

Verbundvorhaben
*„Metallische bipolare Platten aus beschichteten
Hochleistungswerkstoffen – miniBIP“*

FKZ: 03ET2045B

Schlussbericht des Partners
Outokumpu Nirosta GmbH
Für das Teilprojekt

„Werkstoffkonzepte für metallische Bipolarplatten“

Verfasser: Dr. Jochen Müller

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt liegt beim Autor



1. Aufgabenstellung

Kernziel des Teilvorhabens ist die Entwicklung von Werkstoffkonzepten auf Basis von oberflächenveredeltem rost- und säurebeständigem Stahl (RS-Stahl) als Material für metallische bipolare Platten in der Niedertemperatur(NT)-Proton-Exchange-Membrane(PEM)-Brennstoffzelle. Neben der Entwicklung von solchen Verfahren zur Oberflächenmodifikation von RS-Stahl soll deren Potenzial als bandtaugliches Verfahren untersucht werden. Darüber hinaus wird bei der Werkstoffoptimierung ein erhöhtes Umformvermögen gegenüber bisherigen austenitischen RS-Stählen angestrebt, um die bipolaren Platten mit anspruchsvollen Kanalgeometrien realisieren zu können. Am Projektende soll einerseits die prinzipielle Eignung von oberflächenveredeltem RS-Stahl als Werkstoff für metallische bipolare Platten anhand von Prototypen-Brennstoffzellenstapeln im Leistungsbereich mehrerer kW gezeigt werden, andererseits soll aber auch der Ausblick auf bandtaugliche und damit wirtschaftliche Massenfertigungsverfahren zur Oberflächenveredelung von RS-Stahl mit verbessertem Umformvermögen erarbeitet werden.

Mit der bei Daimler entwickelten NT-PEM-Brennstoffzelle steht eine neuartige, für den Fahrzeugbau hochinteressante Energiequelle zur Verfügung. Voraussetzung für ihren flächendeckenden Einsatz ist aber die Erreichung höherer Leistungsdichten, bei gleichzeitig kleineren Baugrößen. Darüber hinaus müssen Anforderungen an typische Lebensdauern eines Automobils erfüllt sowie maximale Funktionssicherheit gewährleistet werden. Grundsätzlich steht neben einer verbesserten Funktionalität auch die ökologische Gesamtbilanz im Mittelpunkt des Interesses. Im folgenden sind die wesentlichen technischen Herausforderungen und die daraus abzuleitenden Entwicklungsziele dieses Teilprojekts aufgezeigt.

Die bei der NT-PEM-Brennstoffzelle bisher verwendeten Bipolarplatten aus Graphit und Graphit-Kompositen eignen sich jedoch aufgrund der aus Gründen der mechanischen Festigkeit und Gasdichtigkeit notwendigen Plattendicke von 3 bis 4 mm und des damit verbundenen viel zu hohen Baumaßes und aufgrund der aufwendigen Herstellung langfristig nicht für den Einbau in Fahrzeugen für den Individualverkehr. Anzustreben ist daher der Einsatz von metallischen Bipolarplatten. Durch den Einsatz dünner RS-Stahlbleche mit Dicken im Bereich von 0,1 mm können wesentlich stabilere und kompaktere Brennstoffzellen gebaut werden, insbesondere die sehr gute Gasdichtigkeit von RS-Stahl gestattet die Verwendung solch dünner Bleche. Darüber hinaus bietet eine solche kompakte Brennstoffzellenstapelbauweise ein wesentlich besseres Aufheizverhalten gegenüber Stapeln mit graphitischen Bipolarplatten aufgrund der insgesamt kleineren Wärmekapazität. Dies ist ein entscheidender Aspekt zur Verbesserung der Kaltstartfähigkeit.

RS-Stahlbleche haben jedoch den Nachteil einer, je nach Werkstoff, nicht ausreichenden Korrosionsbeständigkeit beim Einsatz in heißer Schwefelsäure. [62, 63] Zusätzlich „vergiften“ Chrom-, bzw. Nickelionen, die aus dem RS-Stahl freigesetzt werden können, die Brennstoffzelle. Außerdem hat die

korrosionsschützende Passivierungsschicht des RS-Stahls im unbeschichteten Zustand einen zu hohen Kontaktwiderstand, welcher zu ohmschen Verlusten und damit einer Senkung der Effizienz führen. Ein weiteres Kriterium zur Herstellung von Brennstoffzellenstapeln mit hohen Leistungsdichten ist die effektive Zuführung von Brenngas und Oxidans sowie die Abführung des Produktgases Wasserdampf. Dies erreicht man über metallische bipolare Platten, die spezielle Kanalgeometrien aufweisen. Letztere lassen sich nur mit Werkstoffen mit sehr gutem Umformvermögen mit Verfahren wie z.B. der Außenhochdruckumformung(AHU) realisieren.

Ziel des Projektes ist daher die Entwicklung von maßgeschneiderten Kombinationen aus Werkstoffen und Oberflächenmodifikationen für metallische bipolare Platten auf Basis von RS-Stahl, die sich insbesondere für den Einsatz in der bei Daimler entwickelten NT-PEM-Brennstoffzelle eignen. Um eine wirtschaftliche Herstellung zu gewährleisten, werden vorrangig Oberflächenmodifikationen angestrebt, die sich auch für die Abscheidung in einem kontinuierlichen Bandbeschichtungsprozess auf Metallband eignen. Es handelt sich somit um einen völlig neuartigen, bislang nicht umgesetzten Ansatz zur Herstellung von metallischen Bipolarplatten. Darüber hinaus soll das Umformvermögen der bisher verwendeten RS-Stahlgüte 1.4404 durch gezielte Anpassungen der Werkstoffanalyse und weiteren Verarbeitungsschritte (Gießen, Walzen, Glühen) verbessert werden.

2. Voraussetzungen

Die Entwicklung der Oberflächenmodifikationen erfolgt gemeinsam mit den Fraunhofer Instituten für Werkstoff- und Strahltechnik in Dresden (FhG-IWS) und dem Institut für Schicht und Oberflächentechnik in Braunschweig (FhG-IST). Bei der Outokumpu Nirosta GmbH (OTK) steht insbesondere die Untersuchung der anwendungstechnischen Eigenschaften der oberflächenveredelten RS-Stählen - wie z. B. mechanische Eigenschaften - im Mittelpunkt, die relevant für die Herstellung der fertigen Bipolarplatten sind. Zu Beginn des Projekts wurden bei der Forschung und Entwicklung der ThyssenKrupp Steel Europe AG (TKSE-FuE) umfangreiche, elektrochemische Untersuchungen unter brennstoffzellennahen Bedingungen durchgeführt, die ein grundlegendes Verständnis der an der Oberfläche ablaufenden Prozesse, aber auch ein schnelle Aussage über die Eignung der Kombinationen aus Werkstoff und Oberflächenmodifikation gestatten. Ab Oktober 2013 wurden auch diese Untersuchungen bei der Outokumpu Nirosta GmbH durchgeführt.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben hatte eine Laufzeit vom 01.06.2012-30.11.2015 die auf Grund von Verzögerungen im Projekt kostenneutral bis zum 30.06.2016 verlängert wurde. Die Aufgaben wurden in Arbeitspakete eingeteilt, die entsprechend dem Projektfortschritt abgearbeitet wurden. Für Outokumpu Nirosta waren dies im Wesentlichen die Herstellung eines Referenzwerkstoffes auf Basis

vom Projektpartner Daimler zur Verfügung gestellter Werkstoffanalysen. Im weiteren Verlauf waren fünf Versuchsschmelzen herzustellen, die bezüglich ihrer umformtechnischen und korrosionschemischen Eigenschaften optimiert werden sollten. Die weiteren Arbeitspakete befassten sich mit der mechanisch-technologischen Qualifizierung der Werkstoffe und der elektrochemischen ex-situ Korrosionsuntersuchungen der beschichteten und unbeschichteten Proben der Präzisionsbänder. Der Projektfortschritt wurde in regelmäßigen Projekttreffen der beteiligten Partner kommuniziert und der weitere Verlauf des Projekts festgelegt.

4. Stand der Wissenschaft und Technik vor Durchführung des Projekts

Der aktuelle Fokus der Forschung an metallischen Werkstoffen für BIP in PEM-Brennstoffzellen ist vor allem auf die Niedertemperatur(NT)-PEM-Brennstoffzelle ausgerichtet. Als wichtigster Werkstoff ist hier der RS-Stahl zu nennen, aber auch Titan, Nickel und Aluminium sind als mögliche Werkstoffkandidaten untersucht worden.

Den wichtigsten Vorteilen der metallischen Werkstoffe wie

- sehr guter Verarbeitbarkeit
- geringer notwendiger Materialdicke (hohe Stabilität)
- sehr guter Gasdichtigkeit stehen zwei gewichtige Nachteile gegenüber:
- Neigung zur Korrosion unter den Bedingungen der PEM-Brennstoffzelle und
- erhöhter Kontaktwiderstand im Dauerbetrieb einer Brennstoffzelle, verursacht durch die sich auf RS-Stählen, Titan oder Aluminium bildenden dünnen Oxidschichten

Daher wurden vorwiegend beschichtete oder oberflächenmodifizierte metallische Substrate als mögliche Werkstoffe untersucht. Die Beschichtung bzw. Oberflächenmodifikation soll dabei einen geringen Kontaktwiderstand sicherstellen und gleichzeitig das Substrat vor Korrosion schützen.

Die dabei verwendeten Techniken zur Oberflächenmodifikation umfassen zum einen physikalische und chemische Dampfphasenabscheidung (PVD/CVD), aber auch thermische Nitriertechniken. Mit diesen Verfahren werden vor allem elektrisch leitfähige Metallnitride, -oxide, -carbide, aber auch kohlenstoffbasierte, graphitähnliche Schichtsysteme appliziert wurden. Dabei zeigen letztere eine besonders gute elektrische Leitfähigkeit sowie Beständigkeit unter typischen Bedingungen der NT-PEM-Brennstoffzelle und verbinden somit die Vorteile von metallischen Werkstoffen mit denen von Graphit. Auch elektrochemisch aus Lösungen aufgebraute, elektrisch leitfähige Polymere wie Polyanilin (PANI) und Polypyrrol (PPY) sind Gegenstand der Forschung. Diese offenbarten aber zum Teil Haftungsprobleme und zeigten nicht die geforderte signifikante Verbesserung des elektrischen Kontaktwiderstands. Innerhalb der kohlenstoffbasierten Schichtsysteme zeigen insbesondere durch PVD- und CVD-Verfahren aufgebraute, amorphe Kohlenstoffschichten die größten Verbesserungen im Hinblick auf Korrosionsbeständigkeit und Senkung des Kontaktwiderstandes [15-23]. Beispielsweise erhöht eine auf einem RS-Stahl (AISI 304) aus der Gasphase (C_2H_2 , $T = 680^\circ C$)

abgeschiedene Graphit-schicht die Korrosionsbeständigkeit annähernd auf das Niveau von Graphit-Komposit-Werkstoffen, auch der Kontaktwiderstand wird gegenüber unbeschichtetem RS-Stahl deutlich gesenkt. Dies zeigen Einzelzellmessungen, bei denen Graphit mit beschichtetem und unbeschichtetem RS-Stahl verglichen wurde [15]. Ähnliche Resultate zeigen auch amorphe Graphitschichten auf Substraten aus RS-Stahl [16] bzw. Titan [17,18]; diese Schichten wurden durch ein PA-CVD Verfahren abgeschieden. So genannte DLC-Beschichtungen erhöhen zwar die Korrosionsbeständigkeit, beispielsweise von Aluminium, allerdings bringen sie keine Verbesserung des Kontaktwiderstandes [23]. Elektrisch leitfähige Polymere hingegen verbessern die Korrosionsbeständigkeit von RS-Stählen nur geringfügig und erhöhen sogar den Kontaktwiderstand. Ebenso erweisen sich die elektrochemischen Abscheideverfahren als nicht immer reproduzierbar und geeignet für eine Massenproduktion [44-47].

Im Bereich der metallischen Oberflächenmodifikationen zeigen sich vor allem die nitridbasierten Schichtsysteme als besonders geeignet, da sie in der Regel eine erhebliche Verringerung des Kontaktwiderstandes und eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit der verwendeten Grundwerkstoffe gewährleisten und sich außerdem über wirtschaftlich akzeptable und teilweise massentaugliche Herstellungsverfahren erzeugen lassen. Eine technisch gängige Methode, z. B. Chromnitrid-Schichten (Cr_xN) auf chromhaltigen Grundwerkstoffen (RS-Stähle bzw. Cr-Ni-Basislegierungen) zu erzeugen, ist das thermische Nitrieren in einer Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen über 600 °C [1-7]. Erste elektrochemische Untersuchungen an thermisch nitrierten Werkstoffen in sauren Elektrolyten zeigen eine verbesserte Beständigkeit und damit das Potenzial, auch in der PEM-Brennstoffzellen eingesetzt zu werden. Allerdings ist die Methode des thermischen Nitrierens auf Werkstoffe begrenzt, die die Wärmebehandlung von 600 °C oder höher ohne Schaden überstehen. Ein weiterer Weg den Kontaktwiderstand erheblich zu senken, bei gleichzeitig gleich bleibender oder verbesserter Korrosionsbeständigkeit, ist das Plasmanitrieren von RS-Stählen bei deutlich niedrigeren Temperaturen (300-400 °C). Dabei entsteht durch eine Plasmabehandlung in Stickstoffatmosphäre eine dünne Schicht an der Werkstoffoberfläche, die mit Stickstoff angereichert ist und eine exzellente elektrische Leitfähigkeit aufweist [31-36]. Ebenso eignen sich Schichten aus Titanitrid (TiN), erzeugt durch unterschiedliche PVD-Verfahren [24-30], allerdings sind sie bei weitem nicht so langzeitstabil in Brennstoffzellen ähnlichen Umgebungen wie die oben erläuterten Chromnitridschichten. Auch goldbeschichtete RS-Stähle [8, 10] bzw. Titan [9] wurden untersucht, allerdings sind hier vor allem wirtschaftliche Aspekte ausschlaggebend dafür, dass dieses System in der Literatur als nicht geeignet für die Massenproduktion angesehen wird. Darüber hinaus zeigen sich vor allem bei dünnen, aufgedampften Goldschichten Haftungsprobleme. Schichten aus leitfähigen transparenten Oxiden (ITO, FTO) [11-14], Titancarbid-schichten (TiC) [37] bzw. Nickelcobaltborid-schichten [38] wurden untersucht, erhöhen aber alle den elektrischen Kontaktwiderstand der beschichteten Grundwerkstoffe.

