

Untersuchung von Grenzflächenreaktionen von kristallisierenden Glasloten bei der Fügung von Hochtemperaturbrennstoffzellen

**Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg**



vorgelegt von
Melanie Müller
aus
Göppingen

Würzburg 2022

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

.....

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

.....

Doktorurkunde ausgehändigt am

.....

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Juli 2013 bis Dezember 2016 am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) in Würzburg in Kooperation mit der ElringKlinger AG unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Gerhard Sextl, Lehrstuhl für Chemische Technologie und Materialsynthese der Julius–Maximilians–Universität Würzburg, erstellt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Brennstoffzellen	5
2.1.1. Allgemeines Prinzip	5
2.1.2. Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)	5
2.2. Glas	8
2.3. Glaskeramiken	9
2.4. Glas als Fugematerial	16
2.4.1. Niedertemperaturglaslote	17
2.4.2. Hochtemperaturglaslote	17
2.4.3. Kristallisierende Glaslote	18
2.4.4. Technischer Prozess der Glaslotanwendung	20
2.5. Diffusion	21
2.5.1. Diffusion in glasbildenden Schmelzen	21
2.5.2. Diffusion im Festkörper	21
2.5.3. Kirkendall-Effekt	24
2.5.4. Diffusionsprozesse beim Fügen einer Hochtemperaturbrennstoffzelle	26
3. Ideales Glaslot für die Fügung einer Hochtemperaturbrennstoffzelle – eine Arbeitshypothese	28
4. Methodik	30
4.1. Glasherstellung	30
4.2. Pulverherstellung und Partikelgrößenbestimmung	30
4.2.1. Mahlverfahren	30
4.2.2. Partikelgrößenbestimmung	30
4.3. Rheologie der Glasschmelze	31
4.4. Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse	31
4.5. Thermische Ausdehnung	31
4.6. Thermo-optische Messverfahren	32
4.7. Dichte	33

4.8. Röntgenographische Untersuchungen	33
4.9. Siebdrucken	36
4.9.1. Pastenherstellung	36
4.9.2. Siebdrucken	36
4.10. Dichtheitsprüfung und Prüfung auf elektrische Leitfähigkeit	36
4.10.1. Dichtheitsprüfung	37
4.10.2. Permeationsmessungen	37
4.11. Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit	38
4.12. Versuche zum Langzeitverhalten	38
4.13. Rasterelektronenmikroskopie	41
4.14. Design of Experiments (DOE)	42
5. Ergebnisse	44
5.1. Versuchsplan 1	44
5.2. Versuchsplan 2	64
5.3. Einfluss des Calcium–Magnesiumverhältnisses	70
5.4. Einfluss der Fügetemperatur	73
5.4.1. VP1-11	74
5.5. Verhalten bei Langzeituntersuchungen	95
5.5.1. Unter erhöhter Temperatur	95
5.5.2. Unter erhöhter Temperatur und angelegter Spannung	97
5.5.3. Unter Dualgasatmosphäre	99
5.5.4. Unter Betriebsbedingungen	106
6. Auswertung und Diskussion	109
A. Ergänzende Ergebnisse	120
B. Chemikalienverzeichnis	127
Abkürzungsverzeichnis	129
Symbolverzeichnis	130
Tabellenverzeichnis	131
Abbildungsverzeichnis	132

1. Einleitung

Seit dem Beginn der Industrialisierung hat die globale Erwärmung, also der Anstieg der Durchschnittstemperatur der erdnahen Atmosphäre und der Meere, stark zugenommen. Die globale Erwärmung hat gravierende Auswirkungen auf die Lebensräume von Mensch und Tier. So wird es zukünftig weniger landwirtschaftlich nutzbare Flächen, wie zum Beispiel Felder für den Getreideanbau, geben, was bei einer gleichzeitigen Zunahme der Bevölkerung eine ausreichende Nahrungsmittelversorgung kritisch werden lässt. Auch kommt es für einige Tiere, z. B. durch das Schmelzen der Polkappen, zum Verlust ihrer natürlichen Lebensräume. Die Hauptursache hierfür sind anthropogene Einflüsse. [2–4] Deshalb haben sich viele Länder dazu verpflichtet, ihre CO₂-Emissionen zu senken und auf erneuerbare Energien, wie Windkraft und Solarenergie, zu setzen [1, 5, 7, 8].

Hierbei können manche Länder und Kontinente, wie z.B. Afrika, leichter Solarenergie nutzen und andere, wie z.B. die skandinavischen Länder, verstärkt auf Windenergie oder Wasserkraft zurückgreifen.

Deutschland hat sich das Ziel gesetzt, bis 2025 40-45 % seiner Stromversorgung mit erneuerbaren Energien abzudecken. Bis 2035 sollen schon 30 % der Gesamtenergieversorgung, also auch der Heiz- und Treibstoffe, aus erneuerbaren Energiequellen stammen, wovon aktuell 55-60 % elektrischen Strom ausmachen. [1, 5] Bis 2050 soll der Anteil der erneuerbaren Energien an der Gesamtenergieversorgung auf 60 % gesteigert werden. Europa hat sich ähnliche Ziele gesetzt. 2050 sollen dann in allen Ländern der EU dieselben Ziele erreicht werden. Europa verpflichtet sich zudem, die Emissionen bis 2030 um 40 % und bis 2050 um 80 % zu senken. [7, 8] Aktuell werden schon mehr als 30 % des deutschen Stromverbrauchs durch erneuerbare Energien, vor allem durch Windenergie, abgedeckt (vergleiche Abbildung 1.1) [5].

Um diese hochgesteckten Ziele erreichen zu können, kommen neue Herausforderungen auf die Gesellschaft zu. So werden die Hauptsäulen der aktuell nutzbaren erneuerbaren Energien, insbesondere die Wind- und die Solarenergie, nicht kontinuierlich erzeugt und müssen in irgendeiner Form zwischengespeichert werden. Des Weiteren darf die Erzeugung von auf Biomasse beruhenden Energien nicht mit den für Nahrungsmittel genutzten Flächen in Konkurrenz treten. Um die fossilen Brennstoffe durch biogene Brennstoffe zu ersetzen, müssten die Anbauflächen vervierfacht werden, wobei maximal eine Verdopplung überhaupt flächenmäßig möglich wäre. Schon heute sind die Humusschichten auf vielen landwirtschaftlich genutzten Flächen drastisch reduziert. Um zudem eine nachhaltige Flächennutzung zu gewährleisten, bei der es nicht zu einer

1. Einleitung

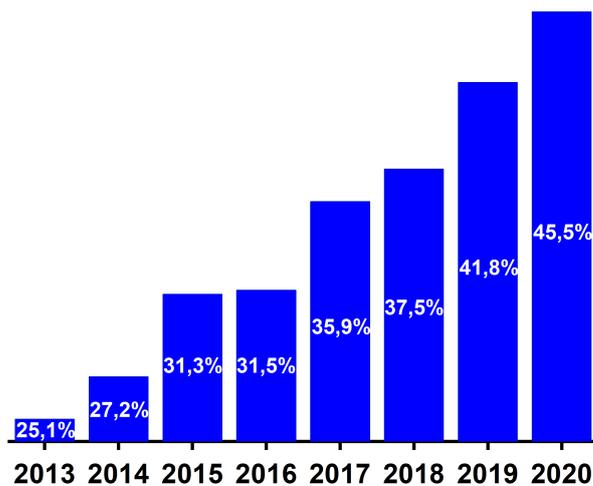


Abbildung 1.1.: Anteil der erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch in Prozent nach Zahlen der Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik des BMWi [6]

weiteren Verkärgung der Böden kommt, ist ein Anstieg der aktuell weltweit genutzten Flächen um höchstens 30 % möglich. Somit können mit Biomasse maximal 20 % des Energieverbrauchs abgedeckt werden. [9]

Ebenso erweisen sich Bereiche als problematisch, in denen man weiterhin auf chemische Treibstoffe, wie z.B. im Flugverkehr, angewiesen sein wird. Ein Weg, organische Treibstoffe elektrochemisch zu erzeugen, ist, eine Solid Oxide Electrolyzer Cell (SOEC) zu betreiben. Hierbei handelt es sich um eine umgekehrt betriebene Hochtemperaturbrennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), bei der Wasser elektrolysiert wird. Der hierbei entstandene Wasserstoff kann mit Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlenstoffmonoxid katalytisch zu Methanol oder Methan umgesetzt werden (Synthetic Natural Gas). Auch besteht Biogas zu 40 % aus Kohlenstoffmonoxid, das mit Wasserstoff umgesetzt werden kann. Bei diesen Prozessen kann das Wasserstoff- zu Kohlenstoffverhältnis exakt eingestellt werden. [8]

Die Hochtemperaturbrennstoffzelle kann, sofern sie mit Methan oder Wasserstoff aus erneuerbaren Energien betrieben wird, den alternativen und auch mobil einsetzbaren Stromquellen zugeordnet werden. Mit ihrem hohen elektrischen Wirkungsgrad, der bei kommerziellen Systemen schon ca. 60 % erreicht [8, 10], ist sie ein Weg, die Klimaziele zu erreichen. Da man sie mit verschiedenen Gasen (Methan, Wasserstoff) betreiben kann, ist sie, unabhängig vom Standort, sowohl für mobile als auch für stationäre bzw. temporär stationäre Anwendungen einsetzbar. Eine mobile Anwendung ist z.B. die Stromversorgung in einem Lastkraftwagen während der Standzeiten als Ersatz der aktuell betriebenen Dieselgeneratoren. Hierbei wurden für Prototypen auch schon Gesamtwirkungsgrade von ca. 70 % erreicht [11]. Für den stationären Einsatz werden Hochtemperaturbrennstoffzellen z.B. als Heizungssysteme oder als temporäre Stromgeneratoren auf Groß-

baustellen verwendet. Dass die Hochtemperaturbrennstoffzelle noch keine größere Verbreitung gefunden hat, liegt vor allem an den aktuell noch hohen Herstellungskosten und Produktionsausschussraten. In der aktuell gängigen planaren Aufbauweise ist die häufigste Ausschussursache eine fehlerhafte oder undichte Fügung der Interkonnektoren, durch die die Reaktionsgase Wasserstoff und Sauerstoff in Kontakt kommen. Die direkte Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff führt zu einer starken Wärmeentwicklung, die zu einer Schädigung des Brennstoffzellenstacks führt.

Aufgabenstellung

In der hier vorliegenden Arbeit wurden glaskeramische Lote entwickelt und untersucht, die es ermöglichen, eine Hochtemperaturbrennstoffzelle bei reduzierten Kosten ressourcenschonender und gleichzeitig prozesssicher aufzubauen.

Die Arbeit entstand im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) geförderten Projekts Nr. 03ET6011 „SealS - Sealing Stacks. Glasbasierte Füge-systeme für die Hochtemperaturbrennstoffzelle“. Das Projekt wurde in Zusammenarbeit mit der ElringKlinger AG und dem Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien (IAM-KWT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt. Hierbei waren die Glasentwicklung und Analyse am Fraunhofer ISC, die Entwicklung der Siebdruckpasten und die bruchmechanischen Untersuchungen am IAM-KWT und der Stackaufbau und die Untersuchungen des Verhaltens der Fügungen im Betrieb bei der ElringKlinger AG angesiedelt.

Ziel der Arbeit war es, eine neue Glaszusammensetzung zu entwickeln, die ein ideales Glaslot für die Fügung einer Hochtemperaturbrennstoffzelle darstellt. Hierzu mussten verschiedene neue Glaszusammensetzungen definiert und ein Fügeprozess auf diese zugeschnitten werden. Anschließend wurden die Gläser dahingehend untersucht, ob sie den Bedingungen im Betrieb einer Brennstoffzelle standhalten.

Somit ergaben sich folgende Arbeitspakete:

1. Glaslotentwicklung
2. Definition und Untersuchung des Fügeprozesses
3. Analyse des Verhaltens glaskeramischer Lote unter Betriebsbedingungen

Die glaskeramischen Lote dienen dazu, die Interkonnektoren zu verbinden und einen Kontakt der Reaktionsgase untereinander zu verhindern. Die glaskeramische Fügung muss bei einer Betriebstemperatur von 800 °C langzeittemperaturstabil sein und eine dauerhafte Gasdichtigkeit gewähren, damit es zu keinem unerwünschten Kontakt der Reaktionsgase kommt. Dazu müssen sie einen auf die Kontaktmaterialien angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben und elektrisch isolierend sein.

Diese Anforderungen müssen zum einen bei der Festlegung der Materialzusammensetzung, als

1. Einleitung

auch bei der Wahl der Fügeparameter bedacht werden. Die glaskeramischen Fügungen müssen dann unter Betriebsbedingungen geprüft werden. Somit war die Glaslotentwicklung ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Untersuchung verschiedener prozessrelevanter Größen, wie der Fügetemperatur oder der Viskosität des Glases, auf das Gefüge und dessen Reaktionen mit den Kontaktmaterialien, dem Stahl Crofer[®] 22 H bzw. Crofer[®] 22 APU. Hierbei war es das Ziel, den Einfluss der verschiedenen Faktoren zu gewichten und einen optimalen Bereich für die Fügung abzustecken.

Ein weiterer Aspekt der Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der Auslagerungsbedingungen. Hierbei wurde der Einfluss der Atmosphäre, also der Reaktionsgase, Luft beziehungsweise Sauerstoff und Wasserstoff beziehungsweise Erdgas, und der Zeit, auf die glaskeramische Fügung betrachtet.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel wird das elementare Verständnis der theoretischen Grundlagen erarbeitet. Ziel ist es, die notwendige Basis für die in Kapitel 5 vorgestellten Messergebnisse und die anschließende Diskussion in Kapitel 6 zu liefern. Detailliertere Ausarbeitungen finden sich beispielsweise in [12, 13, 16, 17], an denen sich diese Einführung auch anlehnt.

2.1. Brennstoffzellen

2.1.1. Allgemeines Prinzip

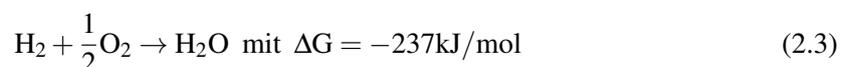
Die Funktion der Brennstoffzelle beruht auf den unterschiedlichen freien Enthalpien von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser [12]. So hat Wasser eine niedrigere freie Enthalpie, weshalb bei dessen Bildung aus den Elementen H_2 und O_2 Energie frei wird. Die ersten Versuche zur Gewinnung elektrischer Energie nach diesem Prinzip wurden 1838 durch Christian Friedrich Schönbein durchgeführt [18]. 1839 wurde von Dr. William Grove die erste Brennstoffzelle, zwei in Schwefelsäure getauchte Platinelektroden, die von Wasserstoff und Sauerstoff umspült wurden, aufgebaut [19]. An der Anode wird Wasserstoff zu Protonen oxidiert:



An der Kathode wird Sauerstoff zu Oxidionen reduziert:



In der Summe ergibt sich damit [18]:



Es gibt verschiedene Arten von Brennstoffzellen, wobei für diese Arbeit ausschließlich die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) von Interesse ist [20].

2.1.2. Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)

Bei der Hochtemperaturbrennstoffzelle wandern die Sauerstoffionen durch den festen, keramischen Elektrolyten von der Kathode zur Anode [21]. An der Kathode wird Sauerstoff reduziert:



2. Grundlagen

An der Anode reagiert der Wasserstoff mit den Sauerstoffionen:

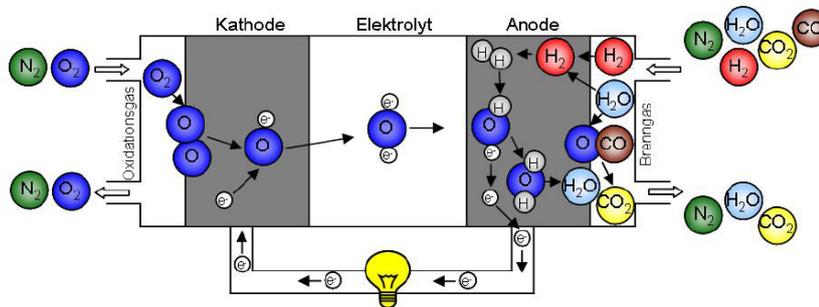


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung einer SOFC und den Reaktionen an den Elektroden (mit freundlicher Genehmigung von [22])

Der Elektrolyt wird in der Regel aus yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) [23, 24] gefertigt und ist die zentrale Komponente der Hochtemperaturbrennstoffzelle. Durch die Zugabe von Y_2O_3 wird die kubische Hochtemperaturform des Zirkoniumdioxid stabilisiert. Zwecks Ladungsausgleich kommt es zur Bildung von O^{2-} -Leerstellen. In dieser Form kristallisiert das Zirkoniumdioxid in einer Modifikation der Calciumfluoridstruktur, die Sauerstoffleerstellen enthält. Diese Sauerstoffleerstellen ermöglichen die Sauerstoffionenleitfähigkeit. Durch den Anteil des zugegebenen Y_2O_3 kann die Leitfähigkeit eingestellt werden. [10, 25, 26] In gängigen Hochtemperaturbrennstoffzellensystemen kommen kommerziell erhältliches, teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid oder vollstabilisiertes Zirkoniumdioxid zum Einsatz. [27] Die Kathode besteht meist aus Lanthan-Strontium-Manganat (LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit $x = 0,1-0,16$) oder Lanthan-Strontium-Eisen-Kobaltat (LSCF, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$). [10, 27] Die Anode ist üblicherweise aus einem Cermet

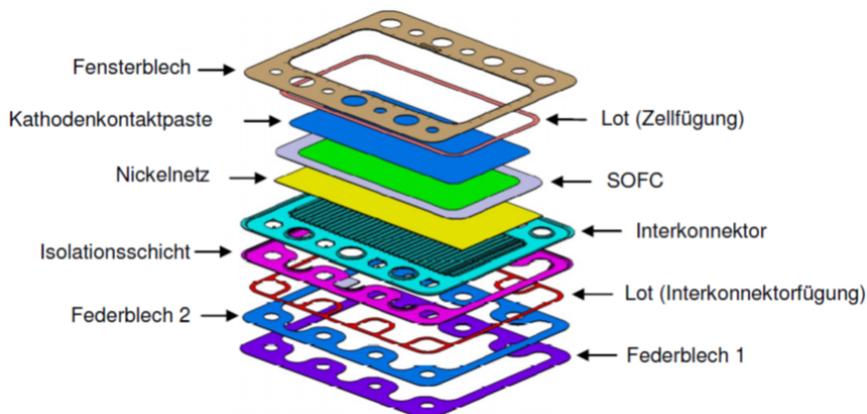


Abbildung 2.2.: Aufbau einer planaren SOFC (mit freundlicher Genehmigung von [22])

bestehend aus Nickel und YSZ. Die Interkonnektoren werden bei stahlgestützten Systemen, wie

in untersuchtem Fall, aus Chromeisenstählen oder nickelbasierten Legierungen gefertigt [28–30], die speziell für die Anwendung in der SOFC entwickelt und in ihrem Wärmeausdehnungskoeffizienten dem Elektrolyten angepasst wurden. Dessen Ausdehnungskoeffizient liegt in der Regel bei $10,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. [26]. Um das gewünschte Verhalten in Bezug auf Wärmemanagement und elektrische Leistung zu erhalten, werden mehrere Ebenen von Brennstoffzellen zu einem Stack gestapelt. Die Fügung der einzelnen Komponenten der SOFC ist eine große technische Herausforderung, da dabei folgende Anforderungen erfüllt werden müssen:

- Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Fügmaterials sollte dem der anderen Komponenten, wie Elektrolyt und Stahl, ähnlich sein, um mechanische Spannungen im aufgebauten Stack zu vermeiden. Er sollte somit bei $10 - 12 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ liegen [31, 32].
- Der Fügeverbund muss elektrisch isolierend sein, damit es nicht zu Kurzschlüssen im Betrieb kommt.
- Die Fügmaterialien sollten bei einem Einsatz bei der Betriebstemperatur von 800 °C chemisch stabil sein, insbesondere gegenüber den Reaktivgasen.
- Der Fügeverbund muss über lange Zeit stabil sein. Für stationäre Anwendungen werden Betriebszeiten von mehr als 20000 Stunden benötigt.

Somit kommen für den Einsatz bei diesen Temperaturen nur Edelmetalle, wie Gold oder Silber, oder Glaslote in Betracht. [33] Da die Fügung der Interkonnektoren elektrisch isolierend sein muss, ist es bei den leitfähigen Metallloten notwendig, eine isolierende keramische Schicht, wie zum Beispiel eine Aluminium–Magnesium–Spinell–Schicht, einzubringen. Diese wird u. a. mittels Vakuumplasmaspritzen aufgebracht [34]. Dieses Verfahren hat den unangenehmen Nebeneffekt, dass dadurch auch mechanische Spannungen eingebracht werden. Auch neigen Metalllote im Laufe der Zeit zu einer kritischen Porenbildung. In der Literatur wird die Porenbildung folgendermaßen erklärt: Setzt man z. B. Silber einer Dualgasatmosphäre aus Wasserstoff auf der einen und Sauerstoff auf der anderen Seite aus, wie sie in Hochtemperaturbrennstoffzellen vorkommt, können sich Wasserstoff und Sauerstoff im Silber lösen. Überschreitet die Konzentration von Wasserstoff und Sauerstoff im Silber einen kritischen Wert, reagieren diese miteinander und es bildet sich Wasserdampf. Dieser bildet Poren im Silberlot, die aufgrund des hohen Wasserdampfdrucks zu Gasblasen heranwachsen. [35–39]

Für die Entwicklung des Fügeprozesses selbst ist es wichtig, dass die Temperatur bei der Fügung nicht über 900 °C liegt, weil bei hohen Temperaturen die Stähle stark oxidieren [40, 41].

Demgegenüber haben Glaslote den Vorteil, dass sie so entwickelt werden können, dass sie bei einer bestimmten Zielfügetemperatur verwendet werden können. Ferner sind sie in der Regel selbst elektrisch isolierend und so wird die bei metallischen Fügungen notwendige keramische Schutzschicht nicht benötigt. Des Weiteren sind sie deutlich kostengünstiger als Edelmetalllote.

2. Grundlagen

Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit Glasloten, die nun im Folgenden näher betrachtet werden sollen.

