



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 20939 BG

## H2BS - Neuartige Barrierschichten für kostengünstige sowie hochfeste Stähle für die Wasserstofftechnologie

**Laufzeit:**

01.01.2020 – 31.12.2022

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP)  
Greifswald

Helmholtz-Zentrum hereon GmbH,  
Geesthacht

Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH  
Düsseldorf

**iuta.de**

# Schlussbericht vom 30.06.2023

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 20939 BG

## Thema

H2BS - Neuartige Wasserstoff-Barriereschichten für kostengünstige sowie hochfeste Stähle der Wasserstofftechnologie

## Berichtszeitraum

01.01.2020 - 31.12.2022

## Forschungsvereinigung

Umweltechnik

## Forschungseinrichtung(en)

FE 1: INP Greifswald Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V.

FE 2: Helmholtz-Zentrum hereon GmbH Zentrum für Material- und Küstenforschung,  
Geesthacht

FE 3: Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH

Gefördert durch:

## **Inhaltsverzeichnis**

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum	Seite 3
Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen	Seite 15
Mittelverwendung	Seite 19
Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	Seite 20
Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU	Seite 21
Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Seite 23
Maßnahmen nach Projektende und Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzeptes	Seite 26

## **1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum**

### **1.1. Anpassung und Einfahren der Vakuumrezipienten / Arbeitspaket 1.1 (FE 1)**

Zu Beginn des Projekts wurden die Vakuumrezipienten für die vorgesehenen Beschichtungsprozesse angepasst und erste Beschichtungen als Benchmark hergestellt. In der Anfangsphase des Projektes, sowie kontinuierlich im weiteren Projektverlauf wurden umfassende Literaturrecherchen durchgeführt, um den aktuellsten Stand der Forschung zu Wasserstoffbarrieren zu berücksichtigen und einen Überblick über bereits untersuchte Beschichtungsverfahren und jeweils erzielbare Permeabilitäten zu erhalten. Hierzu wurden über 200 Literaturquellen ausgewertet. Diese intensive Literaturarbeit ermöglichte es, coronabedingte Homeoffice-Zeiten produktiv zu nutzen und Verzögerungen aufgrund von coronabedingten Maßnahmen und Lieferschwierigkeiten durch bestmögliche Ausnutzung der neuesten Erkenntnisse entgegenzuwirken. Besonderes Augenmerk wurde auf die Auswahl praxisrelevanter Substrate für die Beschichtungen gelegt. In Abstimmung mit den Partnern aus dem projektbegleitenden Ausschuss wurde Pipelinestahl der Sorte X65 als niedriglegierte, kostengünstige Stahlsorte ausgewählt und liefert einen interessanten Ausgangspunkt für die Schichtentwicklung. Für die Weiterentwicklung von Oxidationsverfahren wurde Al6061 ausgewählt, welches eine gängige Legierung für Liner in Komposit tanks darstellt.

#### Erzielte Ergebnisse

- Herstellung der Arbeitsfähigkeit der für die geplanten Prozesse benötigten Apparaturen und Reaktoren
- Anpassung und Konstruktion notwendiger Komponenten wie z.B. Probenhalterungen
- Testbeschichtungen als Ausgangspunkte für die weitere Schichtoptimierung
  - Aktualisierung der Materialauswahl als Ergebnis der Auswertung des neuesten Publikationsstandes und Identifikation von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TiAlN, TiN als aussichtsreiche Kandidaten für Wasserstoffbarrieren.

### **1.2. PIAD-Verfahren für die Deposition von $\text{Al}_2\text{O}_3$ / Arbeitspaket 1.2 (FE 1)**

Als erste Optimierungsaufgabe zur Schichtabscheidung mittels PIAD stellte sich die Verbesserung des Protokolls zum Aufschmelzen des Aufdampfmaterials, um eine Abscheidungsrate von 0,2 nm/s zuverlässig zu erreichen. Weiterhin wurde der Prozess dahingehend angepasst, dass das Substrat vor Beschichtung auf 170°C aufgeheizt wird, um Temperaturschwankungen während des Beschichtungsprozesses zu eliminieren. Bereits Beschichtungen auf unbehandelten Stahlsubstraten zeigten gute Ergebnisse bezüglich der Stabilität der Schicht und der Flächenabdeckung, welche auf eine gute Spaltgängigkeit des Prozesses schließen lassen und damit für technische Applikationen relevant sind. Im Sinne der Schichtoptimierung ist es erforderlich, möglichst glatte Substratoberflächen zu präparieren, die gleichmäßige Schichteigenschaften zeigen. Dazu wurde eine mechanische Polieroutine für die gewählten Substrate unter Berücksichtigung der jeweiligen Materialeigenschaften erarbeitet. In einem eigens zu diesem Zweck konstruierten Permeationsmessaufbau konnte ein Vorab-Screening der Beschichtungen durchgeführt werden, wobei eine wasserstoffdurchlässige Polymerfolie als Substrat verwendet wurde.

#### Erzielte Ergebnisse

- Mechanische Polieroutine zur Probenvorbereitung unter besonderer Berücksichtigung der gewählten Substrate (X65, Edelstahl)
- Abscheidung dichter, sehr homogener Beschichtungen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$

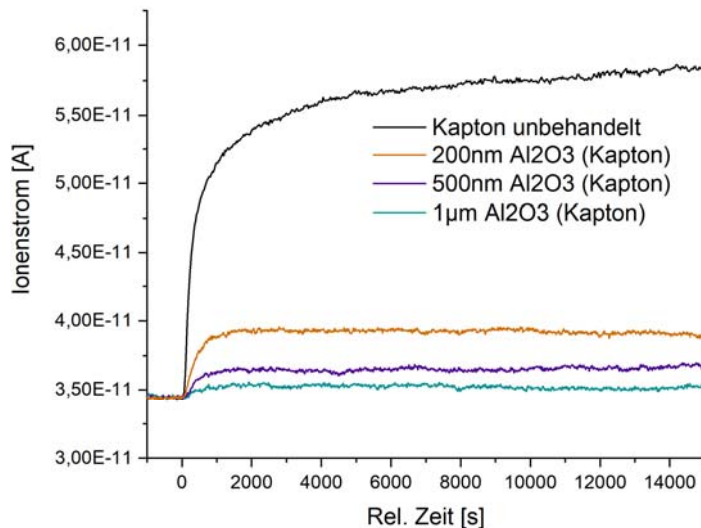


Abbildung 1: Wasserstoffpermeation durch mittels PIAD abgeschiedene Schichten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterschiedlicher Dicken auf Kaptonfolie

### 1.3. Magnetronputterverfahren für die Deposition von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiC / Arbeitspaket 1.3 (FE 1)

Die im vorhergehenden Arbeitspaket genannte Routine zur Vorbehandlung der Probenoberflächen konnte für die Beschichtungen mittels Magnetronputtern übertragen werden. Der Fokus der Arbeiten an der Optimierung der Magnetronputterverfahren lag in der Bestimmung optimaler Abscheidungsparameter, insbesondere des Prozessdrucks, der Mischungsverhältnisse der Gasgemische und der Abscheidungsraten (duty cycle). Das Ziel lag dabei in der Verbesserung der Flächenabdeckung und der Eliminierung von Schichtspannung. Außerdem wurde der Einfluss auf mikrostrukturelle und permeative Eigenschaften der Schichten durch Anlegen und Variieren einer Bias Voltage untersucht. Durch geeignete Wahl der Abscheidungsparameter gelang es, Schichten aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, TiN und TiAlN herzustellen und zu optimieren. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich mittels Hochleistungsimpuls-magnetronputtern (HiPIMS) in Kombination mit PII (Plasma immersion ion implantation) die Barrierewirkung maximieren lässt. Außerdem konnte bei einigen Probenreihen eine durch die während des Schichtwachstums ablaufenden strukturellen Änderungen bedingte, unregelmäßige Änderung der Permeabilität beobachtet werden, die bei der Optimierung der Schichtdicke zu berücksichtigen war.

- Abscheidung dünner Schichten aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, TiN und TiAlN sowie Multischichtsysteme
- Optimierung der Prozessparameter hinsichtlich Schichtspannung, Kristallinität, Homogenität und Abscheidungsrate
- Identifikation der optimalen Schichtdicke zur Erzielung maximaler Barrierewirkung für die jeweiligen Schichtmaterialien
- Gewinnung grundlegender Kenntnisse über Barriereigenschaften von Einzelschicht- und Multischichtsystemen
- Messung der Wasserstoffpermeation durch verschiedene auf Kaptonfolie gesputterte Schichten zum Screening der Barriereigenschaften (Abbildung 2, 3).

