in einem Verbund gealtertem BSCF ist folglich nur etwa halb so hoch wie die Festigkeit von unter gleichen Bedingungen gealtertem monolithischem BSCF.

Tabelle 3.14: Weibullparameter für monolithisches BSCF (interpoliert aus [119]) und Keramikbrüche der Serie O99+

		monolithisches BSCF	Keramikbrüche O99+
m	[-]	10	4,1
σ_0	[MPa]	157	37
V_{eff}	[mm ³]	0,58	32
σ_{0v}	[MPa]	149	86

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die Bruchspannungen der Verbunde in dieser Arbeit nach WEIBULL ausgewertet. Für den Konstrukteur sind die Weibullparameter m und σ_0 zudem wichtige Kennwerte zur Auslegung und Konstruktion mit BSCF-Verbunden. Der Probenausschuss nach der Lötung und Alterung sowie die Proben, die unterhalb von 10 N

Bruchkraft ($\approx 0,9$ MPa) versagten, machen eine korrekte Weibullauswertung allerdings unmöglich, da der Logarithmus von 0 MPa nicht definiert ist oder im Fall von Argumenten $< 0,9$ MPa einen negativen Wert auf der Abszisse ergibt. In **Bild 3.24** und **Tabelle 3.12** wurden daher, Verbunde mit vorzeitigem Versagen nicht in die Weibullauswertung mit einbezogen. Dieses Vorgehen kann als „synthetischer Prooftest“ interpretiert werden. Nach Durchführung eines Prooftests sollte allerdings die 3-parametrische Weibullgleichung aus Gleichung (7) mit der unteren Schwellspannung σ_u , die für die Serien R, A1, A100 und K diesem Fall bei 0,9 MPa liegt, zur Beschreibung der Festigkeit genutzt werden. Prinzipiell ist die Anwendung der Weibullstatistik, wie sie bei keramischen Werkstoffen praktiziert wird, auf Lötverbunde mit den Defektpopulationen in der Keramik, Benetzungslücken, Eigenspannungen, Grenzflächenporen und schlechter Schichthaftung zulässig, sofern die Kraft-Weg-Kurven linear-elastisch verlaufen. Allerdings kann die Geometrieabhängigkeit der Festigkeit nicht durch Berechnung eines effektiven Volumens oder einer effektiven Ober-/Grenzfläche beschrieben werden. Zudem wurden einige Verbunde identifiziert, in denen beim Mischbruch zwei parallele Rissebenen nachgewiesen wurden. So zeigt **Bild 3.44** ein typisches Beispiel, in der die Rissebene 1 in der Keramik und die Rissebene 2 zwischen Stahl und Mischoxidschicht auftrat. Erst durch den Abriss der beiden Fragmente werden die Ebenen überbrückt und das Lot lokal plastisch nach oben gebogen. Somit kann kein Versagen gemäß der Weakest-Link-Theorie, die der Auswertung nach WEIBULL zugrunde liegt, aufgetreten sein.

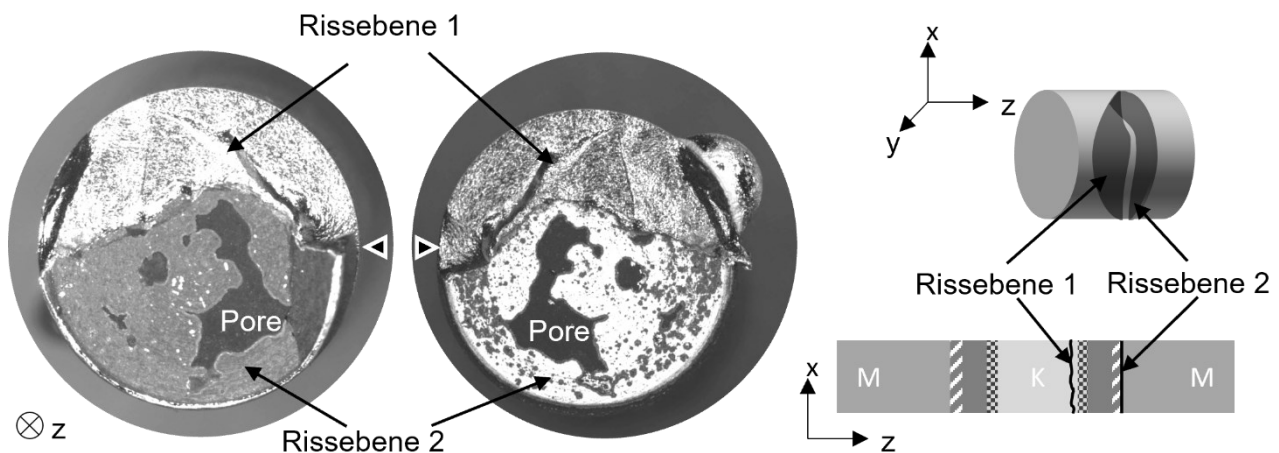


Bild 3.44: Veranschaulichung des Rissverlaufs bei dem Mischbruch aus Serie O1 mit paralleler Rissausbreitung in Ebene 1 (Keramik), und Ebene 2 (Delamination)

Zum Vergleich der Probenserien untereinander ist daher in der derzeitigen Entwicklungsphase die Auswertung der Bruchspannungen durch statistische Größen wie im Boxplot in **Bild 3.25** gut geeignet. Zur Auslegung von Keramikverbunden können jedoch, unter Kenntnis der beschriebenen Unsicherheiten und Limitationen, die Weibullparameter der Serien

O1, O99+, H und Z herangezogen werden. Bei industrieller, optimierter Fertigung wird ein tatsächlich durchgeführter Prooftest Sicherheit bei der Auslegung bieten.

3.4.4.2 Gefügemerkmale und Mechanismen der Festigkeitsdegradation

Bei dünnwandigen Membranrohr-Verbunden mit 920 µm Wandstärke und beidseitigem Kontakt zur gasförmigen Atmosphäre können durch Diffusion bereits nach kurzer Alterungszeit Distanzen in der Größenordnung der Wandstärke überbrückt werden [119]. Daher muss neben den festigkeitsbestimmenden Defekten auch ein besonderes Augenmerk auf die Gefügeveränderungen an den Kanten und der Mitte des BSCF gelegt werden.

Tabelle 3.15 stellt zur Diskussion möglicher kausaler Zusammenhänge zwischen einzelnen beobachteten Gefügeveränderungen diese als durchnummerierte mikrostrukturelle Merkmale des Lots und des BSCF gegenüber.

Tabelle 3.15: Mikrostrukturelle und chemische Merkmale der Versuchsserien

	R	O1	O99+	A1	A100	H	Z	K
① Lotinfiltration ins BSCF	✓	✓	○	✗	○	○	○	✓
② Lokale Cu-Konz. in Mischoxidschicht	✗	✓	✓	✗	✓	✓	○	✗
③ Porenvergrößerung im BSCF	✗	○	✓	✗	✗	✓	✓	✗
④ Nadelige Phasen im BSCF	✓	✓	✓	✗	✗	✓	✓	✗
⑤ BSCF-Zersetzung (Co/Sr-Mapping)	✓	✓	✓	✗	○	○	✓	○
⑥ Chrom im BSCF	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
⑦ Lotaufmischung durch Cr-Mischoxide	✓	○	○	✗	✗	✗	✗	✓
⑧ Elemente des BSCF durchdringen Lot	✓	✓	✓	✗	✗	✗	✓	✓

Symbole: ✓ - liegt vor, ✗ - liegt nicht vor, ○ - liegt selten oder schwach ausgeprägt vor

In reaktivgelöteten, gealterten Verbunden wurde Chromtransport zum BSCF über die Gasphase als CrO_3 oder $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ [255] oder als Ion durch das Lot unter Bildung der Phasen Ag_2CrO_4 oder AgCrO_2 [225, 256] diskutiert. Während der Alterung bei 850 °C im geschlossenen Kammerofen ist davon auszugehen, dass die Atmosphäre keine Konzentrationsgradienten aufweist. Daraus müsste bei Vorliegen gasförmiger Chrommoleküle ein ähnlicher Chromeintrag in alle Proben folgen. Da jedoch nur bei der Referenzserie Chrom in der Keramik ⑥ beobachtet wurde, widerlegt dies die Theorie eines Chromtransports über die Gasphase. Vielmehr scheint das Chrom durch das Lot entlang innerer Grenzflächen (als Aufmischung bezeichnet) zu diffundieren. KALETSCH beobachtete direkt nach dem Lötten durch infiltriertes Lot herausgelöste BSCF-Kristalle, die an die stahlseitige Reaktionsschicht absinken [119]. Vermutlich begünstigen diese Kristalle das strahlenförmige Wachstum des $\text{Ba}(\text{Sr})\text{CrO}_4$ ⑦ während der Alterung ins Lot und die Keramik hinein. Die sichtbare Lotinfiltration ① kann jedoch nicht der alleinige Auslöser für

Chromeintrag in das BSCF der Referenzserie sein, da sie in anderen Serien mit fehlendem Chromeintrag ebenfalls vorliegt. In Serie K wurden Lotinfiltration und Aufmischung beobachtet, jedoch trat kein Chromeintrag ins BSCF auf. Die dort beobachtete Aufmischung ist nicht strahlenförmig gewachsen, sondern eher als schlackeartig poröses Ba-Sr-Co-Fe-Cr-Al-Mischoxid auf die stahlseitige Grenzfläche abgesunken. Möglicherweise wirkt nur die Ba(Sr)CrO₄-Aufmischung als Diffusionsbrücke für Chromtransport ins BSCF. Diese Vermutung kann mit den vorliegenden Daten jedoch nicht hinreichend belegt werden.

Die unterschiedliche Lotinfiltration ① ist mit der Darstellung der Ag-Mappings in **Bild 3.45** nochmals übersichtlich veranschaulicht. In Verbunden mit starker Lotinfiltration ① tritt keine Porenvergrößerung im BSCF ③ auf. Dies deckt sich mit Beobachtungen in [119], wonach im Verbund BSCF-Ag-xCuO-X15CrNiSi25-21 Infiltration ohne Porenvergrößerung auftrat, im Benetzungsversuch BSCF-Ag-xCuO jedoch Porenvergrößerung ohne Infiltration. Die Mechanismen der Porenvergrößerung infolge einer lokal erhöhten Korngrenzenmobilität wurden in einer eigenen Publikation [266] zwar beschrieben, allerdings ist unklar, wann sie auftritt. Offen ist zudem, ob vergrößerte Poren oder infiltrierte Silber im BSCF für die Verbundfestigkeit von Vorteil sind.

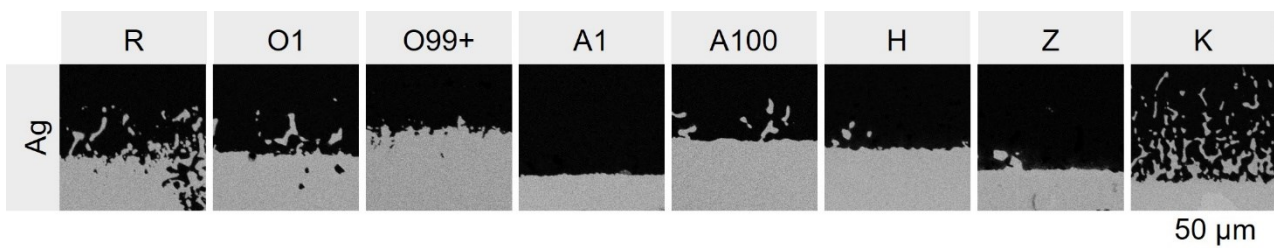


Bild 3.45: Lokale Ag-Verteilung zur Veranschaulichung der Lotinfiltration ①

Die Lotinfiltration korreliert nicht direkt mit der lokalen Cu-Konzentration an der Mischoxidschicht ②. Jedoch ist auffällig, dass Lotinfiltration dann ausgeprägt auftritt, wenn entweder viele Elemente des BSCF durch das Lot zur metallseitigen Mischoxidschicht diffundieren ③ oder das Kupfer an ebendieser konzentriert ist ②. Bei den Serien R, O1 und O99+ bildet sich ein durchgängiges **Co-Cu**-Mischoxid und bei Serie K ist eine dicke Schicht (Al)-**Ba-Co-Cr-Fe-Sr** Mischoxid auf der metallseitigen Al₂O₃-Deckschicht abgeschieden. Schwächere Infiltration wird bei Serie A100, H und Z beobachtet, bei denen ein dünnes Al-**Cu**-Mischoxid beobachtet wird (A100, H) beziehungsweise wenige distinkte **Ba-Sr-Co**-(Fe)-Kristallite auf der Zirkonoxidschicht aufliegen (Z). Bei Serie A1 liegt die reine Al₂O₃-Deckschicht an der Grenzfläche zum Lot vor und es tritt gar keine Infiltration auf. Eine mögliche Erklärung hierfür ist nachfolgend gegeben:

Wenn Elemente des BSCF ⑧ oder Kupfer ② aus dem Lot an die metallseitige Grenzfläche diffundieren, entstehen Leerstellen. Diese werden entweder durch eindiffundierendes Silber aufgefüllt oder durch BSCF (=Porenvergrößerung). Dies würde bedeuten, dass Silber sowohl primär während des Lötens zwischen die BSCF-Körner gelangen kann als auch sekundär durch Festkörperdiffusion während der Alterung. Sollte sich die Hypothese bestätigen, müsste der Terminus „Infiltration“ ersetzt werden, da er mit dem Eindringen einer Schmelze in kapillare Strukturen belegt ist. Im Folgenden wird daher von Ag/BSCF Kompositstrukturen gesprochen. Ein Nachweis dieser Hypothese sollte durch nachfolgende Untersuchungen geklärt werden. Dies könnte auch der Grund dafür sein, dass Kompositstrukturen bevorzugt an Benetzungslücken und Kanten beobachtet werden, wie beispielsweise das Übersichtsbild der Verbunde aus Serie A100 in **Bild 3.31** verdeutlicht. Durchgängiges Lot mit möglichst wenig Benetzungslücken ist offensichtlich nicht nur für eine vorteilhafte Spannungsübertragung und resultierende Festigkeit wichtig, sondern auch für die Gefügebeständigkeit.

Das Auftreten nadeliger Strukturen ④ korreliert auffallend mit der Beobachtung von Zersetzungsmerkmalen des BSCF ⑤. Mittels EDX wurde die Zersetzung als Anreicherung von Kobalt bei gleichzeitiger Abreicherung des Strontiums sowohl in den Nadeln als auch im umgebenden BSCF beobachtet. Die lokale Zersetzung des BSCF wurde in [119] auf die Chrom- und Schwefelvergiftung zurückgeführt. Die jetzt vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Zersetzung auch ohne Chrom- ⑦ und Schwefelkontaminationen einsetzt. Werden Elementmappings von Kobalt und Strontium gleicher Gefügausschnitte gegenübergestellt (**Bild 3.46**), lässt sich bei allen Probenserien, außer Serie A1, diese Tendenz nachverfolgen.

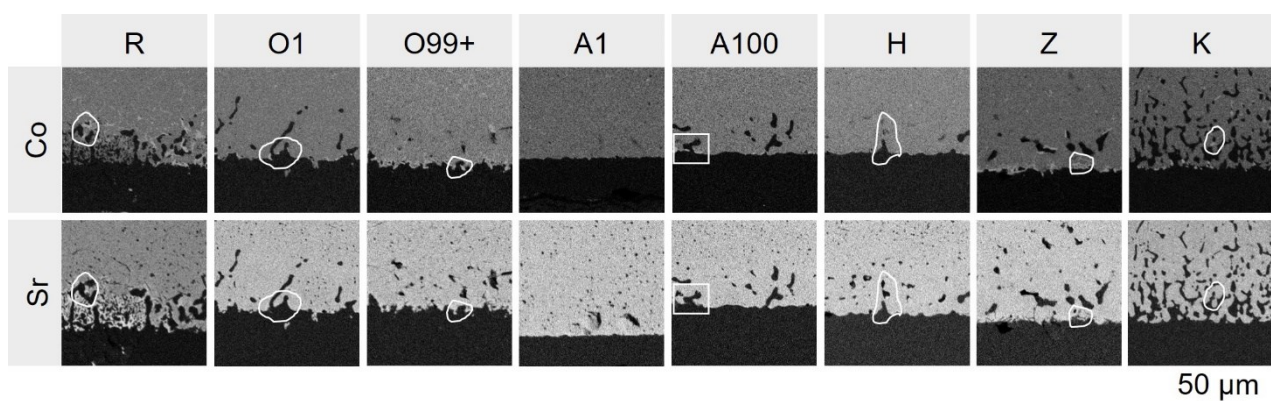


Bild 3.46: Lokale Co-Anreicherung und Sr-Abreicherung an der Grenzfläche Lot/BSCF

Die Inhomogenität im Co- und Sr-Mapping korreliert mit der Bildung nadeliger Phasen (Serien R, O99+ und Z). Sofern nur Unterschiede der Kontur definierter Strukturen zwischen Co- und Sr-Mapping erkennbar sind (z.B. umrandete Bereiche in **Bild 3.46**) sind Nadeln

entweder schwach ausgeprägt oder nicht vorhanden. Es kann jedoch vermutet werden, dass bei diesen Probenreihen mit fortschreitender Alterung die Konzentrationsunterschiede von Kobalt und Strontium zunehmen, und somit die Ausscheidungen der nadeligen Strukturen thermodynamisch ebenfalls begünstigt wird. Da nach 1000 h Alterung der Serie A1 keine Co/Sr-Inhomogenität auftrat, ist es möglich, dass die Bildung von Nadeln auch im Langzeiteinsatz ausbleibt. Eine Phasenanalyse der Nadeln ist schwierig, da lediglich EDX-Messungen vorliegen, bei denen das Anregungsvolumen das Volumen der Nadeln überschreitet. Auf die Zersetzung der kubischen Phase weist der hohe Goldschmidtfaktor von 1,07 hin, der den Toleranzbereich der kubischen Perowskitstruktur von 0,8-1 klar überschreitet. Dieser Faktor wurde basierend auf den mittels EDX ermittelten Kationenverhältnissen Ba:Sr und Co:Fe (**Bild 3.40e**) berechnet. Ähnliche lamellare oder plattenartige Strukturen wurden in [283–286] mittels TEM-Lamellen, XRD und Dilatometrie untersucht. Die Autoren beschreiben Co-Anreicherung und Sr-Abreicherung bei einer trigonalen Phase $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ mit höher Eisenlöslichkeit. Je nach p_{O_2} -T-Historie ist die lamellare trigonale Phase häufig von hexagonaler Phase umgeben. MÜLLER beobachtete Keimbildung an CoO-Ausscheidungen und einen Volumenanteil von 8 % nach 10-stündiger Glühung bei 850 °C [283]. Eine Zersetzung des BSCF in die eisenfreie hexagonale $\text{Ba}(\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ -Phase und kobaltfreie, kubische $\text{Sr}(\text{Ba})\text{FeO}_{3-\delta}$ Phase, wie sie in [84] im TEM für die hexagonale und kubische Phase beobachtet wurde, liegt offensichtlich nicht vor. Zudem zeigt die hexagonale Phase eine andere Morphologie und tritt bevorzugt an Korngrenzen auf, wo sie im RE-Bild hell erscheint (**Bild 2.17**, **Bild 2.18**). Die Morphologie der Nadeln sowie das auffällige Herausragen aus der Schliffebene aufgrund einer lokal höheren Härte stimmt sehr gut mit den Beschreibungen der trigonalen Phase überein. Laut EDX-Analysen in **Bild 3.40e** liegt ein Ionenverhältnis A:B:O von 10:30:60 vor. Dies liegt zwischen den in der Literatur genannten Ionenverhältnissen 12,5:25:62,5 [286] und 10:33:56 [284]. Anstelle der von MÜLLER beobachteten Keimbildung an CoO-Ausscheidungen könnten die Phasengrenzen zum Lot oder die Oberfläche die Keimbildung begünstigen. Da bei den Verbunden mit alitiertem X15CrNiSi25-21 sowie X8CrAlSi22-6-1 die Bildung der Nadeln nicht auftrat, kann in Lötverbunden die Bildung der trigonalen Phase nicht rein von der p_{O_2} -T-Historie abhängen. Die Inhomogenität im Co-Sr-Mapping kann vermutlich als Vorstufe der Bildung sichtbarer Nadeln betrachtet werden. Die ausbleibende Lotinfiltration ① und resultierende geringe und ebene Grenzfläche zum BSCF mit wenig Nukleationsstellen könnte ein Grund dafür sein, dass bei der Serie A1 auch die Zersetzungsmerkmale im Co- und Sr-Mapping ⑤ fehlen.