2.2. Glas

Den Glaszustand beschreibt man gemeinhin, stark vereinfacht, als eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit. Glas ist damit ein amorphes Material, in dem nur eine Nahordnung der Atome, jedoch keine Fernordnung vorliegt. Gustav Tammann stellte 1933 die erste wissenschaftliche, thermodynamisch begründete Erklärung für das Entstehen von Gläsern auf. Obwohl Gläser über viele Jahre stabil sein können, streben sie hiernach grundsätzlich immer den thermodynamisch stabilsten, kristallinen Zustand an. Da beim Abkühlen der glasbildenden Schmelze ihre Viskosität stark ansteigt, wird eine Umordnung der Moleküle zu Kristallen unmöglich. Somit ist Glas kinetisch gehemmt, den energetisch begünstigteren kristallinen Zustand einzunehmen. [42, 43]

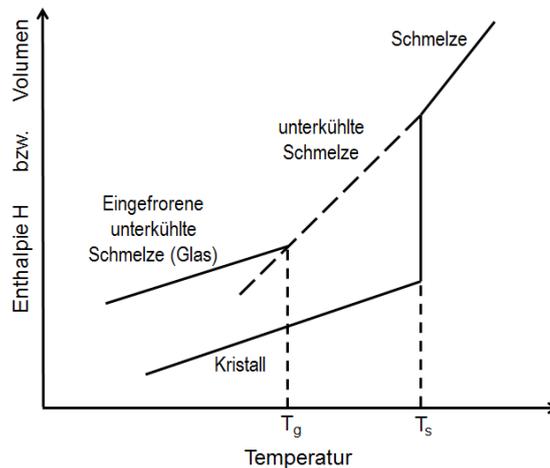


Abbildung 2.3.: Volumen und Enthalpie eines Glases als Funktion der Temperatur (in Anlehnung an [44])

In Abbildung 2.3 ist dargestellt, dass das Volumen und auch die Enthalpie H der glasbildenden Schmelze beim Abkühlen nicht sprunghaft bei der Schmelztemperatur T_S wie bei der Umwandlung in einen kristallinen Zustand abnimmt, sondern allmählich sinkt und dann abknickt. Bei dieser Temperatur spricht man von der Glasübergangstemperatur T_G . Die Viskosität an diesem Punkt beträgt definitionsgemäß 10^{13} dPas. Unterhalb T_G liegt der Stoff fest vor und wird als Glas bezeichnet. Da der Einfriervorgang und somit T_G von der Abkühlgeschwindigkeit abhängt, sind die Aufheiz- und Abkühlraten für die Bestimmung von T_G in der Norm DIN ISO 7884-8 festgelegt. [45]

Zum strukturellen Aufbau wurden diverse Theorien aufgestellt, wobei hier nur kurz zwei angerissen werden sollen. So gibt es die Kristallit-Hypothese, die 1921 von A. A. Lebedev aufgestellt

wurde. Sie besagt, dass Gläser aus vielen kleinen, geordneten Bereichen, den Mikrokristalliten, bestehen. Die Ordnung eines Mikrokristalls nimmt nach außen hin ab, sodass die Kristallite von amorphen Zwischenschichten umgeben sind. [46]

Die Netzwerk-Hypothese wurde 1932 von W. H. Zachariasen aufgestellt und von B. E. Warren durch röntgenographische Untersuchungen untermauert. Die kleinsten Baueinheiten sind beispielsweise das $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder oder das trigonal planare $[\text{BO}_3]^{3-}$. Über die Sauerstoffionen können sich die Bauelemente unregelmäßig verknüpfen, wobei eine dreidimensionale Struktur aufgebaut wird.

Nach Zachariasen kann man die Kationen der Oxide in 3 Gruppen einteilen:

1. **Netzwerkbildner:** Diese haben vorwiegend die Koordinationszahlen 3 oder 4. Hierzu gehören Si, B, P, Ge, As und Be (als BeF_2).
2. **Netzwerkwanter:** Dies sind z. B. Na, K, Ca, Ba usw. Diese haben vorwiegend Koordinationszahlen von 6 und höher.
3. **Zwischenoxide:** Als Zwischenoxide fungieren Al, Mg, Zn, Pb, Be, Nb, Ta usw. Sie besitzen vorwiegend Koordinationszahlen von 4–6. Zwischenoxide können bei Koordinationszahlen von 4 das Glasgerüst festigen oder bei Koordinationszahlen von 6 bis 8 das Grundgerüst auflockern. Sie nehmen also eine Mittelstellung zwischen Netzwerkbildnern und Netzwerkwantern ein, sind aber alleine nicht in der Lage, ein Glas zu bilden.

Es müssen nach der Netzwerk-Hypothese für die Bildung von Oxidgläsern folgende 4 Bedingungen für Netzwerkbildner erfüllt sein [14, 47]:

1. Das Kation muss eine kleine Koordinationszahl haben.
2. Ein Sauerstoffion darf maximal an 2 Kationen gebunden sein.
3. Sauerstoff-Polyeder dürfen ausschließlich gemeinsame Ecken, nicht jedoch gemeinsame Kanten oder Flächen aufweisen.
4. Mindestens 3 Ecken eines jeden Sauerstoff-Polyeders müssen direkt mit anderen Polyedern verknüpft sein.

Dies trifft auf Oxide der Typen R_2O_3 , RO_2 und R_2O_5 , wie B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 und P_2O_5 , zu. Reale Gläser weisen Merkmale der beiden genannten Theorien auf, wobei mit der Netzwerk-Hypothese der im Glas vorliegende Zustand ausreichend gut beschrieben werden kann. [42]

2.3. Glaskeramiken

Kommt es bei der Abkühlung einer Glasschmelze zu einer Ausscheidung von Kristallen, liegt eine Glaskeramik vor. Als Glaskeramik bezeichnet man also Kristallite, die in einer glasartigen

2. Grundlagen

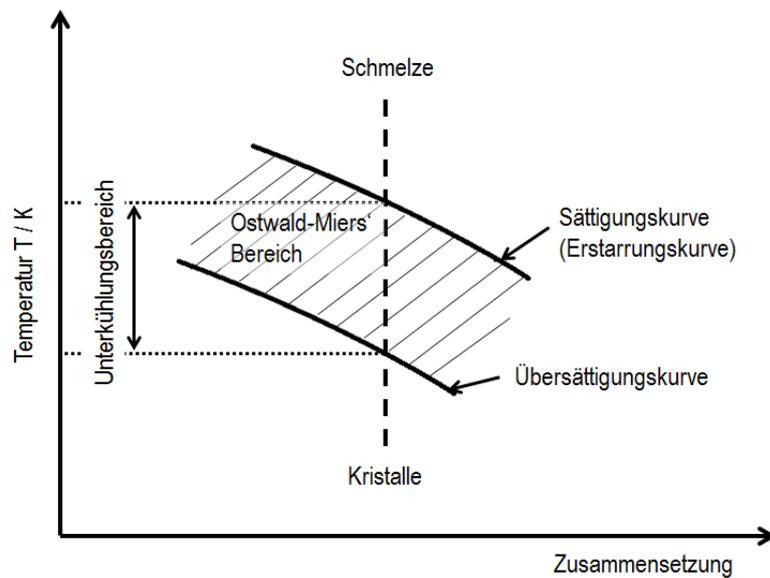


Abbildung 2.4.: Darstellung des Ostwald–Miers'schen Bereichs (in Anlehnung an [50])

Matrix vorliegen. Bei der Abkühlung einer Glasschmelze wird zuerst ein Bereich der metastabilen Übersättigung, der Ostwald–Miers'sche Bereich, durchlaufen, in dem es noch nicht zu einer Kristallisation kommt (vgl. Abbildung 2.4). Sind Keime vorhanden, tritt das Kristallwachstum ein. [53, 54]

Nach Volmers klassischer Definition von 1939 ist ein Keim ein Kleinstbereich, der schon in der neuen Phase vorliegt, aber noch in instabilem Gleichgewicht mit dem übersättigten Ausgangsmedium steht. Somit ist ein Zerfall jederzeit wieder möglich. [48] Die Ausbildung eines Keimes beruht auf dem Unterschied der freien Enthalpien der einzelnen Phasen und lässt sich klassisch über die thermodynamische Betrachtung des Phasenüberganges zwischen Glas– und Kristallphase erklären. Ein Keim kann dann gebildet werden, wenn die freie Enthalpie abnimmt. Hierbei muss zwischen homogener und heterogener Keimbildung unterschieden werden. [48, 50]

Zunächst soll die homogene Keimbildung beschrieben werden:

Die freie Keimbildungsenthalpie ΔG_{KB} ergibt sich aus der freien Volumenenthalpie ΔG_V , die bei der Keimbildung frei wird, aus den freien Oberflächenenthalpien ΔG_O , die zur Keimbildung aufzubringen sind, und dem Term der elastischen Verzerrung ΔG_E , der die Enthalpie der elastischen Verzerrung während der Strukturänderung beschreibt:

$$\Delta G_{KB} = -\Delta G_V + \Delta G_O + \Delta G_E \quad (2.6)$$

Um die freie Enthalpie für die Ausbildung kugelförmiger Keime aus dem Ausgangsmedium zu berechnen, wird ΔG_V mit dem Volumen des sphärischen kristallinen Keims ($\frac{4}{3}\pi r^3$) multipliziert, wobei r der Kugelradius ist. Die thermodynamische Barriere, die bei der Keimbildung zu überwinden ist, kann als das Produkt der freien Grenzflächenenthalpie bzw. der Grenzflächenenergie

zwischen Keim und Ausgangsmedium σ und der Oberfläche der Kugel $4\pi r^2$ beschrieben werden. Daraus ergibt sich:

$$\Delta G_{KB} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \sigma + \Delta g_E \quad (2.7)$$

Damit ein Keim wachsen kann, muss also $\frac{d\Delta G_{KB}}{dr} < 0$ sein. [49]

Da der Term der elastischen Verzerrung Δg_E im Vergleich zu den anderen Termen für sphärische Keime sehr klein ist, kann dieser in diesem konkreten Fall vernachlässigt werden. [47, 48]

Es ergibt sich [49]:

$$4\pi r(-\Delta g_V r + 2\sigma) < 0 \quad (2.8)$$

und daraus:

$$r > \frac{2\sigma}{\Delta g_V} \quad (2.9)$$

Somit ist der kritische Keimradius r^* :

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta g_V} \quad (2.10)$$

Die Keimbildung ist also vom kritischen Keimradius r^* abhängig. Keime mit einem kleineren Radius können wieder ins Ausgangsmedium zerfallen. Keime mit einem größeren Keimradius sind wachstumsfähig. In Abbildung 2.5 sind der kritische Keimradius r^* und die kritische freie Keimbildungsenthalpie ΔG_{KB}^* eingezeichnet.

Für die kritische freie Keimbildungsenthalpie ΔG_{KB}^* ergibt sich [50]:

$$\Delta G_{KB}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_V)^2} \quad (2.11)$$

Der kritische Keimradius r^* ist temperaturabhängig. Mit steigender Unterkühlung ΔT der Schmelze wird der kritische Keimradius r^* kleiner. Die Abhängigkeit der kritischen freien Keimbildungsenthalpie ΔG_{KB}^* ist im Folgenden dargestellt, wobei T_S die Schmelztemperatur ist [50]:

$$\Delta G_{KB}^* \approx \frac{1}{(T_S - T)^2} \quad (2.12)$$

Nähert sich also die Temperatur der Schmelztemperatur, wird ΔG_{KB}^* sehr groß und eine Keimbildung ist nicht mehr möglich. [50]

Ausgehend von den thermodynamischen Betrachtungen ergibt sich in Anlehnung an den Boltzmann-Ansatz für die Keimbildungsgeschwindigkeit v_{KB} [50, 51]:

$$v_{KB} = A e^{-\Delta G_{KB}^*/k_B T} \quad (2.13)$$

mit v_{KB} = der Keimbildungsgeschwindigkeit [Anzahl Keime/(s cm³)],

A = einer Konstante,

2. Grundlagen

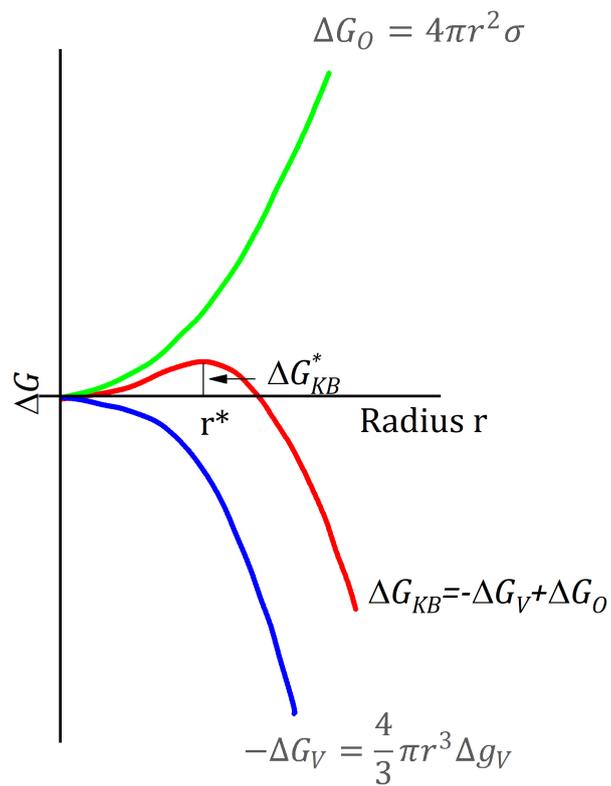


Abbildung 2.5.: Freie Enthalpie ΔG_{KB} beim Übergang Glas-Kristall in Abhängigkeit vom Radius r [53]

ΔG_{KB}^* = der kritischen freien Keimbildungsenthalpie,

k_B = der Boltzmannkonstante [J/K]

und T = der Temperatur [K].

Berücksichtigt man die Aktivierungsenthalpie ΔG_D , die für die Diffusion (siehe Kapitel 2.5) der Ionen an den Ort der Keimentstehung aufzubringen ist, ergibt sich mit der Konstanten A' [50]:

$$v_{KB} = A' e^{-(\Delta G_{KB}^* + \Delta G_D)/k_B T} \quad (2.14)$$

Von einer heterogenen Keimbildung spricht man, wenn die Keimbildung an Phasengrenzen oder an vorliegenden Substraten abläuft. Das können Oberflächendefekte, wie Korngrenzen, oder zugegebene Keimbildner oder auch die Tiegelwand bei der Abkühlung einer Schmelze sein. [52] Viele Kristallisationen laufen heterogen ab. [48] Durch die Anwesenheit eines Fremdkeims wird die Keimbildung deutlich erleichtert. Hier treten oft epitaktische Wechselwirkungen auf. Hierunter versteht man, dass die kristallographische Orientierung der aufwachsenden Kristallite der Orientierung des kristallinen Substrates entspricht. [50]

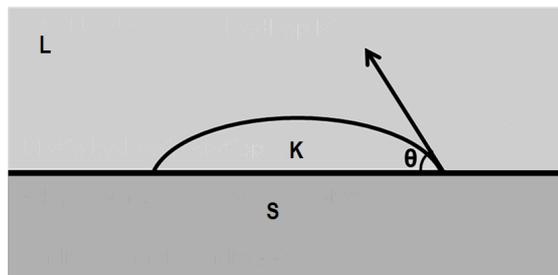


Abbildung 2.6.: Modell der heterogenen Keimbildung mit L als Glasphase, K als Keim und S als Substrat (in Anlehnung an [55])

Als erster Schritt wird über eine chemische Festkörperreaktion ein Substrat in der Glasphase gebildet. Auch Verunreinigungen oder ungelöste Reste der Rohstoffe können als Substrat fungieren. Zudem wird die Keimbildung durch eine gut benetzbare Oberfläche unterstützt. Bei einer benetzbaren Oberfläche liegt ein Kontaktwinkel θ kleiner 180° vor (vergleiche Abbildung 2.6). Die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Keim kann mit der Kontaktwinkelfunktion $f(\theta)$ beschrieben werden [50, 55]:

$$f(\theta) = \frac{((2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta))^2}{4} \quad (2.15)$$

Für die heterogene Keimbildung ergibt sich für die freie Enthalpie ΔG_H des Phasenübergangs Glas–Keim in Abhängigkeit von der kritischen freien Keimbildungsenthalpie ΔG_{KB}^* [55]:

$$\Delta G_H = \Delta G_{KB}^* \cdot f(\theta) \quad (2.16)$$

Ist der Kontaktwinkel $\theta = 180^\circ$, tritt keine Benetzung auf und es kann keine heterogene Keimbildung stattfinden. Die Kontaktwinkelfunktion $f(\theta)$ ist 1 und es kommt somit zu keinem Enthal-

2. Grundlagen

phiegewinn gegenüber der homogenen Keimbildung. [50, 52]

Kristallwachstum

Nach der Keimbildung kommt es zum Kristallwachstum. Um die Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu bestimmen, wird die Annahme zugrunde gelegt, dass sich eine bestimmte Anzahl von Atomen N' an den Keim anlagert und sich eine bestimmte Anzahl von Atomen N'' wieder auflöst. Die Rate der Adsorption ist:

$$v_{ad} = d\nu \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (2.17)$$

Die Rate der desorbierenden Teilchen ist:

$$v_{des} = d\nu \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_D + \Delta G_V}{k_B T}\right) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right) \right] \quad (2.18)$$

mit v_{ad} = der Adsorptionsgeschwindigkeit [Anzahl Keime/(s cm³)],

v_{des} = der Desorptionsgeschwindigkeit [Anzahl Keime/(s cm³)],

d = dem Atomabstand,

ν = der Frequenz der Atomschwingungen,

ΔG_D = Aktivierungsenthalpie für die Diffusion,

ΔG_V = der freien Volumenenthalpie,

k_B = der Boltzmannkonstante [J/K]

und T = der Temperatur [K]. [52]

Um zur Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu kommen, muss die Differenz der Adsorptionsrate und der Desorptionsrate gebildet werden. Für die lineare Wachstumsgeschwindigkeit v_{KW} ergibt sich [52]:

$$v_{KW} = d\nu \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right) \right] \quad (2.19)$$

In Abbildung 2.7 sind die Keimbildungs- und Keimwachstumsrate v_{KB} und v_{KW} als Funktion der Temperatur dargestellt.

Da die Keimbildung und auch das Kristallwachstum von der Temperatur abhängig sind, können beide Prozesse über die Temperatur gesteuert werden (vergleiche Abbildung 2.8). Durch eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur, die eine hohe Keimbildungsrate begünstigt, kann z. B. ein Gefüge mit vielen kleineren Kristalliten erhalten werden. Dies ist bei elektrisch isolierenden Glaskeramiken angestrebt (vergleiche Kapitel 2.5). Umgekehrt führt eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur, bei der nur wenige Keime gebildet werden, zu einer Glaskeramik mit teilweise sehr großen Kristallen.

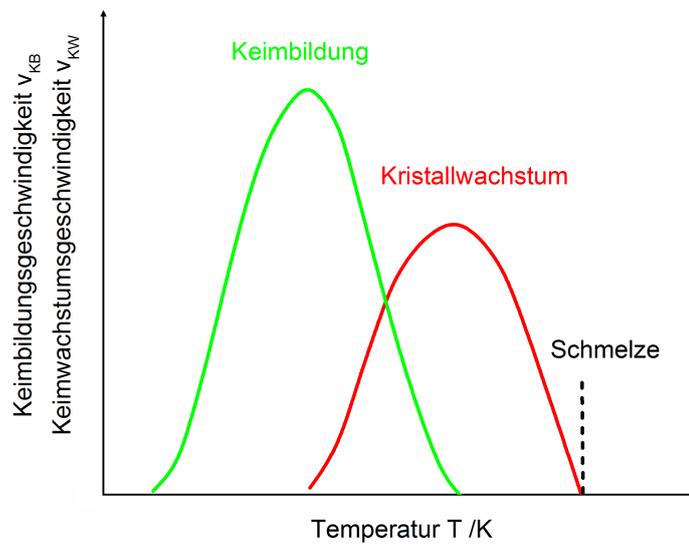


Abbildung 2.7.: Keimbildungs- und Keimwachstumsrate als Funktion der Temperatur (in Anlehnung an [42])

Die Kristallisation kann als Volumen- oder Oberflächenkristallisation ablaufen (siehe Abbildungen 2.9, 2.10). In der Regel laufen beide Vorgänge parallel ab. Am Anfang des Kristallwachstums können die Kristalle noch ungehindert voneinander wachsen. Liegen im weiteren Verlauf schon viele Kristalle vor, behindern sich diese gegenseitig beim weiteren Wachsen.

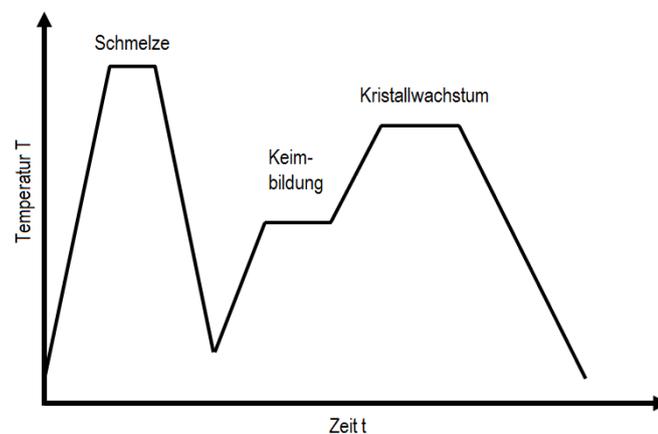


Abbildung 2.8.: Klassisches Temperaturbehandlungsprofil eines glasbildenden Systems zur gezielten Kristallisation.

2. Grundlagen

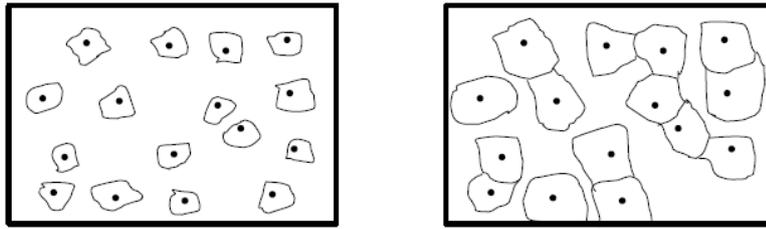


Abbildung 2.9.: Erstes Kristallwachstum nach der Keimbildung (links) und fortgeschrittenes Kristallwachstum (rechts) bei der Volumenkristallisation (in Anlehnung an [53])

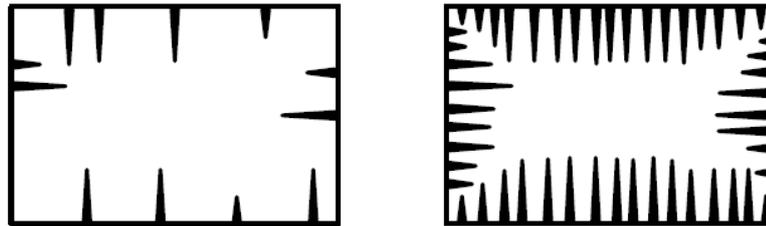


Abbildung 2.10.: Erstes Kristallwachstum nach der Keimbildung (links) und fortgeschrittenes Kristallwachstum (rechts) bei der Oberflächenkristallisation (in Anlehnung an [53])

Für die detaillierte Beschreibung der Keimbildung bzw. der Kristallwachstumsgeschwindigkeit der hier auftretenden Kristallphasen sei auf die bestehende Literatur verwiesen [56–66].