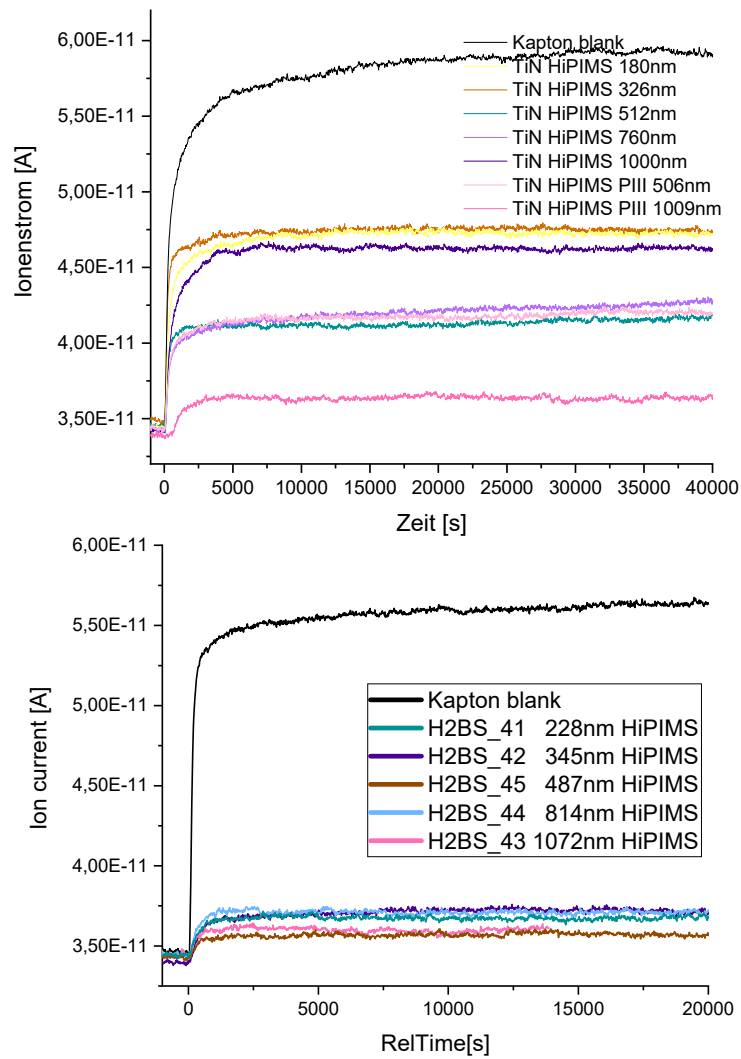


Abbildung 2: Wasserstoffpermeation durch kristalline TiN und TiAlN-Schichten mit unterschiedlichen Dicken, die auf Kapton Folie mit HiPIMS aufgebracht wurden.

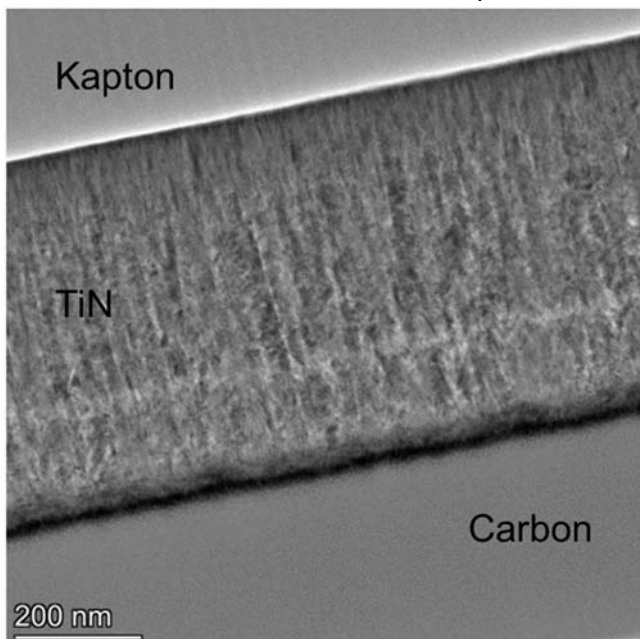


Abbildung 3: Transmissionselektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme einer auf Kaptonfolie gesputterten, nanokristallinen TiN Schicht (FE 3).

#### 1.4. OAP-Verfahren / Arbeitspaket 2.1 (FE 1)

Im ersten Schritt wurden verschiedene Plasmaquellen getestet, um die gewünschte Tiefenoxidation von Aluminium zu leisten. Bei der Auswahl wurden insbesondere Plasmajets mit Temperaturen der Plasmaflamme in der Größenordnung 1000°C berücksichtigt (siehe Abbildung 4).



Abbildung 4: Behandlung einer Aluminiumprobe mittels druckluftbetriebenen Mikrowellenplasmajets

#### Erzielte Ergebnisse

- Auswahl eines druckluftbetriebenen Mikrowellenplasmajets mit einer Leistung von 3,5 kW zur Probenbehandlung
- Detektion der Entstehung von Al- und Mg- Oxiden an der Oberfläche mit deutlicher Anreicherung von Mg gegenüber der Zusammensetzung der Legierung. Durch geeignete Probenvorbehandlung lässt sich die angereicherte Schicht entfernen und der Oxidationsprozess am Al verbessern.

Aufgrund der erzielten Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket wurde entschieden, dass das Potential dieses Verfahrens bereits ausgeschöpft ist und weitere Bemühungen im Bereich plasmaelektrolytischer Verfahren erfolgen sollen.

#### 1.5. PEO Verfahren / Arbeitspaket 2.2 (FE 1)

Plasmaelektrolytische Verfahren stellen eine kostengünstige und vielseitige Methode zur Oberflächenmodifikation metallischer Werkstücke auch komplexer Geometrie dar und benötigen keinerlei Vakuumprozessführung. In diesem Zusammenhang wurde ein Prozess zur plasmaelektrolytischen Oxidation von Aluminium erprobt und angepasst. Es konnten stabile, mehrere Mikrometer dicke Schichten aus kristallinem Aluminiumoxid hergestellt werden. Als mögliche Optimierungsrouten wurde der Zusatz von Additiven zur Porenreduktion identifiziert. Die Anpassung des Prozesses zur Behandlung von Aluminiumschichten auf Edelstahl und für die Anwendung auf niedriglegierten Stahlsorten stellt einen aussichtsreichen nächsten Schritt dar, der ebenfalls erprobt wurde.

#### Erzielte Ergebnisse

- Mehrere Mikrometer dicke Schichten aus kristallinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch PEO von Aluminium hergestellt (Abbildung 3)
- Identifikation von Additiven als wirksames Mittel zur Porenreduktion bei plasmaelektrolytischen Prozessen

- Optimierung der Schichtmorphologie im Hinblick auf Schichtdicke und Schichtmorphologie mittels Variation der Prozessparameter und Zugabe von Additiven.

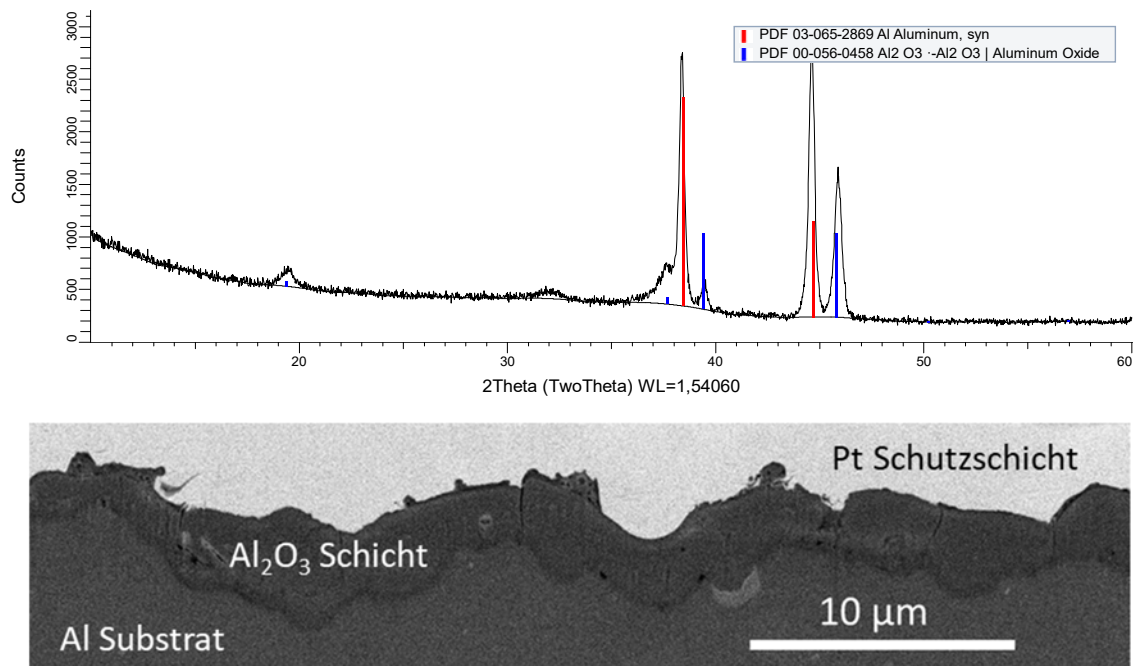


Abbildung 3: Röntgendiffraktogramm (oben) einer mit PEO behandelten Aluminiumoberfläche, sowie elektronenmikroskopische Aufnahme eines mittels Focused Ion Beam präparierten Querschnitts (unten).

### 1.6. Entwicklung und Bau einer Messzelle für Wasserstoff-Permeationsmessungen an Flachproben / Arbeitspaket 3.1 (FE 2)

Im Arbeitspaket wurde ein Lastenheft für eine Messzelle für H<sub>2</sub>-Permeationsmessungen ausgearbeitet. Insbesondere wurden Möglichkeiten zur Detektion der erwarteten, äußerst geringen Mengen durch die beschichtete hindurch permeierten Wasserstoffs mit der Firma Neohysens (Mitglied des Projekt begleitenden Ausschusses) sowie der englischen Firma Hydrogen Flux Monitoring, Produzent des Hydrosteel 6500 Sensors (<https://www.hydrosteel.co.uk/hydrosteel-6500/>) diskutiert. Weitere Unterstützung bzgl. der Konstruktion, Komponenten und Dichtung des Gesamtsystems wurde durch die Firmen ANLEG GmbH und MAXIMATOR GmbH (beide Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses) geleistet. Ebenso wurde die Konstruktion und das Lastenheft mit Vertretern der Fa. Salzgitter Mannesmann Forschung (ebenfalls Mitglied des Projektbegleitenden Ausschusses) diskutiert. Basierend auf diesen beratenden Gesprächen wurde eine technische Detailkonstruktion für ein passendes Messsystem durch die Abteilung TKA des Hereon ausgearbeitet.