Ein resultierendes Schädigungsmerkmal der lokalen BSCF-Zersetzung sind Risse und eine an den Kanten beginnende Ablösung des Lots vom BSCF. KALETSCH beobachtete eine solche Ablösung von etwa 100 µm Länge bereits nach 500 h Alterung [119]. Demnach erstreckte sich der nadlige Bereich mit Lotablösung bis zur Probenmitte. Bei den Schliiffuntersuchungen der eigenen Doppelverbunde wurde dies nicht beobachtet. Lediglich in der Referenzserie ist in **Bild 3.32** eine leichte Auflösung und Konturveränderung des BSCF an der Grenzfläche zu Lot erkennbar. Die Gründe hierfür sind nicht klar.

Für die Geometrie der Doppelverbunde sind die größten Defekte im Schliiffbild und Bruchtypen mit der niedrigsten Festigkeit aus der Bruchflächenanalyse wichtige Kriterien zur Diskussion. Auch der Anteil der Proben, die unterhalb eines für die Anwendung sinnvollen Proof-test-Limits von 10 MPa versagt haben, ist für die Fertigungstechnik relevant. **Tabelle 3.16** stellt diese Charakteristika gegenüber.

Tabelle 3.16: Zusammenfassung kritischer Defekte im Schliiffbild und Bruchtypen

	R	O1	O99+	A1	A100	H	Z	K
Größter Defekt im Schliiffbild	D	D	P	B	B/P	P	R	R
Bruchtyp mit niedrigster Festigkeit	D	D	D	D	K	K	K/M	D
niedrigste Festigkeit [MPa]	0	10	12	0	0	7	11	0
Anteil der Brüche unterhalb 10 MPa [%]	31	0	0	7	47	8	0	14

Abkürzungen der Defekte: D - Delamination, P - Pore, B – Benetzungslücke, R – Risse im BSCF

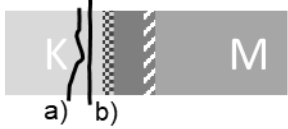










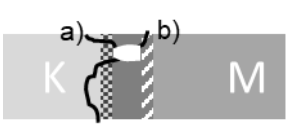



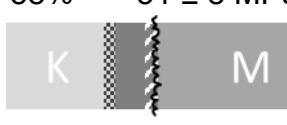
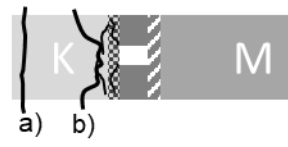




Abkürzungen der Bruchtypen: D – Delaminationsbruch, K – Keramikbruch, M - Mischbruch

Bei den Serien R, O1 und O99+ sind lokale Delamination oder längliche Poren zwischen Mischoxidschicht und Stahl als größte Defekte im Schliiffbild auch die kritischen Defekte, die Delamination auslösen. Dies trifft ebenfalls für die Risse in Serie Z zu, die zu Keramikbrüchen oder in der Keramik initiierten Mischbrüchen, führten. Bei den Serien mit alitiertem und voroxidiertem Stahl sowie H und K bestimmen die Defekte im Schliiffbild jedoch nicht den Bruchtypen mit der niedrigsten Festigkeit. Das in der Literatur häufig praktizierte Vorgehen, die Verbundfestigkeit mit Gefügedefekten zu korrelieren, kann zu Fehlschlüssen führen. **Tabelle 3.17** fasst die Bruchtypen mit den charakteristischen Bruchverläufen aus Dokument B in [1], Defekten sowie der mittleren Festigkeit zusammen.

Während bei den meisten Serien die mittlere Festigkeit der Keramikbrüche über der von Mischbruch und Delaminationsbruch liegt, ist diese Reihenfolge bei Serie H verändert. Die Keramik ist in diesem Verbund das schwächste Glied und die Haftung von Stahl und Mischoxidschicht ist vorteilhaft. Die Festigkeit des Mischbruchs, der in der Mischoxidschicht beginnt, aber in der neutralen Faser das Lot durchläuft, ist vermutlich aufgrund der Rissablenkung und vergrößerten Brucharbeit noch höher. Ein ungenutztes

Festigkeitspotenzial liegt offensichtlich in der Keramik. Da keine schwerwiegenden Defekte im BSCF beobachtet wurden und der Rissverlauf atypisch für einen Biegeversuch ist, scheinen Eigenspannungen für den Keramikbruchtyp verantwortlich zu sein.

Tabelle 3.17: Gegenüberstellung typischer Bruchverläufe, deren Häufigkeit sowie mittlere Festigkeiten. Fett umrandet sind Bruchtypen mit der niedrigsten Festigkeit.

	Keramikbruch	Mischbruch	Delaminationsbruch
Serie R	6,5% 29 ± 2 MPa 	6,5% 16 ± 2 MPa 	87% 12 ± 7 MPa 
Serie O1	-	6% 25 MPa Sonderfall Bild 3.44	94% 18 ± 5 MPa 
Serie O99+	33% 33 ± 7 MPa 	17% 30 ± 3 MPa 	50% 28 ± 7 MPa 
Serie A1	18% 35 ± 4 MPa 	23% 27 ± 10 MPa 	59% 14 ± 13 MPa 
Serie A100	18% 6 ± 4 MPa 	29% 11 ± 9 MPa 	53% 20 ± 13 MPa 
Serie H	25% 23 ± 13 MPa 	17% 38 ± 9 MPa 	58% 31 ± 8 MPa 
Serie Z	57% 28 ± 13 MPa 	43% 28 ± 13 MPa 	-
Serie K	22% 21 ± 11 MPa 	64% 22 ± 10 MPa 	14% 11 ± 8 MPa 

Diese Eigenspannungen sind auch in Serie Z verantwortlich für die Vorschädigung durch Mikrorisse parallel zum Lot. Sie werden bei diesen Verbunden sowohl durch die

Eigenspannungen im beschichteten Metallsubstrat als auch durch die thermisch induzierten Verbundspannungen während der Abkühlung des Verbunds beeinflusst. Es ist daher erstaunlich, dass sich in Serie H und Z die Keramikbrüche ähneln. Die Serien unterscheiden sich in der zusätzlich aufgetragenen 8YSZ-Deckschicht bei Serie Z. 8YSZ weist einen vergleichsweise niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten im Bereich $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ähnlich dem ferritischer Stähle wie X8CrAlSi22-6-1 (Serie K) auf. Dennoch ist die Vorschädigung durch axiale Rissbildung in Serie K und laterale Rissbildung in Serie Z vollständig unterschiedlich ausgeprägt. Die Gründe hierfür liegen erneut in den noch nicht untersuchten Eigenspannungszuständen, die neben den Wärmeausdehnungskoeffizienten stark von der Schichtdicke bzw. Länge der Komponenten beeinflusst werden. Bei dünnwandigen Membranrohren mit geringer radialer Dehnungsbehinderung, könnten die typischen Axialrisse der Serie K ausbleiben.

3.4.4.3 Potenzialabschätzung

Die Beschichtung der metallischen Komponenten durch HVOF birgt im Vergleich zum Alitieren großes Anwendungspotenzial, da die Interdiffusion bereits in der metallischen Komponente weniger stark ausgeprägt ist. Frisch alitierte Stahlkomponenten lassen sich nicht vom Lot benetzen (Dokument B in [1]). Auch voroxidierte alitierte Komponenten weisen sehr große Benetzungslücken auf, die häufig am Rissfortschritt beteiligt sind. Die vorteilhafte ebene Grenzfläche, an der keine lokale Zersetzung des BSCF beobachtet wurde, kann die zahlreichen Nachteile nicht kompensieren. Eine lange Voroxidation des Stahls X15CrNiSi25-21 reduziert die Interdiffusion durch das Lot signifikant. Allerdings wurden bereits längliche Poren an der metallseitigen Grenzfläche identifiziert, die bei längerer Alterung wachsen werden und den Anteil der Delaminationsbrüche wieder erhöhen. Proben, bei denen der Stahl X15CrNiSi25-21 mit NiCoCrAlReY beschichtet wurde, wiesen ebenfalls kleine Poren auf, die nach Wachstum während längerer Alterungszeiten die Delamination bei geringen Festigkeiten begünstigen könnten. Bisher bestehen zwar weder Erfahrungen zur Wachstumskinetik dieser Poren noch Versuche, die den Einfluss einer Voroxidation der beschichteten Stahlkomponenten zeigen, allerdings weisen Festigkeit, Bruchtyp und Gefügemerkmale auf ein hohes Anwendungspotenzial dieser Verbunde hin. Ähnliches gilt für die Verbunde der Serie mit zusätzlicher 7YSZ-Deckschicht. Die eigenspannungsinduzierten Mikrorisse beeinflussten zwar den Rissverlauf, waren aber nicht rissinduzierend. Die Forderung aus Kapitel 3.4.1, partikelverstärkte Lote bei Membranrohren einzusetzen, kann zu reduzierten Eigenspannungen führen. Dazu muss auch die Anpassung der Schichtstärken beitragen, womit zahlreiche Ansätze gegeben sind, in Serie Z die Initialschädigung durch Mikrorisse zu vermeiden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die industrielle Nutzung keramischer Membranen zur Sauerstoffabscheidung aus der Luft erfordert gasdicht gefügte Membrankomponenten, die einen zuverlässigen Permeationsbetrieb im Sauerstoffpartialdruckgefälle bei 850 °C garantieren. Im Oxycoal-AC-Modul eingesetzte tubulare BSCF-Membranen versagten jedoch trotz der geringen rechnerischen Bruchwahrscheinlichkeit an definierter Position in Folge unbeabsichtigter Änderungen der Betriebsbedingungen. Die eingesetzten Membranrohre waren zudem an gekühlte Metallhülsen geklebt, wodurch nicht die gesamte Membranlänge effektiv zur Permeation beitragen konnte. In dieser Arbeit wurden daher die Festigkeit und Festigkeitsdegradation des Membranwerkstoffs sowie reaktivgelöteter Membran-Metall-Verbunde unter applikationsnahen Betriebsbedingungen untersucht. Ein übergeordnetes Ziel war dabei die Beantwortung der Frage welche Beanspruchung welche Gefügeschädigung und resultierende Festigkeitsdegradation verursacht.

Während der Langzeitversuche im Modul bildete sich koexistierende hexagonale Phase im BSCF-Volumen, was zu Mikroeigenspannungen führen kann. Eine allgemein höhere und homogenere Temperatur im Modulinnenraum wird daher empfohlen. Oberflächlich aufliegende Ba(Sr)SO₄-Kristalle wurden identifiziert. Vergleiche mit Labordaten, bei denen Permeation mit gezielter SO₂-Kontamination des Feedgases betrieben wurde, legen die Möglichkeit nahe, dass der natürliche SO₂-Gehalt der Luft diese Kontamination verursachen könnte. Folgeuntersuchungen müssen dieser Hypothese nachgehen, da sie ernstzunehmende Konsequenzen für die angestrebten Permeationsraten in der Langzeitanwendung haben könnte. Dunkle Nadeln auf der Feedseite bis in 10 µm Tiefe belegten, vermutlich durch Bildung von (Ba,Sr)CrO₄, eine Chromvergiftung. Die blau irisierend verfärbte Oberfläche am typischen Bruchursprung deutet auf die Schichtbildung amorphen (Sr,Ba)-Silikats mit Silizium aus der Faserisolation hin. Obgleich in diesem Bereich mit Temperaturen unterhalb von 750 °C keine Auswirkungen auf die Gesamtpermeation zu erwarten sind, können alle diese Gefügeveränderungen die Festigkeit beeinflussen. Mit den durchgeführten Kreisringtests, die maßgeblich die Innenseite prüfen, konnte jedoch nur eine Festigkeitsdegradation von 15 % ermittelt werden, die auf Alterung mit Korn- und Porenvergrößerung zurückgeführt wurde. Mit C-Ring-Tests anstelle von O-Ring-Tests kann in zukünftigen Arbeiten die Festigkeit an der verglasten Oberfläche untersucht werden. Zudem sollte der Frage nachgegangen werden, wie sich die Festigkeit von BSCF unter permeatseitigen Bedingungen verändert.

Der Festigkeitsabfall infolge von Thermoschock und thermischer Zyklierung mit geringen Temperaturgradienten deutet auf unterkritisches Risswachstum hin. Mikrorisse im Gefüge konnten vereinzelt ausgemacht, aber nicht in quantitativen Zusammenhang mit der Restfestigkeit gebracht werden. Einige exemplarisch durchgeführte Langzeittests mit drucklos hängenden Membranrohren zeigten eine unterwartet hohe Anfälligkeit für unterkritisches Risswachstum oder Kriechbrüche und sollten weiter untersucht werden. Die Restfestigkeit reduzierte sich zwischen dem ersten und zwanzigsten Zyklus von 5 auf 40 %. Durch Superposition der Schädigungsbeiträge von Thermoschock, Alterung und Thermozyklierung in einer kumulierten Defektverteilung konnten synthetische Weibullparameter ermittelt werden. Nach Normierung und Hochtemperaturskalierung ergab sich mit $\sigma_{0V, \text{syn}, 850^\circ\text{C}} = 160 \text{ MPa}$ und $m_{\text{syn}, 850^\circ\text{C}} = 3,3$ ein konservativ geschätztes Set an Weibullparametern, mit dem jedoch erneut kein Versagen der Membranrohre unter Beanspruchung durch Feed- und Permeatdruck mit $\sigma_{\text{max}} = 95 \text{ kPa}$ prognostiziert wurde.

Erst nach Berücksichtigung der chemisch induzierten Dehnungen im Finiten Elemente Modell wurden hohe Zugspannungen von 70 MPa auf der Membranaußenseite simuliert. Den Resultaten zufolge müsste das Versagen sofort nach Aufbringen des Drucks am geschlossenen Membranende eintreten. Die vielfältigen Gründe für die Abweichung von Simulation und experimenteller Beobachtung wurden diskutiert. Dabei wurde auch ein Szenario zur Erklärung der Membranbrüche bei Notabschaltung oder nach langen Zeiten abgeleitet. Demnach bildet sich ein Spannungsmaximum an der typischen Bruchposition, da chemisch induzierte Spannungen bereits ab 500°C (Position $x = 0,16$) auftreten, aber erst oberhalb von 750°C (Position $x = 0,26$) effektiv durch Kriechprozesse relaxieren können. Aufgrund der zeit-, temperatur- und somit positionsabhängigen Festigkeitsdegradation der Membranrohre tritt somit bei spontaner Änderung der Beanspruchung der Bruch an typischer Stelle ein.

Der ursächliche axiale Temperaturgradient und damit das Spannungsmaximum kann vermieden werden, indem die im Oxycoal-Modul unter permanenter Kühlung eingesetzte Verklebung von Membranrohr und Metallhülse durch eine gasdichte und hochtemperaturbeständige Lötverbindung ersetzt wird. Aus diesem Grund wurde im zweiten Teil der Arbeit die Übertragung der Löttechnologie des Reaktivlötens an Luft auf dünnwandige Membranrohre untersucht mit dem Ziel die Integrität dieser Membranverbunde während der Langzeitapplikation zu erhöhen.

Das Reaktivlöten von Membranrohren mittels Ag-3CuO-Lotfolie an Stahlhülsen war nur bei 12 % aller Verbunde erfolgreich. Ursächlich für Leckage im Lotspalt war entweder ein Versatz der Komponenten oder Lottropfenbildung, die einen Lotmangel an der

gegenüberliegenden Seite der Fügenaht hervorrief. Außen anhaftende Lottropfen sind zudem problematisch, da sie vor Einsetzen in die Passung im Flansch entfernt werden müssen. Durch Zugabe von Al_2O_3 -Füllpartikeln in eine Ag-3CuO-Lotpaste konnte die Bildung der Lottropfen unterbunden werden. Zur Erzielung von Gasdichtigkeit und hoher initialer Verbundfestigkeit sind zukünftig Parameteroptimierungen des Binder- und Füllpartikelgehalts sowie Fügedrucks notwendig.

Mit der zerstörungsfreien Auswertung von Schattenbildern benetzter Substrate während unterbrochener Alterungsversuche wurde die Hypothese, dass sich Kontaktwinkel von Ag-xCuO-Loten während der Auslagerung erhöhen, widerlegt. Die Formänderung des Lottropfens war gleichmäßig und ausschließlich auf Verdampfung zurückzuführen. Dabei war die Verdampfungsrate innerhalb des untersuchten Parameterbereichs unabhängig vom Krümmungsradius der Lottropfen und dem gewählten Substrat. Übertragen auf reale Lotspalte bei Membranrohr-Lötungen wird sämtliches Lot nach etwa 20.000 Betriebsstunden verdampft sein. Eine hinreichende Verbundfestigkeit sowie Gasdichtigkeit ist bereits davor nicht mehr gegeben. Hoher Forschungsbedarf besteht daher in der Untersuchung geeigneter Beschichtungswerkstoffe und -methoden des gesamten Verbunds.

Zur Reduktion der bekannten Festigkeitsdegradation reaktivgelöteter Verbunde während isothermer Alterung wurden sieben Ansätze zur Limitierung der Chromdiffusion des metallischen Fügepartners getestet. Dabei zeigten sich insbesondere bei langer Voroxidation des austenitischen Stahls X15CrNiSi25-21 und bei Beschichtung mit NiCoCrAlReY über Hochgeschwindigkeitsflammspritzen defektarme Gefüge. Zudem konnte der dominierende Delaminationsbruch zwischen Stahl und Mischoxidschicht der Referenzserie durch Misch- und Keramikbrüche höherer Festigkeit abgelöst werden. Die charakteristische Verbundfestigkeit nach 1000 h Alterung bei 850 °C wurde von 17 MPa auf 33 MPa angehoben, teils unter signifikanter Erhöhung des Weibullmoduls. Ein positiver Nebeneffekt war zudem die Erhöhung der minimalen Bruchspannung von 0 auf 11 MPa. Chromvergiftung konnte im BSCF nicht mehr nachgewiesen werden und die Interdiffusion durch das Lot wurde minimiert. Da die Festigkeitsdegradation reaktivgelöteter Verbunde maßgeblich durch den metallischen Fügepartner verursacht wird, lassen sich die Erkenntnisse zur Wirkung der Diffusionsbarrieren in BSCF-Verbunden auf zahlreiche Fügesysteme übertragen.

Für die Technologie der Sauerstoffdarstellung mit tubularen OTM-Membranen lassen sich einige Empfehlungen ableiten. Durch die Ablösung der Klebverbindung durch Reaktivlötung kann der axiale Temperaturgradient zur metallischen Hülse verschoben werden. Mit einer mäßigen Erhöhung der Fügestellentemperatur von 25 auf etwa 750 °C können erstens die diffusionsgesteuerte Festigkeitsdegradation des Verbunds und die

Lotverdampfung kinetisch gehemmt werden. Zweitens wird das gesamte Membranrohr unter chemisch induzierten Spannungen stehen, die durch Kriechvorgänge relaxieren werden. Obgleich die chemischen Dehnungen von BSCF die Grundvoraussetzung für die Sauerstoffpermeation sind, können die daraus resultierenden Spannungen reduziert werden, indem die Wandstärke der Membranrohre und folglich die Dehnungsbehinderung herabgesetzt wird. Dies erfordert homogenere Wandstärken und somit die Ablösung der derzeitigen Pressformgebung durch automatisierbare Extrusionstechnologie. Für letztere wurde im vergangenen Jahrzehnt die Technik zum einseitigen Verschließen der Rohre sehr weit entwickelt. Kürzlich wurden auch mit asymmetrischen tubularen Membranen 250 h Permeationsbetrieb nachgewiesen [287]. Für den Werkstoff BSCF gibt es mittlerweile vielversprechende Dotierkonzepte, die höhere chemische Beständigkeit, Festigkeit aber auch Thermoschockbeständigkeit aufweisen [288]. Hinsichtlich der Prozessführung sollten dennoch schnelle Änderungen der Prozessbedingungen auch während einer Notabschaltung vermieden werden. Konstruktiv kann dies gelöst werden, indem permeatseitige Drosselventile das Einströmen kalter Luft unterbinden.