2.4. Glas als Fügematerial

Glas eignet sich aufgrund seiner Eigenschaften zur Fügung diverser Materialien, wie Glas–Glas–, Glas–Metall–, Keramik–Metall– und Metall–Metall–Fügungen. Besonders von Vorteil ist hier, dass Glas in den meisten Fällen nicht mit den Kontaktmaterialien reagiert. Gläser weisen eine breite Anzahl an Grundsystemen und große Variationsmöglichkeiten an weiteren Bestandteilen und deren Anteilen auf. Deshalb gewähren sie eine sehr gute Anpassbarkeit auf die zu fügenden Komponenten, die Fügtemperatur und die mechanischen und chemischen Eigenschaften, die von der Fügung gefordert sind.

Hat ein Glas einen hohen Gehalt an Netzwerkbildnern, ist es bei höheren Temperaturen einsetzbar. Enthält es einen hohen Anteil an Netzwerkwandlern, kann es bei niedrigeren Temperaturen verarbeitet werden.

Des Weiteren können über die Zugabe einzelner Elemente bestimmte Glaseigenschaften eingestellt werden. So wird beispielsweise in silicatbasierten Gläsern über eine Erhöhung des Borgehalts die Glasübergangstemperatur T_G , die Schmelztemperatur T_S , der Wärmeausdehnungskoeffizient und die Viskosität bei höheren Temperaturen herabgesetzt. Zusätzlich wird die Benetzung

verbessert. Bariumoxid, Calciumoxid und Strontiumoxid senken ebenfalls die Glasübergangstemperatur und die Schmelztemperatur. Zudem wird durch Calciumoxid die chemische Beständigkeit erhöht. Dies gilt auch für Aluminiumoxid, wobei dies zudem die mechanische Festigkeit erhöht. Magnesiumoxid setzt die Glasübergangstemperatur T_G und die Schmelztemperatur T_S herab und erhöht die Oberflächenhaftung. Über die Zugabe von Kupfer-, Cobalt-, Nickel- und Manganoxid kann die Oberflächenhaftung verbessert werden. Natriumoxid und Kaliumoxid können als Flussmittel fungieren. Lanthan-, Neodym- und Yttriumoxid können die Viskosität beeinflussen und den Wärmeausdehnungskoeffizienten stabilisieren. [12, 67–76] Mit dem Verhältnis von Calciumoxid zu Magnesiumoxid kann die Viskosität der Schmelze beeinflusst werden. Ein hoher Magnesiumoxidanteil führt zu einem sogenannten langen Glas, also einem Glas mit einer flachen Viskositätskurve. Die Viskosität ist in diesem Fall weniger stark von der Temperatur abhängig [77].

Glaslote können in drei Kategorien unterteilt werden:

1. Niedertemperaturglaslote
2. Hochtemperaturglaslote
3. Kristallisierende Glaslote

2.4.1. Niedertemperaturglaslote

Niedertemperaturglaslote, im allgemeinen Sprachgebrauch auch vereinfacht, aber fälschlicherweise, als Glaslote bezeichnet, definieren sich über den niedrigen Erweichungspunkt. Niedertemperaturglaslote werden normalerweise bei Temperaturen bis 550 °C verarbeitet. Gängige Glaslote basieren auf Silicat- und Borosilicatsystemen. Hierfür werden oft bleihaltige Gläser, wie Bleialumosilicatgläser oder Bleizinkboratgläser verwendet, aber auch Zinkborosilicate und alkalireiche Systeme. Aufgrund der toxischen Eigenschaften von Blei werden immer mehr bleifreie Gläser, wie Bismut-Zink-Boratgläser bzw. -Silicatgläser, genutzt. [68, 78] Werden sehr niedrige Erweichungstemperaturen (unter 400 °C) benötigt, können boratbasierte Systeme, wie Aluminium-, Blei- oder Zinkboratgläser, verwendet werden, in denen praktisch kein Siliciumdioxid mehr enthalten ist. Diese haben allerdings eine schlechtere chemische Beständigkeit als Silicatsysteme. Muss die Verarbeitungstemperatur bzw. die Erweichungstemperatur für die Anwendung noch niedriger sein, erfolgt dies über die Zugabe von Halogeniden oder über Phosphat- und Vanadatgläser. Hierbei fungieren Phosphate bzw. Vanadate als Netzwerkbildner.

2.4.2. Hochtemperaturglaslote

Bei Anwendungen, die eine langzeitstabile Fügung bei höheren Temperaturen benötigen, werden Hochtemperaturglaslote verwendet. Je höher die Temperatur des Anwendungsbereiches ist, desto mehr Glasbildner, insbesondere Siliciumdioxid, müssen dem Glas zugegeben werden. Zudem

2. Grundlagen

muss das Calcium–Magnesiumverhältnis angepasst werden. Bei den Hochtemperaturglasloten findet man vor allem Alkali–Erdkalisilicat–, Alkali–Erdkaliborosilicat– und Alumosilicatgläser. Ein weiterer Vorteil von glasigen Loten ist, dass sie wiederholt auf ihre Verarbeitungstemperatur aufgewärmt werden können, ohne ihre mechanischen Eigenschaften zu verändern, was eine nachträgliche Veränderung der Fügung ermöglicht. Die Löttemperatur muss jedoch deutlich über der späteren Anwendungstemperatur liegen, weshalb für Hochtemperaturanwendungen primär kristallisierende Gläser verwendet werden.

2.4.3. Kristallisierende Glaslote

Von kristallisierenden Glasloten spricht man, wenn die Gläser beim Fügeprozess kristallisieren und dann als Glaskeramik (siehe Kapitel 2.3) vorliegen. Glasige Lote können nur bei Temperaturen unterhalb ihrer Verarbeitungstemperatur eingesetzt werden. Glaskeramische Lote können kristalline Phasen ausbilden, die dann auch bei höheren Temperaturen stabil sind. In der Regel sind sie auch chemisch stabiler und können in Kontakt mit aggressiven Medien eingesetzt werden. Zudem können durch die Wahl des Glassystems und der Kristallisationsbedingungen die Bildung bestimmter kristalliner Phasen initiiert und eingestellt werden und dadurch gezielt die gewünschten mechanischen bzw. thermomechanischen Eigenschaften, wie z. B. der Wärmeausdehnungskoeffizient, erreicht werden.

Über die Glaszusammensetzung kann gesteuert werden, ob ein Glas zur Kristallbildung neigt. Diese kann dann durch eine ausgewählte Temperaturbehandlung, die die Keimbildungs– und Keimwachstumstemperaturen durchläuft, ausgelöst werden (vergleiche Abbildung 2.8). Durch Zugabe von Keimbildnern kann die Kristallisation gefördert werden. Für silicatische Systeme werden am häufigsten Titandioxid, Zirconiumdioxid, Phosphorpentoxid und Molybdändioxid eingesetzt. [67] Im Bereich der kristallisierenden silicatbasierten Glaslote finden insbesondere folgende Systeme Anwendung:

Alkali–Erdkalisilicatgläser, Alkali–Erdkali–Alumosilicatgläser, Zinkalumosilicatgläser, Lithiumzinksilicatgläser und Magnesiumzinksilicatgläser. [54]

Alkali–Erdkalisilicatgläser basieren meist auf Lithiumsilicat und enthalten weitere Oxide, wie Natriumoxid, Kaliumoxid, Boroxid, Aluminiumoxid und Zinkoxid und als Keimbildner Phosphorpentoxid. Es werden vor allem Lithiummeta– und Lithiumdisilicat und diverse Siliciumdioxidphasen, wie Cristobalit, Quarz oder Tridymit gebildet. Es kann ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von bis zu $19 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ erreicht werden.

Alkali–Erdkali–Alumosilicatgläser basieren hauptsächlich auf Lithium–, Magnesium–, Calcium– oder Bariumalumosilicatsystemen. Als Keimbildner eignen sich Titandi– und Zirconiumdioxid. Auch hier bilden sich Siliciumoxidphasen und Kristallphasen, wie Spodumen ($\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), Eukryptit (LiAlSiO_4), Cordierit ($\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$), Enstatit ($\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$), Wollastonit ($\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$), Titanit (CaTiSiO_5) und Celsian ($\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) aus. [79]

In Tabelle 2.1 sind einige häufige Kristallphasen und ihre thermischen Ausdehnungskoeffizienten

aufgeführt. Über die Kristallisation lässt sich ein breiter Bereich an Wärmeausdehnungskoeffizienten abdecken.

Tabelle 2.1.: Kristallphasen und ihre thermische Ausdehnung (in Anlehnung an [54]), je nach Veröffentlichung unterschiedliche Messbereiche für den Ausdehnungskoeffizienten

Name	Zusammensetzung	Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha / (10^{-6}\text{K}^{-1})$	Temperaturbereich / °C
Aluminiumtitanat	Al_2TiO_5	-1,9	25 – 1000
Anorthit	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	4,5	100 – 200
Calciumorthosilicat	CaSi_2O_5	10,8-14,4	-
Calciumzirkonat	CaZrO_3	10,4	-
Celsian	$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	2,7	20 – 100
Clinoenstatit	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	7,8	100 – 200
		13,5	300 – 700
Cordierit	$\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$	2,6	25 – 700
Cristobalit	SiO_2	12,5–50,0	20 – 600
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	5,0	-
Enstatit	$\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	9,0-12,0	20 – 700
Eucryptit	LiAlSiO_4	-6,4	20 – 1000
Forsterit	Mg_2SiO_4	9,4	100 – 200
Mullit	$\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, $x \approx 0,4$	5,3	-
Protoenstatit	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	9,8	300 – 700
Quarz	SiO_2	13,2	20 – 300
		23,3	20 – 600
Spinell	MgAl_2O_4	8,8	-
Tridymit	SiO_2	14,4-25,0	20 – 600
Wollastonit	$\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$	9,4	100 – 200

Für die Anwendung in Hochtemperaturbrennstoffzellen, speziell die Fügung von austenitischen und ferritischen Stählen, z.B. Chrom–Eisen–Stähle oder auch Nickellegierungen, wird oft das Glassystem $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ mit Zugabe verschiedener Oxide, wie B_2O_3 , CaO , MgO , SrO , Na_2O , La_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , PbO , V_2O_5 , NiO und MnO verwendet [70, 80–99]. Da für diese Anwendung ein definierter thermischer Ausdehnungskoeffizient von $10 - 12 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ nötig ist, sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der aus den hier genannten Glassystemen gebildeten Kristallphasen von Relevanz, da der Gesamtausdehnungskoeffizient einer Glaskeramik

2. Grundlagen

näherungsweise aus den Anteilen der Komponenten abgeschätzt werden kann. [15, 100]

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten liegen

für Diopsid bei $4 - 7,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$,

für Celsian $4,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$,

für Forsterit $6,6 - 11 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$,

für Enstatit bzw. Klinoenstatit $8,9 - 11 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$,

für Wollastonit $12 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$

und für Quarz $12,3 - 13,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. [26, 101]

Einen Ausdehnungskoeffizienten von größer $10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ weisen Bariumsilicat ($13 - 15 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), Magnesiumsilicate und Calciummagnesiumsilicat ($10,5 - 12,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), Tridymit ($21 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) und Christobalit ($10,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) auf. Bei den beiden Letzteren ist dies allerdings nur im Temperaturbereich bis 300°C der Fall, was sie als Hauptkomponente für die Verwendung in einer SOFC ausschließt. [26, 104]

2.4.4. Technischer Prozess der Glaslotenwendung

In den meisten Fällen wird ein Glaslot als Paste aufgebracht. Hierzu wird das Glas zu einem Pulver gemahlen. Aus diesem wird dann mit einem Bindersystem eine Paste präpariert. Der Pastenauftrag kann mittels Siebdruck oder Dispenser erfolgen. Anschließend wird das aufgebrachte Lot getrocknet und gesintert [103].

In der Literatur wird angegeben, dass die Füge­temperatur eines Glaslots über dessen Erweichungs­temperatur liegen sollte, um eine dichte Fügung zu erzeugen [104].

Außerdem geht man in der Literatur bei glaskeramischen Glasloten meist von einem dreistufigen Fügeprozess aus. Zuerst muss ein Fließen der glasbildenden Schmelze erreicht werden, um eine gute Benetzung des Substrats zu gewährleisten. Anschließend wird die Keimbildung und dann die Keimwachstumstemperatur eingestellt (vergleiche Abbildung 2.8). Je nach Glassystem und der damit verbundenen Kristallbildung ist eine Trennung von Keimbildung und Keimwachstum nicht nötig oder gar nicht möglich. [68]

2.5. Diffusion

2.5.1. Diffusion in glasbildenden Schmelzen

Bis zu einer bestimmten Temperatur T_d kann in glasbildenden Schmelzen von einer umgekehrten Proportionalität des Diffusionskoeffizienten D zur Viskosität η ausgegangen werden. Diese kann über die Stokes–Einstein–Eyring–Gleichung beschrieben werden:

$$D \cong D_\eta = \gamma \frac{k_B T}{d_0 \eta} \quad (2.20)$$

mit D_η = dem Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Viskosität,

k_B = der Boltzmannkonstante,

d_0 = der Größe der sich in der Schmelze bewegenden molekularen Basiseinheit

und γ = einer Konstante.

Dieser Ansatz wird im Allgemeinen auch zur Beschreibung von Kristallwachstumsprozessen (siehe Kapitel 2.3) herangezogen. T_d liegt für ein Diopsidglas bei 1072K. [51, 139–141]

2.5.2. Diffusion im Festkörper

Auch im Festkörper ist es Atomen möglich, bei entsprechender thermischer Anregung [105] und vorhandenen Fehlstellen ihren Gitterplatz zu verlassen und sich im Kristall zu bewegen. Reale Kristalle weisen Gitterbaufekte auf. Es gibt verschiedene Arten von Kristallbaufehlern. Diese werden nach ihren Dimensionen klassifiziert [105, 108]:

1. Nulldimensionale Fehler oder Punktdefekte:

Hierunter versteht man entweder einen unbesetzten Gitterplatz (Leerstelle) oder die Besetzung eines Zwischengitterplatzes (Zwischengitteratom). Da die Ladung in Ionenkristallen neutral sein muss, kann dort keine isolierte Leerstelle auftreten. Die Kombination von einer Gitterfehlstelle und einem Zwischengitteratom wird als Frenkel–Defekt bezeichnet. Ein Leerstellenpaar, also eine Anionen– und eine Kationenleerstelle, nennt man Schottky–Defekt.

2. Eindimensionale Fehler oder Liniendefekte:

Hier gibt es Stufen– und Schraubenversetzungen. Endet eine Netzebene im Inneren des Kristalls, wird dies als Stufenversetzung bezeichnet. Bei einer Schraubenversetzung liegt ein spiralförmiger Kristallwachstumsverlauf vor. Dabei windet sich eine Atomschicht um eine senkrechte Linie, die Versetzungslinie. Versetzungen können über ihr Linienelement \mathbf{s} und den Burgersvektor \mathbf{b} beschrieben werden. Das Linienelement ist der Einheitsvektor tangential zur Versetzungslinie. Der Burgersvektor ist der Vektor, um den sich die Kristallteile gegeneinander verschieben, wenn sich eine Versetzung bewegt. Bei Stufenversetzungen steht der Burgersvektor senkrecht zur Versetzungslinie. Bei der Schraubenversetzung

2. Grundlagen

sind das Linienelement und der Burgersvektor parallel zueinander. Aus der Lage von Burgersvektor und Linienelement zueinander können die Stufen- und Schraubenanteile einer Versetzung bestimmt werden.

3. Zweidimensionale Flächenfehler:

Darunter fallen Korn- und Phasengrenzen. Treffen Bereiche gleicher Kristallstruktur mit unterschiedlicher Orientierung aufeinander, liegt eine Korngrenze vor. Haben die aneinandergrenzenden Phasen eine andere Kristallstruktur oder Zusammensetzung, spricht man von einer Phasengrenze.

Da jede Art von Grenzfläche, wie z.B. Fehlstellen, Oberflächen, Phasen- oder Korngrenzen, eine Störung des idealen Kristalls darstellt und an diesen Punkten eine geringere Bindungsenergie vorliegt, ist die Mobilität und somit auch die Diffusionsgeschwindigkeit an diesen Stellen in der Regel erhöht.

Liegt ein Konzentrationsunterschied vor, so verhält sich der Teilchenstrom ausgleichend.

Das 1. Ficksche Gesetz beschreibt die Proportionalität vom Diffusionsstrom \vec{j}_D zum Konzentrationsgradienten $\vec{\nabla}x$ [109]:

$$\vec{j}_D = -D \frac{\partial x}{\partial \vec{r}} = -D \nabla x \quad (2.21)$$

Die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von Ort und Zeit erhält man aus der Kontinuitätsgleichung, die die Massenerhaltung beschreibt,

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 \quad (2.22)$$

und dem 1. Fick'schen Gesetz.

Somit ergibt sich für das 2. Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) \quad (2.23)$$

Ist die Diffusionskonstante D ortsunabhängig, ergibt sich:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla \cdot (\nabla c) = D \Delta c = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (2.24)$$

In Abbildung 2.11 ist der Konzentrationsverlauf für unterschiedliche Diffusionszeiten für ein Beispiel zweier halbunendlicher Stäbe verschiedener Konzentrationen, c_1 und c_2 , dargestellt, die bei $x = 0$ zusammengefügt und so lang sind, dass sie mathematisch als unendlich lang betrachtet werden können (vergleiche Abbildung 2.11a). Durch Interdiffusion der Atome entlang des Konzentrationsgradienten erfolgt ein Ausgleich des Konzentrationsunterschieds. Der Konzentrationsverlauf wird somit mit der Zeit immer flacher, bis der Konzentrationsunterschied nach unendlich langer Zeit ausgeglichen ist und überall die Konzentration $\frac{1}{2}(c_1 + c_2)$ vorliegt (siehe Abbildung 2.11b).

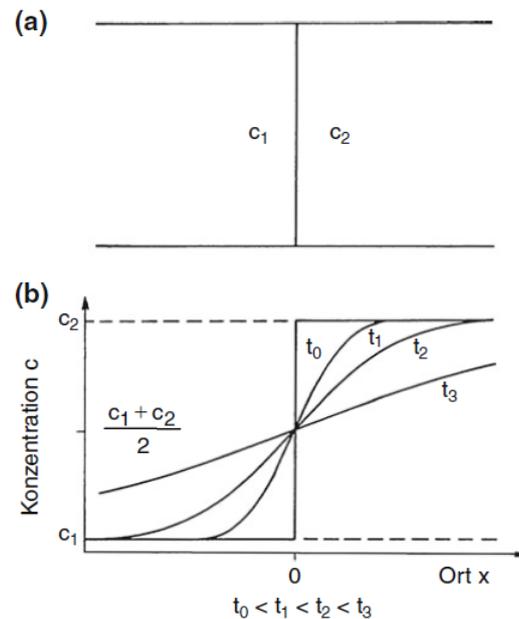


Abbildung 2.11.: Der Konzentrationsverlauf für verschiedene Diffusionszeiten in zwei halbenendlichen Stäben mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen c_1 und c_2
 (a) Ausgangszustand: Die beiden Stäbe grenzen aneinander.
 (b) Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen
 (Wiedergabe nach Lit. [105] mit Genehmigung von Springer).

	Wanderung	Bildung	Summe
(1)	$8 eV$	-	$8 eV$
(2)		kleiner, jedoch unwahrscheinlicher	
(3)	$1 eV$	$1 eV$	$2 eV$
(4)(5)	$0.6 eV$	$3.4 eV$	$4 eV$
(6)	$0.2 eV$	$3.4 eV$	$3.6 eV$

Abbildung 2.12.: Mögliche Mechanismen der Diffusion und ihre Aktivierungsenergien.
 1 Platztausch von Nachbaratomen; 2 Ringtausch; 3 Leerstellenmechanismus;
 4 direkter Zwischengittermechanismus; 5 indirekter Zwischengittermechanismus;
 6 Crowdion (Wiedergabe nach Lit. [105] mit Genehmigung von Springer).

2. Grundlagen

In Abbildung 2.12 sind verschiedene Möglichkeiten, wie ein atomarer Platzwechsel erfolgen kann, und die dazu benötigten Aktivierungsenergien dargestellt. So kann man sich eine Bewegung von Atomen im Festkörper über einen Platztausch bzw. in spezieller Form einem Ringtausch oder auch über ein Besetzen einer benachbarten Leerstelle vorstellen. Ein weiterer Bewegungsverlauf ist über Zwischengitterplätze denkbar. Eine andere theoretische Möglichkeit ist eine Bewegung über ein Crowdion, also die Vorstellung, dass ein Zwischengitteratom in eine dichtestgepackte kristallographische Richtung hineingezwängt ist.

Stellt man das Diffusionsverhalten an Oberflächen, Phasen- und Korngrenzen und im Volumen einander gegenüber, findet sich im Allgemeinen folgende Aufstellung über die Größenordnung der Diffusionskoeffizienten: [105]

$$D_{\text{Oberfläche}} > D_{\text{Phasengrenze}} > D_{\text{Korngrenze}} > D_{\text{Volumen}} \quad (2.25)$$

Diffusion in Mehrkomponentensystemen

Das Fick'sche Gesetz beschreibt nur die Diffusion in einem binären System. Will man die Diffusion in einem Mehrkomponentensystem beschreiben, ist eine Matrixdarstellung zu wählen. Der gängigste Ansatz, eine Diffusion in einem Mehrkomponentensystem zu beschreiben, ist die Näherung über die Beschreibung der effektiven binären Diffusion. Hierbei betrachtet man die Diffusion der relevanten Komponente in einem Zweikomponentensystem, wobei eine Zusammenfassung aller übrigen Stoffe im realen System als zweite Komponente angenommen wird. Für eine tiefere Beschreibung der Diffusion in Mehrkomponentensystemen und polykristallinen Materialien wird auf die entsprechenden Literatur verwiesen. [106, 107]

Elektrodiffusion

Unter Elektromigration versteht man die Bewegung geladener Teilchen in einem elektrischen Feld. Im Gegensatz zur Diffusion, die von einem inneren Konzentrationsgradienten verursacht wird, wirkt hier eine zusätzliche treibende Kraft von außen ein. Der Ladungsträgerfluss ist proportional zur Ionenladung, der Ionenkonzentration, dem Diffusionskoeffizient und der Stärke des elektrischen Felds. Liegen sowohl Diffusion als auch Elektromigration vor, spricht man von einer Elektrodiffusion. [102]

2.5.3. Kirkendall-Effekt

Die einzelnen Komponenten eines Gemisches diffundieren normalerweise unterschiedlich schnell. Der Diffusionskoeffizient $D(c)$ ist von der Konzentration c abhängig. Man spricht dann von einem chemischen Diffusionskoeffizienten $D(c)$. Da sich während eines Interdiffusionsprozesses an jedem Punkt unterschiedliche Konzentrationen einstellen, liegen dort auch örtlich unterschiedliche Diffusionskonstanten vor.