Zur Detektion der erwarteten, äußerst geringen Mengen durch die beschichtete hindurch permeierten Wasserstoffs wurde entschieden, diesen mittels Massenspektroskopie zu detektieren. Der Messaufbau wurde entsprechend zum Anschluss eines Massenspektrometers erweitert. Die Detailkonstruktion der Messzelle wurde durch den TÜV Nord geprüft und zugelassen. Für die Messzelle wurde eine Aufnahme für einen vorhandene Sicherheitsumgebung konstruiert und gebaut. Anschließend wurde auf Basis eines im Frühjahr entwickelten R&I Diagrammes die Verrohrungen und Verschaltungen sowie ein Bedienpanel an die Sicherheitsumgebung angebaut (siehe Abbildung 4).



Auf Grund coronabedingter Verzögerungen sowohl bei der Ausarbeitung des Lastenheftes wie auch der Lieferung von Komponenten konnte die Fertigstellung des Messsystems erst im Frühsommer 2022 erfolgen. Die Funktionstests mit einem Hochdruckkompressor zeigten die prinzipiell sichere Betriebsweise des Aufbaus und die Dichtigkeit der Messzelle über mehr als 14 Tage.

#### Erzielte Ergebnisse

- Lastenheft in Detailkonstruktion umgesetzt
- Druckbehälter durch TÜV zugelassen
- Druckbereich zur Wasserstoffexposition der Probe 10 – 1000 bar
- Untersuchung bei Raumtemperatur, keine separate Heizung
- Probendurchmesser 50 mm, Dicke variabel 5 – 20 mm in Abhängigkeit vom Expositionsdruck, Durchmesser exponierte Fläche 30 mm
- Wasserstoffdetektion auf der Niederdruckseite durch Massenspektrometrie.
- Messaufbau in Sicherheitskammer eingebaut und verrohrt, erfolgreich verlaufene Funktionstests.



Abbildung 4: Fotos des entwickelten Aufbaus für H<sub>2</sub>-Permeationsmessungen.

#### 1.7. Charakterisierung der H-Permeationsraten von beschichteten Stahlproben / Arbeitspaket 3.2 (FE 2)

Auf Grund eines bis Projektende nicht behebbaren Defektes des bei Hereon zu nutzenden Massenspektrometers war es nicht möglich, im Berichtszeitraum zu verifizieren, dass mittels Massenspektroskopie durch Kunststoff- und Stahlproben (jeweils 50 mm Durchmesser, 50 mm Dicke) hindurch diffundierter Wasserstoff nachgewiesen werden kann.

Gegen Ende der Projektlaufzeit wurde in Zusammenarbeit mit der FE 1 untersucht, ob sich die dort gemessenen Permeationskurven mit verschiedenen Modellen aus der Literatur beschreiben lassen. Leider waren auf Grund vermutlich unterschiedlicher Schichteigenschaften bei verschiedenen Dicken der Testschichten sowie auf Grund der Nichtkalibrierung des gemessenen Ionenstroms bzgl. des H<sub>2</sub>-Stromes (s. Abbildungen 1 und 2) keine eindeutige Aussage möglich, welches der Modelle des transienten Permeationsstromes in Abhängigkeit von Schichtdicke und Zeit am besten geeignet ist, das Verhalten der beschichteten Kunststoffproben zu beschreiben, um daraus die Schichtpermeabilität zu extrahieren.

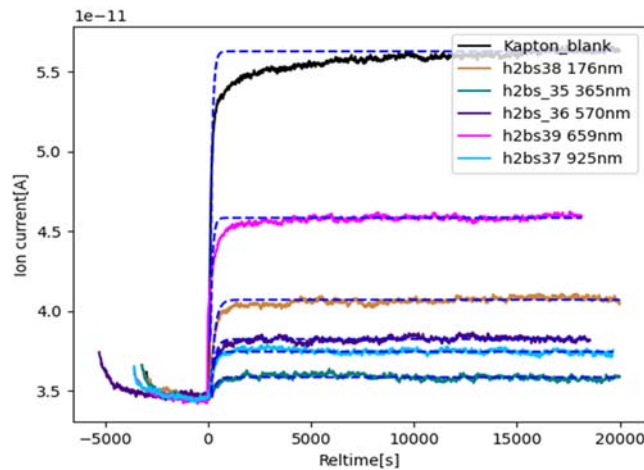


Abbildung 5: Entwicklung des Wasserstoffflusses  $I = JF$  als Funktion der Zeit für verschiedene dicke Proben (DC gesputterte TiAlN Schichten) sowie Anpassung des Modells von Zajec<sup>1</sup> an die Messkurven. Die Beschichtungen weisen keine Abhängigkeit des Ionenstroms von der Schichtdicke auf. Die Anpassung gibt die Messkurven bei geringen Ionenströmen recht gut wieder, versagt aber bei höheren Ionenströmen.

### 1.8. Integration eines H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>-basierten optischen Dünnschichtensors / Arbeitspaket 3.3 (FE 1/2)

Die Charakterisierung der Wasserstoffpermeation durch die im Projekt hergestellten Barrierschichten und Substrate ergab äußerst niedrige Permeationsraten, die sich in einem Messaufbau in entsprechend niedrige Wasserstoffkonzentrationen auf der Permeatseite übersetzt. Diese Wasserstoffkonzentrationen liegen unterhalb der Detektionsgrenze, die typische Wasserstoffsensoren aufweisen. Insbesondere der nichtstationäre Teil des Permeationsstroms, der wichtige Informationen über die Schichtqualität enthält, ließe sich auf diese Weise nicht abbilden. Von der Nutzung von Wasserstoffsensoren im Permeationsmessstand wurde daher Abstand genommen.

### 1.9. Analytik der Morphologie und Kristallinität der Schichten / Arbeitspaket 4.1 (FE 1/3)

Während des Prozesses der Schichtoptimierung wurden fortlaufende Untersuchungen der Kristallinität mittels Röntgendiffraktometrie, der Elementenverteilung und Bindungszustände an der Oberfläche mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie, sowie der Morphologie, Schichtdicke und Oberflächenabdeckung der Schichten mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt (REM). Die gewonnenen Erkenntnisse konnten so direkt in die Schichtentwicklung einfließen.

#### Erzielte Ergebnisse

- Charakterisierung der unbeschichteten Substrate
- Interpretation von Permeationsdaten im Kontext der Schichtdicke und Morphologie, der Kristallinität, der chemischen Zusammensetzung und Mikrostruktur der abgeschiedenen Schichten

<sup>1</sup> Bojan Zajec, Hydrogen permeation barrier - recognition of defective barrier film from transient permeation rate, Int. J. of Hydrogen Energy 36 (12) (2011), 7353, DOI:

### 1.10. Mikrostrukturuntersuchungen der Schicht und der Schicht-Substrat Grenzfläche/Arbeitspaket 4.2 (FE 3)

Die unter Punkt 1.5. erwähnten REM Untersuchungen wurden zum Teil am MPIE durchgeführt um die Homogenität der Schichten zu untersuchen. An ausgewählten Schichten wurden dann Querschnittsproben für das Transmissionselektronenmikroskope (TEM) hergestellt und analysiert. Dazu wurden dünne Lamellen mittels eines Gallium Rasterionenmikroskops (FIB) präpariert. Dies erlaubte eine Zielpräparation, was insbesondere für die Schichten nach der Auslagerung in Wasserstoff- bzw. Argon-Atmosphäre notwendig ist. Durch einen sanften Polierschritt am Ende der Präparation konnte das Einbringen von Gallium minimiert werden. Für Atomsonden-Untersuchungen wurden die entsprechenden Arbeitsprotokolle erstellt und erste erfolgreiche Messungen durchgeführt. Diese zeigen eine leicht erhöhte Wasserstoffkonzentration nach der Beladung (Abbildung 6). Es zeigen sich innerhalb der Schicht keine bevorzugten Anreicherungspositionen.

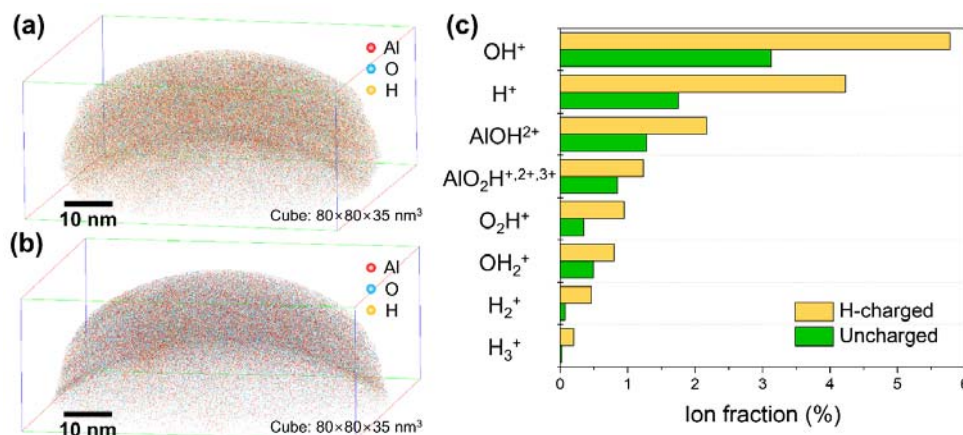


Abbildung 6: 3D Atomsonden-Elementverteilungsdaten einer (a) H-beladenen (H-charged) und (b) unbeladenen (uncharged) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schicht. (c) H und H-gebundene polyatomare Ionenanteile der beiden Atomsonden-Proben.