5 Literatur

- [1] S. Herzog, „Rohdaten, ergänzende Berechnungen und Informationen aus der vorgelegten Dissertation von Simone Herzog: RWTH-2022-06816“. [Online]. Verfügbar unter: <https://publications.rwth-aachen.de/record/849459>.
- [2] International Energy Agency, „Net Zero by 2050: A roadmap for the global energy sector“, Okt. 2021. [Online]. Verfügbar unter: https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf.
- [3] I. Ghiat und T. Al-Ansari, „A review of carbon capture and utilisation as a CO₂ abatement opportunity within the EWF nexus“, *Journal of CO₂ Utilization*, Jg. 45, S. 101432, 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101432.
- [4] *Gesetz zur Reduzierung und zur Beendigung der Kohleverstromung (Kohlverstromungsbeendigungsgesetz): KVGB*, 2020. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.gesetze-im-internet.de/kvbg/BJNR181810020.html>
- [5] X.-Y. Wu, L. Cai, X. Zhu, A. F. Ghoniem und W. Yang, „A high-efficiency novel IGCC-OTM carbon capture power plant design“, *Journal of Advanced Manufacturing and Processing*, Jg. 2, Nr. 3, 2020, doi: 10.1002/amp2.10059.
- [6] D. Leeson, N. Mac Dowell, N. Shah, C. Petit und P. S. Fennell, „A Techno-economic analysis and systematic review of carbon capture and storage (CCS) applied to the iron and steel, cement, oil refining and pulp and paper industries, as well as other high purity sources“, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Jg. 61, S. 71–84, 2017, doi: 10.1016/j.ijggc.2017.03.020.
- [7] O. Hennes *et al.*, „Auswirkungen von CO₂-Preisen auf den Gebäude-, Verkehrs- und Energiesektor“, *Zeitschrift für Energiewirtschaft*, Jg. 45, Nr. 2, S. 91–107, 2021, doi: 10.1007/s12398-021-00305-0.
- [8] M. Abdul Quader, S. Ahmed, S. Z. Dawal und Y. Nukman, „Present needs, recent progress and future trends of energy-efficient Ultra-Low Carbon Dioxide (CO₂) Steelmaking (ULCOS) program“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 55, S. 537–549, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.10.101.
- [9] L. Mastropasqua, F. Drago, P. Chiesa und A. Giuffrida, „Oxygen Transport Membranes for Efficient Glass Melting“, *Membranes*, Jg. 10, Nr. 12, 2020, doi: 10.3390/membranes10120442.
- [10] M. Bailera, P. Lisbona, B. Peña und L. M. Romeo, „A review on CO₂ mitigation in the Iron and Steel industry through Power to X processes“, *Journal of CO₂ Utilization*, Jg. 46, S. 101456, 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101456.
- [11] M. Hurskainen, E. Tsupari und J. Hämäläinen, „Industrial oxygen demand in Finland: Research Report VTT-R-06563-17“.
- [12] World Health Organization, „COVID 19 and the oxygen bottleneck“, *Bulletin of the World Health Organization*, Jg. 98, Nr. 9, S. 586–587, 2020, doi: 10.2471/BLT.20.020920.
- [13] G. Skouteris, G. Rodriguez-Garcia, S. F. Reinecke und U. Hampel, „The use of pure oxygen for aeration in aerobic wastewater treatment: A review of its potential and limitations“, *Bioresource technology*, Jg. 312, S. 123595, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123595.

- [14] F. N. Ahmad, N. Sazali und M. Othman, „Review on Development of Oxygen/Nitrogen Separations Technologies“, *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, Jg. 63, Nr. 2, S. 249–259, 2019.
- [15] D. M. Ruthven und S. Farooq, „Air separation by pressure swing adsorption“, *Gas Separation & Purification*, Jg. 4, Nr. 3, S. 141–148, 1990, doi: 10.1016/0950-4214(90)80016-E.
- [16] A. Tasch, „Reaktive Cu-Fe-Al-Mn Oxidkeramiken für die Sauerstoffseparation aus der Luft: Dissertation an der Bauhaus-Universität Weimar“, 2019.
- [17] J. Vieten *et al.*, „Perovskite oxides for application in thermochemical air separation and oxygen storage“, *Journal of Materials Chemistry A*, Jg. 4, Nr. 35, S. 13652–13659, 2016, doi: 10.1039/C6TA04867F.
- [18] A. Klimkiewicz, K. Świerczek, A. Takasaki und B. Dabrowski, „Oxygen storage capability in Co- and Fe-containing perovskite-type oxides“, *Solid State Ionics*, Jg. 257, S. 23–28, 2014, doi: 10.1016/j.ssi.2014.01.018.
- [19] M. M. Hossain und H. I. de Lasa, „Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations—a review“, *Chemical Engineering Science*, Jg. 63, Nr. 18, S. 4433–4451, 2008, doi: 10.1016/j.ces.2008.05.028.
- [20] E. J. Anthony, „Chemical Looping Combustion“ in *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*, W.-Y. Chen, T. Suzuki und M. Lackner, Hg., Cham: Springer International Publishing, 2017, S. 2647–2679, doi: 10.1007/978-3-319-14409-2_42.
- [21] Z. Wang, Z. Bian, N. Dewangan, J. Xu und S. Kawi, „High-performance catalytic perovskite hollow fiber membrane reactor for oxidative propane dehydrogenation“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 578, S. 36–42, 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.02.012.
- [22] L. Rosen *et al.*, „Development of oxygen transport membranes for coal-based power generation“, *Energy Procedia*, Jg. 4, S. 750–755, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.01.115.
- [23] S. M. Kelly, „Praxair's OTM for Oxycombustion and Syngas Applications: Foliensatz“, 2014. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/event-proceedings/2014>
- [24] P. A. Armstrong, „Development of ITM oxygen technology for integration in IGCC and other advanced power generation: Bericht, doi: 10.2172/1224800“, 2015.
- [25] K. Fogash, „Development of ITM Oxygen Technology for Low-cost and Low-emission Gasification and Other Industrial Applications: Bericht, doi: 10.2172/1357173“, 2017.
- [26] L. L. Anderson *et al.*, „Advances in ion transport membrane technology for oxygen and syngas production“, *Solid State Ionics*, Jg. 288, S. 331–337, 2016, doi: 10.1016/j.ssi.2015.11.010.
- [27] J. Adler, R. Kriegel, Petasch U., H. Richter, I. Voigt und M. Weyd, „Keramik für Filtrationsanwendungen“, *Keramische Zeitschrift*, Nr. 3, S. 172–178, 2016.
- [28] X. Tan, Z. Wang, B. Meng, X. Meng und K. Li, „Pilot-scale production of oxygen from air using perovskite hollow fibre membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 352, 1-2, S. 189–196, 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.02.015.
- [29] R. Kriegel, „Membrane separation process and membrane plant for energy-efficient production of oxygen,“ EP3022152B1, Jul 15, 2014.

- [30] T. von Salzen, *Oxycoal-AC: "Wir machen Kraftwerke sauber": Pressemitteilung*, 2009. [Online]. Verfügbar unter: <https://idw-online.de/de/news305428>
- [31] R. Kneer *et al.*, „OXYCOAL-AC: Towards an integrated coal-fired power plant process with ion transportmembrane-based oxygen supply“, *Energy Environ. Sci.*, Jg. 3, Nr. 2, S. 198–207, 2010, doi: 10.1039/B908501G.
- [32] N. Nauels, *Ermittlung der Transporteigenschaften von asymmetrischen BSCF-Membranen und Erprobung eines Membranmoduls zur Luftzerlegung*. Dissertation RWTH Aachen, 2018.
- [33] N. Nauels, S. Herzog, M. Modigell und C. Broeckmann, „Membrane module for pilot scale oxygen production“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 574, S. 252–261, 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2018.12.061.
- [34] P. I. Dahl *et al.*, „Development and testing of membrane materials and modules for high temperature air separation“, *Energy Procedia*, Jg. 4, S. 1243–1251, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.01.180.
- [35] P. I. Dahl *et al.*, „Fabrication, sealing and high pressure testing of tubular La₂NiO₄+ δ membranes for air separation“, *Energy Procedia*, Jg. 23, S. 187–196, 2012, doi: 10.1016/j.egypro.2012.06.073.
- [36] G. Saracco und V. Specchia, „Catalytic Inorganic-Membrane Reactors: Present Experience and Future Opportunities“, *Catalysis Reviews*, Jg. 36, Nr. 2, S. 305–384, 1994, doi: 10.1080/01614949408013927.
- [37] G. Saracco, H. Neomagus, G. F. Versteeg und W. Swaaij, „High-temperature membrane reactors: potential and problems“, *Chemical Engineering Science*, Jg. 54, 13-14, S. 1997–2017, 1999, doi: 10.1016/S0009-2509(99)00009-3.
- [38] J. A. Fernie, R. A. L. Drew und K. M. Knowles, „Joining of engineering ceramics“, *International Materials Reviews*, Jg. 54, Nr. 5, S. 283–331, 2009, doi: 10.1179/174328009X461078.
- [39] F. Wang, T. Nakamura, K. Yashiro, J. Mizusaki und K. Amezawa, „The crystal structure, oxygen nonstoichiometry and chemical stability of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} (BSCF)“, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Jg. 16, Nr. 16, S. 7307–7314, 2014, doi: 10.1039/c3cp54810d.
- [40] K. S. Weil und J. Hardy, „Brazing a mixed ionic/electronic conductor to an oxidation resistant metal“ in *Ceramic transactions*, v. 138, *Advances in joining of ceramics: Proceedings of the Joining of Ceramics Symposium ; held at the 104th Annual Meeting of the American Ceramic Society, April 28-May 1, 2002 in St. Louis, Missouri*, C. A. Lewinsohn, M. Singh und R. E. Loehman, Hg., Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 2003, S. 185–200.
- [41] D. Lee, J. Woo und S. Park, „Oxidation behavior of Ag-Cu-Ti brazing alloys“, *Materials Science and Engineering: A*, Jg. 268, 1-2, S. 202–207, 1999, doi: 10.1016/S0921-5093(99)00125-2.
- [42] K. S. Weil, J. S. Hardy, J. P. Rice und J. Y. Kim, „Brazing as a means of sealing ceramic membranes for use in advanced coal gasification processes“, *Fuel*, Jg. 85, Nr. 2, S. 156–162, 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2005.07.023.
- [43] J. Piao, K. Sun und X. Chen, „Compatibility between glass sealants and electrode materials of solid oxide fuel cells“, *Rare Metals*, Jg. 27, Nr. 4, S. 378–383, 2008, doi: 10.1016/S1001-0521(08)60149-7.

- [44] F. Smeacetto, A. Chrysanthou, M. Salvo, Z. Zhang und M. Ferraris, „Performance and testing of glass-ceramic sealant used to join anode-supported-electrolyte to Crofer22APU in planar solid oxide fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Jg. 190, Nr. 2, S. 402–407, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.042.
- [45] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong und G. Xiong, „Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen membrane“, *Journal of Membrane Science*, Nr. 172, S. 177–188, 2000.
- [46] H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff und J. Caro, „Investigation of phase structure, sintering, and permeability of perovskite-type Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 262, 1-2, S. 20–26, 2005, doi: 10.1016/j.memsci.2005.03.046.
- [47] X. Qi, F. Akin und Y. Lin, „Ceramic–glass composite high temperature seals for dense ionic-conducting ceramic membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 193, Nr. 2, S. 185–193, 2001, doi: 10.1016/S0376-7388(01)00488-4.
- [48] L. Di Felice, V. Middelkoop, V. Anzoletti, F. Snijkers, M. van Sint Annaland und F. Gallucci, „New high temperature sealing technique and permeability data for hollow fiber BSCF perovskite membranes“, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, Jg. 107, S. 206–219, 2016, doi: 10.1016/j.cep.2014.12.004.
- [49] R. Kiebach, K. Agersted, P. Zielke, I. Ritucci, M. B. Brock und P. V. Hendriksen, „A Novel SOFC/SOEC Sealing Glass with a Low SiO₂ Content and a High Thermal Expansion Coefficient“, *ECS Transactions*, Jg. 78, Nr. 1, S. 1739–1747, 2017, doi: 10.1149/07801.1739ecst.
- [50] V. V. Joshi, A. Meier, J. Darsell, K. S. Weil und M. Bowden, „Trends in wetting behavior for Ag–CuO braze alloys on Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} at elevated temperatures in air“, *Journal of Materials Science*, Jg. 48, Nr. 20, S. 7153–7161, 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7531-2.
- [51] A. Kaletsch, A. Bezold, E. M. Pfaff und C. Broeckmann, „Effects of Copper Oxide Content in AgCuO Braze Alloy on Microstructure and Mechanical Properties of Reactive-Air-Brazed Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF)“, *Journal of Ceramic Science and Technology*, Nr. 03, S. 95–104, 2012, doi: 10.4416/JCST2012-00001.
- [52] A. Kaletsch, J. Hummes, A. Bezold, E. M. Pfaff und C. Broeckmann, „Joining Oxygen Transport Membranes by Reactive Air Brazing: in: proceedings of the 5th International Brazing and Soldering Conference, April 22-25, Las Vegas“, S. 437–441, 2012.
- [53] A. Kaletsch, J. Hummes, E. M. Pfaff und C. Broeckmann, „Mechanical properties of reactive air brazed BSCF/steel-joints at high temperatures“, *DVS-Berichte Band 293 - Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding - L326T*, 2013.
- [54] J. Sunarso *et al.*, „Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 320, 1-2, S. 13–41, 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.074.
- [55] Z. Shao, „Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen membrane“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 172, 1-2, S. 177–188, 2000, doi: 10.1016/S0376-7388(00)00337-9.
- [56] S. Baumann, J. M. Serra, M. P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers und W. A. Meulenbergh, „Ultrahigh oxygen permeation flux through supported

- Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 377, 1-2, S. 198–205, 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.04.050.
- [57] F. A. Kröger, „The thermodynamics of imperfections in AgBr“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Nr. 26, 910-909, 1965.
- [58] A. Leo, S. Liu, J. C. Diniz da Costa und Z. Shao, „Oxygen permeation through perovskite membranes and the improvement of oxygen flux by surface modification“, *Science and Technology of Advanced Materials*, Jg. 7, Nr. 8, S. 819–825, 2006, doi: 10.1016/j.stam.2006.11.013.
- [59] A. Leo, S. Liu und J. C. Diniz da Costa, „The enhancement of oxygen flux on Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) hollow fibers using silver surface modification“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 340, 1-2, S. 148–153, 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2009.05.022.
- [60] H. J. Bouwmeester und A. Burggraaf, „Dense ceramic membranes for oxygen separation“ in *Membrane science and technology series*, Bd. 4, *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, A. J. Burggraaf, Hg., Amsterdam: Elsevier, 1996, S. 435–528.
- [61] H. Bouwmeester, H. Kruidhof und A. J. Burggraaf, „Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides“, *Solid State Ionics*, Jg. 72, S. 185–194, 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90145-7.
- [62] C. Zener, „Interaction between the d -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure“, *Physical Review*, Jg. 82, Nr. 3, S. 403–405, 1951, doi: 10.1103/PhysRev.82.403.
- [63] S. Baumann *et al.*, „Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) oxygen transport membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 359, 1-2, S. 102–109, 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.02.002.
- [64] M. Salehi *et al.*, „A case study of the effect of grain size on the oxygen permeation flux of BSCF disk-shaped membrane fabricated by thermoplastic processing“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 382, 1-2, S. 186–193, 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.08.007.
- [65] D. Gao, J. Zhao, W. Zhou, R. Ran und Z. Shao, „Influence of high-energy ball milling of the starting powder on the sintering; microstructure and oxygen permeability of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 366, 1-2, S. 203–211, 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2010.10.001.
- [66] M. Arnold, J. Martynczuk, K. Efimov, H. Wang und A. Feldhoff, „Grain boundaries as barrier for oxygen transport in perovskite-type membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 316, 1-2, S. 137–144, 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2007.10.002.
- [67] L. Tan, X. Gu, L. Yang, W. Jin, L. Zhang und N. Xu, „Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite-type membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 212, 1-2, S. 157–165, 2003, doi: 10.1016/S0376-7388(02)00494-5.
- [68] T. Klande, O. Ravkina und A. Feldhoff, „Effect of microstructure on oxygen permeation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} and SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes“, *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 33, Nr. 6, S. 1129–1136, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.11.023.

- [69] R. Hoffmann, U. Pippardt und R. Kriegel, „Impact of sintering temperature on permeation and long-term development of support structure and stability for asymmetric oxygen transporting BSCF membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 581, S. 270–282, 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.03.066.
- [70] M. Zwick, *Auswirkung des Sintergefüges von keramischen Mischleitern auf Sauerstoffpermeationsrate und Biegebruchspannung*. Dissertation RWTH Aachen, 2011.
- [71] L. M. Feng, L. Q. Jiang, M. Zhu, H. B. Liu, X. Zhou und C. H. Li, „Formability of ABO₃ cubic perovskites“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Jg. 69, Nr. 4, S. 967–974, 2008, doi: 10.1016/j.jpcs.2007.11.007.
- [72] R. Kriegel, R. Kircheisen und J. Töpfer, „Oxygen stoichiometry and expansion behavior of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}“, *Solid State Ionics*, Jg. 181, 1-2, S. 64–70, 2010, doi: 10.1016/j.ssi.2009.11.012.
- [73] H. Lu, Y. Cong und W. Yang, „Oxygen permeability and improved stability of a permeable Zr-substituted perovskite membrane for air separation“, *Materials Science and Engineering: B*, Jg. 141, 1-2, S. 55–60, 2007, doi: 10.1016/j.mseb.2007.05.006.
- [74] D. Li, W. Liu, H. Zhang, G. Jiang und C. Chen, „Fabrication, microstructure, mechanical strength and oxygen permeation of Ba(Sr)Zr(CoFe)O₃-particles-dispersed Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} mixed-conducting composites“, *Materials Letters*, Jg. 58, Nr. 10, S. 1561–1564, 2004, doi: 10.1016/j.matlet.2003.10.026.
- [75] S. Li, Z. Lü, X. Huang und W. Su, „Thermal, electrical, and electrochemical properties of Nd-doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as a cathode material for SOFC“, *Solid State Ionics*, Jg. 178, 35-36, S. 1853–1858, 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2007.11.016.
- [76] X. Zhang, J. Motuzas, S. Liu und J. C. Da Diniz Costa, „Zinc-doped BSCF perovskite membranes for oxygen separation“, *Separation and Purification Technology*, Jg. 189, S. 399–404, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.08.029.
- [77] E. V. Shubnikova, O. A. Bragina und A. P. Nemudry, „Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials“, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Jg. 59, S. 242–250, 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.10.029.
- [78] J. Ovenstone, J.-I. Jung, J. S. White, D. D. Edwards und S. T. Misture, „Phase stability of BSCF in low oxygen partial pressures“, *Journal of Solid State Chemistry*, Jg. 181, Nr. 3, S. 576–586, 2008, doi: 10.1016/j.jssc.2008.01.010.
- [79] C. Niedrig *et al.*, „Thermal stability of the cubic phase in Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF)“, *Solid State Ionics*, Jg. 197, Nr. 1, S. 25–31, 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.06.010.
- [80] K. Efimov, T. Halfer, A. Kuhn, P. Heitjans, J. Caro und A. Feldhoff, „Novel Cobalt-Free Oxygen-Permeable Perovskite-Type Membrane“, *Chemistry of Materials*, Jg. 22, Nr. 4, S. 1540–1544, 2010, doi: 10.1021/cm902882s.
- [81] A. S. Bhalla, R. Guo und R. Roy, „The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology“, *Materials Research Innovations*, Nr. 4, S. 3–26, 2000.
- [82] C. J. Bartel *et al.*, „New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides“, *Science advances*, Jg. 5, Nr. 2, 1-9, 2019, doi: 10.1126/sciadv.aav0693.