Mit Gleichung 2.26 kann der Diffusionskoeffizient für jede Konzentration c' beschrieben werden:

$$D'(c') = -\frac{1}{2t_1} \left. \frac{dc}{dx} \right|_{c'} \int_0^{c'} x(c) dc \quad (2.26)$$

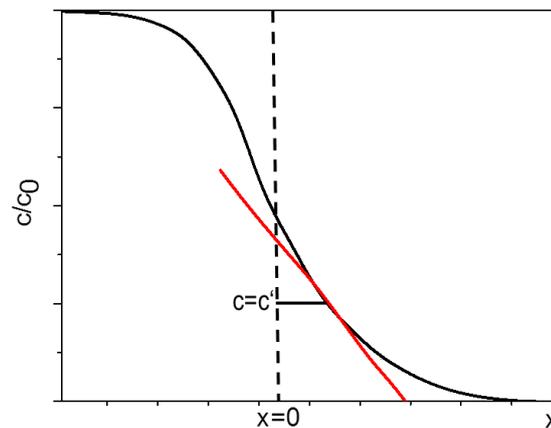


Abbildung 2.13.: Die Matano–Ebene (in Anlehnung an [105])

Um den Wert $x = 0$ zu definieren, muss die sog. Matano–Ebene (vergleiche Abbildung 2.13) festgelegt werden. Die Matano–Ebene wird so in das Diagramm gelegt, dass diese mit der Konzentrationskurve zwei gleich große Flächen bildet. Über eine Tangente an c' wird $\left. \frac{dc}{dx} \right|_{c'}$ bestimmt. Die einzelnen Diffusionskonstanten können mit den Darken'schen Gleichungen aus der chemischen Diffusionskonstante D' und der Driftgeschwindigkeit v berechnet werden:

$$D' = \frac{c_1 D_2' + c_2 D_1'}{c} = c_1^a D_2' + c_2^a D_1' \quad (2.27)$$

$$v = (D_1' - D_2') \frac{dc_1^a}{dx} \quad (2.28)$$

Möchte man eine Auskunft über die Verläufe der Massenströme erhalten, ist der Kirkendall–Effekt zu betrachten. [105] Dieser besagt, dass sich das Volumen der Phase mit dem langsameren Diffusionskoeffizienten vergrößert, während sich das Volumen der Phase mit dem schnelleren Diffusionskoeffizienten verringert.

In Abbildung 2.14 ist der Verlauf der Phasengrenze bei Vorliegen eines Kirkendall–Effekt dargestellt. Durch die unterschiedlich schnelle Wanderung (in Abbildung 2.14 A schneller als B) der einzelnen Komponenten verschiebt sich die Phasengrenze.

In der Phase, deren Volumen sich verringert, kommt es oft zu einer Lochbildung in der Nähe der Phasengrenze. Diese bezeichnet man als Kirkendall–Löcher. Umgekehrt kommt es in der Phase, in der sich das Volumen erhöht, zu einer Wulstbildung an den Rändern.

Über den Kirkendall–Effekt konnte bewiesen werden, dass die Diffusion im Festkörper über Leerstellen und Zwischengitterplätze, aber nicht über einen Platz– bzw. Ringtausch, erfolgt. [105]

2. Grundlagen

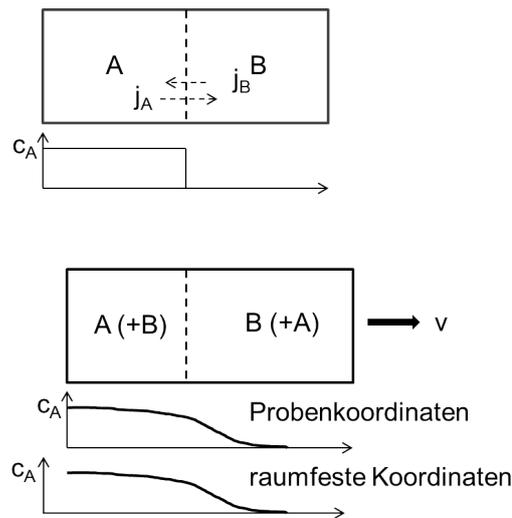


Abbildung 2.14.: Die Entstehung des Kirkendall-Effekts (in Anlehnung an [110])

2.5.4. Diffusionsprozesse beim Fügen einer Hochtemperaturbrennstoffzelle

Will man bei Hochtemperaturbrennstoffzellen die Stahlinterkonnektoren mit Glasloten fügen, ist die Diffusion der Metallelemente in die glasbildende Schmelze ein im Blick zu haltendes Phänomen. So kann eine Einlagerung von Metallelementen oder auch eine Reaktion von Stahlelementen mit den Glasbestandteilen die elektrisch isolierende Wirkung des Glaslots herabsetzen. Bekannt ist vor allem die Ausbildung einer Bariumchromatgrenzschicht an der Dreiphasengrenze zu Luft bei bariumhaltigen Gläsern, die jedoch bei günstigen Betriebsbedingungen nicht zum Kurzschluss führen muss [111–113], und eine Chromdiffusion in die Glasphase. [69, 71, 113–122] Die Chromdiffusion wird auch bei bariumfreien Gläsern beobachtet. [123] Einige Veröffentlichungen sprechen gar von einer Chromverdampfung. [124, 125] Zudem kommt es zur Eisenoxidbildung bzw. zum Eisenoxidwachstum zwischen Stahl und Glaslot. [71, 113, 114, 116] Dies wird durch die auf den Chrom-Eisen-Stählen, wie z. B. Crofer[®] 22 APU und Crofer[®] 22 H, ausgebildete Chromoxidschicht begünstigt. Die Diffusion der Komponenten aus dem Stahl in das Lot erfolgt bevorzugt entlang der Korngrenzen. Um auch bei langen Betriebszeiten einen Kurzschluss zu verhindern, der auftritt, wenn über den gesamten Bereich der Fügezone in erheblichem Maße Metallionen eindiffundiert sind, muss die Bildung von großen Kristalliten vermieden werden (vergleiche Kapitel 2.3).

Eine weitere bekannte Nebenreaktion ist eine Korrosion des Stahls, also eine Oxidation, die bis ins Innere des Stahls vordringen kann. Hier werden sowohl Eisenoxide als auch Chromoxide gebildet. [113, 114, 126, 127] Des Weiteren konnte bei vielen Untersuchungen ein Einfluss der Atmosphäre, also unterschiedliche Reaktionen in Wasserstoff- und in Sauerstoffumgebung festgestellt werden. [69, 113, 114] Um die Diffusion der einzelnen metallischen Bestandteile, aus denen sich

die Stähle zusammensetzen, quantifizieren zu können, wurden von Donald et al. Untersuchungen von reinen Metallen mit einem Lithium–Zink–Silicat–Glas durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, dass die Diffusionsrate von Eisen größer als die von Chrom bzw. Nickel ist. [128–130]

3. Ideales Glaslot für die Fügung einer Hochtemperaturbrennstoffzelle – eine Arbeitshypothese

Bringt man nun die bisherigen Informationen zusammen, erschließt sich, dass ein Glaslot für die Fügung einer Hochtemperaturbrennstoffzelle einige elementare Anforderungen erfüllen muss. Es ergibt sich folgendes Profil für ein ideales Glaslot:

- Der thermische Ausdehnungskoeffizient soll bei $10 - 12 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ liegen.

Somit ist ein glaskeramisches System, das bevorzugt Enstatit oder Magnesiumsilicate respektive Calciummagnesiumsilicate ausbildet, zu wählen. Also sollte sich das ideale Glaslot im System das System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ finden lassen.

- Das Glaslot muss eine gute Haftung zum Stahl ausweisen und eine gasdichte Fügung gewährleisten.

Dies kann über die Zugabe geringer Mengen an Alkali- oder Erdalkalielelementen erreicht werden. Da die Oberflächen der Stähle für eine SOFC eine Chromoxidschutzschicht aufweisen, ist es vorteilhaft, Elemente in das Glas einzubauen, von denen bekannt ist, dass sie mit Chromoxid reagieren können. Durch den geringen Gehalt sollen unerwünschte Reaktionen, die über die Bildung einer Fügezone hinausgehen, vermieden werden.

Über die Restglasphase kann die Gasdichtheit der Fügung zudem erhöht werden. Durch Einsatz von Boroxid und Aluminiumoxid wird die Bildung eines ausreichenden Restglasphasenanteils sichergestellt.

- Die Fügematerialien sollten bei einem Einsatz bei der Betriebstemperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ chemisch stabil sein, insbesondere gegenüber den Reaktivgasen.
- Der Fügeverbund muss elektrisch isolierend sein, damit es nicht zu Kurzschlüssen im Betrieb kommt.
- Der Fügeverbund muss über lange Zeit stabil sein. Für stationäre Anwendungen werden Betriebszeiten von mehr als 20000 Stunden benötigt.

Die Gewährleistung der Langzeitstabilität ist die am meisten herausfordernde Bedingung. Um hierbei die elektrische Isolation und gleichzeitig die Vermeidung von Nebenreaktionen sicherstellen zu können, sollte ein kristallisierendes Glaslot gewählt werden. Durch die Kristallphasen ist es auch bei hohen Temperaturen stabil und resistent gegenüber den Reaktivgasen.

In der Literatur sind die Anforderungen an ein ideales Glaslot folgendermaßen beschrieben: Die Füge­temperatur eines Glaslots sollte über dessen Erweichungstemperatur liegen, damit eine dichte Fügung gebildet wird [104]. Bei glaskeramischen Glasloten geht man meist von einem dreistufigen Fügeprozess aus. Zuerst muss ein Fließen der glasbildenden Schmelze erreicht werden, um eine gute Benetzung des Substrats zu gewährleisten. Anschließend wird die Keimbildungs- und dann die Keimwachstumstemperatur eingestellt (vergleiche Abbildung 2.8). Bei manchen Glassystemen treten Keimbildung und Keimwachstum bei ähnlichen Temperaturen auf, so dass diese Schritte nicht getrennt ablaufen. [68]

Für diese Anwendung wird hier der Ansatz gewählt, auch Gläser, die bei der Fügung hochviskos sind, zu entwickeln. Da ein potentieller elektrischer Kurzschluss ein KO-Kriterium für die Fügung ist, muss sowohl die Bildung von leitfähigen Kristallphasen als auch die Diffusion der Bestandteile der Stahlliegierung durch die Glaslotschicht verhindert werden. In hochviskosen Gläsern ist die Wahrscheinlichkeit einer kritischen Diffusion verringert (vergleiche Kapitel 2.5.1). So sollte das Glaslot möglichst hochviskos sein, um die Mobilität der Atome gering zu halten. Ein weiterer Weg eine mögliche Diffusion der Stahlbestandteile in die Fügung zu verhindern, ist die Ausbildung einer Kristallitphase an der Grenzfläche.

4. Methodik

In diesem Kapitel werden die in der vorliegenden Dissertation verwendeten experimentellen Methoden kurz vorgestellt.

4.1. Glasherstellung

Als Rohstoffe für die Glasherstellung wurden die Elemente entweder als Oxide oder Carbonate in Form von Pulvern verwendet (vergleiche Tabelle B.1). Diese wurden nach ihren vorgegebenen Massenverhältnissen eingewogen und im Taumelmischer homogenisiert. Anschließend wurden die Gemenge über 2 Stunden bei 1500 °C in einen 500 ml Platinrhodiumtiegel eingelegt, eine Stunde thermisch geläutert und für weitere 2 Stunden gerührt. Läutern ist ein Vorgang, bei dem der glasbildenden Schmelze Blasen entzogen werden. Dies kann durch Zugabe von Läutermitteln, wie z. B. Natriumsulfat, durch Einblasen von Gasen (Bubbling) oder thermisch, also einem Blasenaustrieb bei höherer Temperatur, erfolgen. Die glasbildenden Schmelzen werden gefrittet, das heißt in ein Wasserbad gegossen. Die so entstandene Fritte wurde mit Wasser gereinigt und getrocknet. Zur Kontrolle des amorphen Ausgangszustands wurde die Fritte mittels XRD (siehe Kapitel 4.8) auf kristalline Anteile hin untersucht. Es konnten keine Kristallphasen in den gemahlten Glasfritten nachgewiesen werden.

4.2. Pulverherstellung und Partikelgrößenbestimmung

4.2.1. Mahlverfahren

Die Glasfritten wurden in einer Planetenmühle des Typs Puverisette 5 der Fa. Fritsch GmbH zu Pulver gemahlen. Hierzu wurden 180 g der Glasfritte in einen Mahltiegel eingewogen, 2 ml Isopropanol dazugegeben und mit drei 2 cm großen und drei 3 cm großen Mahlkugeln bei 150 Umdrehungen pro Minute für 20 Stunden gemahlen.

4.2.2. Partikelgrößenbestimmung

Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels dynamischer Lichtstreuung mit einem Mastersizer S MAM 5005 der Fa. Malvern Instruments gemessen. [131] Das Pulver wurde in Isopropanol dis-

pergiert und die Auswertung der Messungen erfolgte unter der Annahme, dass es sich um sphärische Partikel handelt.

4.3. Rheologie der Glasschmelze

Die Viskositätsbestimmung erfolgte mittels Rotationsviskosimetrie. Die Messungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter VIS403 der Fa. TA Instruments durchgeführt. Es wurden ca. 10 cm³ Glasfritte in den Platintiegel des Rotationsviskosimeters eingebracht. Das Glas wurde aufgeschmolzen und während des Abkühlens gemessen. Hierbei wurde ein Platin-Rotor in die Schmelze getaucht und eine definierte Drehzahl eingestellt. Über das Drehmoment kann die Viskosität bei den vorliegender Temperatur berechnet werden. Durch Anpassung der Rotationsgeschwindigkeit von 0,01 Umdrehungen/min bis 100 Umdrehungen/min kann ein Viskositätsbereich von 10² bis 10⁷ dPa·s gemessen werden. Der Startwert der Viskositätsmessung lag bei 1500 °C. Die Messung wird so lange durchgeführt bis eine Viskosität von 10⁸ dPa·s erreicht wurde. Die untere Temperaturgrenze ist somit von Glas zu Glas unterschiedlich. Zur Kalibrierung wurde das DGG1 Standardglas [132], ein Kalknatronglas, das durch Ringversuche sehr gut charakterisiert ist, verwendet.

4.4. Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse

Um die Glaskenntemperaturen, wie die Glasübergangstemperatur T_g , zu bestimmen, wurde von allen Glasfritten eine Differentialthermoanalyse (DTA) in Verbindung mit einer Thermogravimetrieanalyse (TG) durchgeführt. Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem Referenztiegel während eines konstanten Aufheizens bzw. Abkühlens gemessen. Hieraus erhält man Informationen über Reaktionstemperaturen und Reaktionswärmen während des Aufheizens bzw. Abkühlens mit konstanten Heizraten. Bei der Thermogravimetrie wird die Massenänderung insbesondere während des Aufheizvorgangs gemessen. Die Messungen erfolgten in einem Aluminiumoxidtiegel mit dem Netzsch STA 449C Jupiter. Jeweils 0,1 g der Gläser wurden mit $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ unter Luftatmosphäre auf 1200 °C geheizt und mit derselben Rate wieder abgekühlt.

4.5. Thermische Ausdehnung

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden mit dem Dilatometer Dil 402 C der Fa. Netzsch bestimmt. Hierfür wurde zunächst das Glaspulver in einer mit Bornitrid ausgekleideten Aluminiumoxidform mit einer Heizrate von $7 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf 900 °C aufgeheizt und dort für 2 Stunden gesintert. Das so entstandene Glaskeramikstäbchen wurde mit einer Säge planparallel auf eine Länge von 25 mm zugeschnitten und anschließend im Dilatometer vermessen.

4.6. Thermo-optische Messverfahren

Das Verhalten der Gläser während des Aufheizvorganges zu beobachten, insbesondere beim Fügen mit den Metallen, war von großem Interesse. Diese Untersuchungen erfolgten in einem thermo-optischen Messgerät (TOM) (vergleiche Abbildung 4.1), einer Eigenentwicklung des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung (ISC). Dieses Gerät ermöglicht es, beim Aufheizen berührungslos die Dimensionsänderungen einer Probe aufzuzeichnen und auszuwerten.

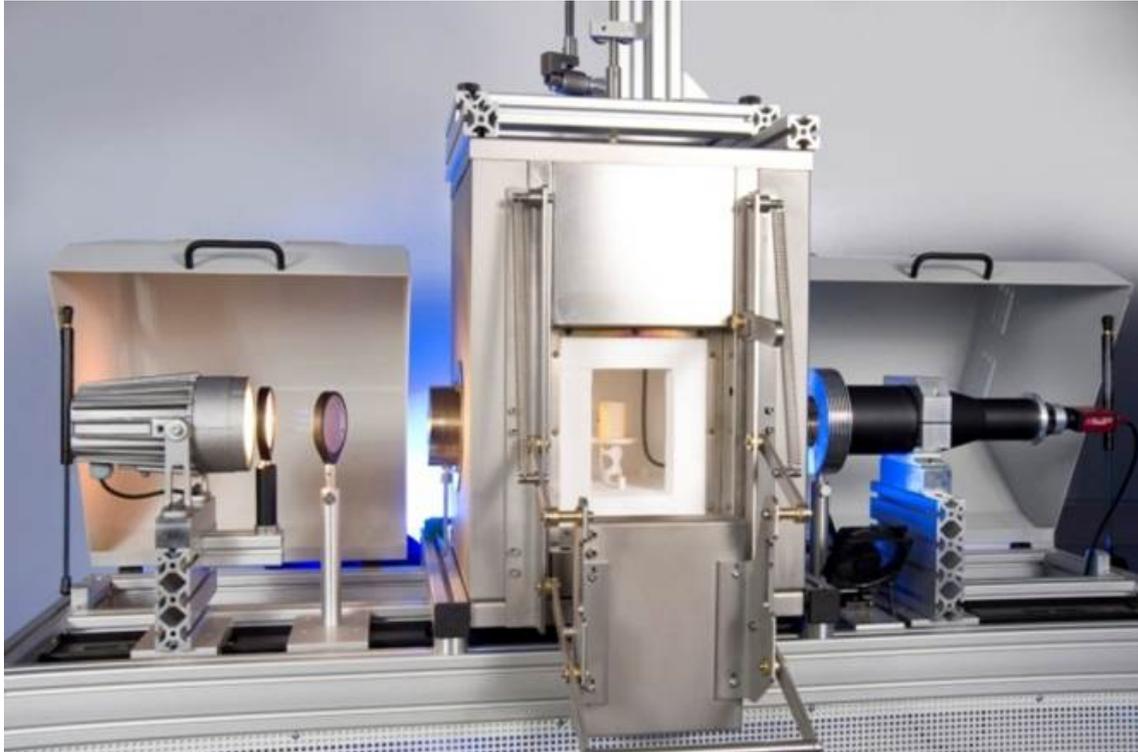


Abbildung 4.1.: Die Einheiten des thermo-optischen Messgeräts (von links: Lichtquelle, Ofen, Kamera)

Die Messmethode beruht auf der Schattenwurf dilatometrie. Es wird also die Probe während des Heizvorganges von einer Lichtquelle beleuchtet, der Schattenwurf von einer Kamera aufgezeichnet und mit Hilfe eines Computerprogramms ausgewertet. Der Aufbau der TOM ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Der optische Strahlengang ist telezentrisch, so dass eventuelle Änderungen der Schattengeometrie verzerrungsfrei den Änderungen der Probengeometrie entsprechen.

Für die thermo-optischen Untersuchungen wurden aus den Glaspulvern zylinderförmige Presslinge mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Höhe von 3 mm angefertigt. Diese wurden auf ein Crofer[®] 22 H bzw. Crofer[®] 22 APU-Blech mit den Maßen 25 x 25 mm (Q25) gestellt und mit $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf 900 °C aufgeheizt. Hieran wurden die Erweichungs- und die Halbkugelbildungstemperaturen bestimmt. Des Weiteren wurden 5 Presslinge, 4 in die Ecken und 1 in die Mitte, auf ein Q25-Blech aus Crofer[®] 22 APU gestellt und mit einem Q25-Blech aus Crofer[®] 22 H abgedeckt.

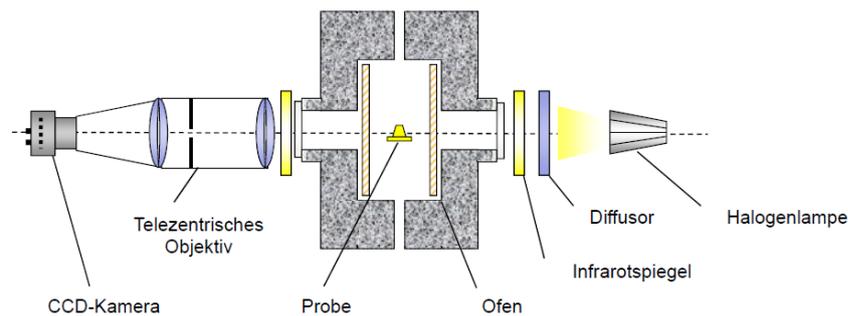


Abbildung 4.2.: Aufbau der thermo-optischen Messgeräts

Dieser Sandwich–Aufbau wurde für die grundlegenden Untersuchungen zum Fügeverhalten mit $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf 900°C aufgeheizt. Für weitergehende Untersuchungen wurden weitere Haltetemperaturen in 50 K-Schritten bis zu 1200°C angefahren und bei den Temperaturen bis zu 2 Stunden belassen. Anhand der aufgenommenen Bildserie wurden das Sinterverhalten analysiert und charakteristische Temperaturbereiche des Sinterns und Erweichens bestimmt.

Die aus dem Experiment erhaltenen Sandwich–Proben wurden für die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop verwendet.

4.7. Dichte

Die Dichte der Glaspulver wurde mittels Heliumpyknometrie bestimmt. Die Messung erfolgt über die Verdrängung des Messgases. Helium eignet sich aufgrund seiner geringen Größe besonders gut, da es auch kleinere Poren füllen kann. Es wurde ein Micro-Ultracyc 1200e der Fa. Quantachrome Instruments verwendet. Hierzu wurde das Glaspulver im Rohzustand und nach 12 Stunden Trocknung bei 200°C gemessen. Es wurden mehrere Messvorgänge durchgeführt, bis eine vorgegebene Maximalabweichung erreicht war. Für das Endergebnis wurden die drei Werte mit den geringsten Abweichungen zueinander gemittelt.