Erzielte Ergebnisse:

- Erfolgreiche Charakterisierung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al Schichten auf Stahlsubstraten (siehe Abbildung 7) und im Vergleich auf Siliziumsubstraten. In beiden Fällen beträgt die Dicke der einzelnen Lagen 100 nm, die Gesamtdicke 200 nm. Es tritt keine Orientierungsbeziehung zwischen den Substraten und der Al Lage auf, Al wächst jedoch bevorzugt mit der (111) Ebene parallel zur Grenzfläche. Die einzelnen Al Körner im polykristallinen Film haben eine Größe von ca. 100 nm. Bei den auftretenden Korngrenzen handelt sich überwiegend um Zwillingskorngrenzen. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lagen bestehen, unabhängig vom Substrat, aus einer amorphen Matrix, in welche Nanokristalle eingebettet sind. An der Grenzfläche zwischen Substrat und Al tritt keine Reaktionsschicht auf. Allerdings beobachtet man beim Stahlsubstrat Rauigkeiten an der Oberfläche, die jedoch sehr gut mit dem Filmmaterial aufgefüllt sind. Es gibt keine Poren.

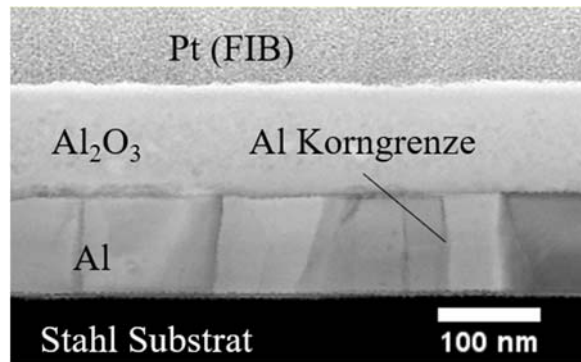


Abbildung 7: TEM Querschnittsaufnahme einer Bilagen-Schicht auf Stahlsubstrat, die aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al besteht.

- Erfolgreiche TEM Untersuchungen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al Schichten auf Stahlsubstraten, welche unter Wasserstoff bzw. Argon für 400 °C für 6 Tage wärmebehandelt wurden. Das amorphe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat sich in gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umgewandelt und bildet weiterhin einen geschlossenen Film. An der Grenzfläche befinden sich einzelnen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Körner in der Al Schicht. Trotz der Bildung der Defekte scheint die Schicht weiterhin kompakt (Abbildung 8).

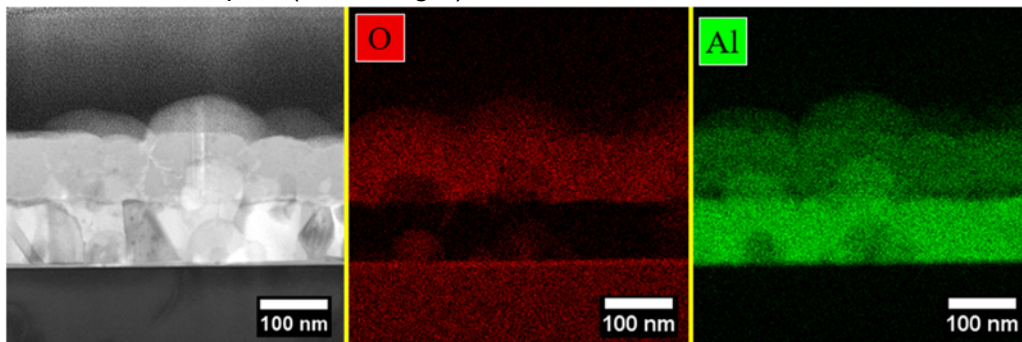


Abbildung 8: Defekte in einer H ausgelagerten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al Schicht auf einem Stahlsubstrat analysiert mittels TEM und TEM-EDX.

### 1.11. Neutronenstreuung und Neutronenradiographie / Arbeitspaket 4.3 (FE 1)

Mittels thermischem Verdampfen und PIAD wurden Bilayer-Beschichtungen von Al und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Superduplexstahl aufgebracht. Die Proben wurden bei 200°C für 6 Tage einer 200bar Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt, sowie zusätzlich der genannten Auslagerung bei 450°C für 6 Tage in 300bar Wasserstoffatmosphäre. Zur Untersuchung des Eindringens von Wasserstoff in die Schicht wurden Neutronenstreuungsexperimente an der ISIS Neutronenquelle durchgeführt.

#### Erzielte Ergebnisse

- Die Auswertung der gewonnenen Messdaten erwies sich als nicht zielführend, da die Anforderungen im Hinblick auf die Probenrauheit sich durch die Politur der Stahlproben vor der Beschichtung nicht erfüllen ließen.

### 1.12. Mikromechanische Prüfung an miniaturisierten, beschichteten Proben / Arbeitspaket 4.4 (FE 3)

An den beschriebenen Proben wurden Nanoindentationsversuche (Abbildung 9) durchgeführt, da die Schichtdicke für die Herstellung von Pillars und Biegebalken sich als zu dünn erwies. Stattdessen wurde an Fe-Cr Modellsubstraten ein neuer elektrochemischer Aufbau getestet, der es ermöglichen wird die Permeabilität von Wasserstoff lokal zu untersuchen. Des Weiteren können in der Apparatur Nanoindentationsexperimente direkt unter Wasserstoffbelastung durchgeführt werden. Diese ergaben, dass die Schichten selbst unter harschen Bedingungen dem Wasserstoff standhalten und sich nicht ablösen oder mechanisch Versagen. Weiterhin wurden Ritzversuche durchgeführt, um den Einfluss der H-Beladung auf Delamination und Rissbildung zu analysieren (Abbildung 10). Die Ergebnisse sind vielversprechend und zeigen eine gute Adhäsion, selbst bei Bildung von Rissen löst sich die Schicht nicht ab (Abbildung 11).

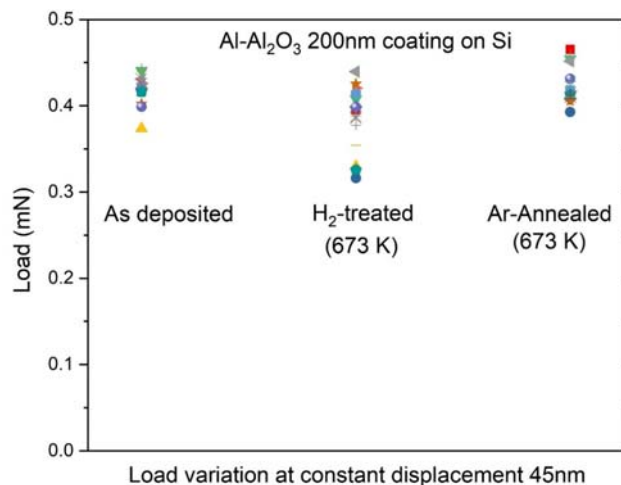


Abbildung 9: Prüfkraft (load) bei gleicher Eindringtiefe des Diamantprüfkörpers von 45 nm für den Ausgangszustand (as-deposited), H<sub>2</sub>-Beladen (H<sub>2</sub>-treated) bei 673K und Ar-Wärmebehandelt bei 673K (Ar annealed).

#### Erzielte Ergebnisse

- Aus den Nanoindentationsexperimenten erhält man Last-Eindringtiefekurven, aus denen Werte für die Schichthärte und Schicht-E-Modul bestimmt wurden. Da im vorliegenden Fall allerdings eine harte und steife Schicht (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) auf einer weniger harten und nachgiebigen Schicht (Al) sitzt, stellt die gemessene Härte und der E-Modul stets ein Systemwert dar und kann nicht hinsichtlich der einzelnen Materialkomponenten getrennt werden. Deswegen wurde zur Vergleichbarkeit der Schichten die Kraft angegeben, die benötigt wird um den Diamantprüfkörper 45 nm tief in die Schicht eindringen zu lassen. Diese gibt den Widerstand der Schichten nach der Herstellung, nach einer Wärmebehandlung (673K) und nach H<sub>2</sub> Belastung unter 673K wieder. Es zeigt sich, dass die unter 673K H<sub>2</sub> ausgesetzte Schicht die stärkste Streuung in den Lastwerten aufweist und deutlich zu geringeren Lastwerten abfällt, d.h. dem Indenter weniger Widerstand entgegensetzt. Dies ist auf die Schädigung durch den Wasserstoff unter 673K zurück zu führen, die im TEM nachgewiesen wurde.
- Für die Ritztests wurde gefunden, dass die kritischen Belastungskräfte bis zur Bildung der ersten Risse in der Schicht sich durch Aussetzen der Schichten in H<sub>2</sub> Umgebung zwar zu niedrigeren Kräften verändern, aber weiterhin Intakt bleiben (Abbildung 8). TEM Untersuchungen zeigten, dass die Risse vor der Grenzfläche zum Substrat stoppen und

so weiterhin eine H-Barrierewirkung der Schichten vorliegt (Abbildung 9). Delamination der Schichten tritt erst bei sehr hohen Ritzkräften auf.