- [83] S. Svarcova, J. Tolchard, K. Wiik, H. J. Bouwmeester und T. Grande, „Structural instability of cubic perovskite $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ “, *Solid State Ionics*, Jg. 178, 35–36, S. 1787–1791, 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2007.11.031.
- [84] D. N. Mueller, R. A. de Souza, T. E. Weirich, D. Roehrens, J. Mayer und M. Martin, „A kinetic study of the decomposition of the cubic perovskite-type oxide $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_{(0.8)}\text{Fe}_{(0.2)}\text{O}_{(3-\delta)}$ (BSCF) ($x = 0.1$ and 0.5)“, *Physical chemistry chemical physics*, Jg. 12, Nr. 35, S. 10320–10328, 2010, doi: 10.1039/C0CP00004C.
- [85] B. Rutkowski, J. Malzbender, R. W. Steinbrech, T. Beck und H. Bouwmeester, „Influence of thermal history on the cubic-to-hexagonal phase transformation and creep behaviour of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 381, 1–2, S. 221–225, 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.07.036.
- [86] A. Waindich, A. Möbius und M. Müller, „Corrosion of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ materials for oxygen separating membranes under Ox-ycoal conditions“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 337, 1–2, S. 182–187, 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2009.03.041.
- [87] J. Yi und M. Schroeder, „High temperature degradation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes in atmospheres containing concentrated carbon dioxide“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 378, 1–2, S. 163–170, 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.04.044.
- [88] M. Arnold, H. Wang und A. Feldhoff, „Influence of CO_2 on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 293, 1–2, S. 44–52, 2007, doi: 10.1016/j.memsci.2007.01.032.
- [89] S. Engels, T. Markus, M. Modigell und L. Singheiser, „oxygen permeation and stability investigations on MIEC membrane materials under operating conditions for power plant processes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 370, 1–2, S. 58–69, 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2010.12.021.
- [90] E. Bucher, A. Egger, G. B. Caraman und W. Sitte, „Stability of the SOFC Cathode Material $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ in CO_2 -Containing Atmospheres“, *Journal of Solid State Chemistry*, Jg. 155, Nr. 11, B1218, 2008, doi: 10.1149/1.2981024.
- [91] Global Monitoring Laboratory, *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. [Online]. Verfügbar unter: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html#global> (Zugriff am: 18. Mai 2021).
- [92] L. Almar *et al.*, „Improved Phase Stability and CO_2 Poisoning Robustness of Y-Doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ SOFC Cathodes at Intermediate Temperatures“, *ACS Applied Energy Materials*, Jg. 1, Nr. 3, S. 1316–1327, 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00028.
- [93] F. Wang, T. Nakamura, K. Yashiro, J. Mizusaki und K. Amezawa, „Effect of Nb doping on the chemical stability of BSCF-based solid solutions“, *Solid State Ionics*, Jg. 262, S. 719–723, 2014, doi: 10.1016/j.ssi.2014.01.045.
- [94] L. Bi, E. Fabbri und E. Traversa, „Novel $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05$, and 0.1) cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells“, *Solid State Ionics*, Jg. 214, S. 1–5, 2012, doi: 10.1016/j.ssi.2012.02.049.
- [95] J. Kim, S. Choi, A. Jun, H. Y. Jeong, J. Shin und G. Kim, „Chemically stable perovskites as cathode materials for solid oxide fuel cells: La-doped

- Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}“, *ChemSusChem*, Jg. 7, Nr. 6, S. 1669–1675, 2014, doi: 10.1002/cssc.201301401.
- [96] C. Buysse *et al.*, „Development, performance and stability of sulfur-free, macrovoid-free BSCF capillaries for high temperature oxygen separation from air“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 372, 1-2, S. 239–248, 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.02.011.
- [97] J. Gao, L. Li, Z. Yin, J. Zhang, S. Lu und X. Tan, „Poisoning effect of SO₂ on the oxygen permeation behavior of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} perovskite hollow fiber membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 455, S. 341–348, 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2013.12.073.
- [98] E. S. Persoon, *Ceramic oxygen transport membranes in 4-end oxyfuel combustion*. Dissertation RWTH Aachen, 2018.
- [99] S. B. Adler, „Chemical Expansivity of Electrochemical Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 84, Nr. 9, S. 2117–2119, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00968.x.
- [100] A. A. Plazaola *et al.*, „Mixed Ionic-Electronic Conducting Membranes (MIEC) for Their Application in Membrane Reactors: A Review“, *Processes*, Jg. 7, Nr. 3, S. 128, 2019, doi: 10.3390/pr7030128.
- [101] P. V. Hendriksen, P. H. Larsen, M. Mogensen, F. W. Poulsen und K. Wiik, „Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes“, *Catalysis Today*, Jg. 56, 1-3, S. 283–295, 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00286-2.
- [102] S. McIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank und H. J. M. Bouwmeester, „Oxygen Stoichiometry and Chemical Expansion of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Measured by in Situ Neutron Diffraction“, *Chemistry of Materials*, Jg. 18, Nr. 8, S. 2187–2193, 2006, doi: 10.1021/cm052763x.
- [103] A. Løken, S. Ricote und S. Wachowski, „Thermal and Chemical Expansion in Proton Ceramic Electrolytes and Compatible Electrodes“, *Crystals*, Jg. 8, Nr. 9, S. 365, 2018, doi: 10.3390/cryst8090365.
- [104] H. Patra, S. K. Rout, S. K. Pratihari und S. Bhattacharya, „Thermal, electrical and electrochemical characteristics of Ba_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 36, Nr. 18, S. 11904–11913, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.06.021.
- [105] E. M. Pfaff, A. Kaletsch und C. Broeckmann, „Design of a Mixed Ionic/Electronic Conducting Oxygen Transport Membrane Pilot Module“, *Chemical Engineering & Technology*, Jg. 35, Nr. 3, S. 455–463, 2012, doi: 10.1002/ceat.201100447.
- [106] B. Wei *et al.*, „Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (0.3 ≤ x ≤ 0.7)“, *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 26, Nr. 13, S. 2827–2832, 2006, doi: 10.1016/j.jeurceram-soc.2005.06.047.
- [107] Q. Zhu, T. Jin und Y. T. Wang, „Thermal expansion behavior and chemical compatibility of Ba_xSr_{1-x}Co_{1-y}FeyO_{3-δ} with 8YSZ and 20GDC“, *Solid State Ionics*, Jg. 177, 13-14, S. 1199–1204, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2006.04.029.
- [108] B. X. Huang, J. Malzbender, R. W. Steinbrech, P. Grychtol, C. M. Schneider und L. Singheiser, „Anomalies in the thermomechanical behavior of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} ceramic oxygen conductive membranes at intermediate

- temperatures“, *Applied Physics Letters*, Jg. 95, Nr. 5, S. 51901, 2009, doi: 10.1063/1.3193657.
- [109] B. X. Huang und J. Malzbender, „The effect of an oxygen partial pressure gradient on the mechanical behavior of perovskite membrane materials“, *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 34, Nr. 7, S. 1777–1782, 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.017.
- [110] K. Kwok, H. L. Frandsen, M. Søgaaard und P. V. Hendriksen, „Stress analysis and fail-safe design of bilayered tubular supported ceramic membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 453, S. 253–262, 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2013.11.020.
- [111] A. Zolochovsky, A. V. Grabovskiy, L. Parkhomenko und Y. S. Lin, „Coupling effects of oxygen surface exchange kinetics and membrane thickness on chemically induced stresses in perovskite-type membranes“, *Solid State Ionics*, Jg. 212, S. 55–65, 2012, doi: 10.1016/j.ssi.2012.02.003.
- [112] B. J. Euser, *Charged-defect transport induced stress in mixed-electronic conducting ceramic membranes*. Dissertation Colorado School of Mines, 2016.
- [113] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-71105-6>
- [114] W. Weibull, „A Statistical Distribution Function Of Wide Applicability“, *Journal of Applied Mechanics*, Jg. 18, S. 293–297, 1951.
- [115] G. Pećanac, S. Baumann und J. Malzbender, „Mechanical properties and lifetime predictions for Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membrane material“, *Journal of Membrane Science*, 385–386, Nr. 8, S. 263–268, 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.10.005.
- [116] B. Huang, *Thermo-Mechanical Properties of Mixed Ion-Electron Conducting Membrane Materials*. Dissertation RWTH Aachen, 2010.
- [117] B. Rutkowski, *Mechanical properties and microstructure of dense ceramic membranes for oxygen separation in zero-emission power plants: Dissertation RWTH Aachen*, 2012.
- [118] G. Pećanac, *Thermo-mechanical investigations and predictions for oxygen transport membrane materials*. Dissertation RWTH Aachen, 2013.
- [119] A. Kaletsch, *Reaktivlöten von Perowskit-Stahl-Verbunden und deren Alterungsbeständigkeit in oxidierender Atmosphäre*. Dissertation RWTH Aachen, 2016.
- [120] B. Sikder und A. Chanda, „Mechanical Characterization of BSCF, a Prospective Perovskite Material for Oxygen Separation Membrane: A Brief Review“, *Advanced Engineering Materials*, Jg. 18, Nr. 9, S. 1529–1536, 2016, doi: 10.1002/adem.201600199.
- [121] B. X. Huang, J. Malzbender, R. W. Steinbrech und L. Singheiser, „Discussion of the complex thermo-mechanical behavior of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 359, 1-2, S. 80–85, 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2009.08.036.
- [122] L. Wang *et al.*, „A case study of mechanical properties of perovskite-structured Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen transport membrane“, *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 38, Nr. 2, S. 647–653, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceram-soc.2017.09.002.

- [123] J. B. Wachtman, W. R. Cannon und M. J. Matthewson, *Mechanical Properties of ceramics*, 2. Aufl. Hoboken, NJ: Wiley, 2009.
- [124] B. X. Huang, A. Chanda, R. W. Steinbrech und J. Malzbender, „Indentation strength method to determine the fracture toughness of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ “, *Journal of Materials Science*, Jg. 47, Nr. 6, S. 2695–2699, 2012, doi: 10.1007/s10853-011-6095-2.
- [125] M. Salehi, E. M. Pfaff, A. Kaletsch, T. Graule, F. Clemens und B. Grobéty, „Manufacturing of Tubular Dead-End Membranes by Continuous Thermoplastic Extrusion“, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Jg. 12, Nr. 6, E13-E18, 2015, doi: 10.1111/ijac.12190.
- [126] M. Lipinska-Chwalek, J. Malzbender, A. Chanda, S. Baumann und R. W. Steinbrech, „Mechanical characterization of porous $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ “, *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 31, Nr. 15, S. 2997–3002, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.002.
- [127] S. Herzog, „Untersuchung der Festigkeit reaktivgelöteter BSCF-X15CrNiSi25-21 Verbunde bei Raumtemperatur: Bachelorarbeit RWTH Aachen“, 2011.
- [128] E. M. Pfaff, M. Oezel, A. Eser und A. Bezold, „Reliability of Ceramic Membranes of BSCF for Oxygen Separation in a Pilot Membrane Reactor: in: Proceedings of the 10th Pacific Rim Conference, June 2-6, 2013“, *Ceramic Transactions Series*, Jg. 359, S. 153–163, 2014, doi: 10.1002/9781118771327.ch17.
- [129] H. Zimmermann, „Thermoschock- und Temperaturwechselverhalten verschiedener keramischer Materialien: Bericht“, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung Projekt Kernfusion, KfK5303 ISSN 0303-4003, 1994.
- [130] D. P. H. Hasselman, „Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 52, Nr. 11, S. 600–604, 1969, doi: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb15848.x.
- [131] D. P. H. Hasselman, „Thermal stress resistance of engineering ceramics“, *Materials Science and Engineering*, Jg. 71, S. 251–264, 1985, doi: 10.1016/0025-5416(85)90235-6.
- [132] G. Pećanac, S. Foghmoes, M. Lipińska-Chwalek, S. Baumann, T. Beck und J. Malzbender, „Strength degradation and failure limits of dense and porous ceramic membrane materials“, *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 33, 13-14, S. 2689–2698, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.018.
- [133] B. Rutkowski, J. Malzbender, T. Beck, R. W. Steinbrech und L. Singheiser, „Creep behaviour of tubular $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ gas separation membranes“, *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 31, Nr. 4, S. 493–499, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.030.
- [134] J. X. Yi, H. L. Lein, T. Grande, S. Yakovlev und H. Bouwmeester, „High-temperature compressive creep behaviour of the perovskite-type oxide $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ “, *Solid State Ionics*, Jg. 180, 36-39, S. 1564–1568, 2009, doi: 10.1016/j.ssi.2009.09.014.
- [135] Engineering ToolBox, *Stress in Thick-Walled Cylinders or Tubes*. [Online]. Verfügbar unter: https://www.engineeringtoolbox.com/stress-thick-walled-tube-d_949.html (Zugriff am: 21. August 2022).

- [136] S. Herzog und M. Özel, „Abschlussbericht zum Verbundvorhaben Oxycoal-AC: Projektphase IIb, Teilprojekt IWM: Erprobung eines Membranmoduls zur Bereitstellung von Sauerstoff“. Förderkennzeichen 0326890U, Nov. 2014.
- [137] T. Frey, A. Haubenreich, R. Girmscheid und P. E. Metzlker, „Vergleichende Festigkeitsuntersuchungen an Mg- PSZ und Aluminimoxid: ISSN 1616-0762“.
- [138] D. Munz und T. Fett, *Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe: Versagensablauf, Werkstoffauswahl, Dimensionierung*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.
- [139] G. de With, „Note on the use of the diametral compression test for the strength measurement of ceramics“, *Journal of Materials Science Letters*, Jg. 3, Nr. 11, S. 1000–1002, 1984, doi: 10.1007/BF00720340.
- [140] C. T. Rueden *et al.*, „ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data“, *BMC bioinformatics*, Jg. 18, Nr. 1, S. 529, 2017, doi: 10.1186/s12859-017-1934-z.
- [141] R. Telle, Hg., *Keramik*, 7. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, 2007.
- [142] B. Rutkowski, R. Kriegel und J. Malzbender, „Ex-service analysis of membrane tubes after the operation in a demonstrator unit“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 462, S. 69–74, 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.03.014.
- [143] H. L. Lein, K. Wiik und T. Grande, „Kinetic demixing and decomposition of oxygen permeable membranes“, *Solid State Ionics*, Jg. 177, 19-25, S. 1587–1590, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2006.03.001.
- [144] D. Schlehuber, *Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke*. Dissertation RWTH Aachen, 2010.
- [145] R. Jain, *Effective area and effective volume calculations for ceramic test specimens: Dissertation Cleveland State University*, 2008.
- [146] G. Pećanac, L. Kiesel, R. Kriegel und J. Malzbender, „Comparison of thermo-mechanical characteristics of non-doped and 3mol% B-site Zr-doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}“, *Ceramics International*, Jg. 40, Nr. 1, S. 1843–1850, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.086.
- [147] K. Kwok, H. L. Frandsen, M. Søgaaard und P. V. Hendriksen, „Mechanical reliability of geometrically imperfect tubular oxygen transport membranes“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 470, S. 80–89, 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.07.029.
- [148] W. Kranendonk und S. Sinnema, „Evaluation of Tests for Measuring the Strength of Ceramic Tubes: Life Prediction Methodologies and Data for Ceramic Materials“, *Life Prediction Methodologies and Data for Ceramic Materials*, 1994.
- [149] Umweltbundesamt, *Jahresbilanz 2019 SO₂*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftdaten/jahresbilanzen> (Zugriff am: 11. Juni 2021).
- [150] Springer Materials, Hg., *Pure Substances. Part 1: Elements and Compounds from AgBr to Ba₃N₂*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.
- [151] Springer Materials, Hg., *Pure Substances. Part 4: Compounds from HgH(g) to ZnTe(g)*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2001.

- [152] X.-S. Liang, J.-H. Ouyang und Z.-G. Liu, „Influences of temperature and atmosphere on thermal stability of BaCrO₄“, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Jg. 111, Nr. 1, S. 371–375, 2013, doi: 10.1007/s10973-012-2368-5.
- [153] M. Viitanen, „Silica poisoning of oxygen membranes“, *Solid State Ionics*, Jg. 150, 3-4, S. 223–228, 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00455-1.
- [154] M. Rai und G. Mountjoy, „Molecular dynamics modelling of the structure of barium silicate glasses BaO–SiO₂“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Jg. 401, S. 159–163, 2014, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.026.
- [155] Z. Yáng *et al.*, „Oxygen-Vacancy-Related Structural Phase Transition of Ba_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}“, *Chemistry of Materials*, Jg. 23, Nr. 13, S. 3169–3175, 2011, doi: 10.1021/cm200373r.
- [156] R. Danzer, T. Lube, P. Supancic und R. Damani, „Fracture of Ceramics“, *Advanced Engineering Materials*, Jg. 10, Nr. 4, S. 275–298, 2008, doi: 10.1002/adem.200700347.
- [157] A. Khalili und K. Kromp, „Statistical properties of Weibull estimators“, *Journal of Materials Science*, Jg. 26, Nr. 24, S. 6741–6752, 1991, doi: 10.1007/BF02402669.
- [158] M. Tiryakioğlu und D. Hudak, „Unbiased estimates of the Weibull parameters by the linear regression method“, *Journal of Materials Science*, Jg. 43, Nr. 6, S. 1914–1919, 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2457-9.
- [159] J. B. Quinn und G. D. Quinn, „A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials“, *Dental materials*, Jg. 26, Nr. 2, S. 135–147, 2010, doi: 10.1016/j.dental.2009.09.006.
- [160] M. Roos, C. Schatz und B. Stawarczyk, „Two Independent Prospectively Planned Blinded Weibull Statistical Analyses of Flexural Strength Data of Zirconia Materials“, *Materials*, Jg. 9, Nr. 7, 2016, doi: 10.3390/ma9070512.
- [161] T. Li, W. D. Griffiths und J. Chen, „Weibull Modulus Estimated by the Non-linear Least Squares Method: A Solution to Deviation Occurring in Traditional Weibull Estimation“, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Jg. 48, Nr. 11, S. 5516–5528, 2017, doi: 10.1007/s11661-017-4294-4.
- [162] R. Kriegel *et al.*, „Advanced Membrane Design for Oxygen Separation: Conference: 2nd ICEPE - Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants, 20.-22.06.2011, Frankfurt, Germany“, 2011.
- [163] S. R. Choi, J. A. Salem und F. A. Holland, „Estimation of slow crack growth parameters for constant stress-rate test data of advanced ceramics and glass by the individual data and arithmetic mean methods.: Lewis Research Center, National Aeronautics and Space Administration; 1997.“.
- [164] N. Nagabhushana, T. Nithyanantham, S. Bandopadhyay und J. Zhang, „Subcritical Crack Growth Behavior of A Perovskite-Type Oxygen Transport Ceramic Membrane“, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Jg. 8, Nr. 2, S. 390–397, 2011, doi: 10.1111/j.1744-7402.2009.02440.x.
- [165] K. S. Weil, J. S. Hardy und J. Y. Kim, „Oxidation ceramic to metal braze seals for applications in high temperature electrochemical devices and method of making,“ Patent US7055733B2.
- [166] K. M. Erskine, A. M. Meier, V. V. Joshi und S. M. Pilgrim, „The Effect of Braze Interlayer Thickness on the Mechanical Strength of Alumina Brazed with Ag-CuO