4.8. Röntgenographische Untersuchungen

Die Untersuchung der Glaskeramiken auf gebildete Kristallphasen wurde mittels Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) durchgeführt.

Treffen Röntgenstrahlen auf ein periodisches Kristallgitter, werden sie an der Elektronenhülle der Atome gebeugt. Die ausfallenden Wellen interferieren miteinander. Eine konstruktive Interferenz tritt nur bei bestimmten Winkeln auf. Liegt eine konstruktive Interferenz vor, erhält man einen Reflex.

4. Methodik

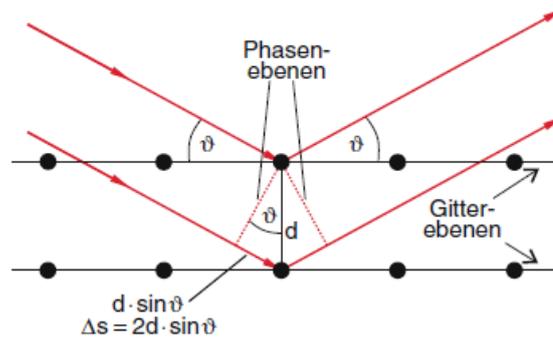


Abbildung 4.3.: Bragg-Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen eines Kristalls (Wiedergabe nach Lit. [133] mit Genehmigung von Springer)

Über die Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d\sin(\vartheta) \quad (4.1)$$

mit λ der Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls, d dem Abstand der Netzebenen, ϑ dem Glanzwinkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene und dem ganzzahligen Faktor n , der die Ordnung der Interferenz angibt, kann man Rückschlüsse auf den Netzebenenabstand d und damit auf die Anordnung der Atome ziehen. Jede kristalline Verbindung hat eine bestimmte

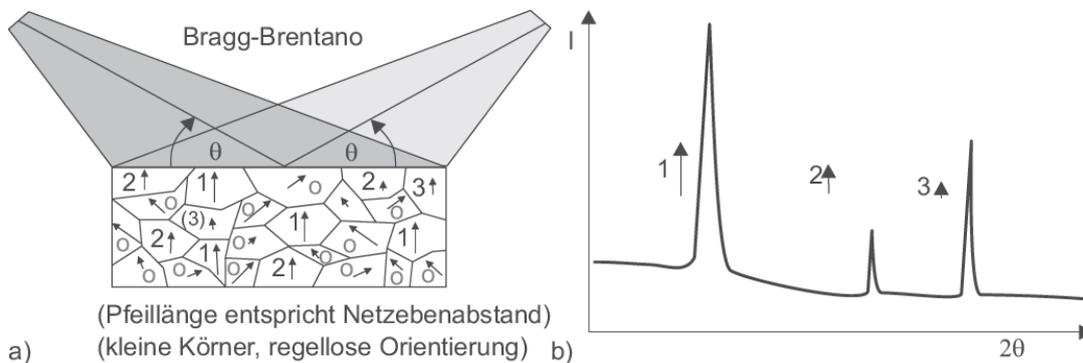


Abbildung 4.4.: a) Schematische Darstellung der Kornstruktur und Kristallitorientierung eines polykristallinen Werkstoffs
b) Schematische Darstellung eines möglichen Diffraktogramms
(Wiedergabe nach Lit. [134] mit Genehmigung von Springer)

Anordnung von Reflexen, woraus sich über Datenbanken die zugehörigen kristallinen Verbindungen identifizieren lassen. Diese Analyse ist qualitativer Natur.

Um quantitative Aussagen, vor allem bei Vorliegen mehrerer kristalliner Phasen, treffen zu können, wurde eine Rietveld-Analyse durchgeführt. Hierbei ist die Probenpräparation von großer Bedeutung: Die Phasen müssen homogen verteilt vorliegen, eine Ausbildung von Texturen sollte vermieden werden und die Korngrößen sollten klein genug sein, um eine ausreichende Statistik durch

die Erhöhung der Kornanzahl zu ermöglichen, und ausreichend groß sein, damit es nicht zu einer Linienverbreiterung kommt. Für die Auswertung müssen alle Reflexe den enthaltenen Verbindungen zugeordnet werden können. Über die Methode der kleinsten Quadrate werden die Parameter, insbesondere Strukturparameter, wie z. B. Atomkoordinaten und Gitterabstand, und Untergrund- und Profilparameter, eines theoretischen Pulverdiagramms den erhaltenen Messpunkten des aufgenommenen Diagramms angenähert.

Für die Bestimmung des amorphen Anteils der Glaskeramiken wurde mit der Zugabe eines internen Standards gearbeitet. Über die Rietveldmethode können die Verhältnisse der einzelnen kristallinen Phasen zum internen Standard bestimmt werden. Die Differenz zur Gesamtmenge der Probe ist dann der amorphe Anteil. Gibt man zu einer zu untersuchenden Probe einen internen Standard mit einem Massenanteil von 50% der Gesamtprobe, weiß man, dass die Fläche dieser Reflexe 50% entspricht. Im Verhältnis zu diesem Wert kann so der Anteil der anderen Reflexe bestimmt werden. Die Differenz der Summe aller bestimmten Reflexe zu 100%, also der Gesamtmasse der Probe, ergibt den amorphen Restanteil.

Als interner Standard muss eine Kristallphase gewählt werden, die ein Diffraktogramm aufweist, bei dem es nicht zu einer Überlagerung der Reflexe mit den Reflexen der Probenbestandteile kommt. Zudem darf der Standard nicht mit der Probe reagieren.

Für die Messung wurde die Glasfritte in einer Planetenmühle im Mahlbecher auf einen d_{50} -Wert von ca. 15 μm gemahlen. Das Glaspulver wurde in einer mit Bornitrid ausgekleideten Aluminiumoxidform im Muffelofen gesintert. Die Aufheizrate betrug $7 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Für die Vergleichsuntersuchungen der einzelnen Gläser wurden diese dem Einbrennprozess des Glaslotes unterzogen, also auf 900 °C aufgeheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die entstandenen Glaskeramiken wurden langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden sie in einem Wolframcarbideidmahlbecher in einer Scheibenschwingmühle des Typs Pulverisette 9 der Fa. Fritsch GmbH zweimal 10 s aufgemahlen.

Die Glaskeramiken wurden im D5005 Diffraktometer der Fa. Siemens AG über den Bereich von 5–70° mit einer Schrittbreite von 0,02° und Verweilzeiten von 1–5s gemessen.

Für die Rietveld-Analysen wurden die Reflexe mit dem PANalytical Empyrean der Fa. PANalytical B.V. ebenfalls im Bereich von 5–70° aufgenommen. Als interner Standard wurde Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) mit einem Massenanteil von 50 % der Probe gewählt. Die Homogenisierung der Probe erfolgte in der Scheibenschwingmühle.

Um zu untersuchen, welche Kristallphasen bei unterschiedlichen Haltetemperaturen gebildet werden, wurden Proben in einem Gradientenofen der Firma HTM Reetz gesintert. Hierzu wurde eine 50 μm dicke Glaslotschicht auf einen 40 cm langen und 3 cm breiten Träger aus Crofer[®] 22 H bzw. Aluminiumoxid aufgebracht. Die Analysen der Gradientenofenproben erfolgte wiederum mit dem PANalytical Empyrean der Fa. PANalytical B.V. ebenfalls im Bereich von 5–70°. Hierzu wurden die Stahlsubstrate in 4 Teile gesägt und die aufgetragene Glaslotschicht mittels streifenförmigem Einfall in einem Winkel von 1° abgerastert.

4. Methodik

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte für alle Untersuchungen mit dem Programm High-ScorePlus der Fa. PANalytical B.V.

4.9. Siebdrucken

Beim Siebdruckverfahren wird eine hochviskose Paste durch ein Sieb auf das Substrat appliziert.

4.9.1. Pastenherstellung

Die hier verwendeten Pasten wurden nach einer vom Institut für Angewandte Materialien des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT-IAM) entwickelten Rezeptur aus dem Glaspulver und einem mit Zellulose modifizierten Bindersystem vom KIT-IAM hergestellt und zur Verfügung gestellt. Die Viskosität der Paste wurde am KIT-IAM mittels Platte-Platte-Viskosimeter bestimmt und im Hinblick auf Einflüsse des Feststoffgehalts, des Dispergator- und des Netzwerkbildneranteils auf das Druckbild und die Nutzbarkeit der Paste untersucht.

4.9.2. Siebdrucken

Hierbei wird mit dem Sieb die Kontur und die maximale Schichtdicke der zu druckenden Schicht festgelegt. Mit dem Darübergleiten des Flutrakels wird die Kontur des Siebes mit Paste gefüllt und diese anschließend mit dem Druckrakel durch das Sieb auf das Substrat gedruckt.

Es wurden Parameter, wie Druckgeschwindigkeit und Absprung, variiert, um deren Einfluss zu bestimmen bzw. das Druckbild zu optimieren. Für die Siebdruckexperimente stand ein halbautomatisches Siebdruckgerät X1 SL der Fa. EKRA Automatisierungssysteme GmbH zur Verfügung.

4.10. Dichtheitsprüfung und Prüfung auf elektrische Leitfähigkeit

Diese Untersuchungen erfolgten an siebgedruckten und gefügten Proben. Dabei wurden sogenannte Q50-Proben verwendet. Hierbei handelt es sich um Stahlbleche, die 50x50 mm groß sind und eine abgeschnittene Ecke aufweisen. Diese dient dazu, die Orientierung beim Druck und bei der Fügung nachzuverfolgen und so einen etwaigen Einfluss derselben beim Druck- und Fügeprozess zu erkennen. Es werden eine bedruckte Probe, die normalerweise in der Mitte ein 5 mm großes Loch enthält und eine Probe ohne Loch unter Druck thermisch gefügt (siehe Abbildung 4.5). Diese Testproben ermöglichen eine anschließende Dichtheitsprüfung der Glaslotfügung.

4.10. Dichtheitsprüfung und Prüfung auf elektrische Leitfähigkeit

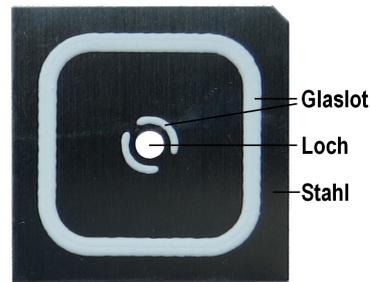


Abbildung 4.5.: Eine mit Glaslotpaste bedruckte Q50–Probe mit Loch

4.10.1. Dichtheitsprüfung

Die Dichtheit der Proben wurde mittels Druckabfallmethode bestimmt. Hierfür wurde eine auf die Bauteile ausgelegte Prüfvorrichtung der Firma ElringKlinger AG verwendet. Es wurde ein Stickstoffdruck von 100 mbar angelegt und die Druckänderung über ca. 2 Sekunden verfolgt. Bleibt der Druck konstant, kann davon ausgegangen werden, dass das Bauteil dicht ist. In der gewählten Geometrie lag ein Volumen von ca. 0,14 ml vor.

4.10.2. Permeationsmessungen

Um die Druckabfallmethode zu validieren und quantifizieren, wurden Helium–Permeationsmessungen durchgeführt. Hierzu wurde im Inneren einer gefügten und mittels Druckabfallmethode für dicht befundenen Q50–Probe Vakuum angelegt (vergleiche Abbildung 4.6) und die Probe in einen mit Gas gefüllten Ballon eingebracht. Bei verschiedenen angelegten Gasdrücken wurde der Druckanstieg in der Probe gemessen. Die Messungen wurden mit Helium und Stickstoff durchgeführt.

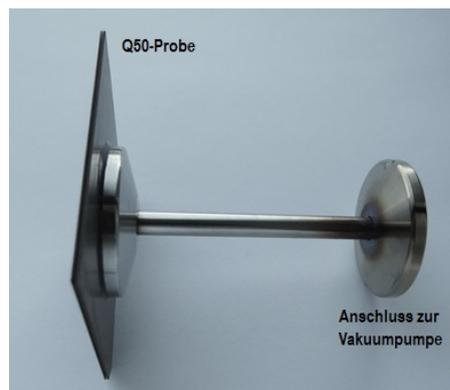


Abbildung 4.6.: Q50-Probe an einem Flansch zur Einbringung an die Permeationsapparatur

Über die Permeationsmethode erhält man im Gegensatz zur Druckabfallmethode (vgl. Kapitel 4.10.1) quantifizierbare Werte, wie z. B. die Leckrate. Die Methode ist jedoch deutlich aufwendiger. In unserem Fall ist diese Methode nicht notwendig, da kein zusätzlicher Erkenntnisgewinn

4. Methodik

erhalten wird. Spröde Materialien, wie die hier vorliegenden Glaskeramiken, sind entweder dicht oder undicht. So wurde der Schwerpunkt vielmehr darauf gesetzt, eine große Anzahl an Proben zu prüfen und dadurch eine statistische Sicherheit zu erreichen.

4.11. Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit

Um sicherzustellen, dass die glaskeramische Fügung den Anforderungen gemäß elektrisch isolierend ist, wurden die Proben auf ihre elektrische Leitfähigkeit geprüft bzw. der Stromfluss gemessen. Hierfür wurde die Oxidschicht an den Außenseiten der Q50-Proben abgeschliffen. Es wurde an den Metallplatten eine Spannung von 3 V angelegt. Wenn kein Stromfluss, also $0 \mu\text{A}$, zwischen den Stahlplatten des Fügeverbands gemessen werden konnte, also ein Widerstand von mehr als $1 \text{ G}\Omega$ bei Raumtemperatur vorliegt, wurden die gefügten Teile als ausreichend elektrisch isolierend gewertet.

4.12. Versuche zum Langzeitverhalten

Um das Verhalten und die Degradation der Glaslotfügung während der Betriebsbedingungen beschleunigt zu simulieren, wurden die Proben folgendermaßen ausgelagert:

- an Luft unter erhöhter Temperatur
- an Luft bei angelegter Spannung unter erhöhter Temperatur
- an Dualgas (H_2 - und O_2 -Atmosphäre) bei erhöhter Temperatur

Im einfachsten Fall wurden gefügte, gasdichte und elektrisch isolierende Q50-Proben mit Zwischenschichten aus Hochtemperaturpapier Altra Kp 1600 der Fa. Rath auf Basis von polykristallinen Wollen aus Aluminium- und Siliciumoxid in einen Muffelofen gelegt und dieser auf 800°C geheizt. Der Temperaturverlauf wurde durch ein eingebautes Thermoelement verfolgt.

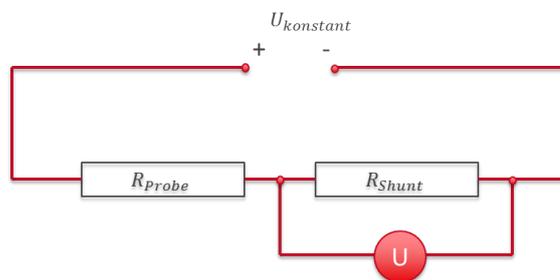


Abbildung 4.7.: Schaltkreis des Messaufbaus der Probenauslagerung unter angelegter Spannung

Um das Verhalten der Proben gegenüber einer bei hohen Temperaturen angelegten Gleichspannung zu prüfen, wurden Spannungsabgreifer an die Probe gelötet und eine Spannung von $1,3 \text{ V}$

angelegt. Über einen Shuntwiderstand wurde der Spannungsabfall gemessen (vergleiche Abbildung 4.7).

$$R_{Probe} = \frac{(U_{konst} - U_{Shunt})}{I_{gesamt}} = \frac{(U_{konst} - U_{Shunt})}{\frac{U_{Shunt}}{R_{Shunt}}} = U_{konst} \cdot \frac{R_{Shunt}}{U_{Shunt}} - R_{Shunt} \quad (4.2)$$

Die Proben wurden mit einer Heizrate von $5 \frac{K}{min}$ aufgeheizt und während des Aufheizens wurde nach jeweils einer Stunde Haltezeit der Widerstand gemessen (vergleiche Abbildung 4.8). Nach Erreichen der Endtemperatur von $800^\circ C$ wurden die Proben für 250 bzw. 500 Stunden unter konstanten Bedingungen gehalten. Das Abkühlen verlief analog des Aufheizprozesses.

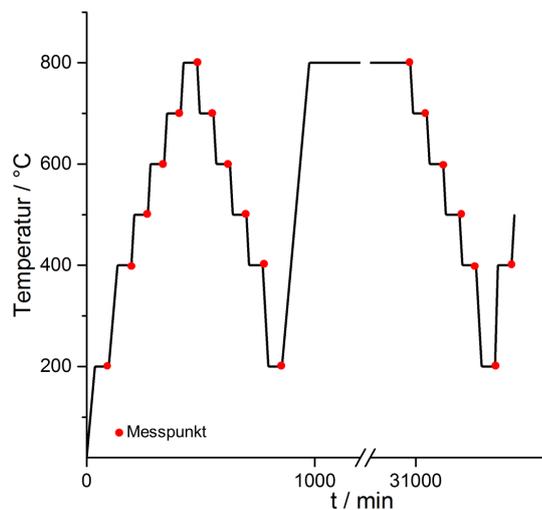


Abbildung 4.8.: Temperaturkurve der Auslagerung der Proben bei angelegter Spannung

Für die Auslagerung unter Dualgasatmosphäre, also dem gleichzeitigen Aussetzen von Wasserstoff- und Sauerstoffatmosphäre, wurden Rohrproben angefertigt. Diese ermöglichen es, eine Fügung gleichzeitig mit beiden Reaktionsgasen zu überströmen, ohne dass diese miteinander in Kontakt kommen. Das Rohrinnere wird einer Wasserstoffatmosphäre, genauer gesagt, einem Gasgemisch aus 4 Volumenprozent Wasserstoff in Argon, ausgesetzt und das Rohräußere ist von Luft umgeben. Die Rohre haben einen Außendurchmesser von 2 cm und einen Innendurchmesser von 0,8 cm. Die Länge beträgt 2 cm. Die Proben besitzen auf der einen Seite ein Innengewinde, was eine gasdichte Verschraubung ermöglicht. Eine Probe wird auf der dem Gewinde gegenüberliegenden Stirnfläche mit einer ca. $150 \mu m$ dicken Glaslotschicht in einer Breite von ca. 0,4 cm mittels Siebdruck beschichtet und mit einer identischen unbedruckten Probe auf Stoß stehend unter Eigengewicht zusammengefügt. Die gefügten Proben wurden in einen Versuchsofen eingebracht und mit Edelstahlrohren im Ofen verschraubt. Über einen Druckminderer wird ein Gasgemisch aus 4 Volumenprozent Wasserstoff in Argon mit einem Überdruck von 150 mbar durch die Rohre in die Probe geleitet. Die Gaszufuhr liegt bei $4 \frac{NL}{min}$. Die Proben befinden sich in einem Rohröfen, der auf $800^\circ C$

4. Methodik

geheizt wird. In Abbildung 4.9 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Hiermit konnte vorab untersucht werden, ob die Glasrote für den Einsatz in der Brennstoffzelle geeignet sind oder es zu einer Reaktion mit den Reaktionsgasen Wasserstoff und Sauerstoff kommt.

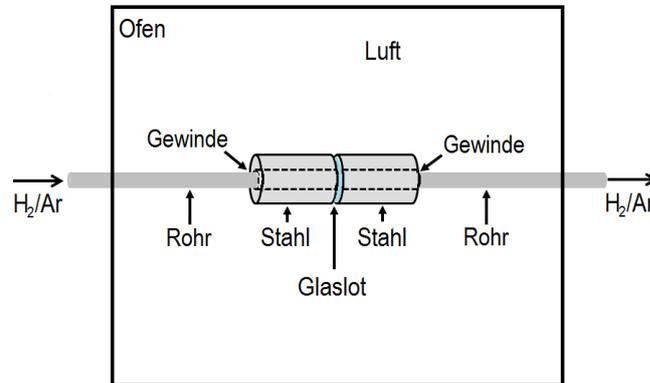


Abbildung 4.9.: Skizze des Versuchsaufbaus der Auslagerung der Proben unter Dualgasatmosphäre

4.13. Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Probe mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Die Eindringtiefe der Primärelektronen, also jener Elektronen, die auf die Probe treffen, hängt von ihrer Energie und dem Material, auf das sie treffen, ab. Je höher die Energie, desto tiefer kann der Elektronenstrahl eindringen. Die Eindringtiefen liegen zwischen 100 nm und mehreren μm . [135] Je niedriger die Ordnungszahl der Elemente, auf die der Elektronenstrahl trifft, desto höher ist die Eindringtiefe und desto enger ist der räumliche Bereich, aus dem die Informationen gewonnen werden. Je nachdem, welche Elektronen detektiert werden, erhält man unterschiedliche Informationen (vergleiche Abbildung 4.10). Aus den Sekundärelektronen (SE), die aus den oberflächennahen Schichten der Probe stammen (vergleiche Abbildung 4.10), erhält man Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit, die Topographie. Durch den schräg angebrachten Detektor werden topographische Eindrücke, wie Kanten und Schattenwürfe, noch verstärkt. Über die Rückstreuielektronen (BSD) können Informationen über den Materialkontrast gewonnen werden. So erscheinen schwerere Elemente, die stärker rückstreuen, im Bild heller.

Detektiert man die Röntgenstrahlung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), kann man Aussagen über die chemische Zusammensetzung der vorliegenden Materialien treffen. Werden die Atome mit Elektronenstrahlung angeregt, senden sie Röntgenquanten mit einer für jedes Element charakteristischen Energie aus. Trägt man die Intensität der Strahlung gegen die Energie auf, lassen sich die Signale bestimmten Elementen zuordnen. Dadurch ist eine halbquantitative Bestimmung der orts aufgelösten chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche möglich.

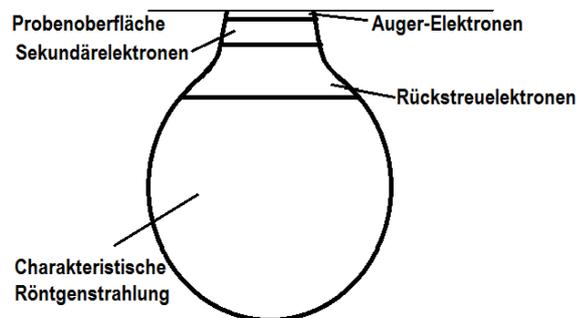


Abbildung 4.10.: Ursprung der emittierten Strahlungsarten bei der Rasterelektronenmikroskopie

Die Verbundproben wurden in Epoxidharz bei vermindertem Druck eingebettet. Anschließend wurden sie mit Siliciumcarbidpapier bis zu einer Körnung von P4000 geschliffen bzw. poliert. Um die Kristallite besser zu erkennen, wurden die Proben 10 Sekunden mit 1% Flußsäure angeätzt und mit Platin besputtert. Das Gefüge wurde primär mit dem Sekundärelektronendetektor im Hinblick auf die Topographie untersucht. Mittels Rückstreuendetektor wurde der Materialkontrast dargestellt, um eine Diffusion der schwereren Metallatome in die Glaslotschicht nachzuweisen. In der Regel wurde auch eine Untersuchung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie

4. Methodik

(EDX) durchgeführt, wobei primär eine Punktmessung und bei ausgewählten Proben ein zweidimensionales Mapping erstellt wurde.