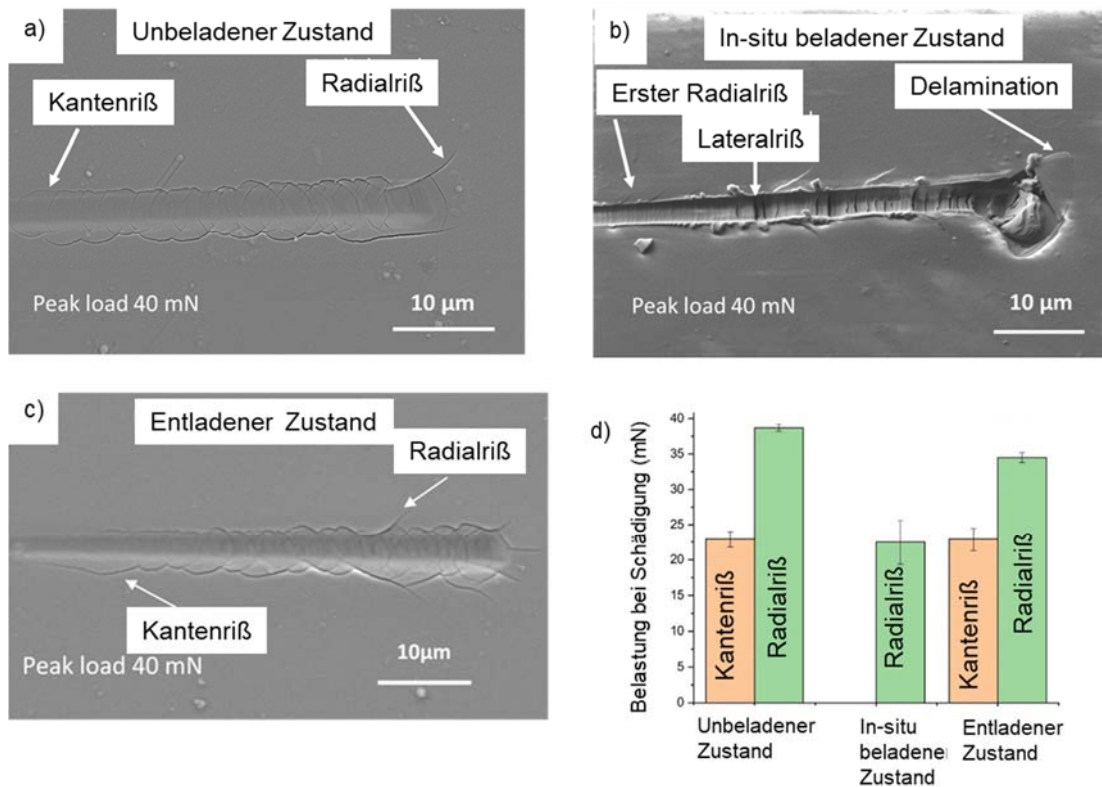


Abbildung 10: Rissbildung bei stetig steigender Last im (a) unbeladenen, (b) H-beladenen und (c) H-entladenen Zustand der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht. (d) Es treten zwar unter H-Beladung Radialrisse früher auf, aber die Schichten delaminieren erst bei hohen Kräften.

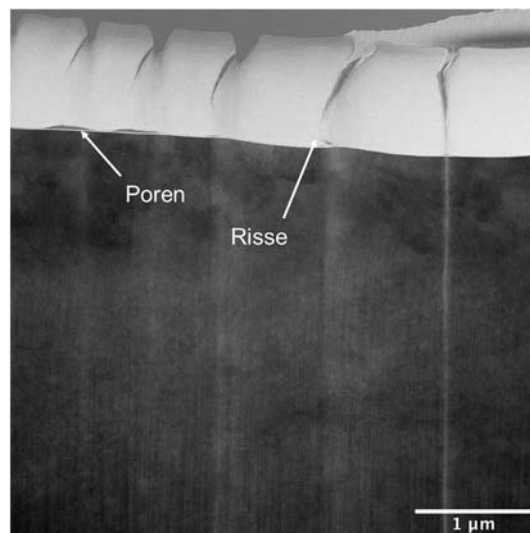


Abbildung 11: Querschnitts-TEM Aufnahme der durch den Ritztest erzeugten Risse in der H-beladenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht, die von der Stahlrückseite beladen wurde. Die Risse stoppen vor der Grenzfläche zum Substrat. Durch die starke Barrierewirkung der Schicht entstehen Poren an der Grenzfläche zum Substrat.

#### **1.13. Technisch-wirtschaftliche Bewertung / Arbeitspaket 5.2 (FE 2)**

Der im Projekt erreichte Stand bzgl. der Abscheidung und Bewertung der Beschichtungen erlaubt noch keine realistische technisch-wirtschaftliche Bewertung, da zwar eine gewisse Barrierewirkung nachgewiesen werden konnte, aber nur auf Kunststofffolien. Die Prüfung auf Stahlproben und die Gewinnung von realistischen Zahlen der Permeabilität der untersuchten Beschichtungen konnte im Projektzeitraum nicht durchgeführt werden. (vgl. Kap. 1.7, S.7)

#### **1.14. Ableitung von Handlungsempfehlungen für Einsatz beschichteter Werkstoffe für die Wasserstofftechnologie / Arbeitspaket 5.3 (FE 2)**

Ebenso erlaubt der im Projekt erreichte Stand bzgl. der Abscheidung und Bewertung der Beschichtungen keine Ableitung von Handlungsempfehlungen. Zunächst müssen die Verfahren zur zuverlässigen Bewertung von keramischen Schichten auf Stahlsubstraten weiterentwickelt und ihre Aussagekraft nachgewiesen werden. Sodann müssen in einem Folgeprojekt verschiedene Beschichtungen auf Stahl charakterisiert und diejenigen Schichten mit den besten Eigenschaften auf realitätsnähere Geometrien als die derzeitigen Flachproben aufgebracht und charakterisiert werden. Und zum Schluss muss die Untersuchung beschichteter Realbauteile und -komponenten die Leistungsfähigkeit der Beschichtungen nachweisen, um diese sowohl technisch wie auch ökonomisch bewerten zu können. Diese Schritte sollen vom H2BS-Konsortium in einem Folgeprojekt gegangen werden.

## 2. Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

Das bei der Beantragung des Projektes definierte Ziel war die Entwicklung von Schichtsystemen auf der Basis von Aluminiumoxid und Titancarbid exemplarisch auf einem kostengünstigen sowie einem hochfesten Stahl, die die Eindiffusion des Wasserstoffs in die Stahloberfläche auf ein für den geplanten Einsatz akzeptabel niedriges Niveau senkt. Dabei sollten die besonders vielversprechendem Wege einer i) direkten Abscheidung der Schicht durch reaktive PVD-Verfahren auf der Stahloberfläche, sowie ii) durch Oxidation der Randschicht eines auf die Stahloberfläche aufgetragenen Aluminiumliners verfolgt werden. Im Zuge der umfassenden Literaturrecherchen zu Beginn des Projekts konnte die Auswahl der Schichtmaterialien noch verfeinert werden und so lag der Fokus der Arbeiten auf der Synthese und Charakterisierung von Barrierebeschichtungen aus Aluminiumoxid, Titanitrid, Titanaluminiumnitrid, sowie Multischichtsystemen. Die Entwicklung exemplarischer Schichtsysteme zur Reduktion der Wasserstoffindiffusion unter Nutzung der Ansätze i) und ii) wurde im Projekt erfolgreich geleistet, wie im vorangegangenen Kapitel bereits dokumentiert wurde.

In Abstimmung mit dem Projektbegleitenden Ausschuss (PA) sollten zunächst Grundwerkstoffe, die zwar die gewünschten mechanischen Eigenschaften aufweisen (Festigkeit, Umformbarkeit, usw.), aber zu unzulässig hoher Wasserstoffaufnahme bzw. -durchlässigkeit neigen, ausgewählt werden. Es erfolgten detaillierte Beratungen zu dieser Fragestellung und die Wahl fiel auf die Stahlsorte X65 als Substrat für die PVD-Schichtabscheidung, sowie auf Al6061 für die oberflächliche Oxidation eines Linermaterials. Von diesen wurden in Erfüllung der Projektziele Laborproben hergestellt und dann beschichtet, wobei die Schichten so optimiert werden, dass sie grundsätzlich für die in Abstimmung mit dem PA ausgewählten Anwendungen im Bereich Druckbehälter, Hochdruckleitungen, Ventile und andere Bauteile eingesetzt werden könnten. Im Projekt war zudem geplant, den Nachweis der prinzipiellen Eignung und Wirtschaftlichkeit der entwickelten Beschichtungstechnologie zu führen, sowie deren Integration in den Produktionszyklus zu betrachten. Da die Charakterisierung der Wasserstoffpermeation an Schichtproben auf Metallsubstrat unter anwendungsnahen Bedingungen im Projekt nicht erfolgreich war, und der Transfer der Beschichtungen auf anwendungsnähere, komplexere Geometrien noch nicht geleistet werden konnte, konnten die letztgenannten Betrachtungen jedoch nicht erfolgen und sollen vom H2BS Konsortium in einem Folgeprojekt angegangen werden.

Im Folgenden werden die im Projektantrag definierten Arbeitspakete den im Projektverlauf erzielten Ergebnissen tabellarisch gegenübergestellt.