- Braze Alloys“, *Advanced Engineering Materials*, Jg. 16, Nr. 12, S. 1442–1447, 2014, doi: 10.1002/adem.201400128.
- [167] K. S. Weil, J. S. Hardy und J. Y. Kim, „Development of Brazing Technology for Use in High-Temperature Gas Separation Equipment: in: Proceedings of the 17th Annual Conference on Fossil Energy Materials, 22-24. April 2003, Baltimore“.
- [168] N. Kopp, *Reactive air brazing - Löten von Keramik-Keramik- und Keramik-Metall-Verbunden an Luft*. Dissertation RWTH Aachen, 2012.
- [169] J. Cao, X. Si, W. Li, X. Song und J. Feng, „Reactive air brazing of YSZ-electrolyte and Al₂O₃-substrate for gas sensor sealing: Interfacial microstructure and mechanical properties“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 42, Nr. 15, S. 10683–10694, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.105.
- [170] S. Wiesner, *Einfluss der Ag-Basislote auf das Alterungsverhalten reaktiv gelöteter Verbunde aus Keramik und Metall*. Dissertation RWTH Aachen, 2017.
- [171] M. C. Lamb, S. J. Camardello, A. M. Meier, K. S. Weil und J. S. Hardy, „Brazing of Porous Alumina to Monolithic Alumina with Ag-CuO and Ag-V₂O₅ Alloys“ in *Ceramic Engineering and Science Proceedings, Advances in Ceramic Coatings and Ceramic-Metal Systems: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 26, Number 3*, D. Zhu und K. Plucknett, Hg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2005, S. 391–398, doi: 10.1002/9780470291238.ch44.
- [172] E. Prevost *et al.*, „Microstructural Development and Mechanical Properties for Reactive Air Brazing of ZTA to Ni Alloys Using Ag-CuO Braze Alloys“, *Advanced Engineering Materials*, Jg. 16, Nr. 12, S. 1448–1455, 2014, doi: 10.1002/adem.201400140.
- [173] J. S. Hardy, J. Y. Kim, E. C. Thomsen und K. S. Weil, „Improved Wetting of Mixed Ionic/Electronic Conductors Used in Electrochemical Devices with Ternary Air Braze Filler Metals“, *Journal of the Electrochemical Society*, Jg. 154, Nr. 3, P32-P39, 2007.
- [174] J. S. Hardy, J. Y. Kim und K. S. Weil, „Joining Mixed Conducting Oxides Using an Air-Fired Electrically Conductive Braze“, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 151, Nr. 8, J43, 2004, doi: 10.1149/1.1764782.
- [175] Y. Zhang, T. Liu, J. Zhang, C. Wu, X. Lu und W. Ding, „Induction brazing BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} membrane tubes to steel supports with Ag-based filler in air“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 533, S. 19–27, 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2017.03.024.
- [176] K. M. Erskine, A. M. Meier und S. M. Pilgrim, „Brazing perovskite ceramics with silver/copper oxide braze alloys“, *Journal of Materials Science*, Nr. 37, 1705-1509, 2002.
- [177] J. Y. Kim, J. S. Hardy und K. S. Weil, „Silver-copper oxide based reactive air braze for joining yttria-stabilized zirconia“, *Journal of Materials Research*, Jg. 20, Nr. 3, S. 636–643, 2005, doi: 10.1557/JMR.2005.0088.
- [178] K. E. Sinnamon, A. M. Meier und V. V. Joshi, „Wetting and Mechanical Performance of Zirconia Brazed with Silver/Copper Oxide and Silver/Vanadium Oxide Alloys“, *Advanced Engineering Materials*, Jg. 16, Nr. 12, S. 1482–1489, 2014, doi: 10.1002/adem.201400104.
- [179] R. Chatzimichail, G. Triantafyllou, F. Tietz und P. Nikolopoulos, „Interfacial properties of (Ag + CuO) brazes used as sealing materials in SOFC stacks“, *Journal of*

- Materials Science*, Jg. 49, Nr. 1, S. 300–313, 2014, doi: 10.1007/s10853-013-7706-x.
- [180] K. S. Weil, C. A. Coyle, J. T. Darsell, G. G. Xia und J. S. Hardy, „Effects of thermal cycling and thermal aging on the hermeticity and strength of silver–copper oxide air-brazed seals“, *Journal of Power Sources*, Jg. 152, S. 97–104, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.053.
- [181] K. Raju, Muksin und D.-H. Yoon, „Reactive air brazing of GDC–LSCF ceramics using Ag–10 wt% CuO paste for oxygen transport membrane applications“, *Ceramics International*, Jg. 42, Nr. 14, S. 16392–16395, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.042.
- [182] K. Raju, Muksin, S. Kim, K. Song, J. H. Yu und D.-H. Yoon, „Joining of metal-ceramic using reactive air brazing for oxygen transport membrane applications“, *Materials & Design*, Jg. 109, S. 233–241, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.07.068.
- [183] M. D. Kim *et al.*, „Efficacy of Ag–CuO Filler Tape for the Reactive Air Brazing of Ceramic–Metal Joints“, *Journal of the Korean Ceramic Society*, Jg. 55, Nr. 5, S. 492–497, 2018, doi: 10.4191/kcers.2018.55.5.05.
- [184] Z. Wang *et al.*, „Interfacial microstructure and mechanical properties of SiC joints achieved by reactive air brazing using Ag-V2O5 filler“, *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 39, Nr. 8, S. 2617–2625, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.013.
- [185] H. Yang, X. Si, C. Li und J. Cao, „Reactive Air Brazing of TiAl Alloy Using Ag–CuO: Microstructure and Joint Properties“, *Crystals*, Jg. 11, Nr. 12, S. 1496, 2021, doi: 10.3390/cryst11121496.
- [186] H. Chen *et al.*, „Reactive air brazing for sealing mixed ionic electronic conducting hollow fibre membranes“, *Acta Materialia*, Jg. 88, S. 74–82, 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2015.01.029.
- [187] R. Kiebach *et al.*, „Joining of ceramic Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ membranes for oxygen production to high temperature alloys“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 506, S. 11–21, 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.01.050.
- [188] C. Li *et al.*, „Improving Contour Accuracy and Strength of Reactive Air Brazed (RAB) Ceramic/Metal Joints by Controlling Interface Microstructure“, *Advanced Engineering Materials*, Jg. 14, Nr. 6, S. 394–399, 2012, doi: 10.1002/adem.201100274.
- [189] A. Pönicke, *Löten von Keramik-Metall-Verbunden mit Reaktivloten an Luft und deren Alterungsverhalten bei hohen Temperaturen*. Dissertation TU Dresden, 2014.
- [190] A. Pönicke, J. Schilm und M. Kusnezoff, „Reaktives Löten als Verbindungstechnologie für die SOFC: Vortrag gehalten beim SOFC-Workshop "Technologie-Roadmapping D A CH", 28. Mai 2009, Reutte, Österreich“.
- [191] K. S. Weil, J. T. Darsell und J. Y. Kim, „Air brazing: a new method of ceramic-ceramic and ceramic-metal joining“ in *Ceramic Integration and Joining Technologies*, M. Singh, T. Ohji, R. Asthana und S. Mathur, Hg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2011, S. 91–141.
- [192] B. Kuhn, *Bruchmechanische Untersuchung von Metall/Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle*. Dissertation University Clausthal, 2009.
- [193] K. Bobzin, M. Öte, S. Wiesner, A. Kaletsch und C. Broeckmann, „Characterization of Reactive Air Brazed Ceramic/Metal Joints with Unadapted Thermal Expansion

- Behavior“, *Advanced Engineering Materials*, Jg. 16, Nr. 12, S. 1490–1497, 2014, doi: 10.1002/adem.201400311.
- [194] R. P. Carreker, „Tensile deformation of silver as a function of temperature, strain rate, and grain size“, *JOM*, Jg. 9, Nr. 1, S. 112–115, 1957, doi: 10.1007/BF03398466.
- [195] N. Eustathopoulos, B. Drevet und M. G. Nicholas, *Wettability at high temperatures*, 1. Aufl. Amsterdam, New York: Pergamon, 1999.
- [196] M. Singh, T. Ohji, R. Asthana und S. Mathur, Hg., *Ceramic Integration and Joining Technologies*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2011.
- [197] S. Herzog, A. Kaletsch und C. Broeckmann, „Sealing performance of Ag-CuO brazing filler on porous LSCF applied in an oxygenation membrane module“ in *DVS-Berichte*, Band 325, *Brazing, high temperature brazing and diffusion bonding: LÖT 2016*, DVS Media GmbH.
- [198] B. Kuhn, E. Wessel, J. Malzbender, R. W. Steinbrech und L. Singheiser, „Effect of isothermal aging on the mechanical performance of brazed ceramic/metal joints for planar SOFC-stacks“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 35, Nr. 17, S. 9158–9165, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.063.
- [199] J. Y. Kim, J. S. Hardy und K. S. Weil, „Ag–Al based air braze for high temperature electrochemical devices“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 32, Nr. 16, S. 3754–3762, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.08.055.
- [200] E. J. Pavlina, A. M. Meier, P. Monteleone und J. D. Weigner, „Development of silver–metal oxide reactive air braze alloys for electroding PZT ceramics“, *Journal of Materials Science*, Jg. 42, Nr. 2, S. 705–713, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-1381-0.
- [201] Z. Wang *et al.*, „Brazing YSZ ceramics by a novel SiO₂ nanoparticles modified Ag filler“, *Ceramics International*, Jg. 46, Nr. 10, S. 16493–16501, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.03.214.
- [202] J. T. Darsell und K. S. Weil, „Experimental determination of phase equilibria in the silver–copper oxide system at high temperature“, *Scripta Materialia*, Jg. 56, Nr. 12, S. 1111–1114, 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.01.050.
- [203] G. Bernard und C. H. P. Lupis, „The surface tension of liquid silver alloys: Part II. Ag–O alloys“, *Metallurgical Transactions B*, Jg. 2, Nr. 11, S. 2991–2998, 1971, doi: 10.1007/BF02814945.
- [204] Ozawa, Shumpei, Masaru, Nishimura und K. Kazuhiko, „Surface Tension of Molten Silver in Consideration of Oxygen Adsorption Measured by Electromagnetic Levitation“, *International Journal of Microgravity Science and Application*, 33 (3), 2016.
- [205] B. M. Gallois, „Wetting in nonreactive liquid metal-oxide systems“, *JOM*, Jg. 49, Nr. 6, S. 48–51, 1997, doi: 10.1007/BF02914715.
- [206] Z. B. Shao, K. R. Liu, L. Q. Liu, H. K. Liu und S. Dou, „Equilibrium Phase Diagrams in the Systems PbO–Ag and CuO–Ag“, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 76, Nr. 10, S. 2663–2664, 1993, doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03996.x.
- [207] J. Assal, B. Hallstedt und L. J. Gauckler, „Thermodynamic Assessment of the Silver–Oxygen System“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 80, Nr. 12, S. 3054–3060, 1997, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03232.x.

- [208] B. Hallstedt, D. Risold und L. J. Gauckler, „Thermodynamic assessment of the copper-oxygen system“, *Journal of phase equilibria*, doi: 10.1007/BF02649399.
- [209] R. Suzuki, H. Nishiura, K. Ono und L. Gauckler, „Thermodynamics and phase diagram of the Ag - Cu - O system“ in *Advances in Superconductivity VII*, K. Yamafuji und T. Morishita, Hg., Tokyo: Springer Japan, 1995.
- [210] H. Nishiura, R. O. Suzuki, K. Ono und L. J. Gauckler, „Experimental Phase Diagram in the Ag-Cu₂O-CuO System“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 81, Nr. 8, S. 2181–2187, 1998, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02604.x.
- [211] H. K. Liu, S. X. Dou, M. Ionescu, Z. B. Shao, K. R. Liu und L. Q. Liu, „Equilibrium phase diagrams in the system CuO–PbO–Ag“, *Journal of Materials Research*, Jg. 10, Nr. 11, S. 2933–2937, 1995, doi: 10.1557/JMR.1995.2933.
- [212] H. K. Liu, S. X. Dou, Z. B. Shao, K. R. Liu und L. Q. Liu, „Phase diagram and microstructure in the system CuO–PbO–Ag“, *Journal of Superconductivity*, Jg. 7, Nr. 1, S. 69–71, 1994, doi: 10.1007/BF00730371.
- [213] J. T. Darsell, J. S. Hardy, J. Y. Kim und K. S. Weil, „Microstructure, Melting and Wetting Properties of Pd-Ag-CuO Air Braze on Alumina“ in *Ceramic Transactions Series, Surfaces, Interfaces, and the Science of Ceramic Joining*, K. S. Weil, I. E. Reimanis und C. A. Lewinsohn, Hg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2006, S. 173–181, doi: 10.1002/9781118407141.ch18.
- [214] J. T. Darsell und K. Scott Weil, „Effect of Pd additions on the invariant reactions in the Ag–CuOx system“, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Jg. 27, Nr. 1, S. 92–101, 2006, doi: 10.1361/105497106X92862.
- [215] J. T. Darsell und K. S. Weil, „The effect of palladium additions on the solidus/liquidus temperatures and wetting properties of Ag–CuO based air brazes“, *Journal of Alloys and Compounds*, Jg. 433, 1-2, S. 184–192, 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.06.073.
- [216] J. S. Hardy und K. S. Weil, „Development of High-Temperature Air Braze Filler Metals for Use in Two-Step Joining and Sealing Processes“, *Welding Journal*, Jg. 87, 195s-102s, 2008.
- [217] J. T. Darsell, J. S. Hardy, J. Y. Kim und K. S. Weil, „Investigation of Pd-Modified Ag-CuO Air Braze Filler Metals“ in *Proceedings of the 3rd International Brazing and Soldering Conference*, PNNL, Hg., 2006, S. 167–175.
- [218] European Chemicals Agency, *Substance Infocard - Lead monoxide (CAS-No. 1317-36-8)*. [Online]. Verfügbar unter: <https://echa.europa.eu/de/substance-> (Zugriff am: 26. September 2020).
- [219] fuel cell materials, *The Do's and Don'ts of SOFC Sealing Materials*. [Online]. Verfügbar unter: <https://fuelcellmaterials.com/the-dos-and-donts-of-sofc-sealing-materials/> (Zugriff am: 30. September 2020).
- [220] B. Kuhn, F. J. Wetzel, J. Malzbender, R. W. Steinbrech und L. Singheiser, „Mechanical performance of reactive-air-brazed (RAB) ceramic/metal joints for solid oxide fuel cells at ambient temperature“, *Journal of Power Sources*, Jg. 193, Nr. 1, S. 199–202, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.117.
- [221] S. Le *et al.*, „Effective Ag–CuO sealant for planar solid oxide fuel cells“, *Journal of Alloys and Compounds*, Jg. 496, 1-2, S. 96–99, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.131.

- [222] W. Tillmann *et al.*, „Examination of the Porosity in Reactive Air Brazed Joints by Ultrasonic Testing“, *Advanced Engineering Materials*, Jg. 16, Nr. 12, S. 1437–1441, 2014, doi: 10.1002/adem.201400055.
- [223] T. Rabe, „Entwicklung und Applikation von Komposit-Lotfolien: Vortrag auf der DKG Jahrestagung 15-18.März 2015 in Bayreuth“.
- [224] A. Pönicke, J. Schilm, M. Kusnezoff und A. Michaelis, „Aging Behavior of Reactive Air Brazed Seals for SOFC“, *Fuel Cells*, Jg. 15, Nr. 5, S. 735–741, 2015, doi: 10.1002/fuce.201400192.
- [225] R. Kiebach *et al.*, „An Ag based brazing system with a tunable thermal expansion for the use as sealant for solid oxide cells“, *Journal of Power Sources*, Jg. 315, S. 339–350, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.030.
- [226] X. Si, J. Cao, X. Song, Y. Qu und J. Feng, „Reactive air brazing of YSZ ceramic with novel Al₂O₃ nanoparticles reinforced Ag-CuO-Al₂O₃ composite filler: Micro-structure and joint properties“, *Materials & Design*, Jg. 114, S. 176–184, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2016.10.062.
- [227] X. Si *et al.*, „Joining of solid oxide fuel/electrolysis cells at low temperature: A novel method to obtain high strength seals already at 300 °C“, *Journal of Power Sources*, Jg. 400, S. 296–304, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.046.
- [228] W. Tillmann, N. B. Anar und L. Wojarski, „Mechanical behavior of reactive air brazed (RAB) Crofer 22 APU-Al₂O₃ joints at ambient temperature“, *SN Applied Sciences*, Jg. 2, Nr. 5, S. 95, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2622-6.
- [229] S. K. Weil *et al.*, „Rupture Testing as a Tool for Developing Planar Solid Oxide Fuel Cell Seals“, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Jg. 13, Nr. 3, S. 316–326, 2004, doi: 10.1361/10599490419306.
- [230] S. Loginkin, *Effects of heat treatment on the hermeticity of reactive-air-brazed ceramic-metal joints: Masterarbeit RWTH Aachen*, 2016.
- [231] S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, S. Baumann, K. Haas-Santo und R. Dittmeyer, „Development and Proof of Concept of a Compact Metallic Reactor for MIEC Ceramic Membranes“, *Membranes*, Jg. 11, Nr. 7, 2021, doi: 10.3390/membranes11070541.
- [232] R. Zielke, W. Tillmann und M. Kuck, „Monitoring of the Reactive Air Brazing by Acoustic Emission Analysis“, *Proceedings of the 19th World Conference on Non-Destructive Testing, 13-17 Juni 2016, München*, 2016.
- [233] R. Zielke, W. Tillmann, A. Eilers und J. Bültena, „Entwicklung eines Ultraschallsystems zur Überwachung des Lotverhaltens während eines Lötprozesses“, *Sonderband "ZfP heute" als Ersatz für die abgesagte DGZfP Jahrestagung 2020*.
- [234] M. S. Reichle, T. Koppitz, D. Federmann und U. Reisgen, „Anwendung dilatometrischer Messungen bei der Entwicklung von Glasloten und reaktiven Metallloten zum Fügen von Hochtemperaturbrennstoffzellen“, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Jg. 42, Nr. 3, S. 188–199, 2011, doi: 10.1002/mawe.201100750.
- [235] N. Parlee und E. M. Sacris, „The Solubility of Oxygen in Liquid Silver“, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, Jg. 233, S. 1918, 1965.
- [236] A. Sieverts und N. Hagenacker, „Solubilities of Hydrogen and Oxygen in Solid and Liquid Silver“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Jg. 68, S. 115–128, 1909.

- [237] H. H. Podgurski und F. N. Davis, „The Solubility of Oxygen in Silver and the Thermodynamics of the Internal Oxidation of a Silver-Copper Alloy“, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, Jg. 230, S. 731, 1964.
- [238] W. W. Eichenauer und G. Müller, „Diffusion and Solubility of Oxygen in Silver“, *Zeitschrift für Metallkunde*, Jg. 53, S. 321, 1962.
- [239] J. E. Verfurth und R. A. Rapp, „Solubility and diffusivity of oxygen in silver and copper from internal oxidation measurements“, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, Jg. 230, S. 1310, 1964.
- [240] M. S. Reichle, T. Koppitz und U. Reisinger, „Brazing Metal to Ceramic in an Oxygen-Containing Atmosphere“, *Welding Journal*, S. 57–60, 2010.
- [241] K. Waetzig, J. Schilm, S. Mosch, W. Tillmann, A. Eilers und L. Wojarski, „Influence of the Brazing Paste Composition on the Wetting Behavior of Reactive Air Brazed Metal–Ceramic Joints“, *Advanced Engineering Materials*, Jg. 4, S. 2000711, 2020, doi: 10.1002/adem.202000711.
- [242] J. Pötschke, „Die Bildung von Gasblasen in erstarrendem Metall“, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Jg. 50, Nr. 7, S. 277–282, 1979, doi: 10.1002/srin.197904740.
- [243] O. Knacke und M. Meixner, „Blasenbildung im erstarrenden Silber“, *Zeitschrift für Metallkunde*, Jg. 59, Nr. 2, S. 114–117, 1968.
- [244] A. Kaletsch, E. M. Pfaff und C. Broeckmann, „Effect of Aging on Microstructure and Mechanical Strength of Reactive Air Brazed BSCF/AISI 314-Joints“, *Advanced Engineering Materials*, Jg. 16, Nr. 12, S. 1430–1436, 2014, doi: 10.1002/adem.201400102.
- [245] J. Y. Kim, J. S. Hardy und K. Scott Weil, „Effects of CuO Content on the Wetting Behavior and Mechanical Properties of a Ag-CuO Braze for Ceramic Joining“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 88, Nr. 9, S. 2521–2527, 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00492.x.
- [246] J. Y. Kim, J. S. Hardy und K. S. Weil, „Novel Metal-Ceramic Joining for Planar SOFCs“, *J American Ceramic Society*, Jg. 152, Nr. 6, J52, 2005, doi: 10.1149/1.1896530.
- [247] J. T. Darsell, *High temperature Ag-Pd-CuOx Air braze filler metal*. Dissertation Washington State University, 2007.
- [248] S. Dabbarh, E. Pfaff, E. Ziombra und A. Bezold, „Brazing of MIEC ceramics to high temperature metals: Proceedings of the 8th Pacific RIM Conference, Vancouver Canada, 31.05.-06.06.2009“, 2009.
- [249] M. Way, J. Willingham und R. Goodall, „Brazing filler metals“, *International Materials Reviews*, Jg. 65, Nr. 5, S. 257–285, 2020, doi: 10.1080/09506608.2019.1613311.
- [250] C. Li, *Mechanical Behaviour and Microstructure of Reactive-Air-Brazed Metal/Ceramic Joints*. Dissertation RWTH Aachen, 2013.
- [251] Vineet, *Reactive air brazing of Nicrofer 6025HT to BSCF using Ag-CuO filler material for oxygen separation membranes: Masterarbeit Alfred University New York*, 2010.
- [252] M. Stanislawski, E. Wessel, T. Markus, L. Singheiser und W. J. Quadakkers, „Chromium vaporization from alumina-forming and aluminized alloys“, *Solid State Ionics*, Jg. 179, Nr. 40, S. 2406–2415, 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2008.09.015.