Zusätzlich zu beschichteten metallischen Werkstoffen sind auch unbeschichtete Werkstoffe wie kommerziell erhältliche RS-Stähle [51-58], neue Speziallegierungen [59] und amorphe metallische Legierungen („metallische Gläser“) [60, 61] Gegenstand der aktuellen Brennstoffzellenforschung. Von den unbeschichteten RS-Stählen hat mit Abstand der beständigste Werkstoff 1.4539 [904L] auch die besten Eigenschaften als möglicher Werkstoff für metallische Bipolarplatten (geringster Kontaktwiderstand, beste Korrosionsbeständigkeit in verdünnter Schwefel- und Phosphorsäure) [53]. Aber auch neue Speziallegierungen, die aus einem austenitischen RS-Stahl (18Cr-12Ni-4Mo) durch Zugabe von Lanthan, Wolfram bzw. Tantal erzeugt wurden, weisen eine erheblich verbesserte Korrosionsbeständigkeit auf, ebenso wie einen etwas geringeren Kontaktwiderstand im Vergleich zum Referenz-RS-Stahl [59]. Auch hier gibt es sicherlich Potenzial, konventionelle RS-Stähle durch eine Randschichtmodifikation mit Wolfram oder Tantal als geeignete Werkstoffe für bipolare Platten in der NT-PEM-Brennstoffzelle zu ertüchtigen. Die amorphen Legierungen sind vor allem durch ihren deutlich höheren Kontaktwiderstand gekennzeichnet und eignen sich daher nicht als möglicher Werkstoff. [60, 61].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass vor allem Oberflächenmodifikationen basierend auf Stickstoff bzw. Kohlenstoff als aussichtsreichste Kandidaten für den Einsatz in der NT-PEM-Brennstoffzelle in Frage kommen. Daher wurden gemeinsam mit den Partnern FhG-IWS und FhG-IST folgende Oberflächenmodifikationen ausgewählt, die innerhalb des Projektes untersucht und weiterentwickelt werden sollten:

1. Nitridische Systeme: Stickstoffreiche Systeme besitzen neben einer guten Korrosionsbeständigkeit im Allgemeinen hohe elektrische Leitfähigkeiten. Sie lassen sich auf mehreren Wegen erzeugen: durch die Anreicherung des randnahen Bereiches von RS-Stählen mit Stickstoff unter Ausbildung der so genannten S-Phase, welche nachgewiesenerweise die benötigten Eigenschaften aufweist. Dies kann durch das Plasmanitrieren von RS-Stählen unter bestimmten Bedingungen geschehen, oder durch die Abscheidung von Nitriden, wie z.B. TiN auf der von der Passivschicht befreiten RS-Stahloberfläche.
2. Graphitische Systeme: Da Bipolarplatten aus Graphit in NT-PEM-Brennstoffzellen erfolgreich zum Einsatz kommen, erscheint es sinnvoll, durch den Einsatz der Oberflächentechnik die Vorteile einer graphitischen Oberfläche mit der mechanischen Stabilität eines RS-Stahlsubstrates zu verbinden.
3. Das System Titan-Bor-Stickstoff/Kohlenstoff (TiBX) mittels PA-CVD-Verfahren. TiBX-Verbindungen sind im Allgemeinen sehr beständig unter korrosiven Bedingungen (Passivschichtbildung). Darüber hinaus kann ihre elektrische Leitfähigkeit gezielt durch die Wahl der Abscheideparameter eingestellt werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Verwendung von RS-Stahl als Werkstoff ist die ausgezeichnete Umformeignung verbunden mit moderaten Kosten. Die üblicherweise verwendeten austenitischen

RS-Stahlorten 1.4306 und 1.4404 [51-57] weisen bereits eine sehr gute Umformung auf mit Bruchdehnungen A80 über 44%. Im Rahmen dieses Projektes sollen aber weitere Verbesserungen durch gezielte Anpassung der Herstellungsschritte von der Schmelze bis hin zum Präzisionsband erreicht werden. Unter anderem sind Optimierungen innerhalb bestehender Werkstoffnormen sowohl bei der Werkstoffanalyse (Zusammensetzung) als auch bei der Fertigung (u.a. Gießprozess, Glühbedingungen) geplant. [65,66].

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Outokumpu Nirosta übernimmt die Entwicklung und Fertigung eines Werkstoffes, der dem von Daimler erarbeiteten Werkstoffprofil entspricht. Dies umfasst die komplexe Fertigung von der Schmelze bis zum Präzisionsband, die Werkstoffcharakterisierung und die Lieferung von Probenmaterial zum Fraunhofer Institut und Daimler. In den Fraunhofer-Instituten fand die Schichtentwicklung statt. Sie lieferten das beschichtete Material zur weiteren Erprobung an OTK und Daimler. Zu Beginn des Projekts wurden die korrosionschemische Charakterisierung an ThyssenKrupp Steel als Unterauftrag vergeben. Ab Oktober 2013 wurden die Arbeiten mit eigenen Ressourcen erarbeitet. Projektpartner Daimler führte Werkstofftests an beschichteten und unbeschichteten Proben aus und fertigte Bipolarplatten und Versuchsstacks zur Erprobung der verschiedenen Werkstoffe und Schichtsysteme unter Praxisbedingungen.

Vom Referenzwerkstoff bis zur endgültigen Versuchsschmelze fand ein regelmäßiger Informationsaustausch zwischen den Verbundpartnern über die Anwendbarkeit der eingesetzten Versuchswerkstoffe und damit verbunden deren zielorientierte Weiterentwicklung statt.

Die Arbeitsteilung und Kommunikationspfade sind im folgenden Netzplan dargestellt.

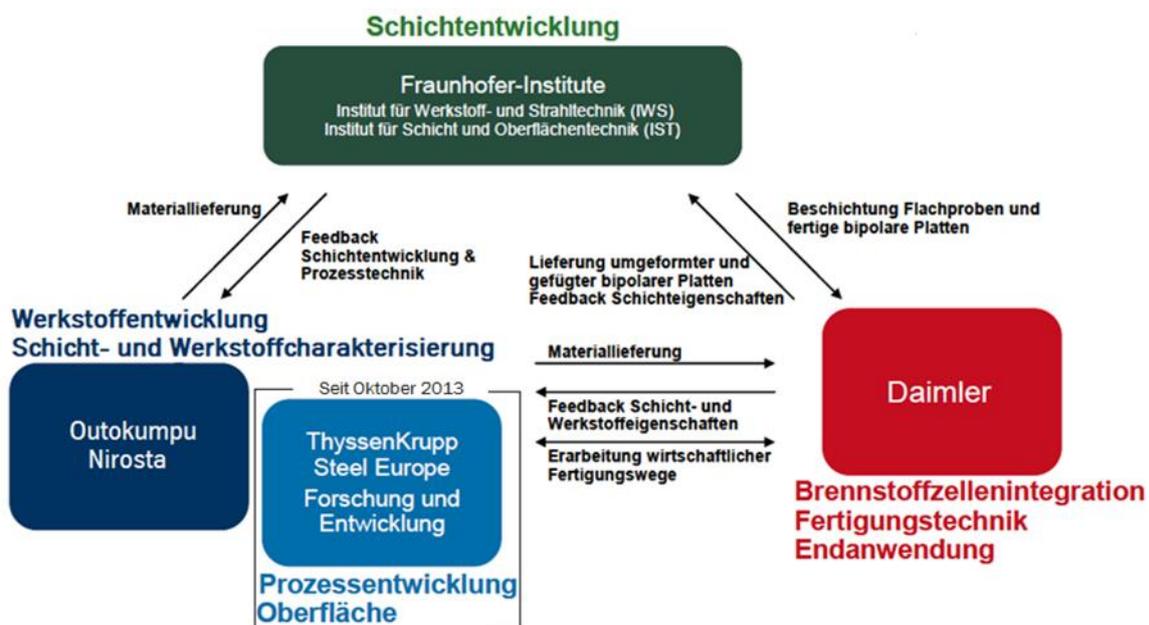


Abb. 1: Netzplan, schematische Darstellung der Arbeitsteilung und Kommunikationspfade

6. Darstellung der Ergebnisse

Zunächst sollte bei Outokumpu Nirosta ein Referenzwerkstoff der Werkstoffgüte 1.4404 als Präzisionsband gefertigt werden, der dem Eigenschaftsprofil des bereits vorhandenen Werkstoffs 1.4404 bei Daimler entspricht. Dieser Referenzwerkstoff stellt den Ausgangspunkt der späteren Werkstoffoptimierung im Rahmen der weiteren Arbeitspakete dar.

Die Erschmelzung des Referenzwerkstoffes erfolgte im Stahlwerk Krefeld über Standarderzeugung Strangguss. Die erzeugte Bramme wurde mit 1,4% Schleifverlust im Warmbandwerk 3 der ThyssenKrupp Steel in Bochum eingesetzt und im Standardaustenitprogramm zu einem 3,3 mm dicken Warmband ausgewalzt.

Im Kaltbandwerk Dillenburg der Nirosta erfolgte die Fertigung eines 0,7 mm dicken Kaltbandes nach Fertigungsverfahren 3C/2B Oberfläche (kaltgewalzt, gegläht, gebeizt, dressiert). Die Fertigstellung zum blankgeglühten (2R) Präzisionsband in 0,1 mm Banddicke fand bei der Tochtergesellschaft Outokumpu Nirosta Präzisionsband GmbH statt.

Die Erzeugung des Referenzmaterials wurde in allen Fertigungsstufen nach Standardverfahren und Parametrierung durchgeführt.

Die sukzessive Werkstoffoptimierung wurde durch Anfertigung von zwei Versuchsschmelzen für metastabile nichtrostende austenitische Stähle entwickelt. Unter den metallischen Werkstoffen, die großtechnisch dargestellt werden, bieten sie das beste Umformverhalten. Das sehr gute Umformverhalten beruht hierbei auf einer verformungsinduzierten partiellen Phasenumwandlung des Gefüges von Austenit in Martensit. Diese Phasenumwandlung kann durch Variation der Legierungselemente gezielt beeinflusst und hinsichtlich der gewünschten Eigenschaften bezüglich der Endanwendung optimiert werden.

Im Hinblick auf eine signifikant verbesserte Umformeignung sollte daher gezielt die Legierungszusammensetzung des Werkstoffs 4404 in zwei Versuchsschmelzen variiert werden (Versuchsschmelze 1 und 3). Außerdem wurden in Hinsicht auf die Korrosionseigenschaften zwei weitere Werkstoffe untersucht. Dazu wurden je eine Schmelze eines Manganaustenits und eines höher legierten Werkstoffs erzeugt (Versuchsschmelze 2 und 4)

Für Versuchsschmelze 1 wurde eine angepasste Analyse der Güte 1.4404 mit abgesenktem Stickstoffgehalt erzeugt, mit dem Ziel die 0,2% Dehngrenze herabzusetzen.

Die Erschmelzung und das Vergießen erfolgten ohne Auffälligkeiten im Stahlwerk Krefeld nach den üblichen Standardparametern für 1.4404, Brammendicke 240 mm.

Die Fertigung eines 0,5 mm dicken Kaltbandes erfolgte nach Fertigungsverfahren 3C/2B im Kaltbandwerk Krefeld mit der anschließenden Fertigung des Präzisionsbandes in Dahlerbrück.

Für Versuchsschmelze 2 wurde ein 14-14 ChromMangan-Austenit mit weniger als 1 Gew% Nickel in 1,7 mm Banddicke über Bandgußverfahren erzeugt. Die Warmbanddurchlaufglühung erfolgte im Kaltwalzwerk Benrath. Das qualitativ beste Band wurde zu einem 0,5 mm Kaltband nach Fertigungsverfahren 3C/2B Oberfläche (kaltgewalzt, gegläht, gebeizt und dressiert) im Kaltbandwerk Krefeld weiterverarbeitet. Die Fertigstellung zu 0,1 mm Präzisionsband wurde im Werk Dahlerbrück durchgeführt.

Die Versuchsschmelze 3 wurde über Stranggussverfahren in Tornio erzeugt, in Hinblick auf eine künftige Versorgung mit Vormaterial aus Finnland nach der Schließung des Stahlwerks in Krefeld. Die chemische Analyse unterscheidet sich durch höhere Mangan- und Kupferanteile.

Die Erschmelzung und das Vergießen erfolgten ohne Auffälligkeiten im Stahlwerk Tornio nach den üblichen Standardparametern, Brammendicke 180 mm. Die Bramme wurde anschließend an der Steckel-Warmbandstraße in Tornio zu einem 3,5 mm dicken Warmband gewalzt.

Die Fertigung des 0,4 mm dicken Kaltbandes erfolgte nach Fertigungsverfahren 3C/2B im Kaltbandwerk Krefeld mit der anschließenden Fertigung des Präzisionsbandes in Dahlerbrück.

Für die Versuchsschmelze 4 wurde nach Diskussion mit dem Partner Daimler der Werkstoff 1.4539 ausgewählt. Dieser Werkstoff ist im allg. in chemisch korrosiven Medien besser Beständig als der 1.4404. Die Versuchsschmelze wurde in Avesta erzeugt und an der dortigen Steckel-Warmwalzstraße zu einem 4,5 mm dicken Warmband gewalzt. Im nächsten Schritt wurde das Warmband im Kaltbandwerk Krefeld entsprechend dem Fertigungsstandard für diese Güte zu Kaltband 1mm mit IIIc / 2B Oberfläche (kaltgewalzt, gegläht, gebeizt und dressiert) verarbeitet. Daraus wurde dann im letzten Verarbeitungsschritt das 0,1 mm Präzisionsband nach Verfahren IIIId / 2R Oberfläche gefertigt und an die Projektpartner ausgeliefert.

Im Projektverlauf wurden die beiden im Zielkonflikt liegenden Werkstoffeigenschaften „gute Umformbarkeit“ und „gute Korrosionsbeständigkeit“ sorgfältig gegeneinander abgewogen. Hierfür wurden Versuchsschmelzen in einem breiten Legierungs- und Eigenschaftsspektrum erzeugt und untersucht. Auf Grund der Eigenschaften der Versuchsschmelzen, die weiter unten dargestellt sind, wurde mit den Projektpartnern festgelegt, dass für die Versuchsschmelze 5 der Werkstoff 1.4404 eingesetzt werden soll.

Der 1.4404 wurde dabei als optimaler Kompromiss von Umformbarkeit und Korrosionsbeständigkeit bewertet. Die für die letzte Versuchsschmelze ausgewählte Zusammensetzung wurde derart gewählt, dass die für die Umformung günstige Martensitbildung verstärkt auftritt. Als Kenngröße diente hierzu, die gemäß DIN EN 10088-1, Anhang D empfohlene Martensitzahl MNA nach Angel und Nohara:

$$MNA = 551 - 462 (C + N) - 9,2 Si - 8,1 Mn - 13,7 Cr - 29 (Ni + Cu) - 18,5 Mo - 68 Nb$$

Es gilt je höher der MNA-Wert desto geringer die Austenitstabilität, desto größer der Anteil an Martensit der sich bei der Umformung bildet (TRIP-Effekt) (Abb. 4.1):

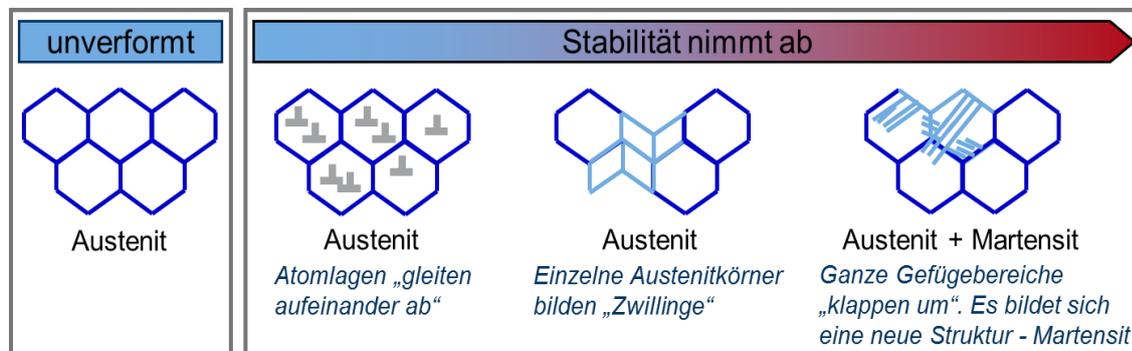


Abb. 2: Änderung des Umformmechanismus mit abnehmender Austenitstabilität

Die speziell nach diesen Kriterien hergestellte Versuchsschmelze hat einen MNA-Wert von -55 und ist gegenüber werkstoffüblichen Werten von -70 deutlich erhöht.