Nr.	Arbeitspakete laut Antrag	Leitung	Tatsächlich erzielte Ergebnisse
1	<b>PVD-Verfahren für die Synthese von Al-, Ti und Si-basierten Dünnschichten</b>	FE 1	
1.1	Anpassung und Einfahren der Vakuumrezipienten	FE 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>Herstellung der Arbeitsfähigkeit der für die geplanten Prozesse benötigten Apparaturen und Reaktoren</li> <li>Anpassung und Konstruktion notwendiger Komponenten wie z.B. Probenhalterungen</li> <li>Testbeschichtungen als Ausgangspunkte für die weitere Schichtoptimierung</li> </ul>



			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aktualisierung der Materialauswahl als Ergebnis der Auswertung des neuesten Publikationsstandes und Identifikation von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiAlN, TiN als aussichtsreiche Kandidaten für Wasserstoffbarrieren.</li> </ul>
1.2	PIAD-Verfahrens für die Deposition von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FE 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mechanische Politurroutine zur Probenvorbehandlung unter besonderer Berücksichtigung der gewählten Substrate (X65, Edelstahl)</li> <li>• Abscheidung dichter, sehr homogener Beschichtungen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> </ul>
1.3	Magnetronsputterverfahrens für die Deposition von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und TiC	FE 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abscheidung dünner Schichten aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, TiN und TiAlN sowie Multischichtsysteme</li> <li>• Optimierung der Prozessparameter hinsichtlich Schichtspannung, Kristallinität, Homogenität und Abscheidungsrate</li> <li>• Identifikation der optimalen Schichtdicke zur Erzielung maximaler Barrierewirkung für die jeweiligen Schichtmaterialien</li> <li>• Gewinnung grundlegender Kenntnisse über Barriereigenschaften von Einzelschicht- und Multischichtsystemen</li> <li>• Messung der Wasserstoffpermeation durch verschiedene auf Kaptonfolie gesputterte Schichten zum Screening der Barriereigenschaften</li> </ul>
1.5	Optimierung des ausgewählten PVD Verfahrens		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Die Abscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels PIAD und die Abscheidung von TiAlN mittels HiPIMS wurden als die erfolgreichsten Ansätze identifiziert und vertieft verfolgt</li> </ul>
<b>2</b>	<b>OAP und PEO Verfahren für die Synthese von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>FE 1</b>	
2.1	OAP Verfahren	FE 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Auswahl eines druckluftbetriebenen Mikrowellenplasmajets mit einer Leistung von 3,5 kW zur Probenbehandlung</li> <li>• Detektion der Entstehung von Al- und Mg-Oxiden an der Oberfläche mit deutlicher Anreicherung von Mg gegenüber der Zusammensetzung der Legierung. Durch geeignete Probenvorbehandlung lässt sich die angereicherte Schicht entfernen und der Oxidationsprozess am Al verbessern.</li> </ul>
2.2	PEO-Verfahren	FE 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mehrere Mikrometer dicke Schichten aus kristallinem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch PEO von Aluminium hergestellt</li> <li>• Identifikation von Additiven als wirksames Mittel zur Porenreduktion bei plasmaelektrolytischen Prozessen</li> <li>• Optimierung der Schichtmorphologie im Hinblick auf Schichtdicke und Schichtmorphologie mittels Variation der Prozessparameter und Zugabe von Additiven.</li> </ul>
2.3	Optimierung des ausgewählten Oxidationsverfahrens	FE 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Der Vergleich der beiden Ansätze ergab eine deutliche Präferenz für die Verwendung und weitere Optimierung der PEO</li> </ul>
<b>3</b>	<b>Wasserstoff-Permeationsmessungen</b>	<b>FE 2</b>	

3.1	Entwicklung von Messzellen für Wasserstoff-Permeationsmessungen	FE 2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lastenheft in Detailkonstruktion umgesetzt</li> <li>• Druckbehälter durch TÜV zugelassen</li> <li>• Druckbereich zur Wasserstoffexposition der Probe 10 – 1000 bar</li> <li>• Untersuchung bei Raumtemperatur, keine separate Heizung</li> <li>• Probendurchmesser 50 mm, Dicke variabel 5 – 20 mm in Abhängigkeit vom Expositionsdruck, Durchmesser exponierte Fläche 30 mm</li> <li>• Wasserstoffdetektion auf der Niederdruckseite durch Massenspektrometrie.</li> <li>• Messaufbau in Sicherheitskammer eingebaut und verrohrt, erfolgreich verlaufene Funktionstests.</li> </ul>
3.2	Charakterisierung der H-Permeationsraten von beschichteten Stahlproben	FE 2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Keine Charakterisierung der Permeationsraten beschichteter Stahlproben unter Anwendungsbedingungen</li> <li>• Betrachtungen zur Auswertung des Permeationsverhaltens in beschichteten Kaptonfolien</li> </ul>
3.3	Integration eines $H_xWO_3$ -basierten optischen Dünnschichtensors	FE 1/2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zu erwartende Wasserstoffkonzentration auf Permeatseite ist mit typischen Wasserstoffsensoren nicht abzubilden</li> </ul>
<b>4</b>	<b>Analyse der Barrierschicht und Bestimmung mechanischer Kennwerte vor und nach H-Auslagerung</b>	<b>FE 3</b>	
4.1	Analytik der Morphologie und der Kristallinität der Schichten	FE 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Charakterisierung der unbeschichteten Substrate</li> <li>• Interpretation von Permeationsdaten im Kontext der Schichtdicke und Morphologie, der Kristallinität, der chemischen Zusammensetzung und Mikrostruktur der abgeschiedenen Schichten</li> </ul>
4.2	Mikrostrukturuntersuchungen der Schicht und der Schicht/Substrat Grenzfläche	FE 3	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Erfolgreiche Charakterisierung von 100 nm dicken <math>Al_2O_3/Al</math> Schichten auf Stahl- und Siliziumsubstraten. Keine Orientierungsbeziehung zu Substraten, aber bevorzugtes Al-Wachstum entlang (111). Al-Körner: ca. 100 nm, hauptsächlich Zwillingskorngrenzen. <math>Al_2O_3</math> Lagen: amorphe Matrix mit eingebetteten Nanokristallen, keine Reaktionsschicht an Substrat-Al-Grenzfläche. Stahlsubstrat zeigt Oberflächenrauigkeiten, gut vom Film gefüllt, keine Poren.</li> <li>• Erfolgreiche TEM-Untersuchungen von 100 nm <math>Al_2O_3/Al</math> Schichten auf Stahlsubstraten nach 6-tägiger Wärmebehandlung bei 400 °C unter Wasserstoff/Argon. Amorphes <math>Al_2O_3</math> zu <math>\gamma</math> <math>Al_2O_3</math> gewandelt, geschlossener Film. Einzelne <math>Al_2O_3</math> Körner an Grenzfläche. Schicht trotz Defekten kompakt.</li> </ul>
4.3	Neutronenstreuung und Neutronenradiographie	FE 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Die Auswertung der gewonnenen Messdaten erwies sich als nicht zielführend, da die Anforderungen im Hinblick auf die</li> </ul>

			Probenrauheit sich durch die Politur der Stahlproben vor Beschichtung nicht erfüllen ließen.
4.4	Mikromechanische Prüfung an miniaturisierten, beschichteten Proben	FE 3	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aus Nanoindentation: Last-Eindringtiefekurven liefern Werte für Schichthärte und E-Modul. Härte und E-Modul (<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> auf Al) sind Systemwerte, nicht trennbar. Kraft, um Diamantprüfkörper 45 nm einzudringen, vergleichbar. Nach Herstellung, Wärmebehandlung (673K) und <math>\text{H}_2</math> Belastung: <math>\text{H}_2</math>-Schicht zeigt stärkste Streuung, sinkende Lastwerte durch Wasserstoffschädigung unter 673K laut TEM Studien.</li> <li>• Ritztests: Kritische Belastungskräfte bis Rissbildung in <math>\text{H}_2</math>-Umgebung niedriger, aber intakt. Risse stoppen vor Substratgrenzfläche, H-Barrierewirkung bleibt. Delamination erst bei hohen Ritzkräften.</li> </ul>
5	<b>Technisch-wirtschaftliche Bewertung und Standardisierung, Normung und Zulassung</b>	FE 2	
5.1	Identifizierung von Defiziten existierender Standards und Normen	FE 2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Auf Grundlage der Projektergebnisse ist noch keine Bewertung möglich</li> </ul>
5.2	Technisch-wirtschaftliche Bewertung	FE 2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Auf Grundlage der Projektergebnisse ist noch keine Bewertung möglich</li> </ul>
5.3	Ableitung von Handlungsempfehlungen für Einsatz beschichteter Werkstoffe für die Wasserstofftechnologie	FE 2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Auf Grundlage der Projektergebnisse ist noch keine Bewertung möglich</li> </ul>

### 3. Mittelverwendung

- **wissenschaftlich-technisches Personal** (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
  - INP: es wurde wiss. Personal im Umfang von 27 PM eingesetzt.
  - HEREON: es wurde wiss. Personal im Umfang von 14,36 PM eingesetzt.
  - MPIE: es wurde wiss. Personal im Umfang von 33,2 PM eingesetzt.
  
- **Gerätebeschaffung** (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
  - INP: keine beantragt
  - HEREON: die ursprünglich beantragten Messzellen wurden aus Institutsmitteln selbst gefertigt. Eine Umwidmung der dafür vorgesehenen Mittel wurde zu spät bewilligt, so dass die vorgesehene Anschaffung eines Explosionsgeschützten Dachventilators nicht mehr in der Projektlaufzeit erfolgen konnte.
  - MPIE keine beantragt
  
- **Leistungen Dritter** (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)
  - Von keiner der Forschungseinrichtungen beantragt

#### **4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die geleisteten Arbeiten lassen sich den Arbeitspaketen des beantragten und bewilligten Antrages zuordnen und waren für den Projekterfolg angemessen und notwendig. Es gab jedoch ein paar Einschränkungen:

Die Zusammenarbeit mit externen Firmen und Lieferanten gestaltete sich bedingt durch die Coronapandemie schwierig, da viele Betriebe von Kurzarbeit betroffen waren und sich sehr lange Lieferzeiten ergaben. Infolgedessen, sowie durch infektionsschutzbedingte Einschränkungen im Arbeitsalltag, kam es in 2020 und 2021 zu Verzögerungen bei der experimentellen Projektbearbeitung bei allen drei Forschungsstellen. Dies betraf sowohl den Umfang der an FE 1 hergestellten Beschichtungsproben, als auch die mikrostrukturelle und mikromechanische Charakterisierung der Schichten und die Entwicklung von Permeationsmesszellen an den Forschungsstellen 2 und 3.