Die REM–Aufnahmen und Punkt–EDX–Messungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss vom Typ Supra 35 und die EDX–Mappings an einem Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss vom Typ SIGMA durchgeführt.

4.14. Design of Experiments (DOE)

Sollen in einem System, das von mehreren Parametern beeinflusst wird, der Einfluss einzelner Faktoren bestimmt werden, kann es bei konventionellem Vorgehen vorkommen, dass entweder bestimmte Bereiche nicht erkannt werden oder man bei einer umfassenden Untersuchung zu einer sehr großen Anzahl von Versuchen kommt. Ein klassisches Beispiel für so ein System ist ein Glassystem mit 6–8 Bestandteilen. Hier sind mehrere veränderliche Parameter (Einflussgrößen) von Interesse. Die statistische Versuchsplanung (Design of Experiments, DOE) ermöglicht es, den Einfluss von Systemparametern (Einflussfaktoren) auf effiziente Weise zu ermitteln. Hierbei ist der erste Schritt, sich zu überlegen, welche Eigenschaften erreicht werden sollen. Es müssen also die Zielgrößen definiert werden. Anschließend werden die Einflussfaktoren und der Bereich, in dem sie variiert werden sollen, bestimmt. Nun definiert man, wie viele Stufen y von einem Einflussfaktor, in unserem Fall der Anteil eines Elementes in der Glaszusammensetzung in Molprozent, untersucht werden sollen. Für x Faktoren ergeben sich bei einem vollfaktoriellen Versuchsplan y^x Versuche. Ein gängiges Vorgehen ist, dass man 2 Stufen, eine hohe und eine niedrigere (+ und

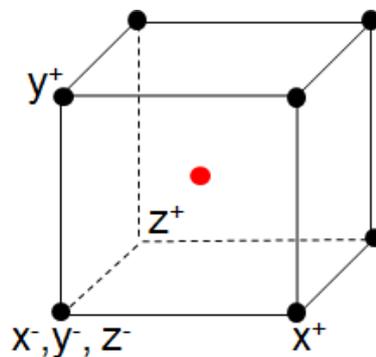


Abbildung 4.11.: Grafische Darstellung eines vollfaktoriellen Versuchsplans für drei Faktoren auf jeweils zwei Stufen mit Zentrumsversuch (rot).

-), wählt. Es ergeben sich dann 2^x Versuche. In Abbildung 4.11 ist dies für 3 Einflussfaktoren dargestellt. Jeder Einflussfaktor liegt in hoher und niedriger Stufe vor. So erhält man 8 Versuche. Es müssen meist keine vollfaktoriellen Versuchspläne durchgeführt werden, da über die statistischen Auswertemethoden auch bei Teilversuchsplänen Einflüsse der Faktoren angenähert werden können. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Teilversuchspläne auszuwählen [136]. Je nachdem,

wie viele Versuche man wählt, können die Einflüsse der Faktoren genauer abgeschätzt oder nur Tendenzen erkannt werden. Durch die Ergänzung von Zentrumsversuchen wird die Genauigkeit der Auswertung erhöht. Bei einem Zentrumsversuch wird von allen Stufen der Mittelwert gewählt (vergleiche Abbildung 4.11). Das Einbringen von Versuchswiederholungen und das Randomisieren der Versuche dient dem Ausschließen eines übermäßigen Einflusses von Prozessparametern. So kann hiermit untersucht werden, ob Ungenauigkeiten oder Abweichungen vorliegen. Es können Messfehler bzw. Fehlergrenzen erkannt werden.

Bei der Auswertung können die Effekte der einzelnen Parameter dargestellt werden. Eine der Standarddarstellungen ist das Paretdiagramm. Beim standardisierten Pareto-Diagramm handelt es sich um ein Balkendiagramm, bei dem die Balkenlänge den relativen Effekt der einzelnen Einflussfaktoren auf die Zielgröße wiedergibt. Im Haupteffekt-Diagramm ist der Einfluss der einzelnen Faktoren auf die Zielgröße als Gerade aufgetragen. Je steiler die Gerade, desto größer der Einfluss. Über die Auftragung in Wechselwirkungsdiagrammen können dann die Abhängigkeiten der Einflüsse der Systemparameter auf die Einflüsse anderer Systemparameter abgeschätzt werden. [137] Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden die Versuchspläne mit der Software Statgraphics Version 17.1.08 erstellt. Um möglichst effizient vorzugehen, wurde die Entscheidung getroffen, mit einem Teilversuchsplan zu starten, um aufbauend auf diesen Ergebnissen zielorientiert einen weiteren Versuchsplan aufbauen zu können. Da auf diese Weise für die ersten Betrachtungen die Tendenzen der Systemparameter ausreichend waren, wurde ein Viertel-Teilversuchsplan gewählt. Dies führte bei den 5 Einflussgrößen, die primär betrachtet werden sollten, zu 2^{5-2} , also 8 Versuchen. Zu diesen kamen 3 zufällig im Versuchsplan verteilte Zentrumsversuche, um die Genauigkeit der Ergebnisse zu erhöhen. Es wurden direkte molare Anteile für die einzelnen Komponenten vorgegeben und die Differenz zu 100% mit SiO_2 aufgefüllt. Der hier gewählte Versuchsplan ist in Kapitel 5.1 beschrieben. Die Auswertung der Ergebnisse findet sich in Kapitel 6.

5. Ergebnisse

5.1. Versuchsplan 1

Glasauswahl

Eine ausführliche Literaturrecherche ergab, dass ein Glas aus dem System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ im Hinblick auf die Kristallbildung für die Fügung in einer Hochtemperaturbrennstoffzelle geeignet sein sollte. Wie im Patent DE19857057 [138] beschrieben, hat sich ein System aus Siliciumdioxid, Magnesiumoxid und einem weiteren Erdalkalioxid, also Calciumoxid, Strontiumoxid und/oder Bariumoxid, mit Zugabe von weiteren Oxiden wie Boroxid, Aluminiumoxid, Lanthanoxid, Yttriumoxid, Zinkoxid, Titandioxid, Zirconiumdioxid und Eisenoxide als Glaslot für die Fügung einer Hochtemperaturbrennstoffzelle bewährt. Da jedoch seit dieser Entwicklung die Betriebstemperatur der Hochtemperaturbrennstoffzelle von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ auf $750\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ gesunken ist, hat sich das Anforderungsprofil an das kristallisierende Glaslot geändert, was eine Weiterentwicklung nötig macht. Das Glaslot soll kompatibel zu den eingesetzten Kontaktmaterialien sein. Es soll also weder zur Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte, die die umgebenden Materialien angreifen, noch zu kritischen Interdiffusionsprozessen, die z. B. einen Kurzschluss auslösen oder zur Gasdurchlässigkeit führen könnten, kommen. Es ist also ein besonderes Augenmerk auf potentielle Grenzflächenreaktionen zu legen und die Langzeitstabilität des Verbundes zu prüfen.

Für die Zusammensetzungen der Gläser wurde das System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ als Ausgangsbasis gewählt und frühere Arbeiten des Fraunhofer Instituts für Silicatforschung (ISC) [138] zugrunde gelegt. Mit diesem System sollte die Bildung der Kristallphasen Diopsid oder Enstatit erreicht werden. Zudem wurden Natriumoxid und Bariumoxid zugesetzt um die Viskosität einzustellen. Es wurde Wert darauf gelegt, dass es sowohl alkali- und erdalkalihaltige als auch alkali- und erdalkalfreie Zusammensetzungen vorhanden sind. Alkalielemente beeinflussen zwar das Fließ- und Aufschmelzverhalten des Glaslotes positiv, jedoch wurde bei anderen Glaszusammensetzungen in der Literatur (vergleiche Kapitel 2.5.4) von Reaktionen mit den Stählen berichtet.

Mit Hilfe der Software Statgraphics wurde ein statistischer Versuchsplan aufgestellt. Hierbei wurden 5 Einflussgrößen definiert, nämlich der Stoffmengenanteil der folgenden Oxide: Magnesiumoxid ($24\text{--}32\%$), Calciumoxid ($8\text{--}12\%$), Bariumoxid ($0\text{--}4\%$), Natriumoxid ($0\text{--}8\%$) und Boroxid ($0\text{--}12\%$). Des Weiteren wurde eine konstante Menge von 4% Aluminiumoxid zugegeben. Siliciumdioxid wurde ausgleichend dazugegeben, bis 100% erreicht waren. Aufgrund der 5 Einflussgrößen wurde ein Viertel-Versuchsplan gewählt (vergleiche Kapitel 4.14). Das führt mit 2^{5-2}

zu 8 Versuchen. Um schwer definierbare Einflüsse bei der Herstellung, wie z.B. die Tagesform des Operators, auszuschließen, wurden 3 Zentrumsversuche, zufällig in ihrer Herstellungsreihenfolge verteilt, dazugenommen. Somit ergaben sich 11 Versuche.

Tabelle 5.1.: Zusammensetzung der Gläser des 1. Versuchsplans in Mol-%

Glas	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
VP1-1	28	8	2	4	6	48	4
VP1-2	32	12	0	8	0	44	4
VP1-3	32	4	0	0	0	60	4
VP1-4	28	8	2	4	6	48	4
VP1-5	24	12	4	0	0	56	4
VP1-6	24	4	0	8	12	48	4
VP1-7	28	8	2	4	6	48	4
VP1-8	32	4	4	0	12	44	4
VP1-9	32	12	4	8	12	28	4
VP1-10	24	4	4	8	0	56	4
VP1-11	24	12	0	0	12	48	4

Eigenschaften der Gläser

Die Gläser und Glaskeramiken wurden mit den in Kapitel 4 beschriebenen Methoden charakterisiert. In Tabelle 5.2 sind die Eigenschaften aller Gläser bzw. glasbildenden Schmelzen des Versuchsplans 1 aufgeführt. Die Resthöhe wurde thermo-optisch bestimmt und gibt die Höhe an, die der ursprünglich 3 mm hohe Pressling nach dem Fügetemperaturprogramm hat. Alle Gläser wiesen einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von $7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ bis $13,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ für einen Temperaturbereich von $25^\circ \text{C} - 800^\circ \text{C}$ auf, wobei die meisten Gläser bei $11 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ lagen. Über die Auswertung der statistischen Versuchsplanung konnte ein Bestandteil als Haupteinflussgröße erkannt werden. Auch bei den Kristallphasen bildeten sich die anvisierten Erdalkali-Silicate und Erdalkali-Alumino-Silicate, wie Diopsid ($\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), Enstatit und Clinoenstatit ($\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$), Forsterit ($\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$), Åkermanit ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$), Anorthit ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) und Walstromit ($\text{BaCa}_2[\text{Si}_3\text{O}_9]$), sowie Quarz (SiO_2). Es zeigte sich, dass einige Gläser jedoch nicht passende Erweichungstemperaturen und eine mangelhafte Haftung zu den Stählen aufwiesen. Diese wurden nicht tiefergehend untersucht.

Nach der Untersuchung der Eigenschaften der entstandenen Glaskeramiken erwies sich das Glas der Zusammensetzung des Zentrumsversuchs VP1-1 (ebenso VP1-4 und VP1-7) als geeignet. Es hat einen Ausdehnungskoeffizienten von $11 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ und zeigt eine gute Haftung auf den Stählen

5. Ergebnisse

Tabelle 5.2.: Eigenschaften der Gläser des 1. Versuchsplans

Glas	$T_g / ^\circ\text{C}$	WAK $/ 10^{-6}\text{K}^{-1}$	gebildete Kristallphasen	Resthöhe bei 900 °C in %
VP1-1	652	10,6 – 11,9	Diopsid, Clinoenstatit	44,5
VP1-2	656	11,3	Diopsid, Forsterit, Åkermanit, Natriumaluminiumsilicat	81,2
VP1-3		6,9	Enstatit, Calciumaluminiumsili- cat, Clinoenstatit, Siliciumdi- oxid	87,0
VP1-4	652	10,6 – 11,9	Diopsid, Clinoenstatit	44,5
VP1-5		8,5	Clinoenstatit	62,5
VP1-6	615	10,7	Diopsid, aluminian, Clinoensta- tit	29,2
VP1-7	652	10,6 – 11,9	Diopsid, Clinoenstatit	44,5
VP1-8	690	13,3	Enstatit, Anorthit, Calcium- aluminiumsilicat	88,0
VP1-9	579	10,9	Diopsid, aluminian, Diopsid	19,4
VP1-10	683	9,7	Walstromit, Diopsid, Forsterit	44,0
VP1-11	683	11,8	Diopsid, Quarz	86,3

Crofer[®] 22 H und Crofer[®] 22 APU. Auch zeigt das Glas VP1-1 bei einer typischen Fügtempera-

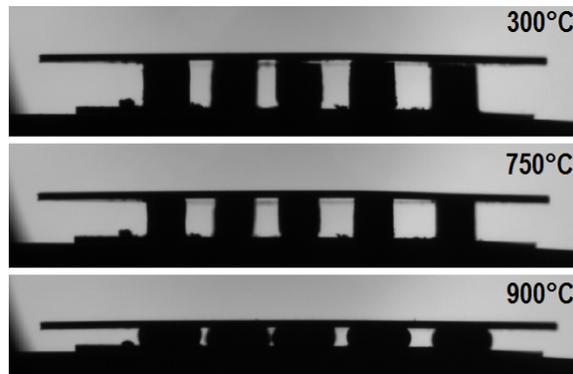


Abbildung 5.1.: Erweichung von Glaslotpresslingen aus VP1-1 zwischen 2 Stahlplättchen während des Aufheizens.

tur das klassische Aufschmelzverhalten eines Glaslotes, vergleiche Kapitel 2 und Abbildung 5.1. So erweicht es bei der Fügtemperatur, wodurch es zu einer besseren Benetzung der zu fügenden Stähle kommt, die wiederum für eine gute Haftung als erforderlich gilt. Es ließen sich elektrisch isolierende und gasdichte Proben herstellen. Dies ist anschaulich in Abbildung 5.2 dargestellt. Fügt man zwei Platten gasdicht zusammen, kommt während des Aufheizens kein Sauerstoff in den inneren Bereich und der Stahl wird in diesem Bereich nicht oxidiert (siehe Abbildung 5.2). Mittels



Abbildung 5.2.: Aufgebrochene Q50–Probe: Innerhalb der Glaslotkontur nicht oxidiert (metallisch glänzend), außen oxidiert (matt).

REM und EDX wurde überprüft, inwieweit es zu einer Diffusion von Elementen im Grenzflächenbereich von Glaslot zu Stahl kommt. In Abbildung 5.3 ist das Gefüge des Glaslotes VP1-1 an der Kontaktstelle zum Stahl zu sehen. In einem Abstand von 15 μm zur Grenzfläche wurde jeweils ein EDX–Spektrum aufgenommen, um zu sehen, ob in dieser Entfernung von der Grenzfläche in der Glaskeramik Bestandteile des Stahls bzw. im Stahl Bestandteile der Glaskeramik detektiert werden können. Ist dies der Fall, kann man erfahrungsgemäß von einer signifikanten Diffusion ausgehen, die auch im Langzeitbetrieb im System auftreten kann.

5. Ergebnisse

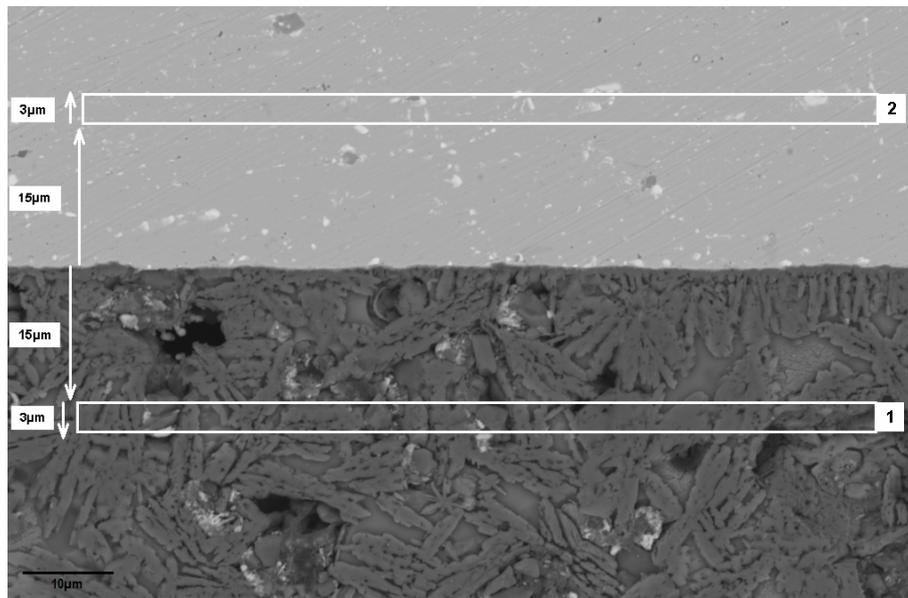


Abbildung 5.3.: BSD-Aufnahme der Grenzfläche von Crofer[®] 22 H (oben) und Glaskeramik VP1-1 (unten); Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

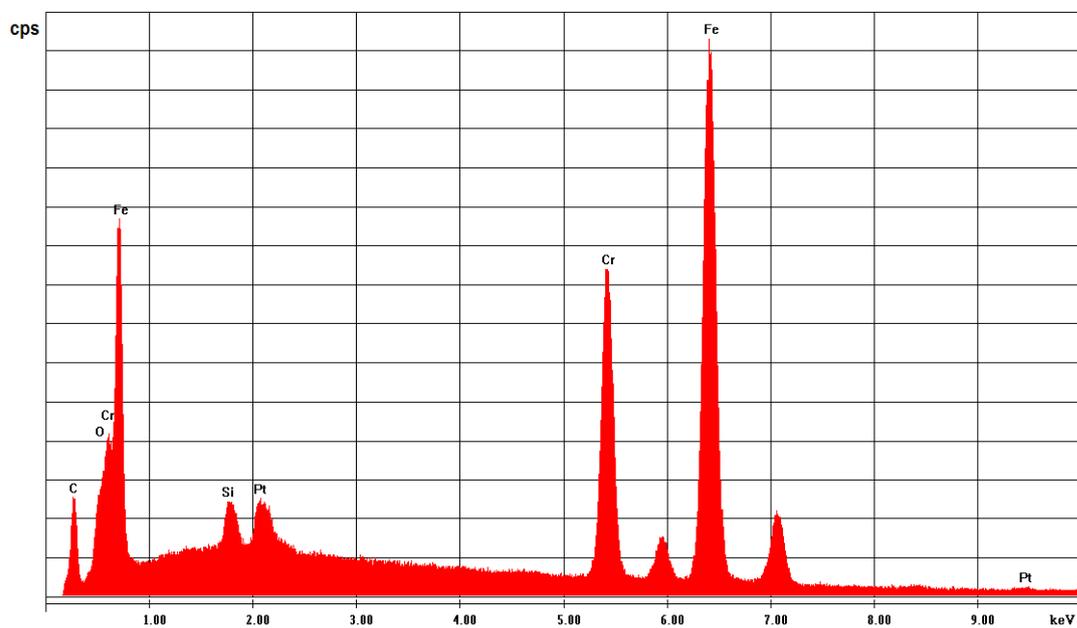


Abbildung 5.4.: EDX-Aufnahme von Crofer[®] 22 H (Bereich 2 von Abbildung 5.3) mit 15 kV und 2000 cps; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

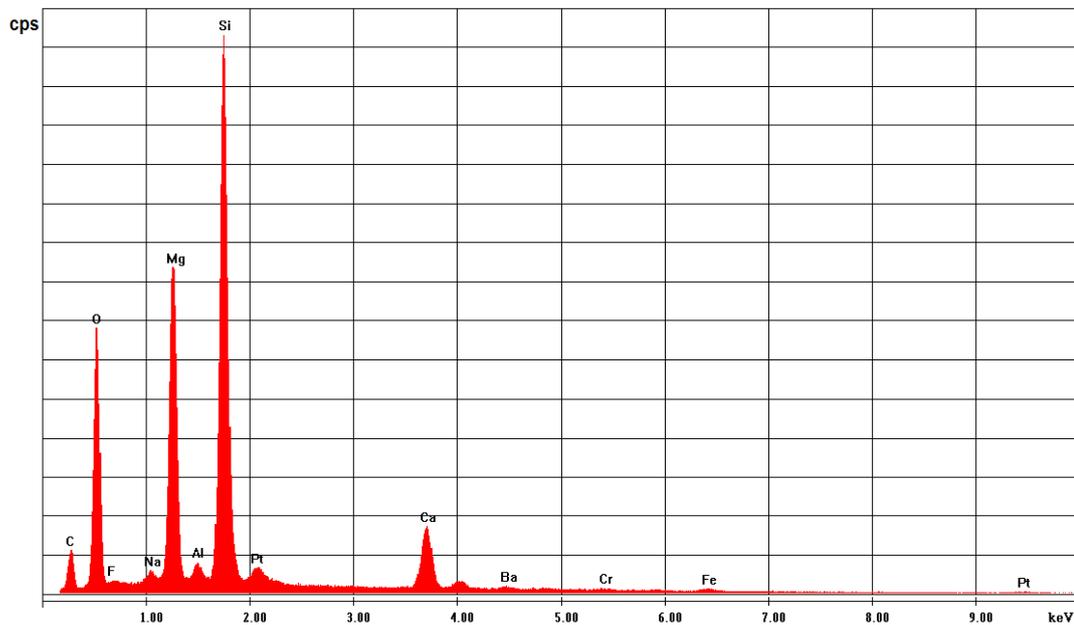


Abbildung 5.5.: EDX–Aufnahme von Glaslot VP1-1 (Bereich 1 von Abbildung 5.3) mit 15 kV und 2000 cps; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

Von den Bereichen, die in Abbildung 5.3 eingezeichnet sind, wurden EDX–Messungen bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV aufgenommen. Im Bereich des Crofer[®] 22 H konnten keine Glasbestandteile außer evtl. Silicium detektiert werden, vergleiche Abbildung 5.4. Das Silicium–Signal kann entweder auf diffundierendes Silicium aus dem Glas oder auf die Probenpräparation, das Schleifen und Polieren mit Siliciumcarbid, zurückgeführt werden. Letzteres ist deutlich wahrscheinlicher, da bei der Fügtemperatur von 900 °C zwar der Erweichungsbereich der glasbildenden Schmelze, nicht jedoch des Stahls, erreicht wird und ähnliche Spektren schon von reinen Stahlproben aufgenommen wurden. Da alle in der Arbeit untersuchten Gläser bei der Fügung bei einer Temperatur größer T_G ausgesetzt werden, liegen hier glasbildende Schmelzen vor. Entsprechend ihrer Viskosität variiert die Beweglichkeit der Atome, was die Diffusion beeinflusst. [51, 139–141] Bei allen hier vorliegenden Glaslotfügungen ist immer eine Restglasphase vorhanden. Die Restglasphase sorgt für die Gasdichtheit und nimmt Einfluss auf das Sinterverhalten. Durch die Kristallitphasen wird die Viskosität erhöht und das Fließen des Glaslots verhindert.