		Charge	C	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	N
Ref	4404.15	528097	0,016	0,83	16,65	2,01	11,01	0,28	0,040
Ref. 2	4301.29	523262	0,026	1,26	18,29	0,22	9,44	0,18	0,017
V1	4404.17	524609	0,021	0,91	16,64	2,32	10,54	0,25	0,016
V2	4373	527686	0,075	14,07	14,10	0,14	1,25	2,41	0,130
V3	4404	301940	0,022	1,53	16,84	2,10	11,15	0,46	0,026
V4	4539.20	303312	0,011	1,39	20,24	4,33	24,12	1,34	0,061
V5	4404.10	306327	0,020	0,93	16,70	2,03	10,00	0,55	0,023

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Referenz- und Versuchsschmelzen

6.1 Metallurgische Qualifikation

Ziel dieses Arbeitspaketes die für die Werkstoffoptimierung notwendige Prüfung der Gefügeeigenschaften

Für die praktische Anwendung der Versuchswerkstoffe zur Herstellung von bipolaren Platten wird ein ausscheidungsfreies austenitisches Gefüge angestrebt. Hierzu müssen die Legierungselemente so aufeinander abgestimmt sein, dass für alle Bestandteile über einen möglichst breiten Temperaturbereich eine vollständige Löslichkeit besteht.

Mit der Simulationssoftware JMatPro wurde die Phasenverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur für die 5te Versuchsschmelze berechnet (Abb. 4 - 8) und zur Festlegung der Prozessparameter bei der Kaltbandfertigung herangezogen. Zur Erreichung eines homogenen austenitischen Gefüges wurden alle Kaltbänder bei einer Glüh­temperatur von 1070°C lösungsgeglüht, da bei dieser Temperatur nur die austenitische Phase thermodynamisch stabil ist. Die Glühzeit wurde so gewählt, dass eventuell vorhandene Ausscheidungen wie Karbide sowie Reste von Delta-Ferrit aus der Erstarrung in Lösung gebracht wurden. In Abbildung 3 ist die Phasenberechnung der Referenzschmelze dargestellt.

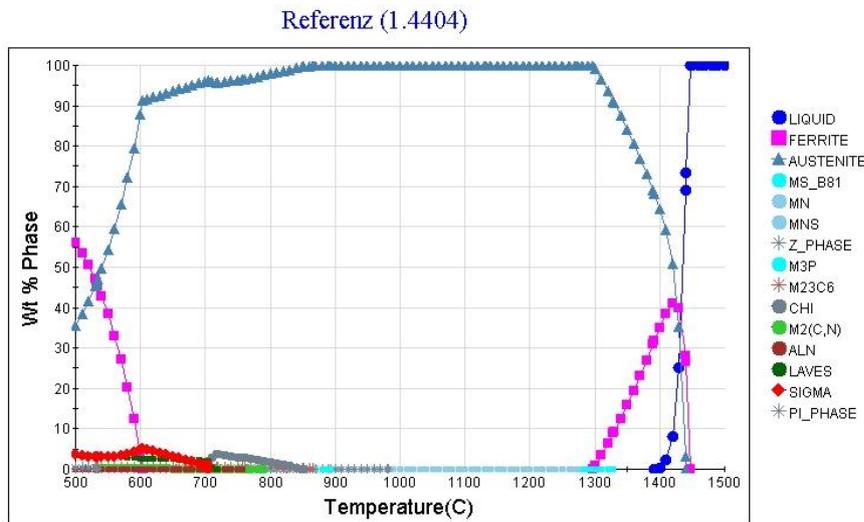


Abb. 3: Temperaturabhängige Phasenverteilung der Referenzschmelze

Versuchsschmelze 1 (1.4404 opt.)

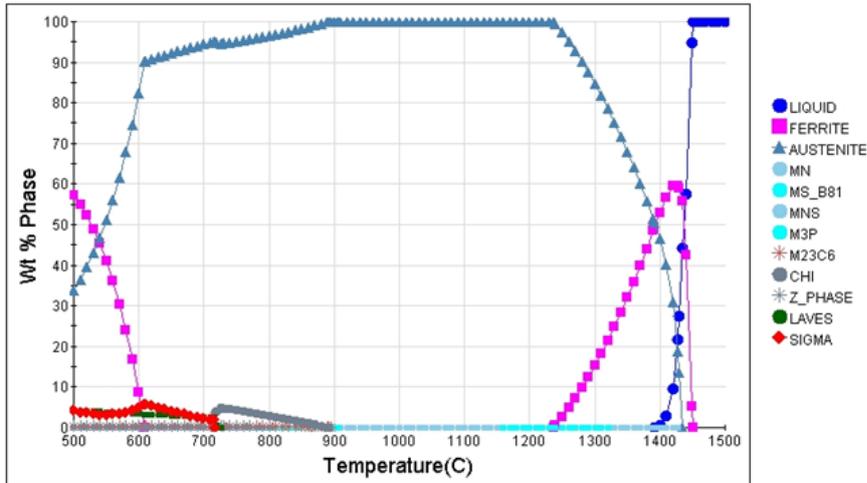


Abb. 4: Temperaturabhängige Phasenverteilung der 1ten Versuchsschmelze

Versuchsschmelze 2 (Manganaustenit)

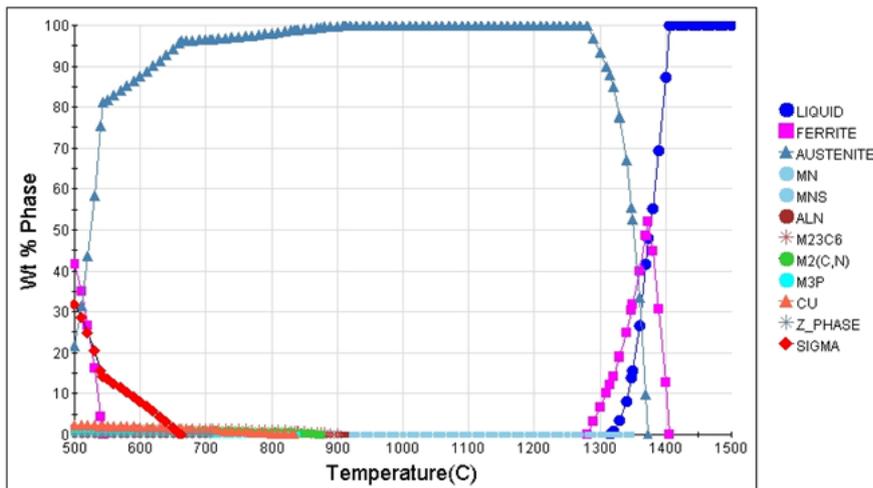


Abb. 5: Temperaturabhängige Phasenverteilung der 2ten Versuchsschmelze

Versuchsschmelze 3 (1.4404 opt.)

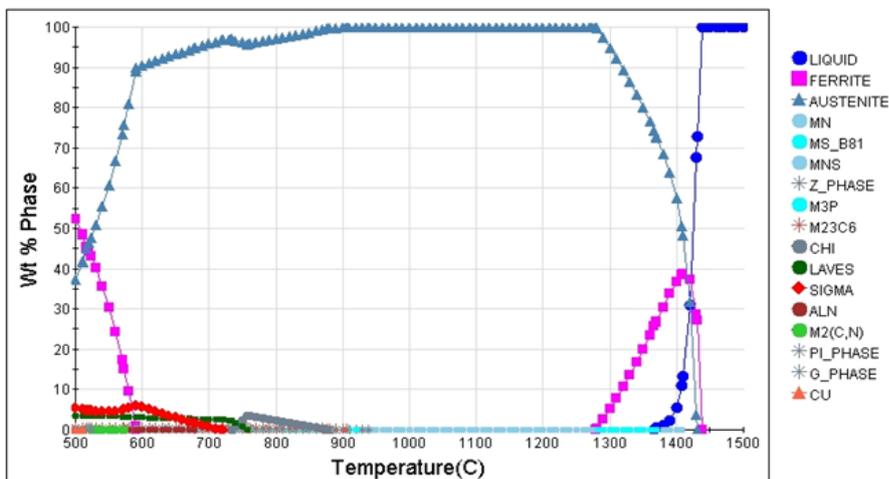


Abb. 6: Temperaturabhängige Phasenverteilung der 3ten Versuchsschmelze

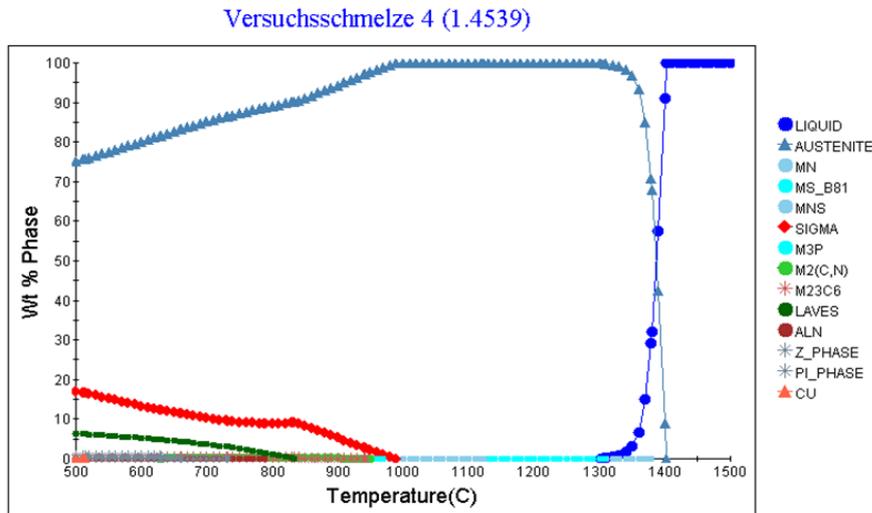


Abb. 7: Temperaturabhängige Phasenverteilung der 4ten Versuchsschmelze

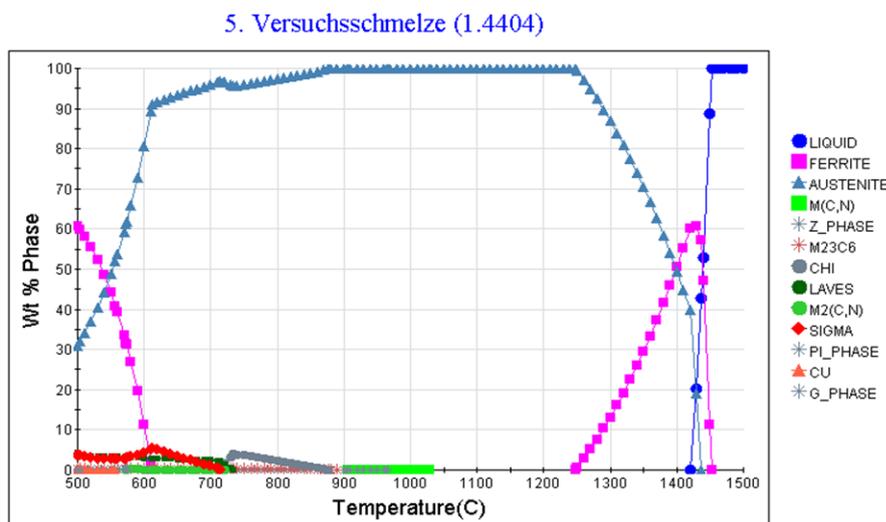


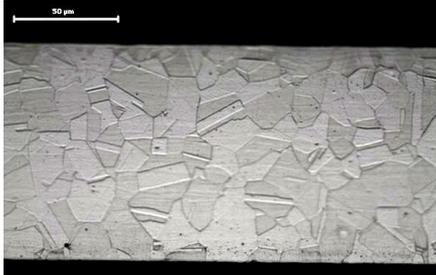
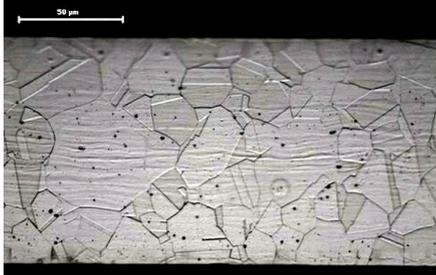
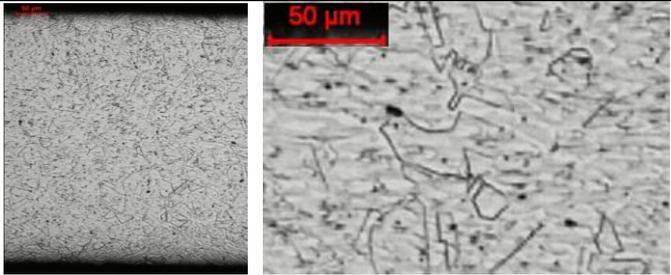
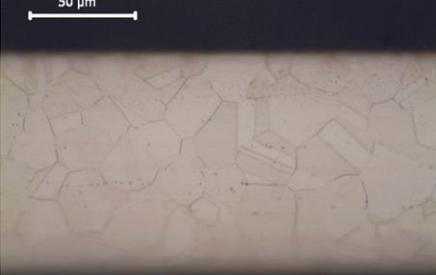
Abb. 8: Temperaturabhängige Phasenverteilung der 5ten Versuchsschmelze

Die Glühung des Kaltbandes dient neben dem Lösungsglühen auch der Rekristallisation des kaltverformten Materials (Abbau von Kaltverfestigungen) und der Einstellung einer gewünschten Korngröße. Eine ausreichend schnelle Abkühlung von Glühtemperatur gewährleistet zudem, dass sich bei der Abkühlung keine unerwünschten Phasen wie Chromkarbide und intermetallische Phasen bilden.

Die Bildung von Chromkarbiden hat einen negativen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit, im speziellen der interkristallinen Korrosion. Ursache hierfür ist eine Chromverarmung im Bereich der Korngrenzen. Der in der Matrix gelöste Kohlenstoff diffundiert besonders schnell an den Korngrenzen des mikrostrukturellen Gefüges und verbindet sich dort mit dem reaktiven Chrom und scheidet sich anschließend als Chromkarbid aus. Durch das Verarmen an freiem Chrom wird der

Aufbau der Passivschicht gestört. In diesen Bereichen kommt es zu einem selektiven Voranschreiten der Korrosion. Das gefertigte Kaltband wurde im Labor auf die Beständigkeit gegenüber interkristalliner Korrosion gemäß DIN EN ISO 3651-2, Verfahren A getestet. Alle Materialien waren beständig.