- [253] Y. Matsuzaki und I. Yasuda, „Dependence of SOFC Cathode Degradation by Chromium-Containing Alloy on Compositions of Electrodes and Electrolytes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 148, Nr. 2, A126, 2001, doi: 10.1149/1.1339869.
- [254] Y.-M. Kim, X. Chen, S. P. Jiang und J. Bae, „Chromium Deposition and Poisoning at Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Cathode of Solid Oxide Fuel Cells“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Jg. 14, Nr. 4, B41-B45, 2011, doi: 10.1149/1.3549169.
- [255] Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton und J. W. Stevenson, „Selection and Evaluation of Heat-Resistant Alloys for SOFC Interconnect Applications“, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 150, Nr. 9, A1188, 2003, doi: 10.1149/1.1595659.
- [256] S. W. Sofie, P. Gannon und V. Gorokhovskiy, „Silver–chromium oxide interactions in SOFC environments“, *Journal of Power Sources*, Jg. 191, Nr. 2, S. 465–472, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.036.
- [257] C. W. F. T. Pistorius und M. C. Pistorius, „Lattice constants and thermal-expansion properties of the chromates and selenates of lead, strontium and barium“, *Zeitschrift für Kristallographie*, Jg. 117, Nr. 4, S. 259–272, 1962, doi: 10.1524/zkri.1962.117.4.259.
- [258] Z. G. Lu und J. H. Zhu, „Thermal Evaporation of Pure Ag in SOFC-Relevant Environments“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Jg. 10, Nr. 10, B179, 2007, doi: 10.1149/1.2767433.
- [259] S. Roggenbuck, *Konzepte zur gasdichten Integration asymmetrischer La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-Membranen in eine Pilotanlage zur Sauerstoffanreicherung: Masterarbeit an der RWTH Aachen*, 2014.
- [260] P. Fedeli, F. Drago, F. Schulze-Küppers und S. Baumann, „Asymmetric LSCF Membranes Utilizing Commercial Powders“, *Materials*, Jg. 13, Nr. 3, 2020, doi: 10.3390/ma13030614.
- [261] *DIN EN 843-1:2008-08, Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit; Deutsche Fassung EN_843-1:2006*, Berlin.
- [262] A. Zhang, *Strategies for improving gas tightness of reactive air brazed Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} - X15CrNiSi25-21 membrane components;: Projektarbeit RWTH Aachen*, 2014.
- [263] J. Zhang, J. Zhang, L. Li, C. Zhang, Y. Zhang und X. Lu, „Stress analysis of the brazing joints of tubular ceramic oxygen-permeable membranes and metal supports“, *Ceramics International*, Jg. 45, Nr. 2, S. 1545–1553, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.028.
- [264] J. R. Friant, A. Meier, J. T. Darsell und K. S. Weil, „Transitions in Wetting Behavior Between Liquid Ag-CuO Alloys and Al₂O₃ Substrates“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 95, Nr. 5, S. 1549–1555, 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05094.x.
- [265] A. M. Meier, P. Chidambaram und G. R. Edwards, „A comparison of the wettability of copper-copper oxide and silver-copper oxide on polycrystalline alumina“, *Journal of Materials Science*, Jg. 30, Nr. 19, S. 4781–4786, 1995, doi: 10.1007/BF01154485.
- [266] S. Herzog, G. Boussinot, A. Kaletsch, M. Apel und C. Broeckmann, „Microstructure coarsening in Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} during reactive air brazing“, *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.084.

- [267] X. Liu, „Modification of a 3D printer for braze paste application by syringe extrusion: Bachelorarbeit RWTH Aachen“, 2017.
- [268] R. N. Wenzel, „Resistance of solid surfaces to wetting by water“, *Industrial & Engineering Chemistry*, Jg. 28, Nr. 8, S. 988–994, 1936, doi: 10.1021/ie50320a024.
- [269] D. Quéré, „Wetting and Roughness“, *Annual Review of Materials Research*, Jg. 38, Nr. 1, S. 71–99, 2008, doi: 10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434.
- [270] M. Schiek, L. Niewolak, W. Nowak, G. H. Meier, R. Vaßen und W. J. Quadakkers, „Scale Formation of Alloy 602 CA During Isothermal Oxidation at 800–1100 °C in Different Types of Water Vapor Containing Atmospheres“, *Oxidation of Metals*, Jg. 84, 5-6, S. 661–694, 2015, doi: 10.1007/s11085-015-9595-7.
- [271] R. Ohno, „Rates of evaporation of silver, lead, and bismuth from copper alloys in vacuum induction melting“, *Metallurgical Transactions B*, Jg. 7, Nr. 4, S. 647–653, 1976, doi: 10.1007/BF02698598.
- [272] D.-S. Yoon und J. S. Roh, „High performance of novel oxygen diffusion barrier materials for future high-density dynamic random access memory devices“, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Jg. 49, Nr. 11, S. 1917–1927, 2002, doi: 10.1109/TED.2002.804710.
- [273] R. Bürgel, H.-J. Maier und T. Niendorf, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*, 4. Aufl. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2011.
- [274] C. Xu und W. Gao, „Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys“, *Materials Research Innovations*, Jg. 3, Nr. 4, S. 231–235, 2000, doi: 10.1007/s100190050008.
- [275] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Anaba, K. Kawamura und M. Mori, „Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents“, *Solid State Ionics*, Jg. 176, 5-6, S. 613–619, 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2004.08.021.
- [276] J. Dong, Y. Sun und F. He, „Formation mechanism of multilayer aluminide coating on 316L stainless steel by low-temperature pack cementation“, *Surface and Coatings Technology*, Jg. 375, S. 833–838, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.08.005.
- [277] S.-W. Mao, H.-L. Huang und D. Gan, „Microstructure of aluminized stainless steel 310 after annealing“, *Surface and Coatings Technology*, Jg. 205, Nr. 2, S. 533–539, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.018.
- [278] V. Bhavsar, T. S. Dang, H. Patel, B. Rehani und N. I. Jamnapara, „Structural characterization of aluminized steel heat treated in different environments“, *Surface and Coatings Technology*, Jg. 335, S. 88–94, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.12.032.
- [279] T. Hehenkamp, P. Scholz, B. Köhler und R. Kerl, „Vacancy Formation and Diffusion in FeAl-Alloys“, *Defect and Diffusion Forum*, 194-199, S. 389–396, 2001, doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.194-199.389.
- [280] W. Li *et al.*, „Microstructure and tensile properties of AISI 321 stainless steel with aluminizing and annealing treatment“, *Materials & Design*, Jg. 205, S. 109729, 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2021.109729.
- [281] A. B. Elshalakany, T. A. Osman, W. Hozief, A. V. Escuder und V. Amigó, „Comparative study between high-velocity oxygen fuel and flame spraying using MCrAlY coats on a 304 stainless steel substrate“, *Journal of Materials Research and Technology*, Jg. 8, Nr. 5, S. 4253–4263, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.07.035.

- [282] V. Sharma und K. Sabiruddin, „A comparative study of sand-blasted and electro-discharge-machined surfaces of steel substrates“, *Sādhanā*, Jg. 45, Nr. 1, S. 4253–4263, 2020, doi: 10.1007/s12046-020-1267-x.
- [283] P. Müller, *Electron Microscopical Investigations of Doped and Undoped Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} for Oxygen Separation Membranes*. Dissertation KIT, 2013.
- [284] O. Ravkina, A. Yaremchenko und A. Feldhoff, „Phase separation in BSCF perovskite under elevated oxygen pressures ranging from 1 to 50 bar“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 520, S. 76–88, 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.07.047.
- [285] A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich und D. D. Khalyavin, „The p(O₂)-T stability domain of cubic perovskite Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}“, *Physical chemistry chemical physics*, Jg. 20, Nr. 6, S. 4442–4454, 2018, doi: 10.1039/c7cp07307k.
- [286] K. Efimov, Q. Xu und A. Feldhoff, „Transmission Electron Microscopy Study of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Perovskite Decomposition at Intermediate Temperatures“, *Chemistry of Materials*, Jg. 22, Nr. 21, S. 5866–5875, 2010, doi: 10.1021/cm101745v.
- [287] Q. Hu *et al.*, „Testing of high performance asymmetric tubular BSCF membranes under pressurized operation – A proof-of-concept study on a 7 tube module“, *Journal of Membrane Science*, Jg. 644, S. 120176, 2022, doi: 10.1016/j.memsci.2021.120176.
- [288] M. P. Popov, S. F. Bychkov und A. P. Nemudry, „Direct AC heating of oxygen transport membranes“, *Solid State Ionics*, Jg. 312, S. 73–79, 2017, doi: 10.1016/j.ssi.2017.10.019.
- [289] N. Nauels und S. Herzog, „Foliensatz zum Abschlusstreffen zum Projekt Oxycoal-AC“. RWTH Aachen, 19. Sep. 2014.
- [290] „Melting points of the elements“, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Jg. 7, Nr. 6, S. 602, 1986, doi: 10.1007/BF02869888.
- [291] *Daily osmium price*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.osmium-preis.com/en/price/3/daily> (Zugriff am: 24. Februar 2020).
- [292] uncore, *Edelmetallpreise*. [Online]. Verfügbar unter: <https://pmm.uncore.com/de/preise/> (Zugriff am: 24. März 2020).
- [293] A. Sieverts und W. Krumbhaar, „Über die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen“, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Jg. 43, Nr. 1, S. 893–900, 1910, doi: 10.1002/cber.191004301152.
- [294] B. Predel, „O-Pt (Oxygen-Platinum)“ in *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Ni-Np – Pt-Zr*, O. Madelung, Hg., Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1998, S. 1, doi: 10.1007/10542753_2308.
- [295] B. Predel, „Ir-O (Iridium-Oxygen)“ in *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Hg-Ho – La-Zr*, O. Madelung, Hg., Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1997, S. 1, doi: 10.1007/10506626_1793.
- [296] O. Madelung, Hg., *Ni-Np – Pt-Zr*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.
- [297] J. Gegner, G. Hörz und R. Kirchheim, „Diffusivity and solubility of oxygen in solid palladium“, *J Mater Sci*, Jg. 44, Nr. 9, S. 2198–2205, 2009, doi: 10.1007/s10853-008-2923-4.

- [298] B. Predel, „O-Os (Oxygen-Osmium)“ in *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Ni-Np – Pt-Zr*, O. Madelung, Hg., Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1998, S. 1, doi: 10.1007/10542753_2301.
- [299] American Society of Metals, Hg., *Metal Handbook*. Cleveland, Ohio, 1948.
- [300] B. Predel, „O-Rh (Oxygen-Rhodium)“ in *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Ni-Np – Pt-Zr*, O. Madelung, Hg., Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1998, S. 1, doi: 10.1007/10542753_2312.
- [301] B. Predel, „O-Ru (Oxygen-Ruthenium)“ in *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Ni-Np – Pt-Zr*, O. Madelung, Hg., Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1998, S. 1, doi: 10.1007/10542753_2313.
- [302] B. Liu, Y. Zhang und L. Tang, „X-ray photoelectron spectroscopic studies of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} cathode for solid oxide fuel cells“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 34, Nr. 1, S. 435–439, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.046.
- [303] R. D. Shannon, „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides“, *Acta Crystallographica A*, Jg. 32, Nr. 5, S. 751–767, 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [304] H. Altenbach, *Holzmann/Meyer/Schumpich Technische Mechanik Festigkeitslehre*, 14. Aufl. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; Imprint: Springer Vieweg, 2020. [Online]. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1007/978-3-658-32023-2>
- [305] *Zylinderschalen unter äußerem Überdruck*, AD 2000 - Merkblatt B6, Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter, 2020-01-00.
- [306] S. Staacks, S. Hütz, H. Heinke und C. Stampfer, „Advanced tools for smartphone-based experiments: phyphox“, *Physics Education*, Jg. 53, Nr. 4, S. 45009, 2018, doi: 10.1088/1361-6552/aac05e.

6 Anhang

6.1 Ergänzende Bilder

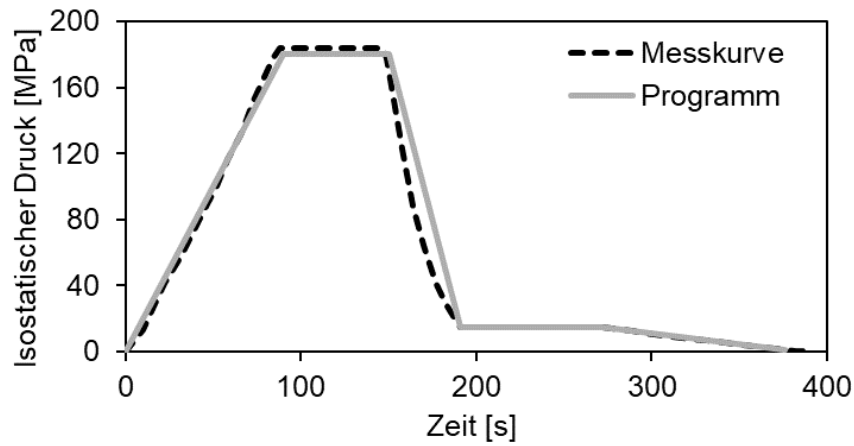


Bild 6.1: Druck-Temperatur-Verlauf des isostatischen Nachverdichtens

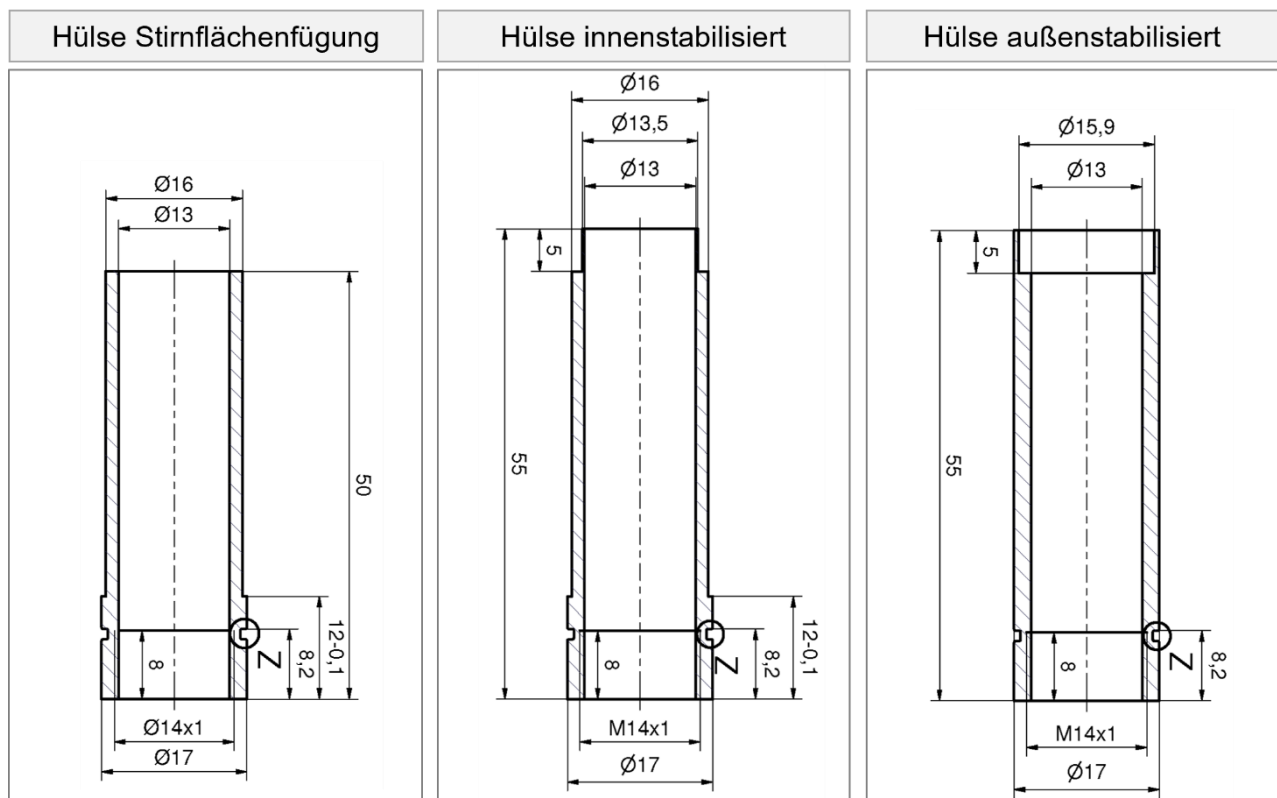


Bild 6.2: Technische Zeichnungen der Hülsen zur Membranrohlötung

		Schleifen/ Lappen						Polieren				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
Trägerscheibe		MD	MD	MD	MD	MD	MD	Alu	Alu	Alu	Alu	Alu
Unterlage		SiC	SiC	SiC	SiC	SiC	SiC	DAC	DAC	DAC	DAC	DAC
Körnung/Korngröße		180	320	500	800	1200	2500	6µm	3µm	1µm	1/4µm	Eposal
Wachs/Diamantpaste												
	Suspension							x	x	x	x	x
	Diamantpaste											
Schmiermittel		H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	MetaDi Fluid	MetaDi Fluid	MetaDi Fluid	MetaDi Fluid	
Drehzahl U/min		300						150				
	Gegenlauf	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Gleichlauf											
Last N		20N	20N	20N	20N	20N	20N	20N	20N	20N	20N	20N
Zeit min		bis plan	3-4	2	2	2	1	5	15	15	3	3
Kommentar		Beim Polieren nicht mit Wasser spülen, sondern mit Ethanol. Das Verhindert das Anlaufen des Lots.										