Im Bereich der Glaskeramik, vergleiche Abbildung 5.5, wurden Stahlbestandteile, wie Chrom und Eisen, in geringen Mengen detektiert, was auf eine langsame Diffusion dieser Elemente in die Glaskeramik hindeutet. [107]

5. Ergebnisse

In Abbildung 5.6 sind EDX-Mappings der Elemente Aluminium, Natrium, Magnesium und Calcium einander gegenübergestellt. Magnesium und Calcium liegen vor allem in den gebildeten Kristalliten vor, während Aluminium und Natrium in der Restglasphase auftreten. Diese Elementverteilung konnte in mehreren EDX-Aufnahmen von weiteren Proben an beiden Stählen, sowohl Crofer[®] 22 H als auch Crofer[®] 22 APU, im Bereich der Zweiphasengrenze im Inneren der Probe detektiert werden, weshalb hier nur der Grenzbereich von der Glaskeramik VP1-1 zu Crofer[®] 22 APU, siehe Abbildung 5.6, dargestellt ist.

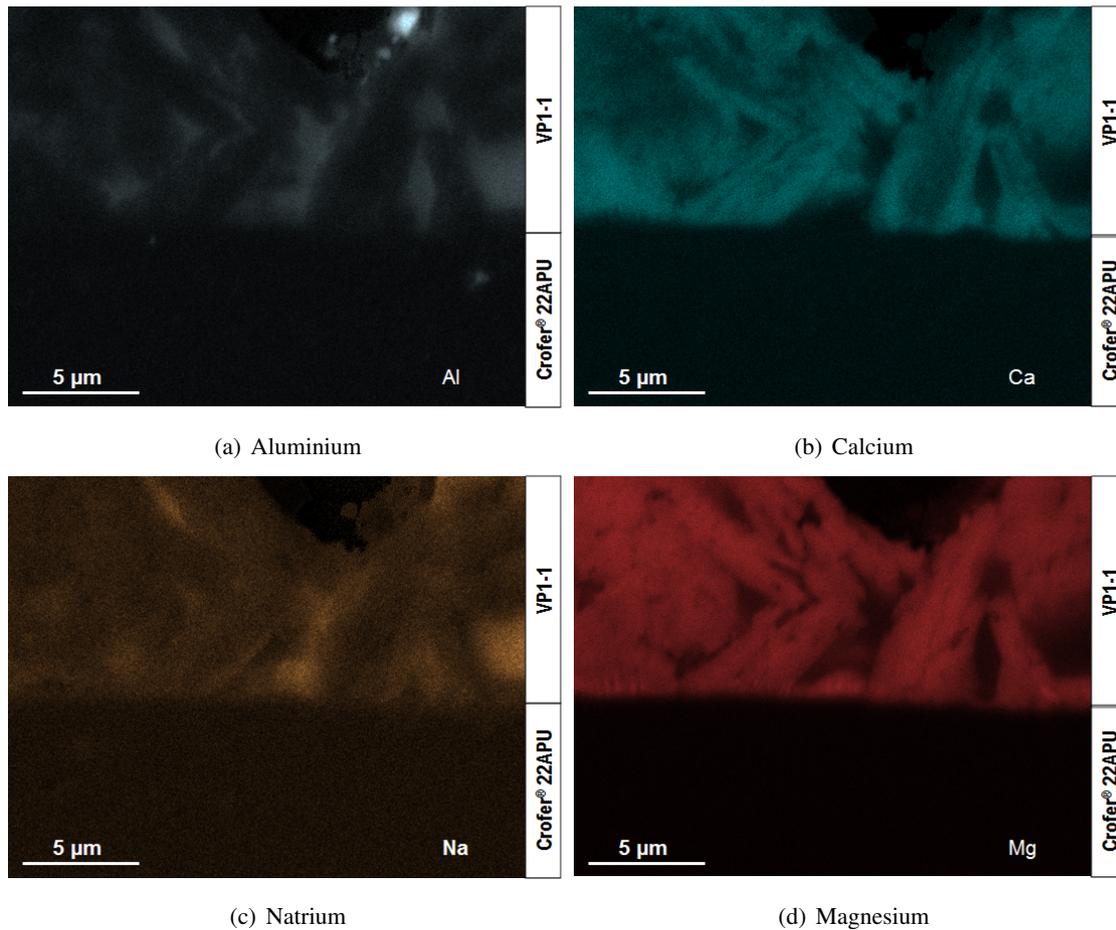


Abbildung 5.6.: EDX-Mapping von Aluminium, Natrium, Calcium und Magnesium an der Grenzfläche von Glaslot VP1-1 zu Crofer[®] 22 APU.

An der Dreiphasengrenze zur Luft ist ein weiteres Phänomen zu erkennen. Hier bildet sich eine Bariumchromatgrenzschicht zur Luftseite aus, was in Abbildung 5.7 gezeigt wird. Diese ist jedoch an der Grenzfläche zu Crofer[®] 22 H stärker ausgeprägt als an der Grenzfläche zu Crofer[®] 22 APU. Des Weiteren ist deutlich die Chromoxidschutzschicht als intensive helle Linie des Crofer[®] 22 APU an der Grenzfläche zum Glaslot zu erkennen. Allerdings bildete sich bei der Applikation größerer Siebdruckkonturen auf den Stahl um das weiße Glaslot eine gelbgrüne Schicht aus, die mittels nasschemischer Analysen, die bei der ElringKlinger AG durchgeführt wurden, als Natriumchromat identifiziert werden konnte.

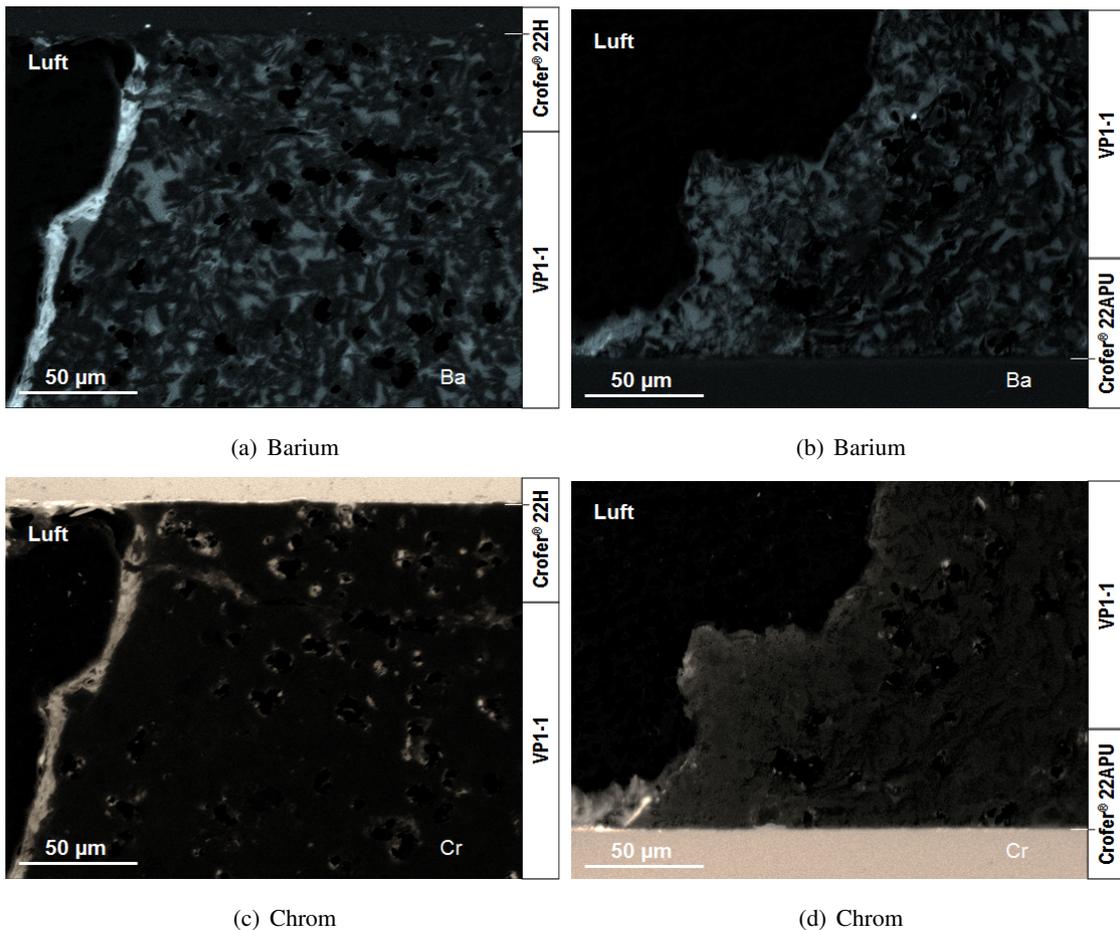


Abbildung 5.7.: EDX-Mapping von Barium und Chrom an der Grenzfläche von Glaslot VP1-1 und Luft an Crofer[®] 22 H (links, hier Stahl oben) und Crofer[®] 22 APU (rechts, hier Stahl unten).

5. Ergebnisse

Im Folgenden werden exemplarisch 2 unterschiedliche Gläser bzw. glasbildende Schmelzen aus dem ersten Versuchsplan dargestellt, die beide eine gute Haftung zum Stahl aufweisen und sich jedoch sehr stark in ihrem Absetzverhalten, also dem Verhalten in Bezug auf Sintern und Erweichen während des Fügeprozesses, unterscheiden (vergleiche Abbildungen 5.8 und 5.13).

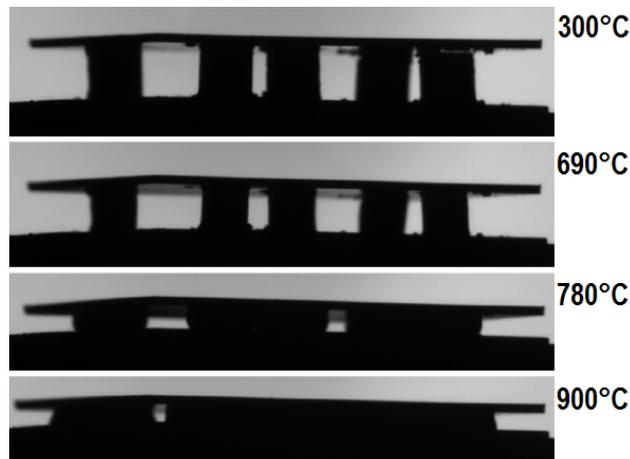


Abbildung 5.8.: Erweichung von Glaslotpresslingen aus VP1-6 zwischen 2 Stahlplättchen während des Aufheizens.

Bei dem Glas VP1-6 liegt der Erweichungspunkt deutlich niedriger als beim Glas VP1-1, nämlich bei 780 °C (vergleiche Abbildung 5.8). Bei der ursprünglich definierten Fügetemperatur von 900 °C ist das Glaslot nahezu vollständig verlaufen. Die Spalthöhe, die von den anfänglich 3 mm großen Presslingen bestimmt wurde, beträgt bei 900 °C nur noch 0,9 mm (siehe Abbildung 5.8). Da diese glasbildende Schmelze bereits bei 900 °C sehr niederviskos ist, kann man davon ausgehen, dass die Diffusion ins Glaslot beschleunigt ist und es somit hier zu einer deutlich feststellbaren Diffusion kommt (vergleiche Kapitel 2.5.1). Um dies festzustellen, wurde, wie oben, ein EDX-Spektrum in 15 µm Entfernung zur Grenzschicht aufgenommen. Hier sind in der Glaskeramik deutliche Signale von den Hauptstahlkomponenten, Chrom und Eisen, zu detektieren, vergleiche Abbildung 5.11. Im Stahl selbst ist nur ein schwaches Signal in Höhe des Calciumsignals zu erkennen, das jedoch nicht ausgeprägt genug ist, um ausgewertet zu werden (Abbildung 5.10). Bei dem hier vorliegenden niedrigviskosen Glas ist somit die Diffusion begünstigt und stärker ausgeprägt (vergleiche Kapitel 2.5.1). Die Presslinge haben an den Außenseiten eine gelbgrüne Färbung angenommen, was auf eine Bildung von Natriumchromat schließen lässt. Ein EDX-Mapping lässt jedoch darauf schließen, dass es auch im Probeninneren zu einer durchgängigen Diffusion von Chrom und Eisen kommt (vergleiche Abbildung 5.12). Chrom und Eisen liegen verstärkt in den Poren vor. Die Elementverteilung in den Kristalliten (Calcium und Magnesium) und in der Restglasphase (Aluminium und Natrium) ist analog zu Glas VP1-1. Aufgrund der im Verhältnis zum Erweichungspunkt hohen Fügetemperatur liegt jedoch hier ein höherer Restglasphasenanteil vor.

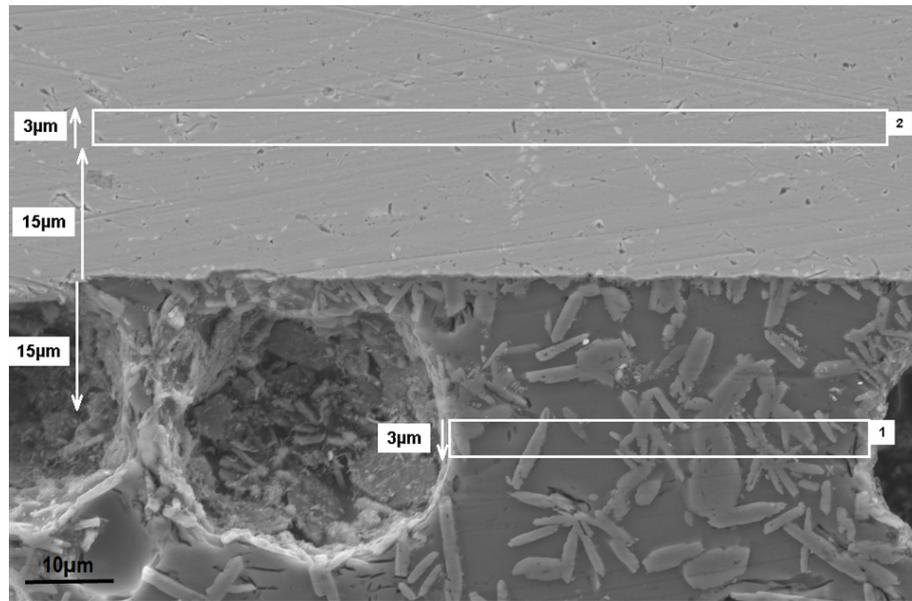


Abbildung 5.9.: SE2–Aufnahme der Grenzfläche von Crofer[®] 22 H und Glaslot VP1-6; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

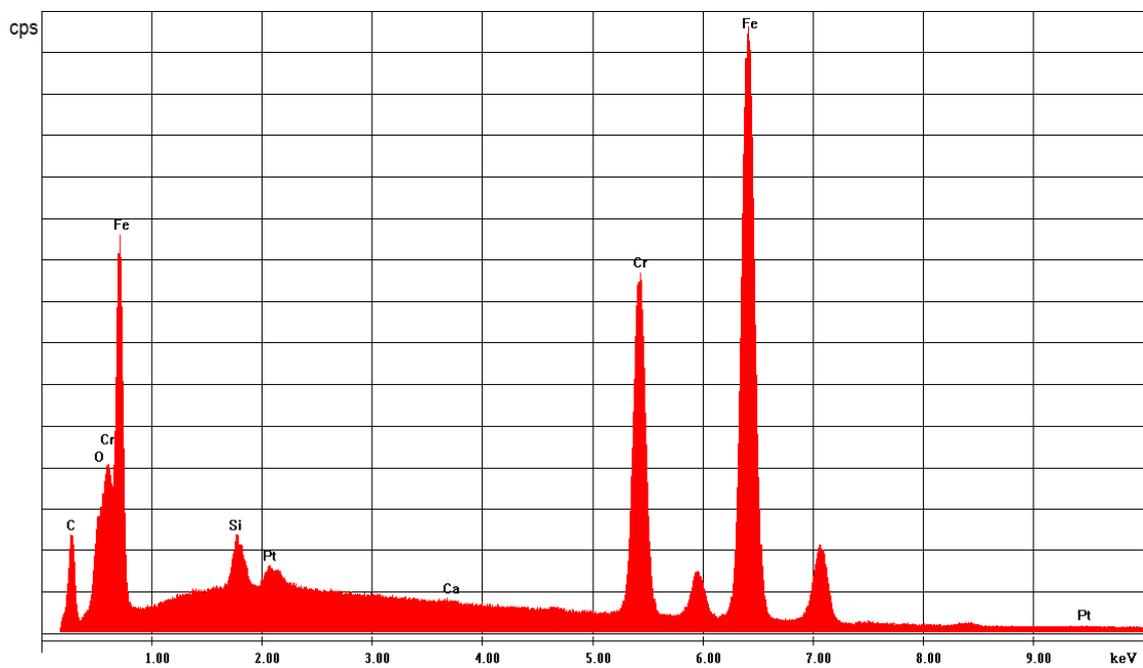


Abbildung 5.10.: EDX–Spektrum des Bereichs 2 von Abbildung 5.9 von Crofer[®] 22 H mit 15 kV und 1000 cps; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

5. Ergebnisse

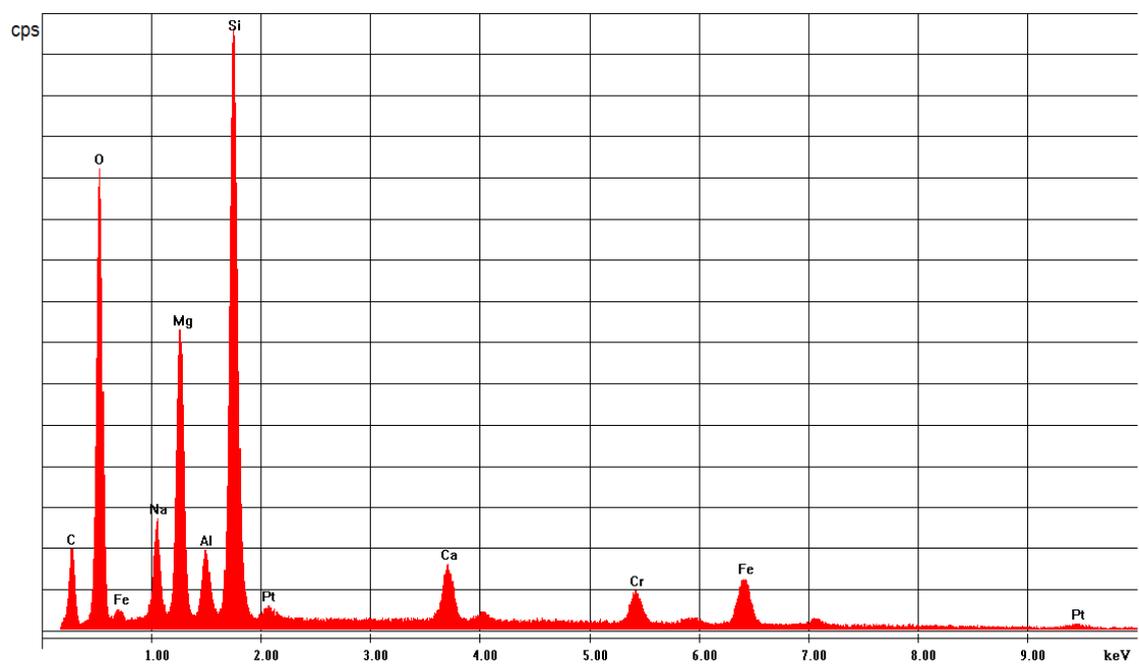
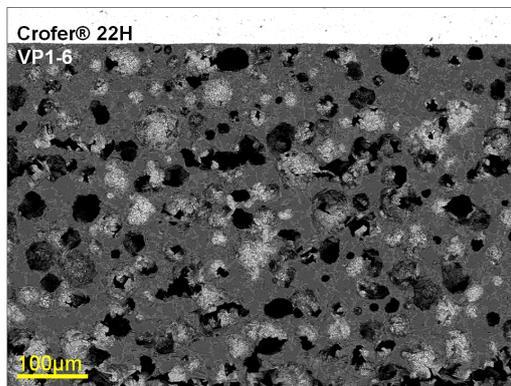
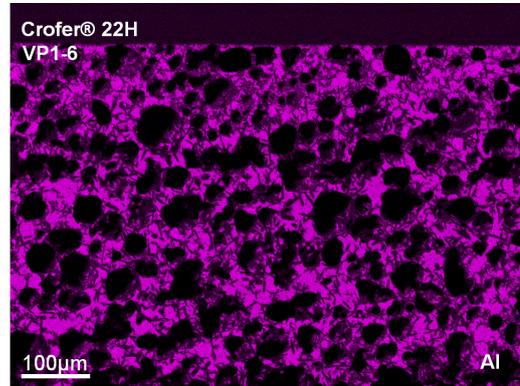


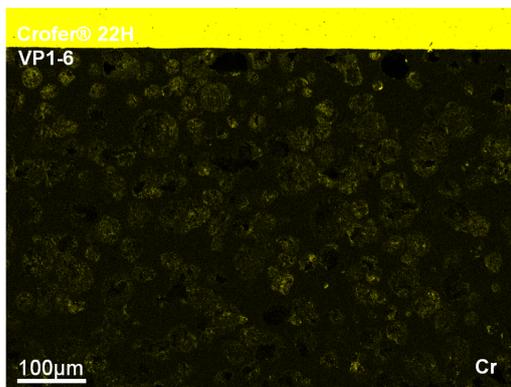
Abbildung 5.11.: EDX-Spektrum des Bereichs 1 von Abbildung 5.9 von Glaslot VP1-6 mit 15 kV und 1000 cps; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.