Die metallographischen Untersuchungen an den Versuchswerkstoffen zeigen ein vollständig rekristallisiertes austenitisches Gefüge. Die Korngrößen nach ASTM E 112 sind in der folgenden Tabelle angegeben. Deltaferritzeilen konnten nach Ätzung mit Natronlauge im Querschnitt nicht nachgewiesen werden. Eine lichtmikroskopische Aufnahme der Gefügeausbildung ist in den Abbildungen in der Tabelle dargestellt. Der mikroskopische Reinheitsgrad kann bei den Versuchsmaterialien als gut bezeichnet werden.

<p>Gefügeausbildung Nirosta 1.4404 (Referenz in 0,1 mm) (Längsschliff, geätzt in V2A Säure) Korngröße 8,5 - 9</p>	
<p>Gefügeausbildung Nirosta 1.4404 (1. VS in 0,1mm) (Längsschliff, geätzt in V2A Säure) Korngröße 9,0</p>	
<p>Gefügeausbildung Nirosta MnAustenit (2. VS in 0,5 mm) (Längsschliff, geätzt in V2A Säure) Korngröße 8,0</p>	
<p>Gefügeausbildung Nirosta 1.4404 (3. VS in 0,1mm) (Längsschliff, geätzt in V2A Säure) Korngröße 8,5</p>	

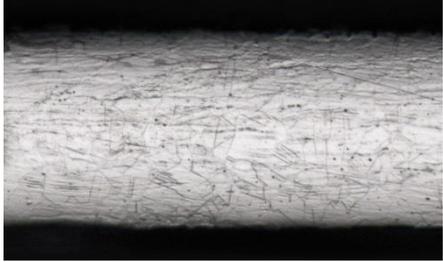
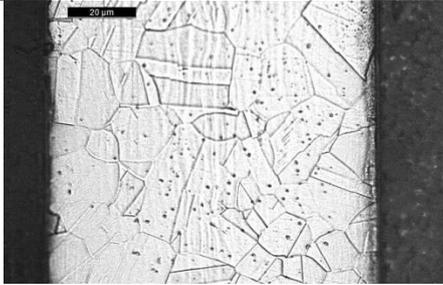
<p>Gefügeausbildung Nirosa 1.4539 (4. VS in 0,1mm) (Längsschliff, geätzt in V2A Säure) Korngröße 8,5</p>		
<p>Gefügeausbildung Nirosa 1.4404 (5. VS in 0,1mm) (Längsschliff, geätzt in V2A Säure) Korngröße 9 - 9,5</p>		

Tabelle 2: Gefügeausbildung und Korngrößen der Referenz- und Versuchsschmelzen

6.2 Mechanische Kennwerte

Ziel dieses Arbeitspaketes war eine umfangreiche Charakterisierung der hergestellten RS-Stähle bezüglich mechanischer Kennwerte und Umformeigenschaften. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen gestatten dann eine Beurteilung der Werkstoffe im Hinblick auf ihre Weiterverarbeitung zur metallischen bipolaren Platte.

Im Zugversuch gemäß DIN EN ISO 6892-1, Verfahren B, wurden an den 0,1 mm Präzisionsbändern der Versuchsschmelzen die Kennwerte Dehngrenze Rp0.2, Zugfestigkeit Rm und die Bruchdehnung A80 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Material	Dicke	Lage	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	A80 [%]
1.4404 Referenzschmelze	0,1 mm	90 °	281	628	44,6
1.4404 Versuchsschmelze 1	0,1 mm	90 °	287	651	46,0
14 14 CrMn Versuchsschmelze 2	0,1 mm	90 °	327	756	46,2
1.4404 Versuchsschmelze 3	0,1 mm	90 °	286	645	43,6
1.4539	0,1 mm	90 °	308	678	32,9

Versuchsschmelze 4					
1.4404	0,1 mm	90°	277	645	60,6
Versuchsschmelze 5					

Tab. 3: Mechanische Kennwerte de Präzisionsbänder gemäß DIN EN ISO 6892-1, Verfahren B

Die mechanischen Kennwerte der 4404 Werkstoffe liegen auf einem sehr guten Niveau. Insbesondere die hohe Bruchdehnung der Versuchsschmelze 5 weist auf einen ausgeprägten TRIP-Effekt hin. In Abbildung 9 ist dieses Umformverhalten schematisch dargestellt. Die Martensitbildung in Zonen höherer Umformung und beginnender Ausdünnung (Einschnürung) führt zu einer höheren Verfestigung. Bei weiterer Umformung verlagert sich die Ausdünnung des Bleches in andere Regionen. Eine Einschnürung mit folgendem Rissversagen wird verzögert. Insbesondere die „Streckziehfähigkeit“ eines Materials kann so günstig beeinflusst werden.

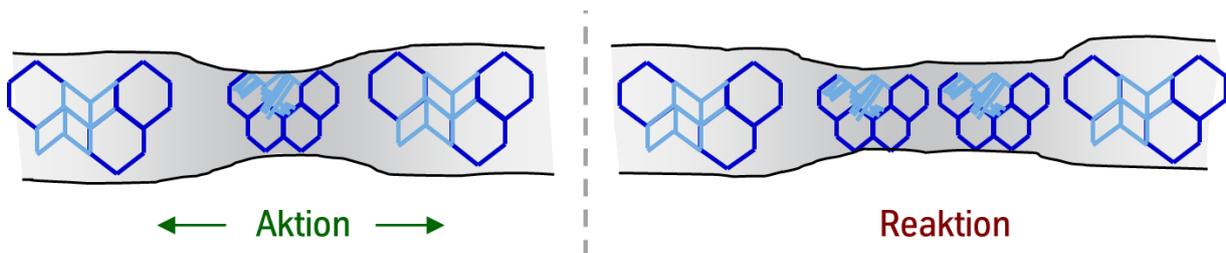


Abb. 9: Metastabile Austenite bei der Umformung

Zur detaillierteren Charakterisierung wurden am Präzisionsband Zugversuche in drei Raumrichtungen vorgenommen. Hierbei wurde gleichzeitig die senkrechte Anisotropie, r-Wert, ermittelt. Nach Vorgabe des Projektpartners Daimler wurde die Prüfungsgeschwindigkeit konstant auf 0,004 1/s gesetzt. Die Ergebnisse sind beispielhaft für die Versuchsschmelze 5 in Tabelle 4 zusammengefasst.

Dehnrage	Dicke	Lage	Rp0.2 [MPa]	Rp1.0 [MPa]	Rm [MPa]	A80 [%]
0,004 1/s	0,1 mm	0°	252	277	618	36,3
		45°	252	278	622	48,6
		90°	256	279	629	58,6

Tab. 4: Mechanische Kennwerte des Präzisionsbandes VS5 mit konstanter Prüfungsgeschwindigkeit von 0.004 1/s

Der r-Wert stellt das Verhältnis der logarithmischen Breitenformänderung ϕ_b zur Dickenformänderung ϕ_s einer einachsig gereckten Probe dar. Dabei sind r-Werte >1 wünschenswert, da dann das Material beim Tiefziehen eher aus der Breite und nicht aus der Dicke fließt. In der Praxis wird die Bestimmung des r-Wertes im Zugversuch durch Messung der Breiten- und Längenänderung der Probe, unter Voraussetzung der Volumenkonstanz des Werkstoffes, durchgeführt. Da der r-Wert in der Regel von der Walzrichtung abhängt erfolgt die Bestimmung unter 0° , 45° und 90° zur Walzrichtung. Der Mittelwert aus diesen drei Messungen errechnet sich nach der Formel:

$$r_m = \frac{r_0 + 2r_{45} + r_{90}}{4}$$

Um zusätzlich eine Aussage über die Anisotropie beim Umformen zu erhalten wird zusätzlich die sogenannte planare Anisotropie nach folgender Formel ermittelt:

$$\Delta r = \frac{r_0 - 2r_{45} + r_{90}}{2}$$

Liegen die r-Werte in allen drei Richtung bei 1, spricht man von einem isotropen Material, Δr ist 0. Unterscheiden sich die r-Werte deutlich von 1, spricht man von einem anisotropen Material, von einer ausgeprägten Textur. Δr ist positiv/negativ $>/< 1$. In Tabelle 5 sind die r-Werte in den 3 Richtungen, sowie die daraus ermittelte mittlere und planare Anisotropie angegeben.

Im Vergleich zur Referenzschmelze sind die Werte tendenziell aber nicht signifikant höher, so dass hinsichtlich des Umformvorgangs „Tiefziehen“ ein für den Werkstoff 1.4404 typisches Verhalten erwartet wird.

Material	Dicke	r0	r45	r90	rm	Δr
1.4404 Versuchsschmelze 1	0,1 mm	0,73	1,39	1,20	1,18	-0,43
1.4404 Versuchsschmelze 3	0,1 mm	0,80	1,13	1,54	1,34	0,42
1.4404 Versuchsschmelze 5	0,1 mm	0,77	1,32	1,29	1,18	-0,29

1.4404	0,1 mm	0,83	1,22	1,07	1,09	-0,27
Referenz						

Tab. 5: r-Werte der 4404-Präzisionsbänder

Neben der chemischen Zusammensetzung wird die Textur im starken Maße von den Fertigungsschritten geprägt. Je dünner das Blech ist, umso mehr Fertigungsschritte durchläuft das Blech.

Bei den vorliegenden Versuchswerkstoffen wurden sowohl die chemische Zusammensetzung, als auch die Fertigungsschritte variiert. Allen 1.4404 Werkstoffen gleich ist eine Charakteristik mit $r_{0^\circ} < r_{45^\circ}$ und r_{90° . Das Verhältnis r_{45° zu r_{90° ändert sich signifikant innerhalb der Versuchsvarianten.

Die Untersuchung der mechanischen Kennwerte wurde praktische Umformversuche an Prinzipbauteilen mit verschiedenen Kanaltiefen in 4 Stufen durch den Projektpartner Daimler ergänzt. Beim Umformen der Bleche am "Demonstrationsbauteil" wurde der Lage der Walzrichtung des Bleches variiert ($0^\circ / 90^\circ$) um den Einfluss der Anisotropie auf das Umformergebnis zu testen. Bei der Umformtiefe in Stufe 1 zeigen sich keine Unterschiede bezüglich Versuchswerkstoff (1.4404) und Lage der Walzrichtung. Bei der zweiten Stufe versagen alle Versuchsvarianten des 1.4404 außer die Versuchsschmelze 5 quer. Dieses Ergebnis kann nicht durch die Anisotropie allein erklärt werden, da die Versuchsschmelze 1 ähnliche Anisotropie zeigt, jedoch ist die Bruchdehnung bei Versuchsschmelze 5 deutlich höher.

Der Werkstoff 4539 versagte bei allen Kanalgeometrien, der CrMn-Stahl teilweise in der ersten Stufe und in allen weiteren. Diese beiden Werkstoffe sind daher auf Grund ihres Umformverhaltens nicht für die Bipolarplatten geeignet. Dagegen ist der Werkstoff 4404 in der Variante 5 sehr gut geeignet.

6.3 „ex-situ Korrosionstests“

Die weiteren Werkstoffe wurden mit den verschiedenen elektrochemischen Methoden gegenüber dem Referenzmaterial untersucht., das stellvertretend für die 4404 Werkstoffe ist.

Die Stromdichte-Potential-Messungen wurden in 0,05M H_2SO_4 sowohl mit dem Potentialvorschub 0,05 mV/s durchgeführt. Die Messungen wurde nach 1 h Ruhepotentialmessung gestartet.

Die Abbildung 10 zeigt die gemessenen Stromdichte-Potential-Diagramme die nach 1h Ruhepotentialmessung jeweils mit einem Potentialvorschub von 0,05 mV/s im Messbereich von $-0,5 V_{SHE}$ bis $+2,0 V_{SHE}$ erhalten wurden. Im kathodischen Potentialbereich zwischen $-0,5 V_{SHE}$ bis ca. $+0,2 V_{SHE}$ haben die Werkstoffe vergleichbare Stromdichten, bis auf einen unruhigen Verlauf beim Werkstoff CrMn-Stahl. Dieser Werkstoff zeigt auch im Passivbereich zwischen $0,2 V_{SHE}$ und $1,1 V_{SHE}$

in der Nähe des Ruhepotentials eine höhere Stromdichte als die anderen beiden Werkstoffe. Mit zunehmender Passivierung sind die Stromdichten vergleichbar.

Im Transpassiven Bereich $>1,2 V_{SHE}$ unterscheiden sich die Werkstoffe deutlich. Während die Chrom-Nickel-Stähle hohe Korrosionsstromdichten zeigen, liegen die Stromdichten beim Chrom-Mangan-Stahl deutlich darunter, im Minimum bei $+1,6 V_{SHE}$ um ca. 2 bzw. 3 Zehnerpotenzen. Dieser Effekt ist auf eine Repassivierung durch den hohen Mangananteil im Stahl zurückzuführen.

Die potentiodynamischen Messungen wurden durch potentiostatische Messungen bei $+1,0 V_{SHE}$ und $+1,6 V_{SHE}$ ergänzt. Die beiden Potentiale repräsentieren den Normalbetrieb und besondere Bedingungen z. B. beim Start der Brennstoffzelle. Abbildung 11 zeigt das Ergebnis der Messungen im Überblick. Bei Polarisation auf $+1,0 V_{SHE}$ liegen die Stromdichten bei allen Werkstoffen bei $0,1 \mu A/cm^2$ und darunter. Bei dieser geringen Stromdichte ist der Materialabtrag unter der gravimetrischen Nachweisgrenze. Polarisiert man die Proben auf $1,6 V_{SHE}$ steigt die Stromdichte je nach Werkstoff sehr unterschiedlich an. Beim den Werkstoff 1.4404 wird eine Stromdichte von ca. $500 \mu A/cm^2$ erreicht. Der Abtrag ist gravimetrisch nachweisbar, es ergeben sich Abtragsraten von ca. $0,4 \mu m/h$. Beim CrMn-Stahl beträgt die Stromdichte bei $+1,6 V_{SHE}$ dagegen nur $3 \mu A/cm^2$, es findet auch bei diesem Potential kein gravimetrisch messbarer Materialabtrag statt. Beim 1.4539 ist die Stromdichte mit $7 mA/cm^2$ jedoch so hoch, dass der Versuch nach sechs Stunden beendet werden musste, um die Abtragsrate zu ermitteln. Nach Umrechnung des Massenverlustes ergibt sich eine Abtragsrate von $4,5 \mu m/h$.

Die hier in den ex-situ Korrosionstest ermittelten Vorteile des Werkstoffs CrMn-Stahls machten ihn für dieses Projekt sehr interessant, da zunächst davon ausgegangen wurde, dass unter bestimmten Betriebsbedingungen Potentiale von $+1,6 V_{SHE}$ erreicht werden. Die Stacktests unter realen Bedingungen zeigten jedoch, dass dieser Potentialbereich an den Bipolarplatten nicht auftritt, so dass der CrMn-Stahl für den endgültigen Werkstoff nicht ausgewählt wurde.