##### **4.1. INP**

Der Fokus der INP-seitigen Arbeiten lag auf der Abscheidung dünner Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{TiN}$  und  $\text{TiAlN}$  und ihrer Untersuchung hinsichtlich mikrostruktureller Eigenschaften und ihrer Barrierewirkung. Desweiteren wurden plasmaelektrolytische Prozesse erprobt und im Hinblick auf die Zielstellung des Projektes angepasst. Auch hier konnte die Untersuchung der Morphologie und Kristallinität wichtige Anhaltspunkte zur Prozessoptimierung liefern.

Der Einsatz eines Wissenschaftlers für die Planung, Durchführung, Auswertung und Optimierung der Abscheidungsprozesse und der Probenvorbehandlung, sowie für die Charakterisierung der abgeschiedenen Barrierschichten war sowohl notwendig als auch angemessen. Für die Planung und Umsetzung der technologischen Anpassungen der Beschichtungsreaktoren, die Konstruktion des Permeationsaufbaus und für die Unterstützung bei den praktischen Beschichtungsarbeiten war der Einsatz eines technischen Mitarbeiters notwendig.

Die Überschreitung des geplanten Personaleinsatzes um <20% wurde rechtzeitig angezeigt.

##### **4.2. MPIE**

Die Arbeiten am MPIE haben ergeben, dass die Präparation und Untersuchung der Proben mittel REM, TEM und STEM zwar sehr aufwendig, aber zielführend sind. Es konnten damit die Mikrostruktur vor und nach der Wasserstoffbeladung und die einhergehenden Veränderungen dokumentiert werden. Für die Atomsonden-Messungen war die enge Zusammenarbeit verschiedener Experten notwendig, die erst nach Wiederfreigabe der Labore für mehrere Personen in Angriff genommen werden konnten.

Die mechanischen Tests erforderten mehrere Modifikationen, um die geplanten Arbeiten zielführend umsetzen zu können. So wurden statt Mikrodruckversuche Ritztests durchgeführt und die Proben auch rückseitig von der Stahlsubstratseite mit H beladen, um zu sehen ob es zu einem großflächigen Versagen der Schichten kommt. Die Ergebnisse erforderten gemeinsame Treffen (online oder in Person) um innerhalb der MPIE-Gruppe die Ergebnisse auszuwerten, zu interpretieren und dann dem Konsortium vorzustellen.

Die Überschreitung des geplanten Personaleinsatzes um <20% wurde rechtzeitig angezeigt.

Die Mitarbeitenden und Projektleitenden der beteiligten FEs trafen sich gemeinsam einmal im Monat online um die Ergebnisse durchzusprechen und weitere Arbeitsschritte festzulegen.

## **5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU**

Die Umstellung der Energie- und Mobilitätsinfrastruktur auf Wasserstoff als einen Hauptenergieträger bringt die Notwendigkeit neuer Leitungs- und Speicherkapazitäten für Wasserstoff mit sich. Auch bei der fortschreitenden Dekarbonisierung in der industriellen Rohstoffgewinnung und -Veredelung werden Werkstoffe in zunehmendem Maße wasserstoffinduzierten Werkstoffschäden ausgesetzt, die die Betriebssicherheit bzw. die Lebensdauer technischer Bauteile gefährden können. Unter Umständen kann das Versagen eines Bauteils ohne sichtbare Anzeichen eines Korrosionsangriffes lebens- und umweltbedrohliche Schäden zur Folge haben.

Neue Marktchancen eröffnen sich für KMU im nationalen und globalen Aufbau einer Wasserstoff-Infrastruktur, Ertüchtigung des Erdgasnetzes für den Transport von Wasserstoff, Wasserstoff-Tankstellen, Reparatur und Wartung, Behälter- und Rohrleitungsbau. Insbesondere werden auch KMUs im Bereich von Beschichtungstechnologien auf Grundlage der in diesem Projekt entwickelten Barrierschichten neue Märkte erschließen können. Dies schließt Hersteller von Sputterquellen und -targets, Hersteller von Beschichtungsanlagen und Lohnbeschichter ein. Durch den Einsatz beschichteter, kostengünstigerer Stähle wird es wiederum KMU möglich sein, preisgünstigere Produkte auf dem wachsenden Markt der Wasserstofftechnologie anzubieten, was einerseits ihren Marktanteil erhöhen wird, und was zusätzlich auch das Wachstum dieses Marktes begünstigt. Zu diesen Produkten zählen Komponenten für mobile Wasserstoffanwendungen, wie den Automobilverkehr, den Schienenverkehr, die Schifffahrt und die Luftfahrt oder auch die stationären Anwendungen, z.B. die Hausenergieversorgung oder auch die regenerative Erzeugung von Wasserstoff mittels Elektrolyse in Power-to-X Anlagen. So wird eine Marktfähigkeit von Wasserstoff als Kraftstoff erzielt und eine industrielle Basis für die Produktion höherer Stückzahlen im Bereich der Energiewandlungs- und -speichersysteme geschaffen. Insbesondere im Bereich der Brennstoffzellenzulieferindustrie bestehen besondere Chancen für die Behälter- und Komponentenbauer, auf der Basis der beschichteten korrosionsstabilen Stähle ein besonderes Know-How zu entwickeln.

Die im Rahmen dieses Forschungsprojekts erzielten Ergebnisse bieten einen bedeutenden wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzen im Bereich der Wasserstofftechnologie und -Infrastruktur, insbesondere für KMU. Die entwickelten Schichtsysteme basierend auf Aluminiumoxid, Titanitrid und Titanaluminiumnitrid sind geeignet, die Eindiffusion von Wasserstoff in die Oberfläche von Stählen zu reduzieren. Dies ist von großer Bedeutung für KMUs, da es zu einer erhöhten Haltbarkeit und Leistungsfähigkeit von Bauteilen wie Druckbehältern, Hochdruckleitungen, Armaturen und Ventilen führt. Die erfolgreiche Realisierung dieser Schichtsysteme leistet einen Beitrag zur Verbesserung der Sicherheit und Effizienz von Wasserstoffinfrastrukturen und geht einen wichtigen Schritt in Richtung der Nutzbarkeit kostengünstiger sowie hochfester Stahlsorten im Kontakt mit Wasserstoff. Durch die Vielfalt der untersuchten Beschichtungsverfahren wurden den am Projekt beteiligten Unternehmen flexible Wege zur Implementierung von Barrierschichten auf verschiedensten Bauteilen aufgezeigt.

Obwohl die Charakterisierung der Wasserstoffpermeation unter anwendungsnahen Bedingungen und die Übertragung der Beschichtungen auf komplexere Geometrien in diesem

Projekt nicht abschließend erfolgreich waren, eröffnet dies Wege für zukünftige Arbeiten. KMUs können davon profitieren, indem sie sich an Folgeprojekten beteiligen, um diese Herausforderungen zu überwinden und die Integration der Beschichtungstechnologie in den Produktionszyklus voranzutreiben.

Insgesamt tragen die erzielten Ergebnisse dazu bei, die Innovationskapazitäten von KMUs im Wasserstofftechnologie-Sektor zu stärken, ihre Wettbewerbsfähigkeit zu steigern und gleichzeitig zur Entwicklung einer umweltfreundlichen Energie- und Mobilitätsinfrastruktur beizutragen.

## 6. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

### Durchgeführte Transfermaßnahmen

- Pressemitteilung zu Beginn des Projektes
- Sitzungen mit dem Projektbegleitenden Ausschuss, 18.6. 2020 und 01.09.2022
- Information über die Projektfortschritte mit einzelnen Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses und Vorstellung des Projekts gegenüber externen Unternehmen
- Vorstellung des Projekts im Fachmagazin „Stahl & Eisen“, Ausg. Nr. 9, September 2020
- Marcel Wetegrove: Vorstellung des Projekts im „Network H2 Webinar“ des Durham Energy Institute der Universität Durham am 18.06.2021
- Marcel Wetegrove: Vortrag auf der Plasma Processing and Technology International Conference, Barcelona, 27.04.-29.04.2022
- Marcel Wetegrove: Poster auf der International Conference on Metals & Hydrogen, Ghent, 11.10.-13.10.2022
- Claudio Pistidda: 2021 UT Austin Portugal – Online Advanced Training Program on Net-Zero Climate Emissions, Session: Green fuel generation using renewable energy (H2 generation, synthetics fuels), Thema: Nanostructuring metal hydride-based systems for hydrogen storage
- Vorlesungen und Seminare an mehreren Universitäten (RWTH Aachen, Universität Düsseldorf, Ruhruniversität Bochum, TUHH, Helmut-Schmidt-Universität, Universität Rostock).
- Spring School Hydrogen Technology 2022, 21. – 25.3.2022 (Hereon und weitere Institute), online
- Publikation eines Reviewpapers: Wetegrove, M.; Duarte, M.J.; Taube, K.; Rohloff, M.; Gopalan, H.; Scheu, C.; Dehm, G.; Kruth, A. Preventing Hydrogen Embrittlement: The Role of Barrier Coatings for the Hydrogen Economy. Hydrogen 2023, 4, 307-322. <https://doi.org/10.3390/hydrogen4020022>
- Eine weitere Publikation von Hieke S.W.; Frank, A.; Duarte, M. J.; Gopalan, H.; Patil, P.; Wetegrove, M.; Rohloff, M.; Kruth, A.; Pistidda, C.; Dornheim, M.; Taube, K.; Dehm, G.; Scheu, C. mit dem Titel “Stability and failure mechanisms of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|Al bilayer coatings exposed to 300 bar hydrogen at 673 K”, welche die Veränderungen der Schichten durch Wasserstoffbeladung und mögliche Versagensmechanismen beschreibt, ist bei Advanced Engineering Materials eingereicht.

### Entfallene Transfermaßnahmen

- Aufgrund der Corona-Pandemie und der dadurch verzögerten Projektbearbeitung, aber auch Absage von Messen, Konferenzen u.ä. Veranstaltungen, war es teilweise nicht möglich, geplante Transfermaßnahmen durchzuführen.