Bild 6.4: Präparationsplan für BSCF/LSCF-Lotverbunde

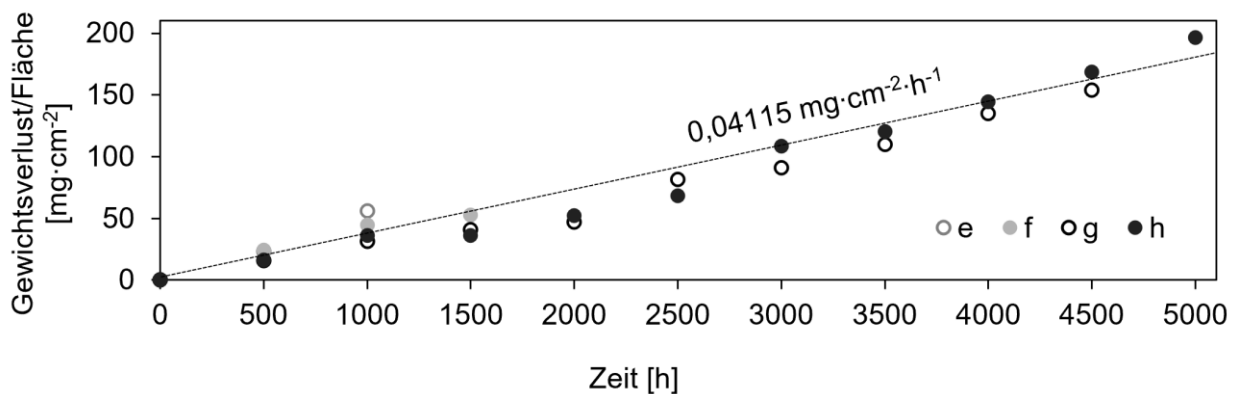


Bild 6.5: Normierter Gewichtsverlust von 4 Silberfolien a, b, c und d während der Alterung bei 850 °C an Luft und resultierende mittlere Verdampfungsrate

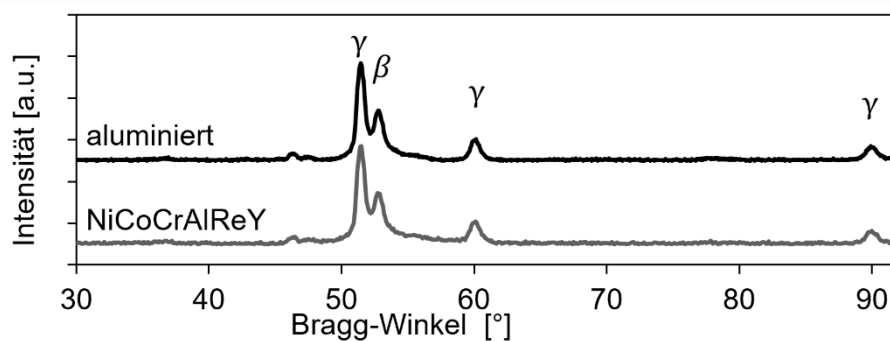


Bild 6.6: Röntgen-Diffraktogramm von beschichtetem X15CrNiSi25-21 durch Alitierung und nach HVOF-Beschichtung mit NiCoCrAlReY (JCPDS: 44-1115/44-1187 und 09-0097)

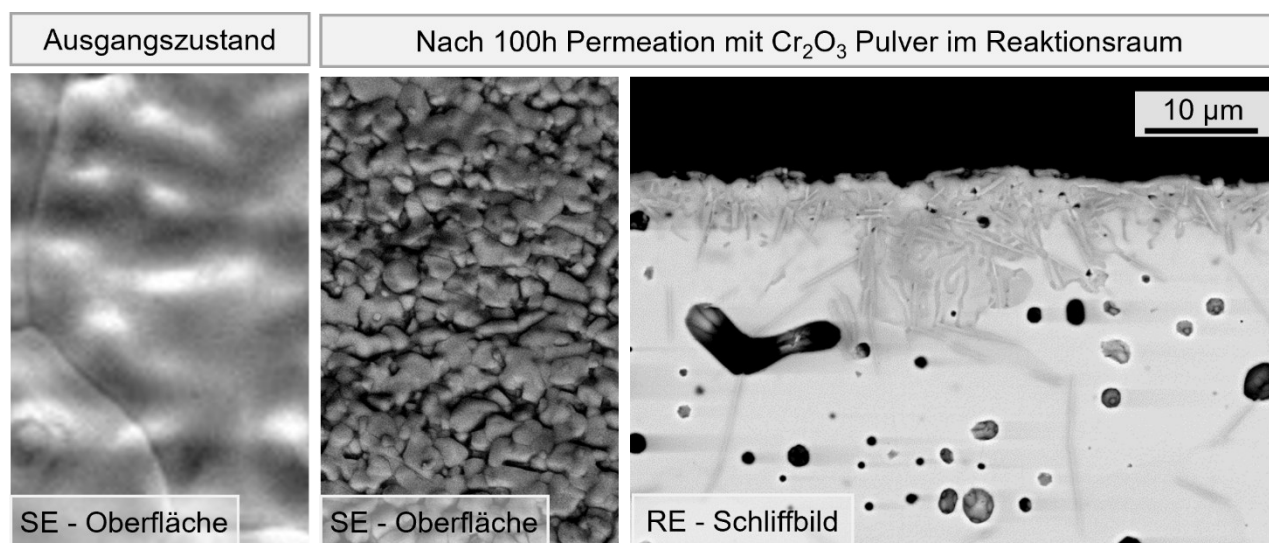


Bild 6.7: Gezielt hervorgerufene Chromvergiftung von BSCF [289]

6.2 Ergänzende Tabellen

Tabelle 6.1: Fittingparameter zur Darstellung der mittleren Abkühlkurven der Serie A

Methode kleinster Fehlerquadrate mittels Levenberg-Marquardt-Optimierung auf zwei gewichtete Exponentialfunktionen: $T = p_1 \cdot e^{p_2 \cdot t} + p_3 \cdot e^{p_4 \cdot t}$				
	a [°C]	b [1/s]	c [°C]	d [1/s]
Serie A1	449,7	-6,08·10 ⁶	400,1	-7,73·10 ⁵
Serie A2	660,2	-1,233·10 ³	188,5	-1,147·10 ⁴
Serie A3	255,2	-2,283·10 ²	75,46	-2,395·10 ³
Serie A4	nicht ermittelt, da keine Temperaturmessung erfolgen konnte, die Proben konnten nach 10 s dem Wasserbehälter entnommen werden, die Abkühlkurve in Bild 2.10 ist auf dieser Informationsgrundlage geschätzt			

Tabelle 6.2: Vergleich von Schmelzpunkt [290], Preis [291, 292] und Sauerstofflöslichkeit der Edelmetalle (bei 98 kPa)

Edelmetall [-]	Schmelzpunkt [°C]	Preis [€/g]	Sauerstofflöslichkeit bei Schmelzpunkt [mol%]
Gold	1064	57,50	gegen 0 [293]
Platin	1769	24,60	unbekannt [294]
Iridium	2447	52,20	unbekannt [295]
Palladium	1555	66,30	unbekannt [296], 0,03 at% bei 900 °C [297]
Osmium	3033	1292,17	unbekannt [298]
Silber	962	0,54	2,1 [299]
Rhodium	1963	270,00	unbekannt [300]
Ruthenium	2334	9,10	unbekannt [301]

Tabelle 6.3: Sinterprogramm für BSCF

Segment	Rampe [°C/h]	Sollwert [°C]	Haltezeit [h]
1	60	200	---
2	10	280	1
3	150	1100	5
4	150	35	---

Tabelle 6.4: Prozessparameter für Beschichtungen einer Stirnseite von X15CrNiSi25-21 Stäben durch das IOT an der RWTH Aachen

HVOF-Beschichtung der Serie H und Z	
Brenner	DJ2600
Pulver	NiCoCrAlReY -63 +22, HC Starck
H2 (SLPM)	666
O2 (SLPM)	214
Trägergasstrom N2 (SLPM)	40
Mantelgasstrom N2	300
Abstand [mm]	270
Förderer/Rührer (%)	30/70
Brennergeschwindigkeit (mm/s)	1.000
Meanderabstand (mm)	5
Lagenzahl	4
Kühlung	5 bar Druckluft
APS Beschichtung der Serie Z	
Brenner	Triplex 210 Pro
Pulver	ZrO ₂ -7%Y ₂ O ₃ (-45 +10)
Ar (SLPM)	60
N2 (SLPM)	8
Strom (A)	450
Abstand (mm)	150
Brennergeschwindigkeit (mm/s)	1.000
Meanderabstand (mm)	5
Lagenzahl	4
Kühlung	5 bar Druckluft
Anzahl Pulverförderer	1

Tabelle 6.5: Werkstoffparameter der drei Komponenten sowie Modellannahmen für die gezeigten Ergebnisse der FEM-Spannungssimulation mit Abaqus in **Bild 3.16**

	T [°C]	E [GPa]	V [-]	Streckgrenze [MPa]	Spannung bei plast. Dehnung [MPa (-)]
Silber	20	76	0,368	63,04	73,04 (0,01)
	250	69	0,374	58,87	65,07 (0,01)
	450	63	0,380	45,55	47,71 (0,01)
	700	49	0,386	17,42	17,69 (0,01)
	800	45	0,388		
	900	40	0,390		
	960	35	0,392		
X15CrNiSi25-21	25	196	0,305	292	617 (0,45)
	204	184	0,309	217	528 (0,375)
	427	167	0,326	188	516 (0,37)
	538	159	0,333	167	483 (0,36)
	649	150	0,333	156	394 (0,415)
	816	137	0,292	136	209 (0,66)
	871	132	0,273	-	76 (0,65)
BSCF	24	63,2	0,25		
	100	52,7	0,25		
	200	46,8	0,25		
	300	44,5	0,25		
	400	51,3	0,25		
	500	52,9	0,25		
	600	53,3	0,25		
	700	50,5	0,25		
	800	48,6	0,25		

verwendete Wärmeausdehnungskoeffizienten: siehe **Bild 3.1**

verwendete Abkühlkurve von der Löttemperatur: siehe **Bild 3.10**

Materialmodelle: elastisch-plastisch (Stahl, Silberlot), rein-elastisch (BSCF), es wurde keine Spannungsrelaxation durch Kriechen abgebildet

Randbedingungen: Loslager an der Stirnseite der Stahlhülse; spannungsfreier Zustand bei Löttemperatur

Modellerstellung: der Gesamtkörper wurde 2D axialsymmetrisch gezeichnet und später den drei Sektionen Werkstoffe zugeordnet; dadurch wird keine Relativbewegung an den Kontaktflächen ermöglicht; Solid Shell Elemente wurden zur Vernetzung gewählt

verwendete Modellgeometrie der drei Werkstoffe: Stahlhülsen: siehe Zeichnung in **Bild 6.2**; BSCF-Rohre: $d_a = 15,5 \text{ mm}$, $d_i = 13,9 \text{ mm}$, $l = 200 \text{ mm}$; Lotstärke: $90 \text{ } \mu\text{m}$

Tabelle 6.6: Werkstoffparameter sowie Modellannahmen für FEM-Spannungssimulation der Membranrohre. Die Subroutine zur Implementierung der chemischen Dehnung und des partialdruckabhängigen Kriechens im FE-Solver Abaqus ist in Dokument G in [1] frei zugänglich gemacht.

T [°C]	Ausdehnungskoeffizient α_{ges} [10^{-6} K^{-1}]		E-Modul ³⁾ [GPa]	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	Spezifische Wärmekapazität [J/kgK]
	außen ¹⁾	innen ²⁾			
20	14,70	14,70	63,2	0,984	
100	14,77	14,77	52,7	0,961	512,92
200	13,84	13,84	46,8	0,985	574,28
300	12,85	12,85	44,5		
400	13,25	13,25	51,3		
500	14,10	16,00	52,9	1,294	614,4
600	15,81	17,77	53,3		
700	17,69	19,53	50,5		
800	18,22	20,57	48,6	2,265	680,8
900	18,86	21,62		3,095 ⁴⁾	706,3 ⁴⁾

¹⁾ Thermo-chemischer Ausdehnungskoeffizient aus Dilatometermessung an Luft (siehe **Bild 3.1**);

²⁾ Thermo-chemische Ausdehnung an Luft zzgl. der chemischen Ausdehnung der Permeatseite α_{chem} ab 500 °C, Daten aus [72] mit Werten aus nachfolgender Tabelle

T [°C]	(3- δ)	ϵ_{chem} [%]	$\alpha_{\text{chem}} = \frac{\epsilon_{\text{chem}}}{\Delta T} \cdot 10^6$ [$10^{-6} \cdot 1/\text{K}$]
Luftgekühlt	2,509	0	0
500*	2,441	0,095	1,90
700*	2,379	0,129	1,84
850*	2,331	0,234	2,75
1000*	2,285	0,276	2,76

* an Luft gesintert, mit N₂ abgeschreckt und analysiert;

³⁾ Annahme gleicher E-Moduln für Luft- und Permeatseite. Leicht höhere Werte des E-Moduls wurden zwar bei 10⁻⁵ mbar gemessen, bei 5-10⁻² bar Permeatdruck sind die Unterschiede jedoch vernachlässigbar (siehe 2.1.3.1 Elastizitätsmodul);

⁴⁾ Bei 960 °C gemessen;

⁵⁾ Konstante Parameter: Poissonzahl 0,25, Dichte 5,28 g/cm³;

⁶⁾ die exponentielle Abkühlung in Schritt 3 um 10 % innerhalb für 0 < t < 120 s analog zu **Bild 2.7d** wird durch folgenden Temperaturverlauf dargestellt:

$$\frac{T(t)}{T_{(t=0)}} = -0.01727 \cdot \ln\left(t + \frac{1}{e}\right) + 0.98273 \quad (27)$$

Die Oberflächentemperaturen wurden dadurch x-positionsabhängig vorgegeben und die Temperaturen innerhalb der Membran resultierten aus der Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität.

⁷⁾ die stationäre Kriechrate wurde mit Parametern aus [133] berechnet. Sie gelten für $T > 850\text{ °C}$, werden jedoch auch für $T \leq 850\text{ °C}$ angenommen. Die Kriechrate

$$\dot{\varepsilon} = A \left(\frac{1}{d} \right)^p (pO_2)^m \sigma^n \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (28)$$

ist im Vakuum höher als unter Luft und wurde daher zwischen der Innen- und Außenseite in Simulationsschritt 2 linear interpoliert über den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} ($p_{O_2, \text{außen}} = 0,021\text{ MPa}$ und $p_{O_2, \text{innen}} = 0,005\text{ MPa}$) mit den Konstanten aus der nachfolgenden Tabelle:

Ea [mJ/mol]	A [mm ^{1.7} /(MPa ^{1.56} ·s)]	n [-]	m [-]	p [-]	R [mJ/(molK)]
338E+06	2,90E+02	1,7	-0,14	1,7	8314

6.3 Ergänzende Berechnungen und Analysen

6.3.1 Berechnung der Toleranzfaktoren

Laut LIU [302] wird das Sauerstoffdefizit δ durch Umwandlung von Co^{4+} zu Co^{3+} kompensiert. Kein Fe^{3+} wurde beobachtet. BSCF setzt sich folglich aus x Co^{3+} Kationen und $(1-x)$ Co^{4+} Kationen zusammen:

$$0,5 \cdot \text{Ba}^{2+} + 0,5 \cdot \text{Sr}^{2+} + 0,8 \cdot (x \cdot \text{Co}^{3+} + (1-x) \cdot \text{Co}^{4+}) + 0,2 \cdot \text{Fe}^{4+} + (3-\delta) \cdot \text{O}^{2-}$$

Aus den Molanteilen und effektiven Ladungen wird zur Ladungsneutralität abgeleitet:

$$0,5 \cdot 2 + 0,5 \cdot 2 + 0,8 \cdot (x \cdot 3 + (1-x) \cdot 4) + 0,2 \cdot 4 - 2 \cdot (3-\delta) = 0$$

Zusammenfassen und Umformen ergibt den Zusammenhang zwischen x und δ

$$2 + 2,4x + 3,2 - 3,2x - 5,2 + 2\delta = 0$$

$$-0,8x = -2\delta$$

$$x = 2,5\delta$$

Somit können die allgemeinen Formeln zur Berechnung der Toleranzfaktoren von GOLDSCHMIDT, FENG und BARTHEL an die spezielle Defizit-Stöchiometrie des BSCF angepasst werden. Der Einfluss des Sauerstoffdefizits auf den effektiven Ionenradius $r_{\text{O}^{2-}}$ ist nicht berücksichtigt. Da $x \leq 1$ gelten muss, kann ab einem Sauerstoffdefizit $\delta \geq 0,4$ die Ladungsneutralität nicht mehr über Umwandlung von Co^{4+} zu Co^{3+} Ionen gewährleistet werden. Für $\delta \leq 0,4$ betragen die mittleren Ionenradien der A- und B-Kationen:

- $r_A = 0,5r_{\text{Ba}^{2+}} + 0,5r_{\text{Sr}^{2+}}$
- $r_B = 0,8(2,5\delta)r_{\text{Co}^{3+}} + 0,8(1-2,5\delta)r_{\text{Co}^{4+}} + 0,2r_{\text{Fe}^{4+}}$

und können zur Berechnung von Toleranzfaktoren eingesetzt werden. Als Ionenradien wurden die Werte in **Tabelle 6.7** angenommen.

Tabelle 6.7: Ionenradien für die Berechnung der Toleranzfaktoren, nach SHANNON [303]

Ba^{2+}	Sr^{2+}	Co^{4+}	Co^{3+}	Fe^{4+}	O^{2-}
1,61	1,44	0,53	0,61	0,59	1,4

6.3.2 Abschätzung von Spannungen in den Membranrohren

Die axialen Spannungen in einem frei hängenden Membranrohr aufgrund seines Eigengewichts sind unabhängig von der Querschnittsfläche A und berechnen sich mit der Dichte ρ und der Erdbeschleunigung g :

$$\sigma_{ax(x)} = \frac{m_{(x)} \cdot g}{A} = \frac{\rho \cdot A \cdot (1-x) \cdot l \cdot g}{A} = \rho \cdot g \cdot (1-x) \quad (29)$$

Damit ergibt sich der in **Bild 2.8a** dargestellte Spannungsverlauf. Zusätzlich können bei gekrümmten oder mit Winkelversatz geklebten Membranrohren Biegespannungen

$$\sigma_{biege} = \frac{(1-x) \cdot l \cdot m \cdot g \cdot \sin \alpha}{W} \text{ mit } W = \frac{r_a^4 - r_i^4}{4r_a} \quad (30)$$

auftreten, wobei α die Winkelabweichung und W das Widerstandsmoment beschreibt. Bei einem Winkelversatz von $0,5^\circ$ treten an der Fügestelle $x = 0$ damit lokale Zugspannungen von 28 kPa auf. Dies führt zu einer theoretischen Auslenkung des geschlossenen Membranendes von etwa 4 mm und hätte bei der Qualitätskontrolle der Membranrohre vor dem Moduleinsatz mittels der Prüfhülse in **Bild 6.8** zum Ausschluss des Membranrohrs geführt.

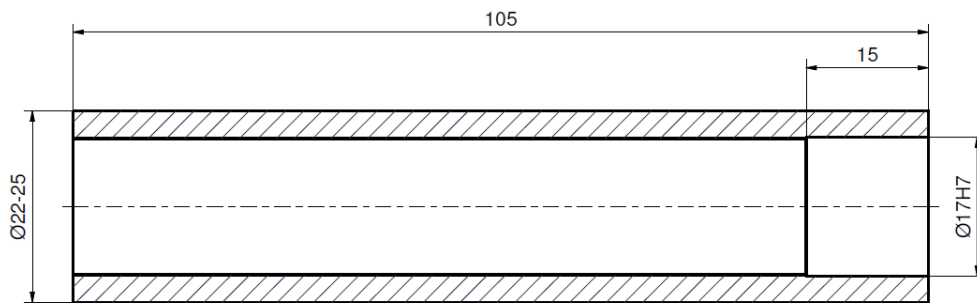


Bild 6.8: Prüfhülse zum Ausschluss gekrümmter Membranrohre oder Klebungen mit Versatz in Anlehnung an DIN EN 1457-1.

Die Spannungskomponenten in tangentialer, radialer und axialer Richtung berechnen sich mit Ansätzen für außen- und innendruckbelastete dickwandige Rohrkomponenten [135]:

$$\sigma_t = \frac{p_{perm} \cdot r_i^2 - p_{feed} \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} - \frac{r_a^2 \cdot r_i^2 (p_{feed} - p_{perm})}{r_x \cdot (r_a^2 - r_i^2)} \quad (31)$$

$$\sigma_r = \frac{p_{perm} \cdot r_i^2 - p_{feed} \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} + \frac{r_a^2 \cdot r_i^2 (p_{feed} - p_{perm})}{r_x \cdot (r_a^2 - r_i^2)} \quad (32)$$

$$\sigma_a = \frac{p_{perm} \cdot r_i^2 - p_{feed} \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \quad (33)$$

Mit dem Außen- und Innendurchmesser der Membranrohre ($r_a = 15,5$ mm, $r_i = 13,8$ mm), dem Feeddruck ($p_{feed} = 1,0$ MPa) und dem Permeatdruck $p_{perm} = -0,095$ MPa (entspricht 50 mbar Absolutdruck) ergibt sich der in **Bild 2.8b** auf Seite 2424 dargestellte Spannungsverlauf. Zusätzlich sind in diesem Diagramm extrahierte Datenpunkte aus der FE-Simulation in Teilschritt 1a (nur Aufbringen der Drücke, siehe auch 6.3.3) dargestellt, die den Verlauf der Spannungskomponenten bestätigen.

Die Radialverformung der Membranrohre [304]

$$\Delta r_x = \frac{p_{feed} \cdot r_x \cdot r_a^2}{E \cdot (r_a^2 - r_i^2)} \cdot \left(\frac{r_i^2}{r_x^2} \cdot (1 + \nu) + 1 - \nu \right) \quad (34)$$

beträgt bei Einsetzen der vorgenannten Radien, des Feeddrucks und der elastischen Konstanten $E = 63 \text{ GPa}$ und $\nu = 0,3$ nur $\Delta r_x = -1 \text{ }\mu\text{m}$. Dies bestätigt auch die FE-Simulation (siehe **Bild 6.9e**, Seite 171). Es ist folglich kein Einbeulen der Membranrohre, wie häufig bei außendruckbelasteten Metallkapseln, zu erwarten. Die kritische Beulspannung [305]

$$p_{a,krit} = \left[\frac{E}{4 \cdot (1 - \nu^2)} \right] \cdot \frac{r_a - r_i}{r_a + r_i} \quad (35)$$

liegt über 1000 MPa .