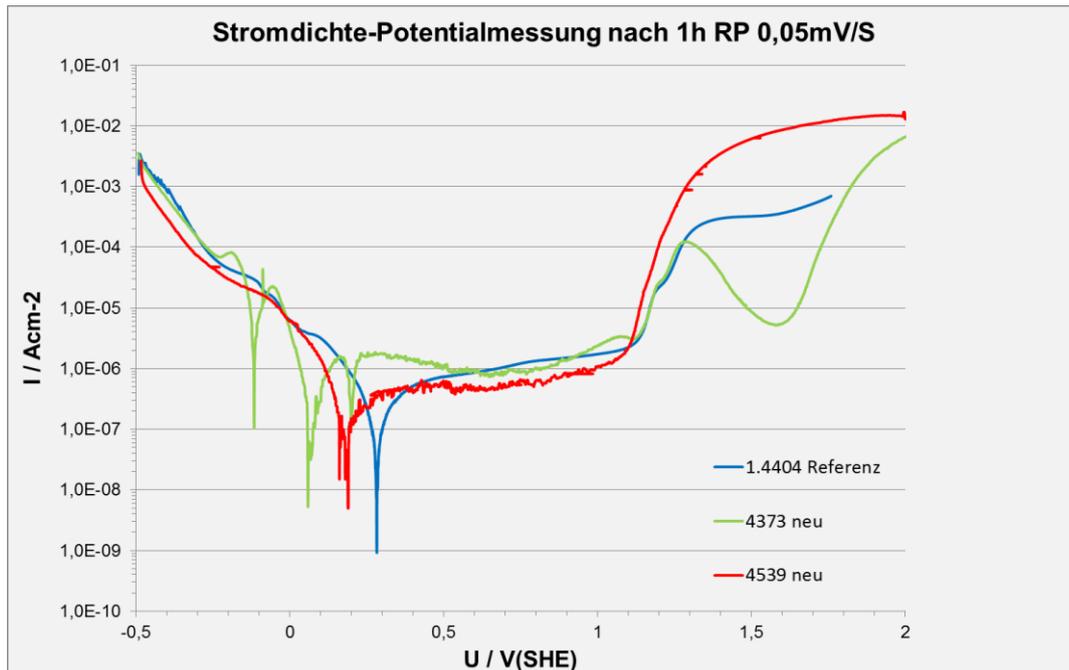


Abb. 10: Stromdichte-Potentialkurven der verschiedenen Werkstoffe

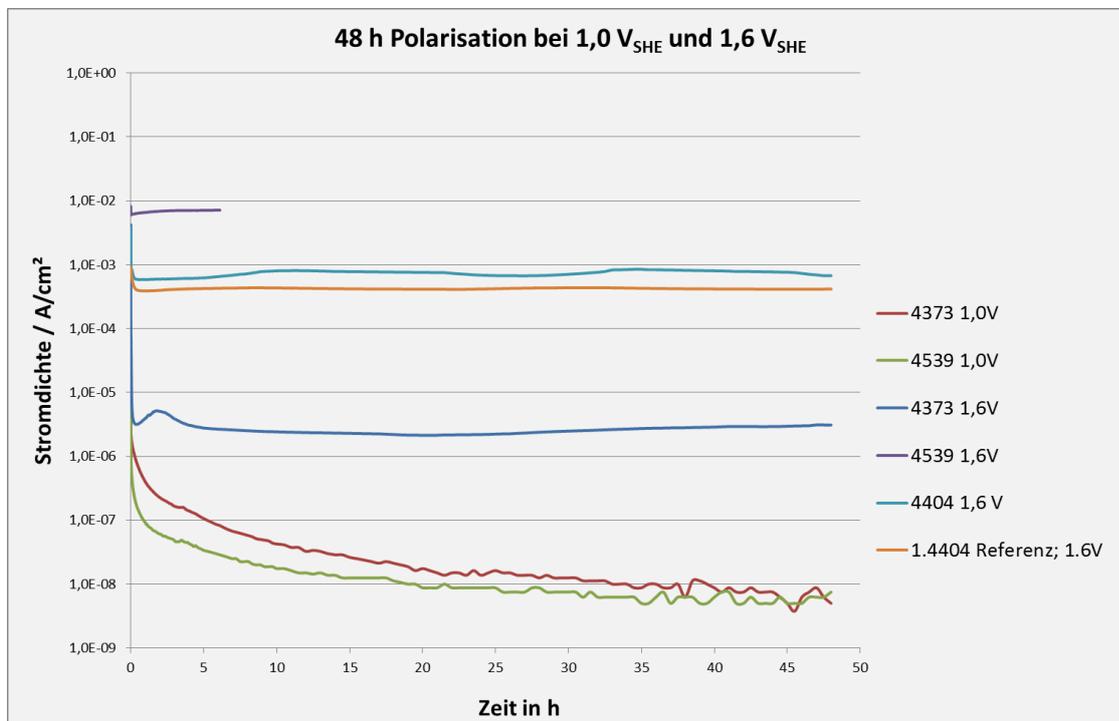


Abb. 11: Stromdichten der Werkstoffe bei statischer Polarisation

Werkstoff	Ladung / C	m(el.) / mg	m (grav.) / mg	Abtragsrate / $\mu\text{m/h}$
1,0 V_{SHE}				
1.4404	-	-	< 0,1	-
1.4373	-	-	< 0,1	-
1.4539	-	-	< 0,1	-
1,6 V_{SHE}				
1.4404	524	87	87	0,45
1.4373	640	106	111 (6 h)	4,5
1.4539	1,7	0,2	<0,1	-

„ex-situ Kontaktwiderstandsmessungen“

Ziel dieses Arbeitspakets ist die begleitende elektrische Charakterisierung der von FhG (IWS und IST) im Rahmen des Projekts zu entwickelnden Oberflächenmodifikationen auf RS-Stahl. Dazu existiert ein experimenteller Aufbau zur Ermittlung des druckabhängigen elektrischen Durchgangswiderstands, der im Folgenden Kontaktwiderstand (KW) genannt wird.

Es wurde vereinbart, vor und nach der Ermittlung der Kontaktwiderstände von modifizierten Proben die Goldreferenz zu messen. Die Goldreferenz stellt den von Daimler geforderten Benchmark dar, deren Kontaktwiderstand es zu erreichen gilt. Anhand der Messungen vor und nach den eigentlichen Proben kann einerseits die Änderung des KW der GDL im Zuge der immer wieder applizierten Druckbelastung nachverfolgt werden, andererseits gestattet dieses Vorgehen einen einfachen Vergleich mit dem Benchmark Gold auf RS-Stahl.

Im Folgenden sind die Ergebnisse von KW-Messungen an ausgewählten modifizierten RS-Stählen dargestellt. Es wurden jeweils drei Varianten von FhG-IWS bzw. FhG-IST charakterisiert. Dabei erfolgte die Auswahl auf Basis der Varianten, die im Rahmen der ersten KW-Messungen als viel versprechend identifiziert worden waren und die darüber hinaus z.T. im Rahmen elektrochemischer Korrosionsuntersuchungen bewertet worden war. Die Ergebnisse sind jeweils in Abb. 12. (FhG-IWS) und 13. (FhG-IST).

Während alle von FhG-IWS mit Graphite-Like-Carbon(GLC) beschichteten Proben einen extrem niedrigen KW aufweisen, der nahe an der Goldreferenz liegt, offenbaren sich deutliche Unterschiede bei den von FhG-IST bereit gestellten Varianten. Die TiBN-Schicht bringt nahezu keine Verringerung des elektrischen KW, wohingegen eine Plasmabehandlung mit Stickstoff eine Verbesserung um den Faktor fünf gegenüber der unbehandelten Referenz bringt, die aber für die Anwendung in Brennstoffzellen noch nicht ausreicht. Den geringsten Kontaktwiderstand offenbart die Variante, die ebenfalls einer Plasmadiffusionsbehandlung unterzogen wurde, allerdings in Gegenwart von Stickstoff und Methan als reaktive Prozessgase: Dadurch wurde sowohl Stickstoff als auch Kohlenstoff in die Schicht eingebracht (Plasma-Nitro-Carburieren). Diese letzte Variante erreicht wie

die Kohlenstoffschichten den Bereich des Gold-Benchmark und wäre damit für den Einsatz in Brennstoffzellen geeignet.

An diesen insgesamt sechs modifizierten Varianten wurden ebenfalls Kontaktwiderstandsmessungen von Daimler durchgeführt. Diese sind in der gleichen Größenordnung sowie in ihren Tendenzen vergleichbar mit den Messungen bei SE-FuE und kommen folglich zu denselben Schlussfolgerungen: die Weiterentwicklung der drei GLC-Varianten sowie der Plasma-Nitro-Carburierschicht (PNC) wurden betrieben. Die weiteren Messungen wurden bei Daimler durchgeführt, da die Kontaktwiderstände vor und nach dem Einsatz im Stacktest ermittelt werden sollten.

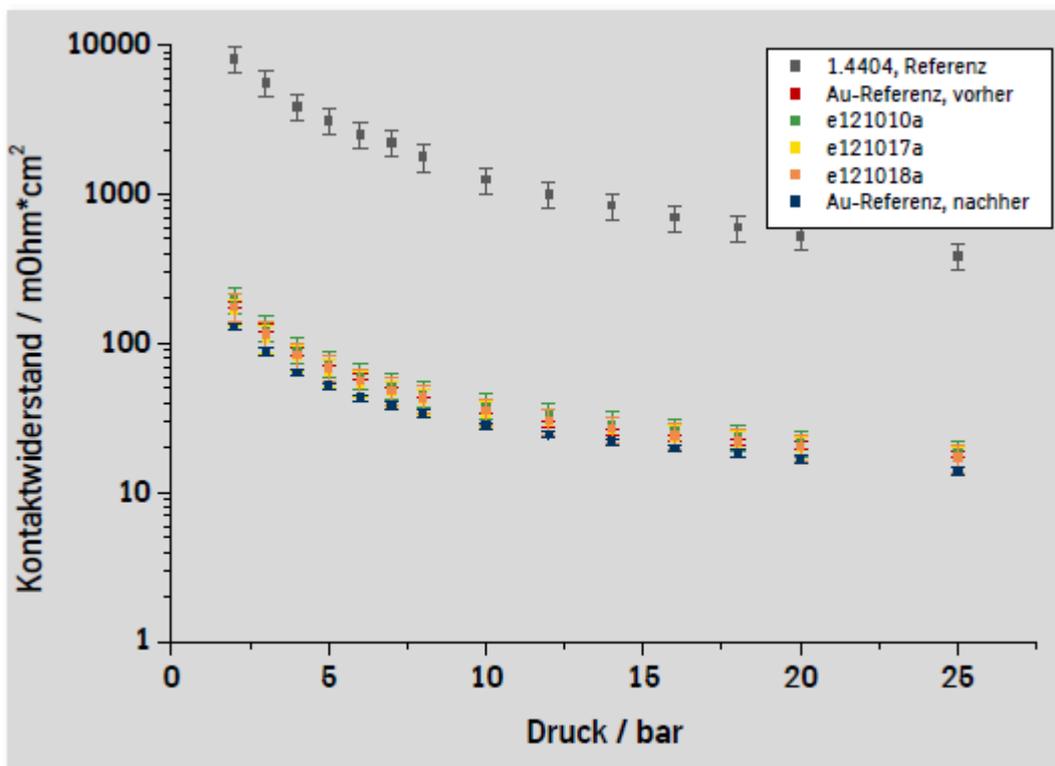


Abb. 12: Kontaktwiderstand der GLC-Schichten

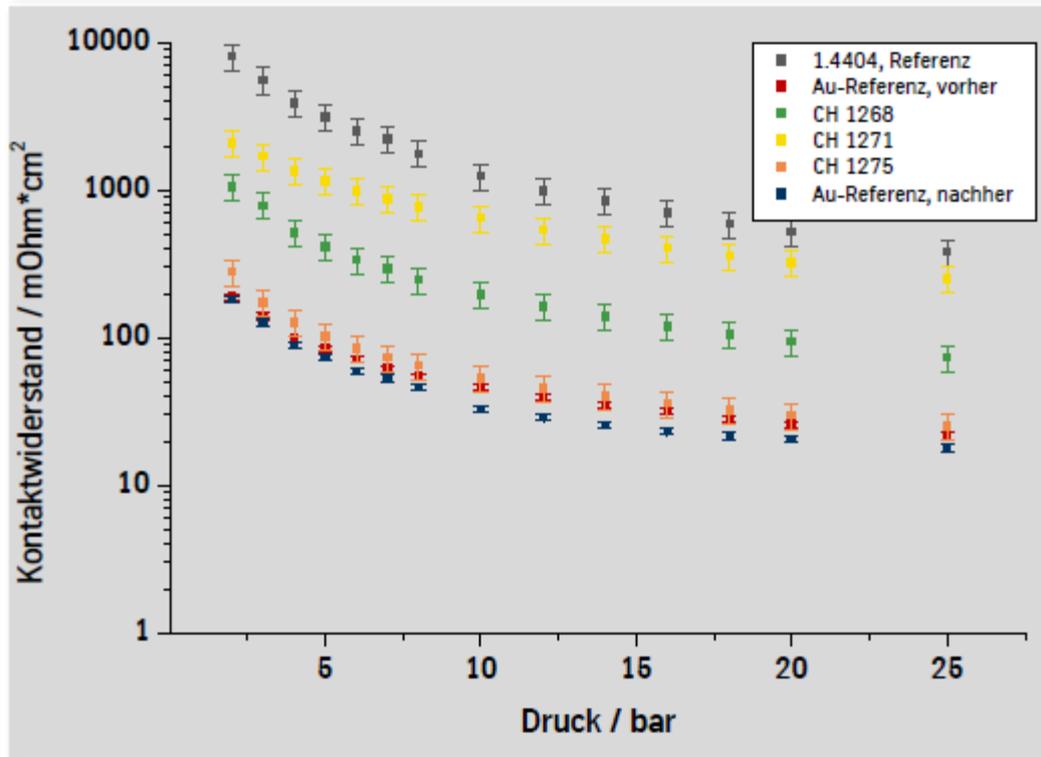


Abb. 13: Kontaktwiderstand der PNC-Schichten

In den weiteren Untersuchungen wurden die verschiedenen Werkstoffe im beschichteten Zustand untersucht. In Abb. 14 sind die Stromdichte-Potentialkurven der mit einer PNC-Schicht versehenen Proben dem unbeschichteten Referenzmaterial gegenübergestellt.