Tabelle: geplante und realisierte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Nr.	Ziel	Rahmen	Datum/ Zeitraum	Durchgeführt / geplant für
Workshop „AiF-Brennstoffzellen-Allianz“	1	Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Information von interessierten Firmen zum Projekt, vor allem kmU	Poster und Vorträge zu den laufenden Projektarbeiten	vorauss. Mai 2020, 2021	Pandemiebedingt entfallen



Maßnahme	Nr.	Ziel	Rahmen	Datum/ Zeitraum	Durchgeführt / geplant für
Innovationstag Mittelstand (BMWK, AiF)	2	Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Information von interessierten Firmen zum Projekt, vor allem kmU	Poster bzw. Informationsmaterial zu den laufenden Projekt- arbeiten	vorauss. Juli 2020, 2021	Pandemie- bedingt entfallen
Hannover-Messe	3	Information eines breiten Fach- publikums zu und Ergebnissen des Projekt und zum Thema Wasserstoff- Dünnschichtsensorik	Informationsmaterial zum Projekt auf den Messeständen von Mitgliedern des PA	April 2020, 2021, 2021	Pandemie- bedingt entfallen
Messe F-cell Stuttgart	4	Information eines breiten Fach- publikums zu Zielen und Ergebnissen des Projekt	Fachvortrag / Poster zu den Entwicklungszielen und Ergebnissen des Projekt	Sept. 2020, 2021	Pandemie- bedingt entfallen
Deutsche Wasser- stoffkonferenz	5	Information eines breiten Fach- publikums zu Zielen und Ergebnissen des Projekt	Fachvortrag zu den Entwicklungszielen und Ergebnissen des Projekt	Juni 2020, 2021	Pandemie- bedingt entfallen
Fachmesse für Druck- behälterbauer	6	Information eines breiten Fach- publikums zu Zielen und Ergebnissen des Projekt	Fachvortrag zu den Entwicklungszielen und Ergebnissen des Projekt	ACHEMA 2020, 2021, Frankfurt	Pandemie- bedingt entfallen
Wissenschaftliche Publikationen	7	Information eines breiten Fach- publikums zu Zielen und Ergebnissen des Projekt	Fachveröffentlichungen zum Projekt in: J. Power Sources, Int. J. Hydrogen & Energy, Surface Coatings & Technology	ab 2020 fortlaufend	Pandemie- bedingt verzögert, derzeit 1 Veröffentlichung publiziert, 1 Veröffentlichung eingereicht und 3 weitere kurz vor der Einreichung
Information und Beratung interessierter Unternehmen	8	Direkter Know-How- Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des Projekt	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unter- nehmen außerhalb und innerhalb des PA	fortlaufend	Fortlaufend durchgeführt
Vorträge und Poster	9	Information von nicht durch die anderen Maßnahmen erreichbaren Firmen zu Zielen und Ergebnissen des Vorhabens	17th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch- Partenkirchen, 2020	fortlaufend	Plasma Processing and Technology International Conference, Barcelona, 27.04.- 29.04.2022 (Vortrag); International Conference on

Maßnahme	Nr.	Ziel	Rahmen	Datum/ Zeitraum	Durchgeführt / geplant für
					Metals & Hydrogen, Ghent, 11.10.- 13.10.2022 (Poster)
Akademische Lehr- veranstaltungen	10	Information von Studierenden zur Be- schichtungstechnik vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	Akademische Lehre: Prof. Christina Scheu, RWTH Aachen & Universität Düsseldorf Prof. Gerhard Dehm, Ruhruniversität Bochum Dr. Angela Kruth, Universität Rostock Prof. Thomas Klassen, Dr. Claudio Pistidda, Dr. Julian Jepsen, Dr. Mauricio Schieda, Helmut-Schmidt- Universität, Hamburg / Hereon, Dr. Martin Dornheim, Vorlesung Wasserstofftechnologie, TUHH / Hereon	fortlaufend, ab Sommerse mester 2020	WiSe 19/20; SoSe 2020, WiSe 20/21, SoSe 2021, WiSe 21/22
Information von Verbänden	11	Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: NOW, DVGW, Deutscher Wasserstoffverband, VDMA	Gezieltes Informieren der Repräsentanten der Verbände zum Stand der Arbeiten; Übersenden von Projektübersichten	fortlaufend	
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	12	Kontinuierliche Diskussion von Ausrichtung, Stand der Arbeiten und Detailergebnissen durch die Mitglieder des PA	12.1. Vorstellung des Projektes und der Ziele; Diskussion der ge- planten Arbeiten 12.2. Vorstellung erster Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens 12.3. Finaler Workshop, Evaluierung der Ergebnisse und Umsetzungspotenziale, Festlegung weiterer Maßnahmen zur Umsetzung der Ergebnisse	12.1 Zu Projekt- beginn 12.2 Jeweils nach 6, 12, 18 Monaten 12.3 zum Projekt- ende	18.6.2020, sowie 01.09.2022

## 7. Maßnahmen nach Projektende und Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzeptes

Basierend auf den Projektergebnissen und den daraus abgeleiteten Richtungen für zukünftige Aktivitäten im Themenfeld der Wasserstoffbarriereschichten ergeben sich Änderungen am ursprünglich geplanten Transferkonzept. So gilt es, einerseits die gewonnenen Forschungsergebnisse in der Synthese und Charakterisierung der Schichtsysteme in geeigneter Weise zu kommunizieren, andererseits jedoch auch offene Handlungspfade für den Transfer der Ergebnisse auf anwendungsnähere Probengeometrien und die Demonstration ihrer Leistungsfähigkeit unter anwendungsnahen Bedingungen aufzunehmen. Neben der Fortsetzung des Austauschs mit wissenschaftlichen Partnern, Unternehmen sowie mit Verbänden ergibt sich der Bedarf für die vertiefte Bearbeitung von Fragestellungen der Implementierung in industrielle Produktionsabläufe. Dies wird idealerweise zu einem Folgeprojekt führen.

Die nachfolgende Aufzählung umfasst die vom Projektkonsortium geplanten und bereits in Umsetzung befindlichen Maßnahmen, die nach Projektende als gut realisierbar eingeschätzt werden.

### Geplante Maßnahmen nach Projektende

- Derzeit wird ein Artikel vom Konsortium vorbereitet, welcher die Ritzmethode als sehr effektive und sensitive Methode vorstellt, mit der sich Veränderungen der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff nachweisen lassen. In diesem Artikel werden auch die Wichtigkeit der Atomsonden- und TEM Messungen dargestellt.
- In zwei weiteren Artikeln wird es um die Schichtsynthese mittels PVD-Verfahren sowie mittels plasmaelektrolytischer Oxidation gehen.
- Es ist für den Zeitraum der nächsten zwei Jahre geplant, über die Projektergebnisse im Rahmen internationaler Konferenzen (beispielsweise der International Conference on Metals and Hydrogen), sowie im Rahmen von Workshops (beispielsweise den Web-Treffs der Europäischen Forschungsgesellschaft Dünne Schichten) zu informieren.
- Aufbauend auf den Ergebnissen des Projekts ist die Beantragung eines Folgeprojektes vorgesehen, welches an die gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen anknüpft und den noch offenen Fragestellungen nachgeht.

Tabelle: Transfermaßnahmen nach Projektende

Maßnahme	Nr.	Ziel	Rahmen	Datum/ Zeitraum	Durchgeführt / geplant für
BiSNet Netzwerk	ZIM 13	Transfer der Ergebnisse in Unternehmenspraxis	ZIM Forschungsvorhaben KMU NET C IraSemE ZIM, Eureka Horizont 2020	April 2021	entfällt
Akademische Lehrveranstaltungen	13	Information von Studierenden zur Beschichtungstechnik vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	Akademische Lehre: Prof. Christina Scheu, RWTH Aachen & Universität Düsseldorf Prof. Gerhard Dehm, Ruhruniversität Bochum	fortlaufend, ab Wintersemester 2021	Fortlaufend, siehe vorherigen Abschnitt

Maßnahme	Nr.	Ziel	Rahmen	Datum/ Zeitraum	Durchgeführt / geplant für
			Prof. Ronny Brandenburg, Universität Rostock Prof. Thomas Klassen, Helmut-Schmidt- Universität, Hamburg / HZG		
Hannover-Messe	14	Information eines breiten Fachpublikums zu Ergebnissen des Projektes und zum Thema Wasserstoff- Dünnschichtsensorik	Informationsmaterial zum Projekt auf den Messeständen von Mitgliedern des PA	April 2021	entfällt
Messe Stuttgart F-cell	4	Information eines breiten Fachpublikums zu Ergebnissen des Projektes	Fachvortrag / Poster zu den Ergebnissen des Projektes	Sept. 2021	entfällt
Wissenschaftliche Publikationen	15	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Fachveröffentlichungen zum Projekt in: J. Power Sources, Int. J. Hydrogen & Energy, Surface Coatings & Technology	fortlaufend, ab Ende 2020	1 Veröffentlichung publiziert, 1 Veröffentlichung eingereicht und 3 weitere kurz vor der Einreichung
Information und Beratung interessierter Unternehmen	16	Direkter Know-How- Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unter- nehmen außerhalb und innerhalb des PA; Übersenden des Abschlussberichtes	fortlaufend, ab Ende 2020	Fortlaufend
Information von Verbänden	19	Institutionalisierter Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: NOW, DVGW, Deutscher Wasserstoffverband, VDMA	Gezieltes Informieren der Repräsentanten der Verbände zu den Arbeiten; Übersenden des Abschlussberichtes	fortlaufend, ab Ende 2020	Fortlaufend