6.3.3 Details zum simulierten Spannungsverlauf in radialer Richtung

Im Ergebniskapitel 2.5.5.2 wurde der Spannungszustand nach Schritt 1 vorgestellt, der nach gleichzeitigem Aufbringen der Drücke, der chemischen Dehnung und dem axialen Temperaturgradienten resultiert. An dieser Stelle soll eine genauere Betrachtung des Spannungsverlaufs in der Membranwand an der Position $x = 0,875$ erfolgen. Hierzu wurde der Simulationsschritt 1 in die drei Teilschritte 1a (Drücke), 1b (Drücke und Temperatur), 1c (Drücke, Temperatur und chemische Dehnung) zerlegt, um die Auswirkungen von thermischer und chemischer Dehnung sowie Kriechrelaxation auf den Spannungszustand zu veranschaulichen. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass diese Schritte im realen Membranbetrieb nicht separat und in der dargestellten Reihenfolge ablaufen werden. **Bild 6.9a-c** zeigt, dass die reine Belastung durch Feed- und Permeatdruck keine nennenswerten Spannungen verursachen. Die Radialspannung wirkt dem äußeren und inneren Druck entgegen, während die Axial- und Tangentialspannung bei etwa -5 und -10 MPa liegen. Das zusätzliche Einstellen des axialen Temperaturgradienten führt nur an der Fixierungsstelle $x = 0$ (nicht dargestellt) zu Dehnungsbehinderung und ändert den Spannungszustand in der heißen Zone kaum. Allerdings ist der Darstellung in **Bild 6.9e** eine deutliche Verschiebung der Membranwand nach außen bei gleichzeitiger Zunahme der Wandstärke zu entnehmen. Während die chemische Dehnung Wandstärke und deren Position wenig verändert, treten an der Innenseite hohe Druckspannungen und an der Außenseite hohe Zugspannungen auf. Dies trifft für alle Hauptspannungen zu. An der Membranoberfläche befinden sich die einwirkenden Drücke und der unter einem radialen Dehnungsgradient stehende Werkstoff somit nicht mehr im Gleichgewicht. Aufgrund der isotropen chemischen Dehnung bleibt die Tangentialspannung 5 MPa niedriger als die Axialspannung und die Spannungsänderungen an den Oberflächen sind mit $\Delta \sigma \approx 74 \text{ MPa}$ identisch.

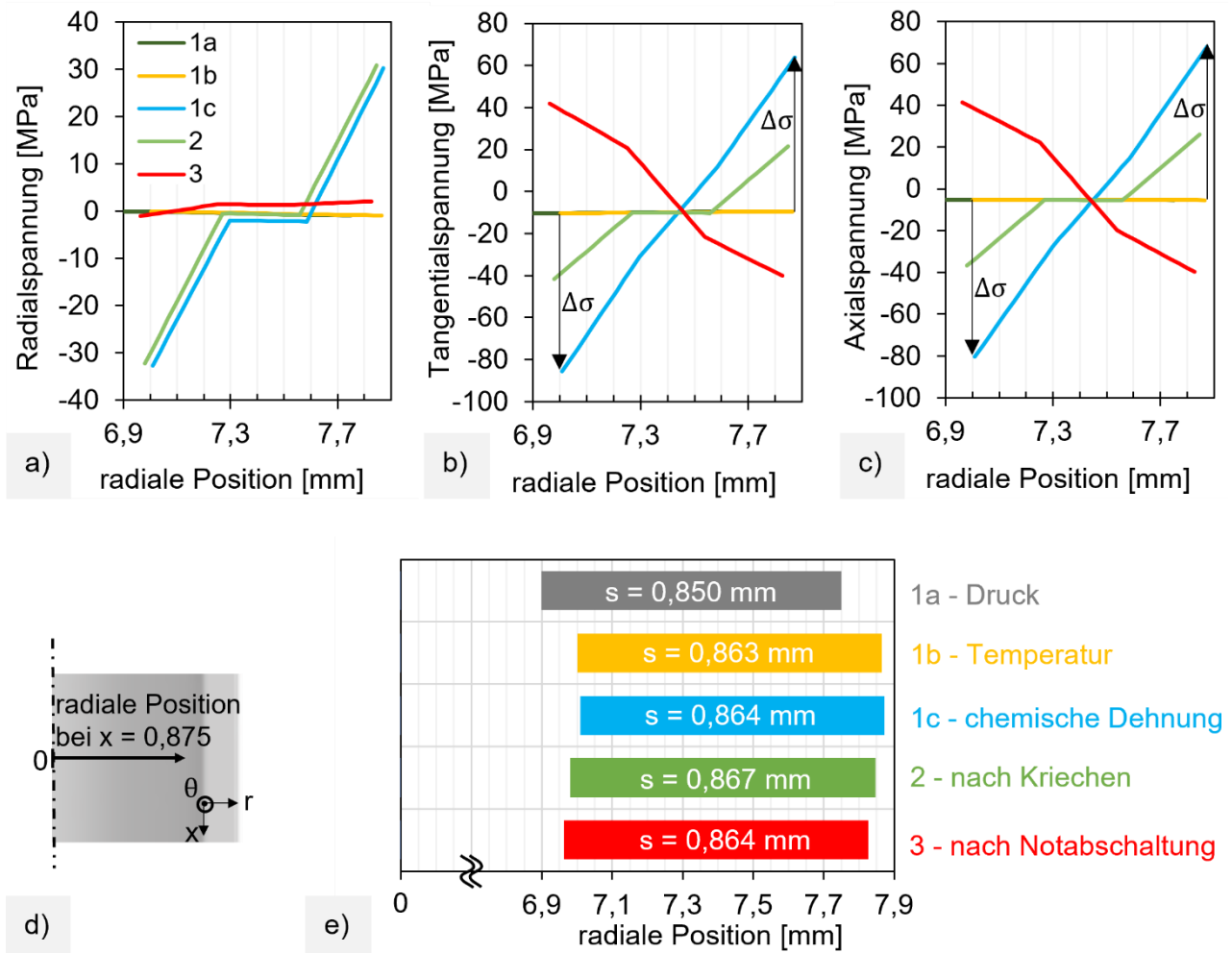


Bild 6.9: (a-c) Verlauf der Spannungscomponenten in der Membranwand in radialer Richtung nach den Teilschritten 1a, 1b, 1c, 2 und 3 der FE-Simulation, ausgelesen an vier Knotenpunkten, d) Skizze zur Darstellung der radialen Position bei der Membranlänge $x = 0,875$ ($T \approx 850^\circ\text{C}$), e) Position und Stärke der Membranwand. Daten (auch an der Stelle $x = 0,125$ und $x = 0,5$) sind in Dokument D in [1] publiziert.

Durch Kriechen in Schritt 2 können Axial- und Radialspannungen insbesondere an den unter höheren Spannungen stehenden Oberflächen relaxieren. Die Radialspannungen relaxieren vernachlässigbar, führen jedoch zur Relativverschiebung der Membranwand nach innen. Nach der Notabschaltung ist das Membranrohr nahezu frei von Radialspannungen. Die in **Bild 6.9e** sichtbare Verschiebung und Verdickung nach Schritt 3 ist auf die noch hohe Temperatur von 765°C zurückzuführen. Das Fehlen der Drücke führt in axialer und tangentialer Richtung zu einer Inversion der Spannungen, sodass innen 40 MPa Zug- und außen 40 MPa Druckspannungen vorliegen. Dieser symmetrische innere Spannungszustand nach Schritt 3, in dem nur noch die Temperaturen wirken und keine Dehnungsbehinderung (bei $x = 0,875$) auftritt, ist plausibel, da das Integral der Spannungen über den Radius wie erwartet Null ergibt.

6.3.4 Positionierungseffekten beim Kreisringtest

Die Wandstärke s hat in der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung den dominierenden Einfluss auf die berechnete Biegefestigkeit des Kreisringtests. Aus diesem Grund wurde bei der Probenpositionierung, soweit dies mit dem Auge möglich war, darauf geachtet dünne/dicke Bereiche seitlich zu orientieren. Beispielsweise bewirkt die Abweichung der Wandstärke vom Mittelwert $\bar{s} = 920 \mu\text{m}$ mit einem Minimum von $750 \mu\text{m}$ (am Bruchsprung) oder $650 \mu\text{m}$ (Am Membranende) Veränderungen der einwirkenden Spannungen von 86 MPa auf 129 MPa oder 173 MPa . Hierfür wurden folgende Annahmen getroffen: $l = 10 \text{ mm}$, $F = 500 \text{ N}$ und $d_a = 15,5 \text{ mm}$. Die Positionierung der Kreisringe relativ zur dünnsten Wandstärke bestimmt jedoch, ob es zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Maximalspannung σ_{\max} kommt. Dies ist exemplarisch an **Bild 6.10** dargestellt.

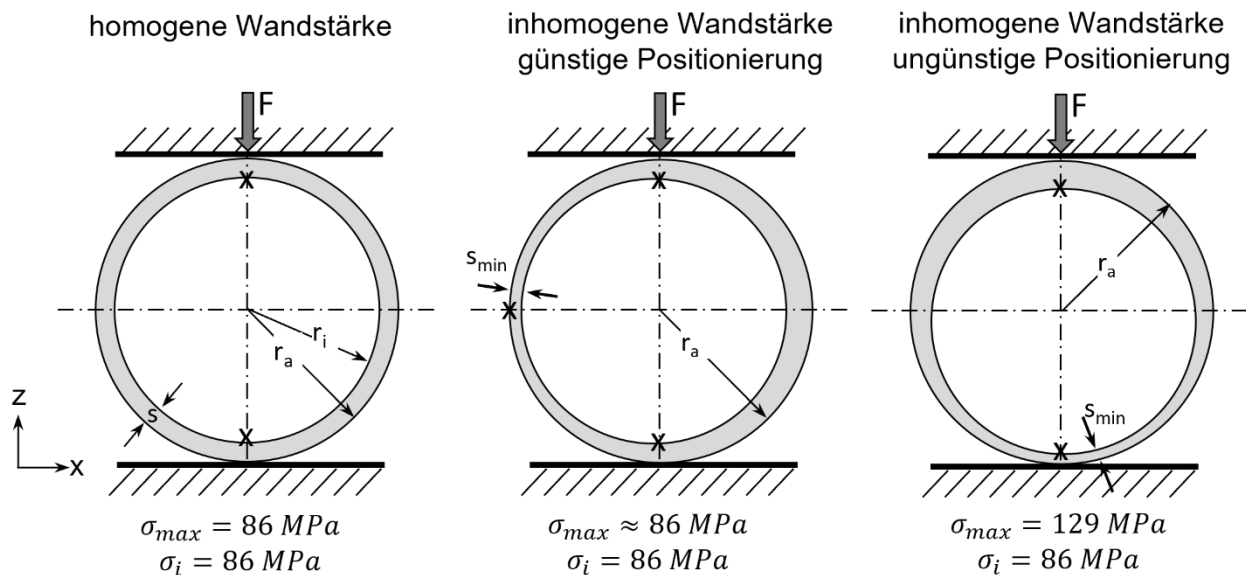


Bild 6.10: Schematische Darstellung des Einflusses der Positionierung von Kreisringen mit inhomogener Wandstärke auf die beim Bruch vorliegenden Spannungen σ_{\max} und die im Versuch ermittelten Bruchspannungen σ_i .

6.3.5 Analyse der Eigenformen und -frequenzen

Bei der Konstruktion des Oxycoal-Moduls wurde nicht auf mögliche Resonanzen geachtet. Die Membranen wurden über enge Passungen und O-Ring-Dichtung in den wassergekühlten Zwischenflansch eingesetzt, welcher mit dem unteren Kessel verschraubt war. Der untere Kessel war mit dem Zwischenflansch und dem betonierten Hallenboden steif verschraubt. Vermutlich liegt aufgrund des O-Rings daher ein schwach gedämpftes System vor, in dem durch Anregung in der Nähe der Eigenfrequenz Resonanz auftreten kann. Denkbare anregende Aggregate sind der Kompressor, die Vakuumpumpe oder Hochfrequenzpulsatoren für Ermüdungsprüfung. Zur Identifizierung von Eigenfrequenzen und

Eigenformen der Membranen wurde mit dem gleichen Modell wie in **Bild 2.13b** im initialen Zustand eine Modalanalyse durchgeführt. Die Absicht der Untersuchung liegt darin, die Wahrscheinlichkeit eines Membranversagens aufgrund der Resonanz mit einer charakteristischen Frequenz von Aggregaten in der Umgebung zu bewerten.

Die Eigenfrequenzen der ersten 20 Eigenmoden sind in **Bild 6.11** links dargestellt. Die erste Eigenfrequenz liegt bei 1,7 kHz. Zwischen 7 und 8 kHz treten insgesamt 9 Eigenmoden auf. Dieser Bereich ist besonders gefährdet für eine Resonanz. Im Falle einer Anregung nahe einer bestimmten Eigenfrequenz, würde das Membranrohr die zugehörige Eigenform mit äquidistanten Knoten- und Wellenpositionen annehmen. **Bild 6.11** zeigt exemplarisch die Eigenformen der Mode 5 und 20. Es gibt Moden, bei denen die maximale Auslenkung an der Position $x = 0,25$ vorliegt.

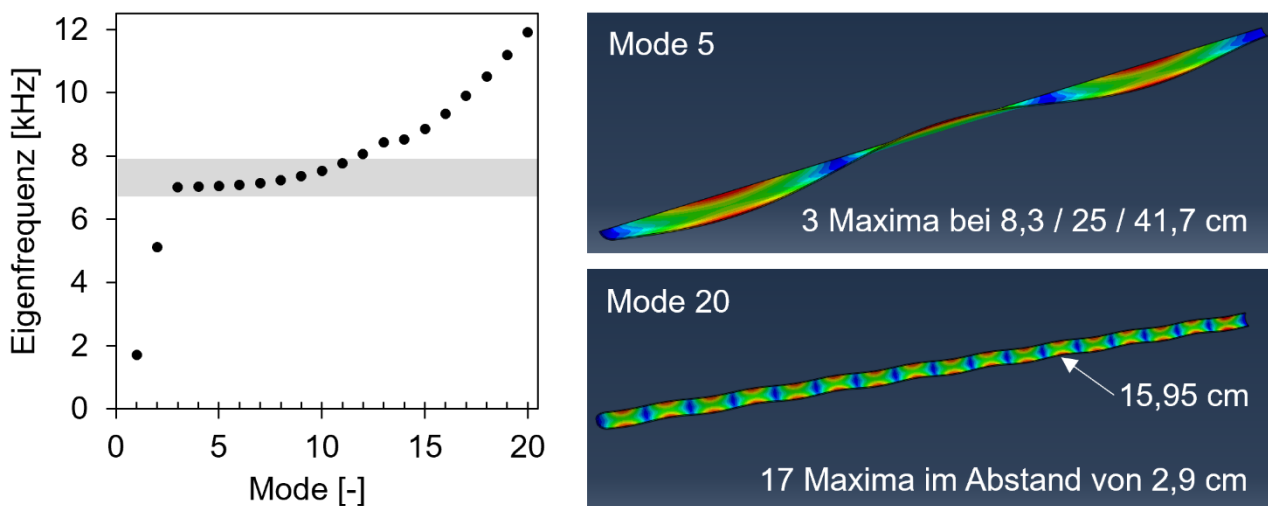


Bild 6.11: Ermittelte Eigenfrequenzen der ersten 20 Moden sowie exemplarische Eigenformen bei Mode 5 und 6 (Skalierungsfaktor der Verschiebungen: 10).

Die rotierenden Aggregate in der Umgebung weisen deutlich zu hohe oder zu niedrige Arbeitsfrequenzen auf, um als direkte Anreger in Frage zu kommen. Der Kompressor arbeitet mit 88,2 kHz, die Vakuumpumpe bei 90 oder 108 kHz, die Schwingprüfung mittels diverser Prüfmaschinen in der benachbarten Prüfhalle 1 wird mit 10-150 Hz durchgeführt. Die in **Bild 6.12** dargestellte Frequenzmessung ergab zahlreiche Obertöne und Interferenzen, die insbesondere am Boden messbar sind.

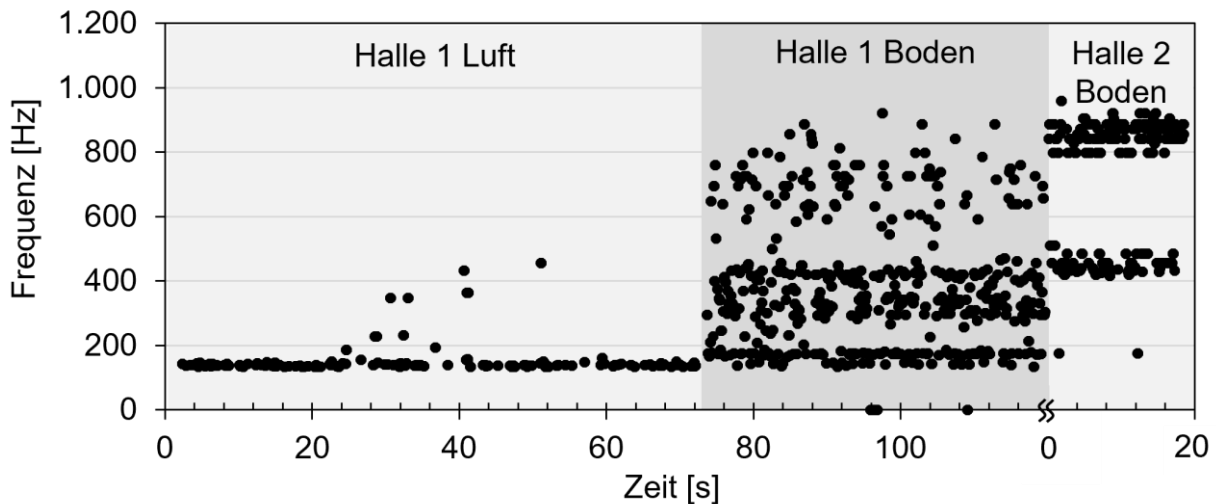


Bild 6.12: Frequenzmessung in Prüfhalle 1 und 2 nach dem Modulbetrieb mittels Phyphox [306].

In Prüfhalle 2, in der das Oxycoal-Modul betrieben wurde, wurde keine Messung während des Modulbetriebs und laufendem Kompressor und Vakuumpumpe durchgeführt. Die gemessenen Bodenschwingungen entstammen Prüfständen zur Untersuchung der Wälzfestigkeit und liegen unterhalb der ersten Eigenfrequenz, weshalb sie keine Resonanz der Membranrohre verursachen können. Über den Boden werden offensichtlich keine Schwingungen von Halle 1 zu Halle 2 übertragen. Weitere eindeutige Rückschlüsse können nicht gezogen werden.

6.3.6 Verdampfungsrate

6.3.6.1 Vergleich eigener Verdampfungsraten mit [189]

PÖNICKE ermittelte an gelöteten Einzelverbunden eine lineare Verdampfungsrate von $\dot{l} = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm/s}$ [189]. Dieser Wert lässt sich über die Dichte von Silber ($\rho_{\text{Ag}} = 10,49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) in eine flächenbezogene Verdampfungsrate konvertieren:

$$\dot{m}/A = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot A} = \frac{\Delta V \cdot \rho}{\Delta t \cdot A} = \frac{\Delta l \cdot A \cdot \rho}{\Delta t \cdot A} = \frac{\Delta l \cdot \rho}{\Delta t} = \dot{l} \cdot \rho \quad (36)$$

Daraus ergibt unter der Annahme der vollen Dichte von Silber:

$$\dot{m}/A = 4,2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 10,49 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 10^3 \frac{\text{mg}}{\text{g}} = 4,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \quad (37)$$

Dieser Wert ist eine Zehnerpotenz höher als die in dieser Arbeit bestimmten Verdampfungsraten.

6.3.6.2 Abschätzung der Lebensdauer

Der Ausdruck in Gleichung (36) lässt sich zur Lebensdauer Δt umformulieren:

$$\Delta t = \frac{\Delta l \cdot \rho}{\dot{m}/A} \quad (38)$$

Mit einem maximal zulässigen $\Delta l = 460 \mu\text{m}$ der halben Membranwandstärke und dem oberen/unteren Grenzwert der Verdampfungsrate aus **Tabelle 3.9** ergibt sich das Zeitintervall, innerhalb dessen das Lot vollständig verdampft sein wird:

$$\Delta t_{\max} = \frac{0,046\text{cm} \cdot 10490\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}}{5,3 \cdot 10^{-6}\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}} = 9,1 \cdot 10^7 \text{s} = 25300\text{h} \quad (39)$$

$$\Delta t_{\min} = \frac{0,046\text{cm} \cdot 10490\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}}{10 \cdot 10^{-6}\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}} = 4,83 \cdot 10^7 \text{s} = 13400\text{h} \quad (40)$$