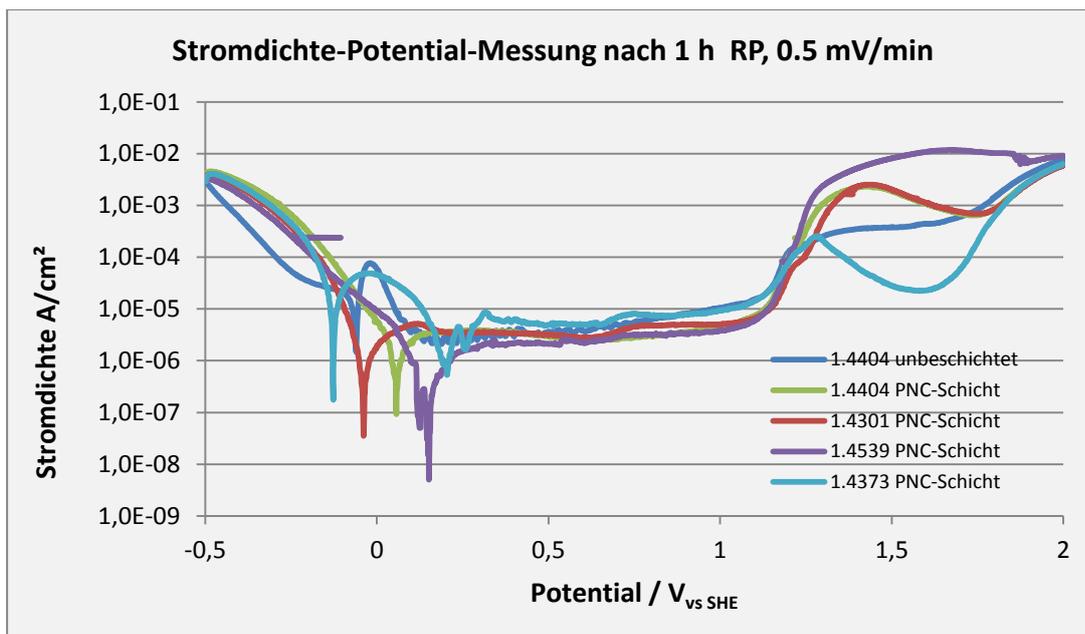


Abb 14: Stromdichte-Potentialkurven PNC beschichteter Proben in 0.05 Mol/l H₂SO₄

Die Stromdichte Potentialkurven nehmen nahezu den gleichen Verlauf wie im unbeschichteten Zustand. Insbesondere im transpassiven Bereich treten die charakteristischen Stromdichten auf (Minimum beim 1.4373 und sehr hohe Stromdichten beim 1.4539).

Im Gegensatz dazu sind die Stromdichte-Potentialkurven der GLC-beschichteten Proben deutlich verändert (Abb. 15). Das Ruhepotential ist von ca. 0 V_{SHE} nach ca. 0.5 V_{SHE} verschoben. Das Ruhepotential ist unabhängig vom Werkstoff. Der Stromanstieg im transpassiven Bereich ist auch zu ca. 0,1 V höheren Potentialen verschoben. Bei ca. 1,5 V_{SHE} ändert sich allerdings das Verhalten, die Stromdichten gehen sprunghaft auf das Niveau der unbeschichteten Proben. Gleichzeitig ist eine Ablösung der Beschichtung zu beobachten.

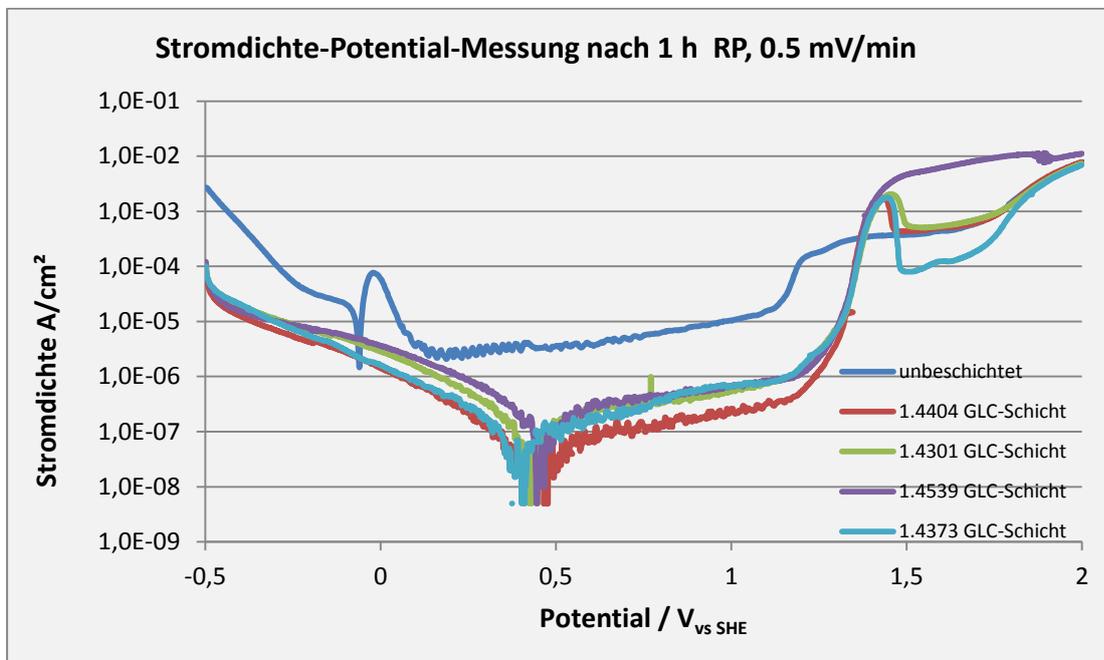


Abb 15 Stromdichte-Potentialkurven GLC beschichteter Proben in 0.05 Mol/l H₂SO₄

Um die Auswirkung der Polarisation in den transpassiven Bereich weiter zu untersuchen wurden am beschichteten Referenzwerkstoff auch zyklische potentiodynamische Messungen im Potentialbereich von -0,5 V_{SHE} bis +1,6 V_{SHE} durchgeführt.

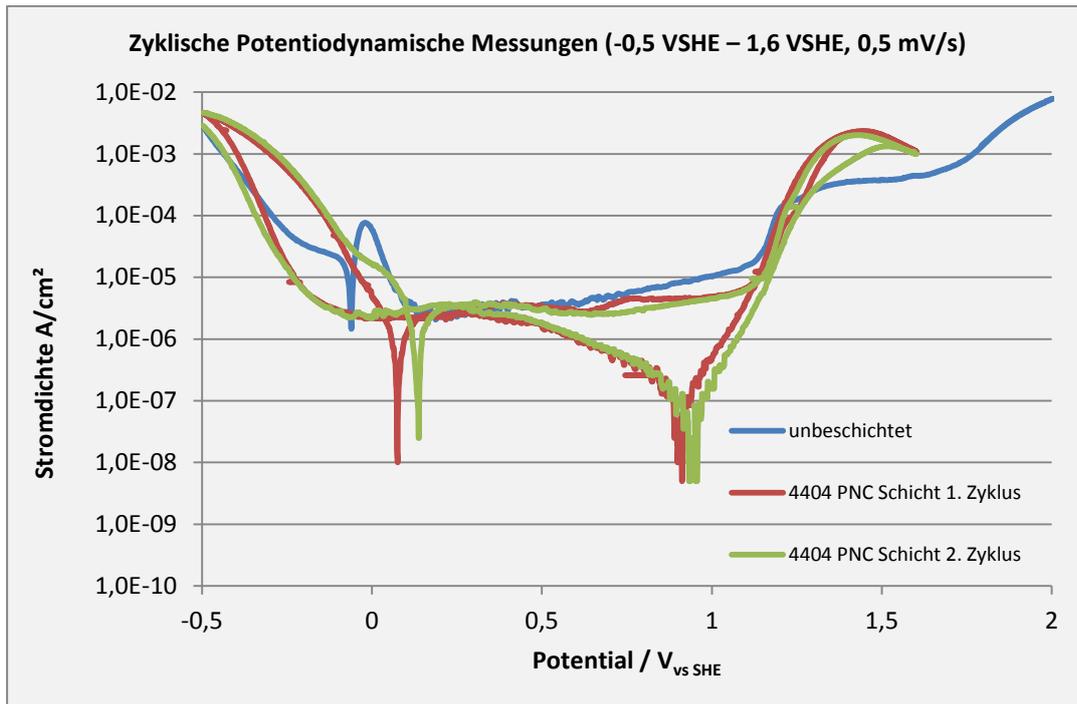


Abb 16 zyklische Stromdichte-Potentialkurven für 1.4404 (Ref.) , unbeschichtet und mit PNC-Schicht

Abb. 16 zeigt die Ergebnisse für die PNC-Schicht. Da bei dieser Beschichtung die Stromdichte-Potentialkurven gegenüber dem unbeschichteten Material nahezu unverändert sind, liegen auch die Kurven der beiden Durchläufe fast aufeinander. Die Beschichtung wird jedoch durch die Polarisation verändert.

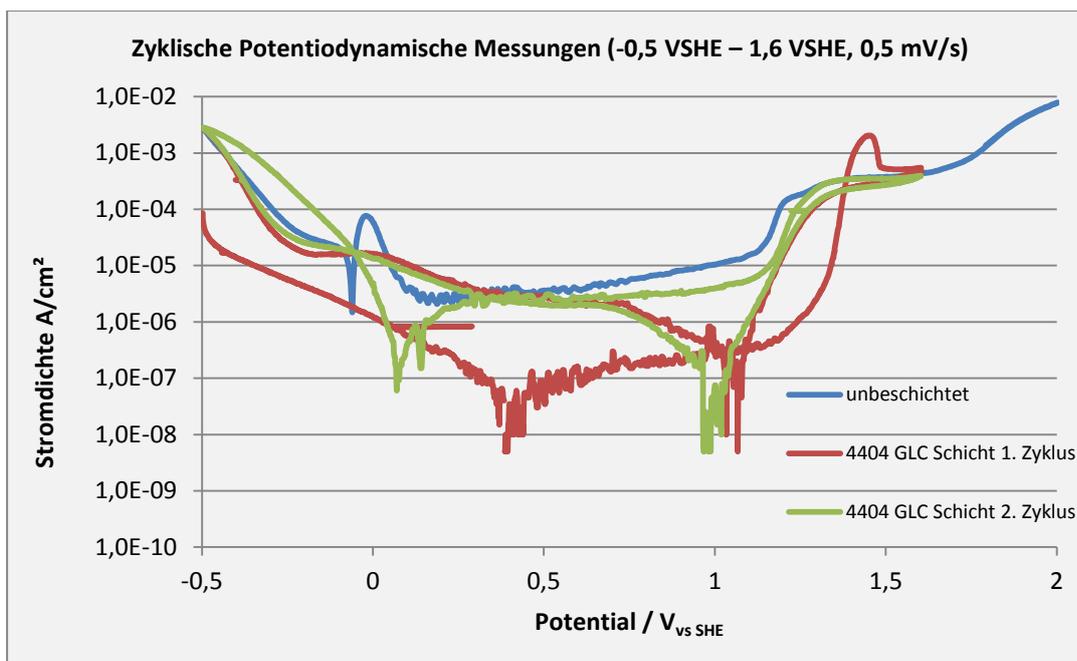


Abb 17 zyklische Stromdichte-Potentialkurven für 1.4404 (Ref.) , unbeschichtet und mit GLC-Schicht

Bei den GLC-beschichteten Proben sieht man dagegen deutliche Unterschiede. Nach der Polarisation in den transpassiven Bereich im ersten Zyklus verhält sich die Probe wie eine unbeschichtete. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass sich die Schicht vollständig ablöst. Im Zweiten Zyklus ist die Stromdichte-Potentialkurve dann identisch mit der einer unbeschichteten Probe.

Im Gegensatz dazu hat der Projektpartner Daimler bei den Tests einzelner Zellen keine Veränderung an der Beschichtung festgestellt. Auch konnte in dem aus der Zelle austretenden Wasser kein Fe nachgewiesen werden. Es ist daher davon auszugehen, dass die Bedingungen mit Potentialen $>1,3 V_{SHE}$ nicht oder nur sehr kurzfristig erreicht werden. Die weiteren Untersuchungen an den beschichteten Proben werden sich daher auf die Bedingungen, unter denen sich die Schicht ablöst konzentrieren. Ein weiterer Aspekt ist das Verhalten von verletzten Schichten unter den Bedingungen der Brennstoffzelle (Anode und Kathode).

Bei den vorhergehenden Messungen wurde anhand von zyklischen potentiodynamischen Messungen das Verhalten der zwei unterschiedlichen, favorisierten Beschichtungen im Potentialbereich von $-0,5 V_{SHE}$ bis $+1,6 V_{SHE}$ charakterisiert.

Hierbei zeigte sich, dass die Stromdichte-Potentialkurven der mit PNC-Schicht versehenen Proben auch im 2.ten Zyklus gegenüber dem unbeschichteten Material nahezu unverändert sind.

Dagegen sieht man bei den GLC beschichteten Proben deutliche Unterschiede. Nach der Polarisation in den transpassiven Bereich im ersten Zyklus verhält sich die Probe wie eine unbeschichtete. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass sich die Schicht vollständig ablöst.

Es wurden weitere überwiegend potentiostatische Versuche durchgeführt. Ziel dieser Untersuchung war die Ermittlung des Schichtablösepotentials der beiden unterschiedlichen Beschichtungskonzepte, sowie der Einfluss einer Beschädigung auf die Beständigkeit der Beschichtung gegen Ablösung. Alle Messungen wurden in $0,05M H_2SO_4$ durchgeführt.

Zur Bestimmung des Grenzpotentials der Schichtablösung der GLC- Schicht wurden die beschichteten Proben mit Potentialen zwischen $1000mV$ und $1600mV$ in $50mV$ -Schritten belastet.

Die Proben wurden während der Belastung augenoptisch bewertet. Die Ergebnisse sind in Tab 4.4 tabellarisch und in Abbildung 18 graphisch dargestellt.

Potential [mV]:	Dauer bis optische Veränderung erkennbar ist [s]:	Dauer bis Blasenbildung auf der Oberfläche [s]:	Dauer bis zur Schichtablösung [s]:
1000			
1200			
1250	48600		
1300	1200	12000	18000
1350	300	1800	2400
1400	60	180	300
1600	1	2	5

Tab. 6: Zeiten bis zur Oberflächenveränderung bei potentiostatischer Messung der GLC Schicht

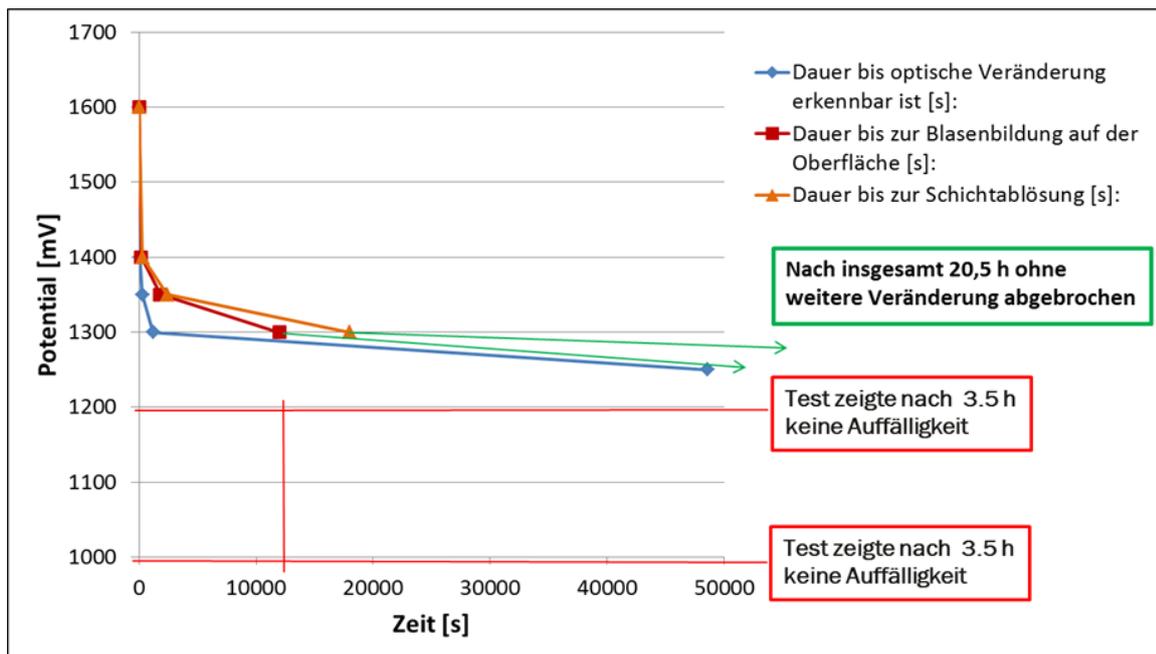


Abb 18: Stromdichte-Potentialkurven GLC beschichteter Proben in 0.05 Mol/l H2SO4

Bei einer Belastung mit 1600 mV ist eine sofortige Aufhellung erkennbar. Nach wenigen Sekunden bilden sich Blasen unterhalb der Beschichtung. Kurz darauf platzt die Beschichtung ab und eine metallisch blanke Oberfläche kommt zum Vorschein.

Bei 1400 mV ist der gleiche Mechanismus erkennbar. Die Zeiten bis zu Aufhellung, Blasenbildung und Abplatzen verschieben sich zu längeren Zeiten. Insgesamt ist die Schicht nach ca. 5 min abgelöst.

Mit sinkenden Potentialen verlängert sich die Zeit bis eine Reaktion erkennbar ist. Bei 1300 mV löst sich die Schicht nach 18000 s ab. Bei einer Belastung von 1250 mV ist eine Aufhellung erst nach 48600 s erkennbar. Der Versuch mit 1250 mV Belastung wurde nach insgesamt 20,5 h ohne weitere Reaktion abgebrochen. Die Versuche bei 1200 mV und 1000 mV zeigten nach 3,5 h keine Reaktion und wurden abgebrochen.

Es zeigt sich, dass sich die Schichtablösung mit sinkendem Potential verlangsamt. Das Grenzpotential für die Schichtablösung der GLC Schicht kann auf ein Potential zwischen 1200 bis 1250mV eingegrenzt werden.

In Abbildung 19 sind die Proben nach den jeweiligen Belastungspotentialen dargestellt. Hieran lässt sich der Ablösungsmechanismus über Aufhellung, Blasenbildung bis Abplatzen erkennen. An der bei 1300 mV belasteten Probe sind die Rückstände der Beschichtung gut zu erkennen. Bei den höheren Potentialen ist die Oberfläche nahezu frei von Schichtrückständen und glänzt metallisch.

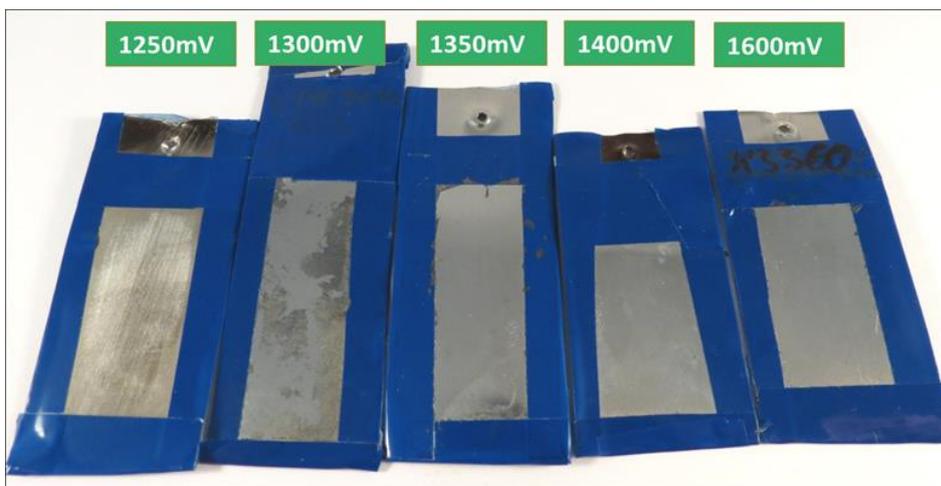


Abb 19: Probenoberflächen GLC Schichten nach potentiostatischer Belastung

In einer weiteren Untersuchung wurde der Einfluss einer Wechselbelastung auf die Schichtablösung der GLC-Schicht untersucht. Der Wechseltest stellt eine Simulation des Startvorgangs der Brennstoffzelle dar. Die zu untersuchende Probe ist zunächst unbelastet und wird anschließend 2 s mit 1200 mV belastet. Danach wird die Probe wieder entlastet. Dieser Vorgang wird 1000fach wiederholt. Gleicher Versuch wird mit einem Potential von 1400 mV durchgeführt.

Bei 1200mV waren keine Veränderungen der Oberfläche während der Wechselbelastung zu erkennen. In Abbildung 20 sind die Ablösezeiten bei Dauerbelastung und Wechselbelastung des

1400mV Versuches gegenübergestellt. Die Wechselbelastung führte hier zu einer wesentlich längeren Beständigkeit der GLC-Schicht.

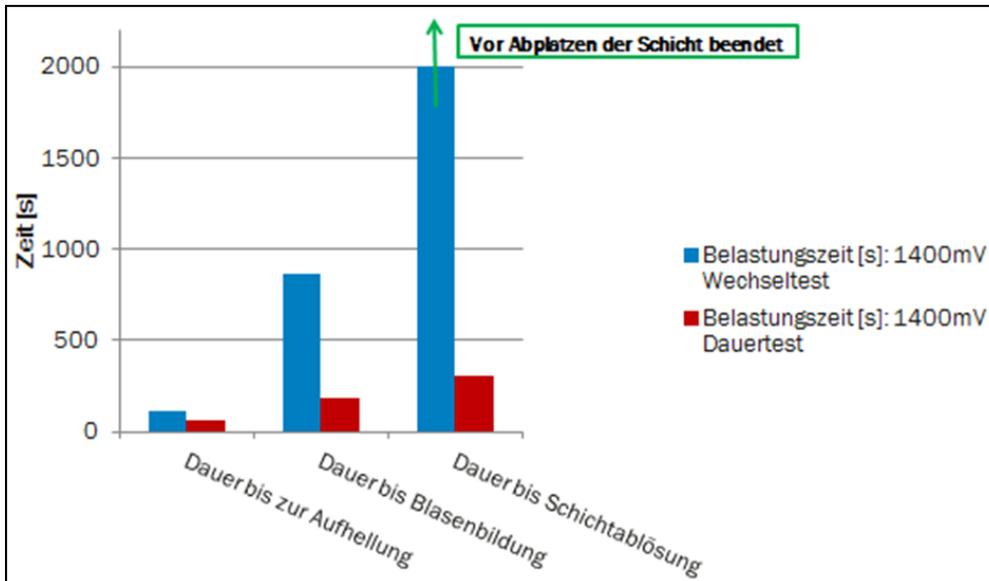


Abb 20: Ablösezeit der GLC-Schicht bei Dauer- und Wechselbelastung im Vergleich

In einem nächsten Versuch wurde der Einfluss einer Vorbelastung auf die Schichtbeständigkeit der GLC-Schicht untersucht. Hierzu wurden Proben, die mehrere Stunden bei 1200mV vorbelastet wurden anschließend einem Wechseltest, wie vorhergehend beschrieben, durchgeführt.

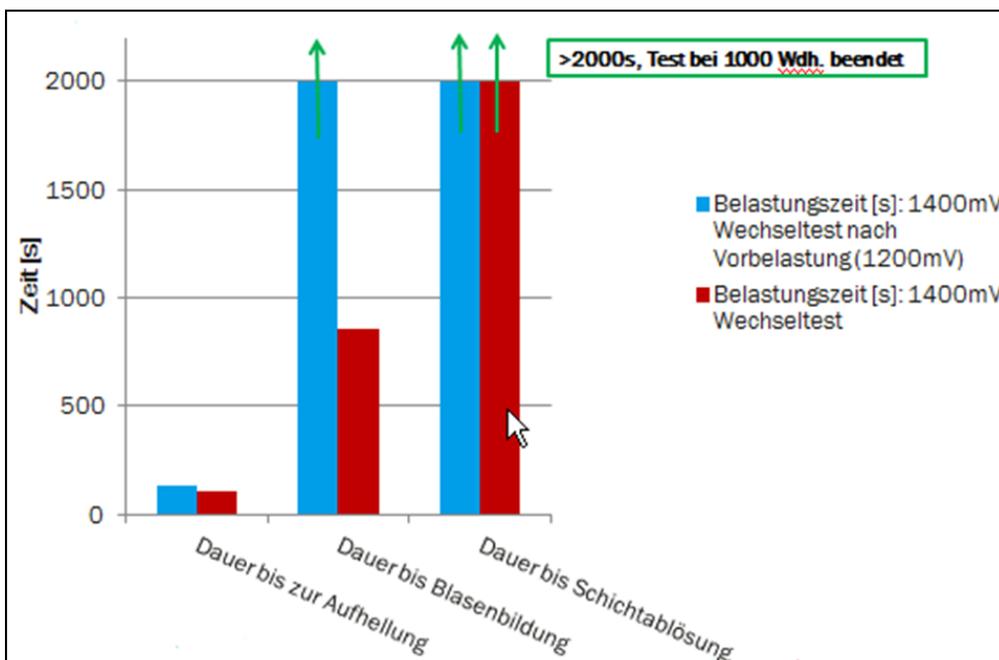


Abb 21: Ablösezeit der GLC-Schicht bei Wechselbelastung mit und ohne Vorbelastung im Vergleich

Die Ergebnisse sind in Abbildung 21 dargestellt. Durch die Vorbelastung zeigt sich eine weitere Verbesserung der Schichtbeständigkeit.

Zusammenfassend kann hier festgestellt werden, dass die Beständigkeit der GLC Schicht nicht alleine von der Potenzialhöhe sondern auch von der Belastungsart abhängt. Beim Projektpartner Daimler hat sich bei den Tests bisher keine Schichtablösung gezeigt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss von Potentialbeaufschlagung auf die PNC Schicht untersucht. Hierzu wurden potentiostatische Versuche beginnend bei 1000mV in 50mV-Schritten durchgeführt. Die Haltezeit betrug jeweils 1h. Die Proben wurden nach der jeweiligen Haltezeit ausgebaut und optisch auf Veränderungen der Oberfläche hin untersucht. Bis 1050mV zeigte sich die Schicht unverändert. Ab einem Potential von 1100mV zeigte sich eine farbliche Veränderung (Aufhellung), die mit weiterer Potentialerhöhung ausgeprägter war (Abb. 4.10). Aus den früheren potentiodynamischen Messungen zeigte sich, dass mit der farblichen Veränderung keine Veränderung der korrosionschemischen Eigenschaften verbunden sind.

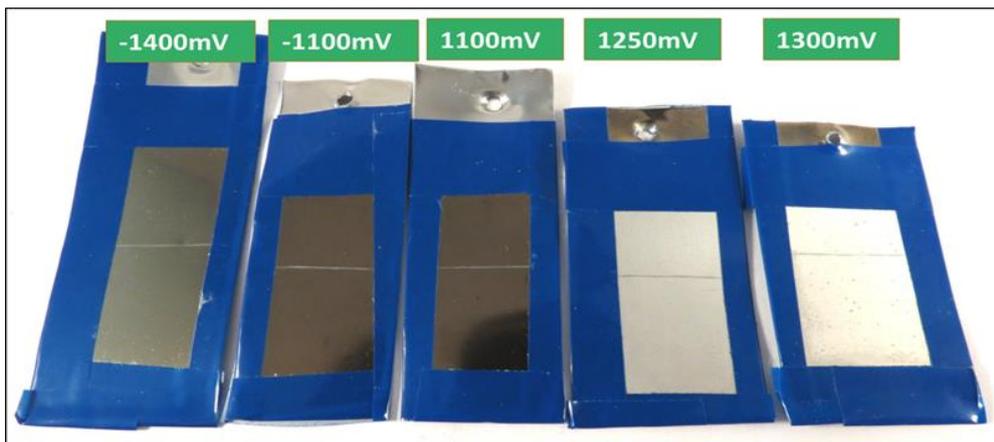


Abb 22: Farbveränderung der PNC-beschichteten Proben nach Potentialbeaufschlagung

Reale Beschichtungssysteme sind niemals defektfrei. Daher ist eine wesentliche Fragestellung wie sich verletzte Schichten unter den Bedingungen der Brennstoffzelle verhalten. Hierzu wurden Versuche mit vorgeschädigter Schicht durchgeführt. Die Beschädigung wurde in Form von Kratzern beim Projektpartner Daimler aufgebracht. Da Daimler ebenfalls Versuche mit beschädigten Schichten durchführt wurde beschlossen die Beschädigung einheitlich unter definierten Bedingungen anzubringen. Hierzu verwendet Daimler eine spezielle Vorrichtung.

Die Proben mit beschädigten Schichten wurden potentiostatisch bei -1400, -1100, 1100, 1250 und 1300mV einer Dauerbelastung ausgesetzt. Die negativen Potentiale wurden verwendet um den Einfluss der Wasserstoffentwicklung auf die Schichtbeständigkeit zu untersuchen. Bei den positiven Potentialen wurde eine mögliche Unterwanderung der Schicht untersucht. Bei den negativ polarisierten Proben entwickelt sich direkt nach Beginn des Versuchs eine starke Gasblasenbildung

auf der gesamten Probenoberfläche. Die Gasblasenbildung führt nicht zu einem Abplatzen der Schicht oder einer sonstigen optischen Veränderung. Deshalb wurden die Versuche nach 6 h beendet. Bei den positiven Potentialen war keine Unterwanderung der Beschichtung ausgehend von der Beschädigung festzustellen. Generell unterschied sich der Ablösungsmechanismus nicht von dem der anderen Charge. Allerdings wurde hier ein Stromfluss aufgrund der Beschädigung und des dadurch entstehenden Kontaktes mit dem Grundmaterial detektiert werden.

Es wurden die beschichteten Proben in verschiedenen Zuständen und Umgebungen untersucht. Dazu wurden Stromdichte-Potentialkurven im Bereich von $-0,3 V_{SHE}$ bis $+1,5 V_{SHE}$ von beschichteten Proben im Ausgangszustand und mit einer definierten Verletzung der Schicht (angeritzt) sowohl in sauerstoffhaltigem als auch in sauerstofffreiem (N_2 -gespült) Elektrolyt untersucht.

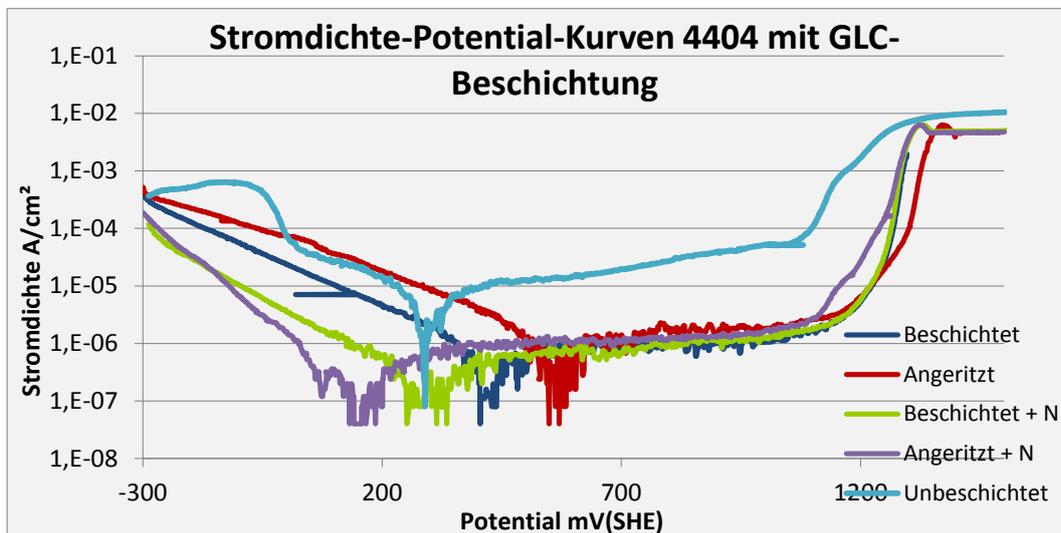


Abb. 23: Stromdichte-Potentialkurven Werkstoff 4404 mit GLC-Beschichtung in verschiedenen Zuständen und Umgebungen

Die Abbildung 23 zeigt die ermittelten Stromdichte-Potential-Kurven für GLC-beschichtete Proben. Im kathodischen Bereich ist die Stromdichte in den N_2 -gespülten Elektrolyten geringer, da hier keine Sauerstoffreduktion stattfindet. Entsprechend ist auch das Ruhepotential zu kleineren Potentialen verschoben. Das Anritzen der Proben hat in der Tendenz keinen Einfluss auf das Ruhepotential. Im Passivbereich ist die Stromdichte aller beschichteten Proben vergleichbar, sie ist ca. eine Zehnerpotenz geringer als bei der unbeschichteten Probe. Auch im transpassiven Bereich sind die Stromdichten vergleichbar, das Verletzen der Beschichtung bleibt ohne Auswirkung.

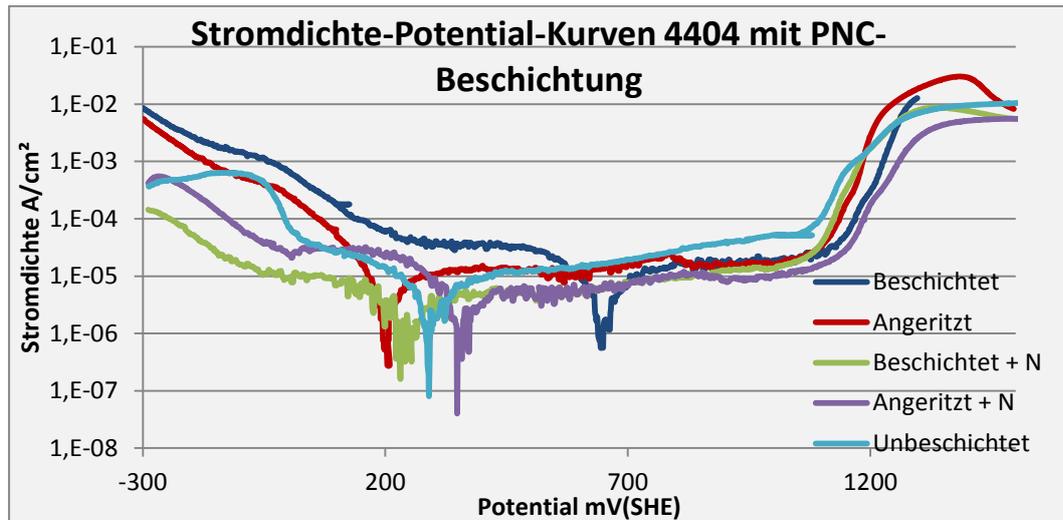


Abb. 24: Stromdichte-Potentialkurven Werkstoff 4404 mit PNC-Beschichtung in verschiedenen Zuständen und Umgebungen

In Abbildung 24 sind die gemessenen Stromdichte-Potential-Kurven der PNC-beschichteten Proben dargestellt. Im kathodischen Potentialbereich ergibt sich auch hier eine geringere Stromdichte im N₂-gespülten Elektrolyt wegen der fehlenden Sauerstoffreduktion. Das Ruhepotential ist auch hier zu kathodischen Potentialen verschoben. Das Anritzen der Proben bewirkt eine Änderung des Ruhepotentials Richtung unbeschichteter Probe. Die Stromdichten im passiven und transpassiven Bereich streuen etwas, es ergibt sich jedoch keine Tendenz für einen bestimmten Zustand.

7. Zusammenfassung

Im Projektverlauf wurden die beiden im Zielkonflikt liegenden Werkstoffeigenschaften „gute Umformbarkeit“ und „gute Korrosionsbeständigkeit“ sorgfältig gegeneinander abgewogen. Mit dem Werkstoff 1.4404 in der Variante der Versuchsschmelze 5 wurde ein Material gefunden, dass auf Grund seiner mechanischen und korrosionschemischen Eigenschaften sehr gut für die Herstellung von metallischen Bipolarplatten geeignet ist. Mit der von den Fraunhofer Instituten IWS und IST entwickelten Beschichtungssysteme Graphite-Like-Carbon(GLC) und Plasma-Nitro-Carburier-Schicht (PNC) wurden die Eigenschaften weiter verbessert. Der Kontaktwiderstand wird bis in den Bereich einer Goldbeschichtung abgesenkt und die Stromdichte im Passivbereich verringert sich ebenfalls, so dass auch die Korrosionseigenschaften optimiert sind. Es konnte gezeigt werden, dass die Beschichtungen im für die Brennstoffzellen interessanten Potentialbereich stabil sind, auch Beschädigungen der Schicht führen nicht zu einer Delamination oder erhöhten Korrosionsrate. Das System beschichteter Werkstoff 1.4404 ist daher sehr gut geeignet um als Bipolarplatte in NT-PEM-Brennstoffzellen eingesetzt zu werden. Die Projektziele wurden damit erreicht.

8. Zusätzliche Angaben

Die Arbeiten wurden in enger Abstimmung mit den Projektpartnern durchgeführt und waren für den Fortschritt in deren Teilprojekten notwendig. Die angefallenen Kosten wurden zu 16 % für Fremdleistungen verwendet, da ein Teil der notwendigen Untersuchungen insbesondere zu Beginn des Projekts an ThyssenKrupp Steel vergeben wurde. Ca. 17 % der Mittel wurden für die Erzeugung des Versuchsmaterials benötigt. Mit 66 % wurde der größte Teil der Aufwendungen für die Personalkosten zur Durchführung der Versuche, Auswertungen und Berichterstattung verwendet.

Im Hinblick auf die aktuelle wirtschaftliche Situation im gesamten Stahlmarkt, kann durch den erfolgreichen Projektabschluss ein positiver Effekt auf die Marktsituation der Outokumpu Nirosta generiert werden. Zum einen durch die Sicherung von bestehenden Märkten, zum anderen durch die Schaffung neuer Märkte durch den Nutzen der aus dem Projekt gewonnen Erkenntnisse und Innovationen für verschiedene Kundenstämme aus Industrie und Handel. Der Effekt wird sich allerdings erst mit Verzögerung einstellen, da die Umsetzung der Ergebnisse in eine industrielle Produktion mit hohen Stückzahlen noch erfolgen muss. Dazu muss insbesondere die Beschichtung in einem Bandprozess entwickelt werden. Außerdem muss auch der Markt für den Endkunden bereit sein, z. B. muss das Tankstellennetz für Wasserstoff in Deutschland ausgebaut werden.

Durch den Erfolg des Projektes erfolgt nicht nur eine Sicherung bestehender Kapazitäten und Kompetenzen der Kaltband- und Präzisionsbandfertigung am Standort Deutschland innerhalb des Outokumpu Konzerns, sondern langfristig auch ein Bestandteil für weiterführende Projekte zur Grundlagenforschung und Produktentwicklung am entstehenden Forschungs- und Entwicklungszentrum für Kaltwalzprodukte am Technologiestandort Deutschland der Outokumpu Nirosta. Diese umfassen nicht nur weiterführende Kooperationen zur Weiterentwicklung weiterer Beschichtungen spezifizierter Anwendungen auf Grund der aus dem Projekt gewonnen Erkenntnisse, sondern auch weitere Entwicklungsschritte zum Erschließen neuer Anwendungsgebiete und deren Umsetzung am Markt.

Eine Veröffentlichung ist nur für das Gesamtprojekt sinnvoll und wird durch den Projektleiter erfolgen.

9. Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

RS(H)	Rost-, Säure- (und hitze)beständig
WR	Walzrichtung
A80	Bruchdehnung in % bei 80 mm Messlänge
Rp0,2	0,2% Dehngrenze in N/mm ²
Rp1	1 % Dehngrenze in N/mm ²
Rm	Zugfestigkeit in N/mm ²
r-Wert	Maß für die Anisotropie

9.2. Literaturhinweise

1. I.E. Palauskas et al., Corrosion Science 48 (10), S. 3157ff. (2006)
2. H. Wang et al., Journal of Power Sources 138, S. 79ff. (2004) (Teil 1 und 2).
3. B. Yang et al. Journal of Power Sources 174, S. 228ff. (2007)
4. D. G. Nam, H.C. Lee, Journal of Power Sources 170, S. 268ff. (2007).
5. M.P. Brady et al., International Journal of Hydrogen Energy 32, S. 3778ff. (2007).
6. M.P. Brady et al. Scripta Materialia 50, S. 1017ff. (2004)
7. Fu et al., Int. Journal of Hydrogen Energy 34, S. 453ff. (2009)
8. J. Wind et al., Journal of Power Sources 105 (2002) 256–260
9. H.-Y. Jung et al., Journal of Power Sources 194 (2009) 972–975
10. A. Kumar et al., Journal of Power Sources 195, S. 1401ff. (2009)
11. H. Wang, J.A. Turner, Journal of Power Sources 170, S. 387ff. (2007)
12. H. Wang et al. Journal of Power Sources 171, S. 567ff. (2007)
13. H. Wang et al., Journal of Power Sources 178, S. 238ff. (2008)
14. S.-H. Wang et al., Journal of Power Sources 160, S. 485ff. (2006)
15. C.-Y. Chung et al. Journal of Power Sources 176, S. 276ff. (2008)
16. T. Fukutsuka et al., Journal of Power Sources 174, S. 199ff. (2007)
17. Y. Show, Surface & Coatings Technology 202, S. 890ff. (2007)
18. Y. Show et al., Diamond & Related Materials 16, S. 1159ff. (2007).
19. Fu et al. International Journal of Hydrogen Energy 34, S. 409ff. (2009)
20. Feng et al. International Journal of Hydrogen Energy 34, S. 4771ff. (2009)
21. Mori et al., Surface & Coatings Technology 202, S.4094ff. (2008)
22. C.-Y. Chung et al. Journal of Power Sources 186, S. 393ff. (2009)
23. S.-J. Lee et al., Journal of Materials Processing Technology 140 (2003) 688–693
24. M. Li et al., Corrosion Science 46, S.1369ff. (2004).
25. Y. Wang, D.O. Northwood, Journal of Power Sources 165, S.293ff (2007).
26. E. A. Cho et al., Journal of Power Sources 142, S.177ff (2005).
27. W.-S. Jeon et al., Thin solid films 516, S. 3669ff. (2008)
28. Y. Wang et al., International Journal of Hydrogen Energy 32, S. 895ff. (2007).
29. W. Y. Ho Surface & Coatings Technology 202, S. 1297ff. (2007).
30. N.D. Nam et al., Thin Solid Films 518, S. 6598ff. (2010)
31. R. J. Tian et al., Int. Journal of Hydrogen Energy 31, S. 1874ff. (2006)
32. D.-H. Han et al., Int. Journal of Hydrogen Energy 34, S.2387ff. (2009)
33. J. Liu et al., Journal of Power Sources 187 (2009) 500–504

34. R. J. Tian et al., *Journal of Power Sources* 163 (2007) 719–724
35. R. J. Tian et al., *Int. Journal of Hydrogen Energy* 33, S. 7507ff. (2008)
36. P. Kaestner et al., *Surface & Coatings Technology* 203, S. 897ff. (2008)
37. S.A. Gamboa et al., *Electrochimica Acta* 51 S. 4045ff. (2006)
38. Y.J. Ren, C.L. Zeng, *Journal of Power Sources* 171 S.778ff. (2007)
39. B. Wu et al. *Journal of Power Sources* 194, S.976ff. (2009) 976–980
40. Bai et al., *International Journal of Hydrogen Energy* 34, S. 6778ff. (2009)
41. Y. Fu et al., *Journal of Power Sources* 176 (2008) 282–286
42. L. Wang et al., *Journal of Power Sources* 195, S. 3814ff. (2010)
43. B. Wu et al., *Journal of Power Sources* 194, S.976ff. (2009)
44. M. A. Lucio García, M.A. Smit, *Journal of Power Sources* 158, S. 397ff. (2006)
45. S. Joseph et al., *Int. Journal of Hydrogen Energy* 30, S. 13394ff. (2005)
46. Y. Wang, D.O. Northwood, *Journal of Power Sources* 163, S. 500ff. (2007)
47. S-Joseph et al., *Journal of Power Sources* 177, S. 161ff. (2008)
48. Y. Wang, D.O. Northwood, *Journal of Power Sources* 175 (2008) 40–48
49. Y. Wang, D.O. Northwood, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 226–232
50. Y.J. Ren, C.L. Zeng, *Journal of Power Sources* 182 (2008) 524–530
51. A. Agneaux et al., *Fuel Cells* 06, No.1, S47ff. (2006)
52. S. Jin et al., *J. Power Sources* 162, S. 294ff. (2006)
53. D. P. Davies et al., *J. Power Sources* 86, S 237ff. (2000)
54. R. C. Makkus et al., *J. Power Sources* 86, S 274ff. (2000)
55. A. K. Iversen et al., *Corrosion Science* 48, S. 1036ff. (2006)
56. H. Wang et al., *J. Power Sources* 115, S. 243ff. (2003)
57. N. Aukland et al., *J. of Materials Research* 19(6), S. 1723ff
58. J. Charles et al., *La Revue de Métallurgie*, S. 90fff. (2009)
59. K. M. Kim, K. Y. Kim *Journal of Power Sources* 173, S. 917ff. (2007)
60. J. Jayaraj et al. *Materials Science and Engineering A*, S. 449ff. (2007).
61. E. Fleury et al. *Journal of Power Sources* 159, S. 34ff. (2006)
62. H. Iken, R. Basseguay, A. Guenbour, A Ben Bachir, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2580-2587
63. A. Guenbourg, M.-A. Hajji, E.M. Jallouli, A. Ben Bachir, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2362-2366