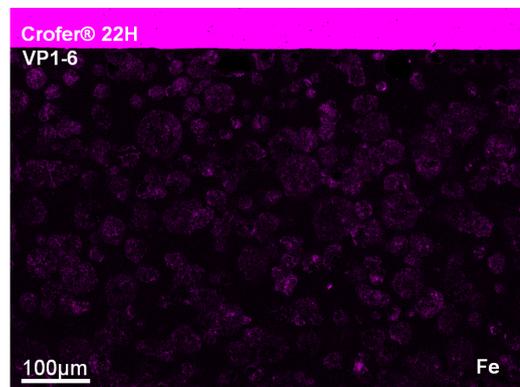
(a) BSD-Aufnahme



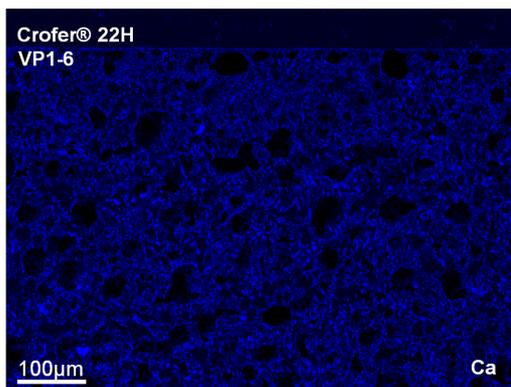
(b) Aluminium



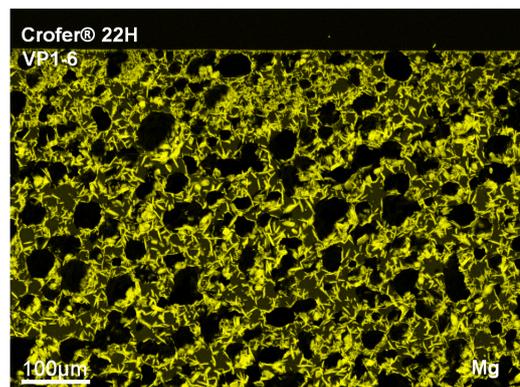
(c) Chrom



(d) Eisen



(e) Calcium



(f) Magnesium

Abbildung 5.12.: BSD-Aufnahme und EDX-Mapping an der Grenzfläche von Glaslot VP1-6 und Crofer[®] 22 H.

5. Ergebnisse

Im Verlauf der hier vorgestellten Versuchsreihe zeigte sich, dass auch Gläser, wie das VP1-5 oder das VP1-11, die bei der Fügtemperatur von 900 °C so hochviskose Schmelzen bilden, dass bei dieser Temperatur ausschließlich ein Sinterprozess stattgefunden hat und es zu keiner Erweichung kommt, stabile, dichte und elektrisch isolierende Fügungen ausbilden können. Diese Fügungen haben den Vorteil, dass sie während Temperaturzyklen eine konstante Höhe aufweisen.

Betrachtet man nun zum Vergleich zu den vorher dargestellten niederviskosen glasbildenden Schmelzen eine solche hochviskose kristallisierende glasbildende Schmelze, wie das Glas VP1-11, erwartet man eine Verlangsamung der Diffusion (vergleiche Kapitel 2.5.1). Das Glas VP1-11 zeigt bei der Ausgangsfügtemperatur von 900 °C keinerlei Erweichung. Es kommt bei dieser Temperatur zu keiner Verrundung der Presslinge, sondern ausschließlich zu einem Verdichtungs- bzw. Sinterprozess (vergleiche Abbildung 5.13).

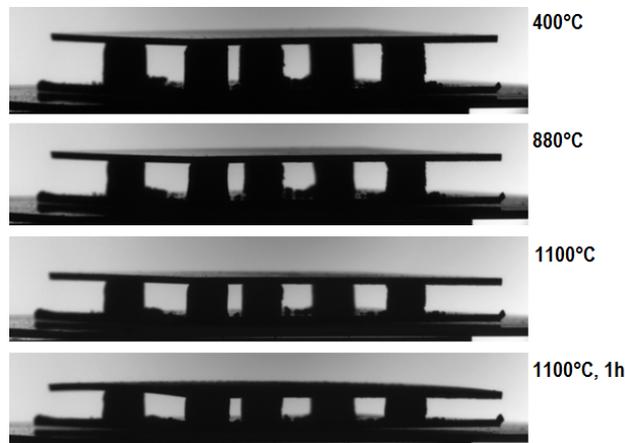


Abbildung 5.13.: Erweichung des Glaslots VP1-11 während des Aufheizens

Hält man die Temperatur längere Zeit auf 1100 °C, kommt es zu einer Erweichung des Stahls, was im untersten Bild in Abbildung 5.13 zu sehen ist. Um das Auftreten von Diffusionseffekten zu überprüfen, wurden auch von diesem Glas bei einer Fügtemperatur von 900 °C und einer Haltezeit von 2 Stunden Sandwich-Proben angefertigt und mittels EDX betrachtet (vergleiche Abbildung 5.14).

Im Stahl lassen sich keine Spuren von Glasbestandteilen detektieren (vergleiche Abbildung 5.15). Auch im Glaslot lassen sich, im Gegensatz zu den niederviskosen glasbildenden Schmelzen, keine Stahlelemente detektieren (vergleiche Abbildung 5.16).

Ausgehend von dem Glas VP1-11, das bei einer Fügtemperatur von 900 °C und einer Haltezeit von 2 Stunden mit Crofer[®] 22 APU und Crofer[®] 22 H gefügt wurde, sollen die Auswirkungen verschiedener Einflussgrößen, wie der Fügtemperatur, der Viskosität der glasbildenden Schmelze oder Auslagerungen bei erhöhter Temperatur, mit und ohne angelegter elektrischer Spannung und unter verschiedenen Atmosphären, auf das Gefüge und die Diffusion untersucht werden. Auch werden weiterhin die Proben auf Dichtheit und elektrische Isolation geprüft. In Abbildung 5.17 ist

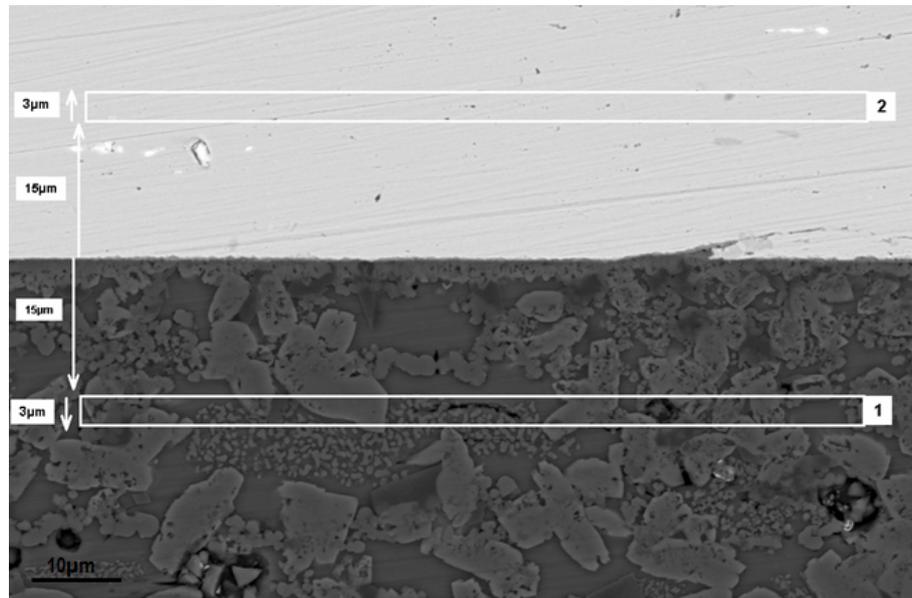


Abbildung 5.14.: BSD-Aufnahme der Grenzfläche von Crofer[®] 22 H und VP1-11; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

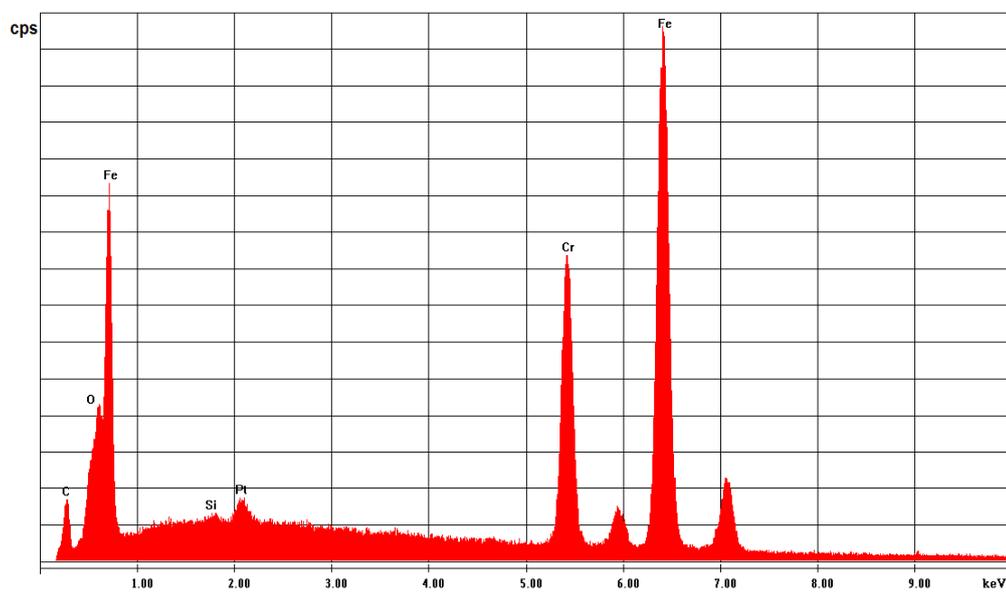


Abbildung 5.15.: EDX-Spektrum von Crofer[®] 22 APU (Bereich 2 in Abbildung 5.14) mit 15 kV und 1000 cps; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

5. Ergebnisse

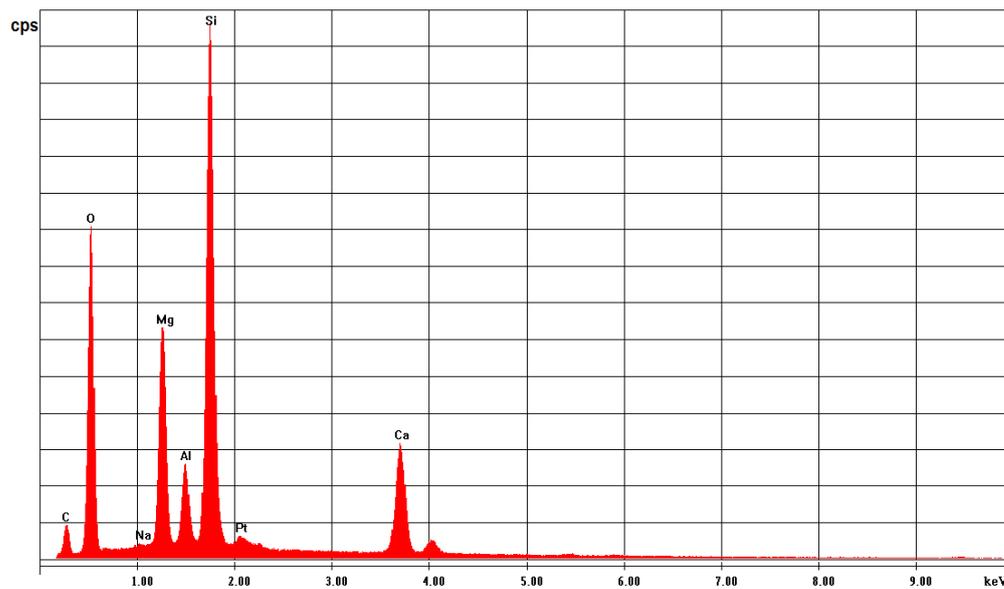


Abbildung 5.16.: EDX-Spektrum von VP1-11 (Bereich 1 in Abbildung 5.14) mit 15 kV und 1000 cps; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

in einer SE-REM-Aufnahme das Gefüge von VP1-11 als Referenzgefüge dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich am Kontakt zum Stahl eine durchgängige Kristallschicht aus Diopsid-Kristalliten ausbildet. Die rund wirkenden Kristallite, die in der Restglasphase eingebettet sind, sind Quarzkristallite, wie die Auswertung der EDX- und der XRD-Analysen ergab. Es liegen kaum Poren vor und es ist ein Restglasphasenanteil von ca. 33 % (vergleiche Tabelle A.1) vorhanden.

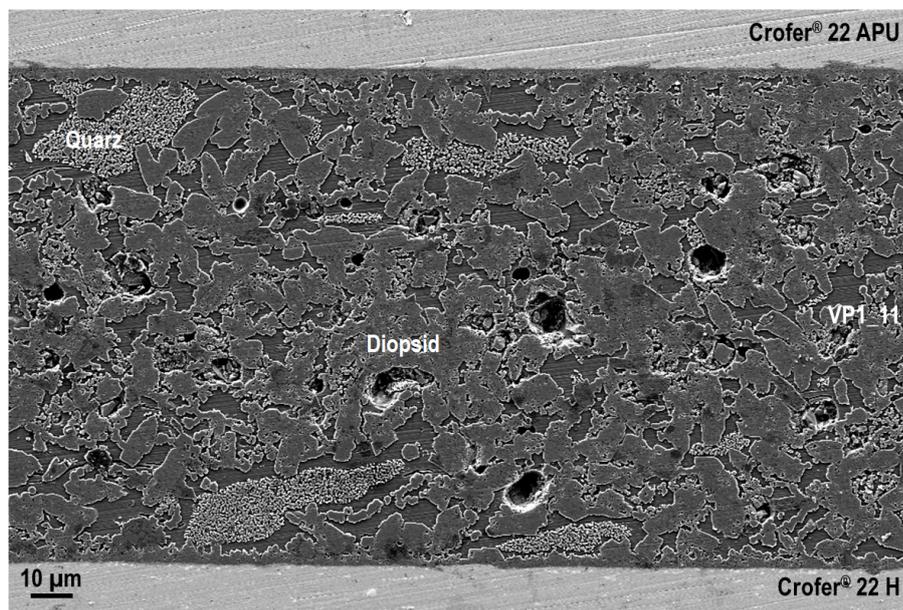


Abbildung 5.17.: SE2-Aufnahme von VP1-11 mit 5 kV und einem Probenabstand von 8 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

5. Ergebnisse

Kristallisationsverhalten



Abbildung 5.18.: Gradientenofenprobe von VP1-11 auf Crofer[®] 22 H im Temperaturbereich von 700–950 °C (von links nach rechts). VP1-11 ist als gerakelter Streifen auf dem Stahlträger aus Crofer H aufgebracht.

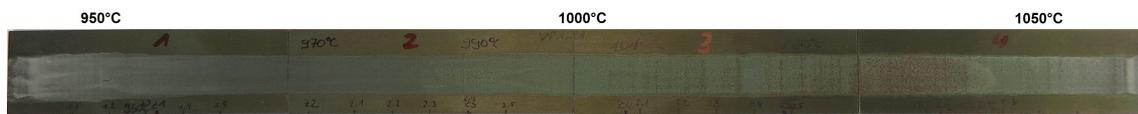


Abbildung 5.19.: Gradientenofenprobe von VP1-11 auf Crofer[®] 22 H im Temperaturbereich von 950–1050 °C (von links nach rechts).

In Abbildung 5.18 ist eine Probe aus Crofer[®] 22 H mit einer aufgerakelten VP1-11-Schicht zu sehen, die im Gradientenofen 2 Stunden einem Temperaturbereich von 700–950 °C ausgesetzt war. Im kälteren linken Bereich liegt die Glasschicht wie bei der Auftragung noch weiß vor. Die Partikel weisen also noch die gleiche Körnung und Lichtbrechung und somit noch die weiße Farbe auf. Ab ca. 800 °C ist die Schicht grau, was den Beginn des Sintervorgangs anzeigt. Rastert man die Probe im XRD ab, ist zu erkennen, wann die Kristallisation startet. Bei 775 °C bilden sich erste Kristalle, die zu Reflexen führen (siehe Abbildung 5.20). Dieser Reflex kann dem Quarz zugeordnet werden. Bei 785 °C ist ein Reflex bei $30^\circ 2\theta$ zu erkennen, was auf Diopsidbildung hinweist. Diese Reflexe werden bei höheren Temperaturen immer ausgeprägter, wohingegen der Quarzreflex im Verhältnis zum Diopsidreflex zurückgeht. Bei 810 °C ist der „Glasbuckel“, also der gewölbte Untergrund bei etwa $25^\circ 2\theta$, nicht mehr zu erkennen. Dieser ist für amorphe Gläser charakteristisch. Ab ca. 850 °C sind keine Veränderungen in den Reflexen mehr zu sehen.

Betrachtet man höhere Temperaturen, vergleiche Abbildung 5.19, so ist ab einer Temperatur von 985 °C eine Grünfärbung der Schicht zu sehen. Untersucht man auch diese Bereiche mittels XRD, korreliert die Färbung mit der Bildung eines Chromspinells, also einem Spinell, bei dem die Aluminiumatome durch Chrom ersetzt sind (vergleiche Abbildung 5.21).

Mittels Hochtemperatur-XRD konnte die Kristallbildung während des Heizprozesses im Bereich von $28-39^\circ 2\theta$ verfolgt werden. Hier ist zu sehen, dass es ab 860 °C zur Diopsid- und Quarzbildung kommt (siehe Abbildung 5.22). Durch die Wärmeausdehnung des Probenträgers und der Probe sowie der Elementarzellen der Kristalle ist eine leichte Verschiebung der Signale gegeben. Im Gegensatz zu den im Gradientenofen hergestellten Proben war hier die Haltezeit nur 5 Minuten, was die erst bei höheren Temperaturen auftretenden Kristallreflexe erklärt.

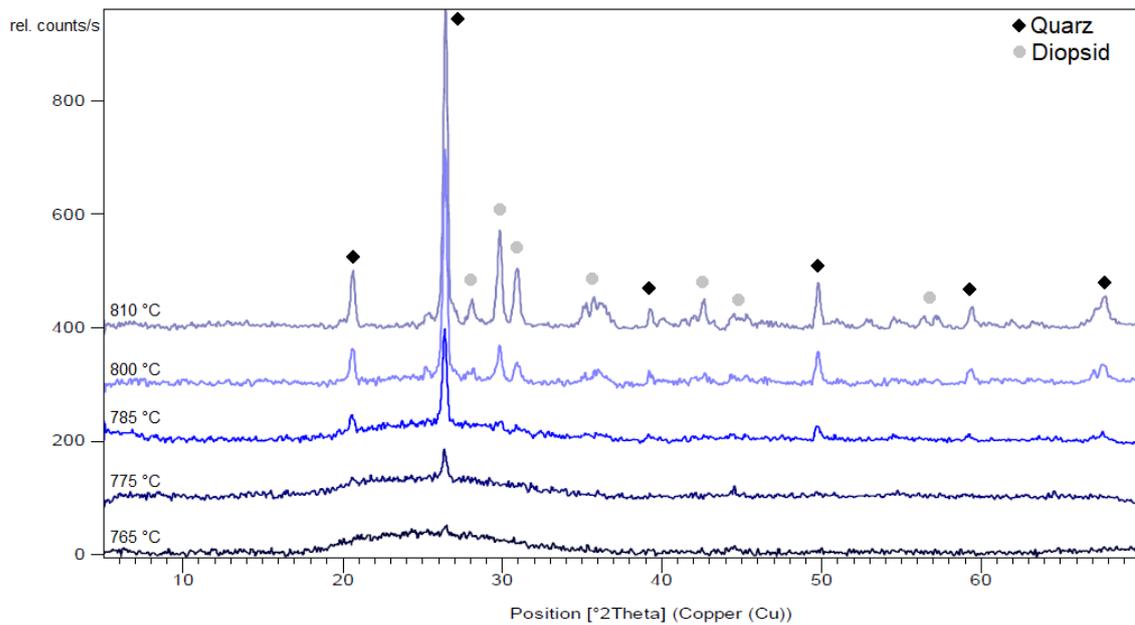


Abbildung 5.20.: Auftragung der Diffraktogramme von VP1-11 aus Abbildung 5.18 an ausgewählten Temperaturen. Zur besseren Lesbarkeit wurden die einzelnen Diffraktogramme auf der y-Achse nach oben verschoben, so dass hier nur die relativen counts/s dargestellt sind.

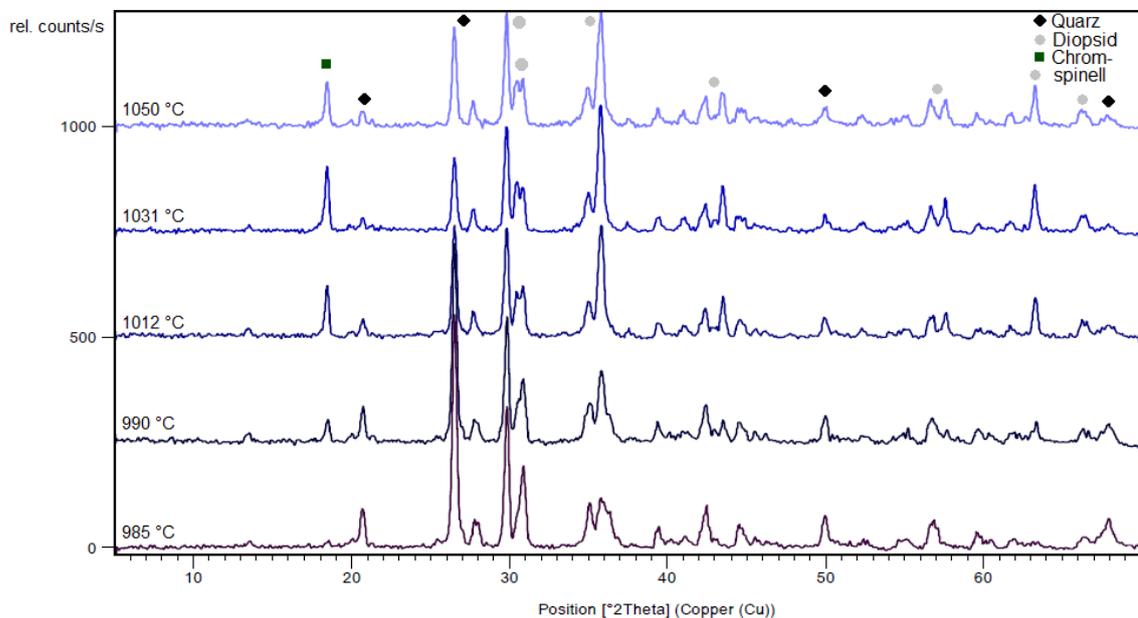


Abbildung 5.21.: Auftragung der Diffraktogramme von VP1-11 aus Abbildung 5.19 an ausgewählten Temperaturen. Zur besseren Lesbarkeit wurden die einzelnen Diffraktogramme auf der y-Achse nach oben verschoben, so dass hier nur die relativen counts/s dargestellt sind.

5. Ergebnisse

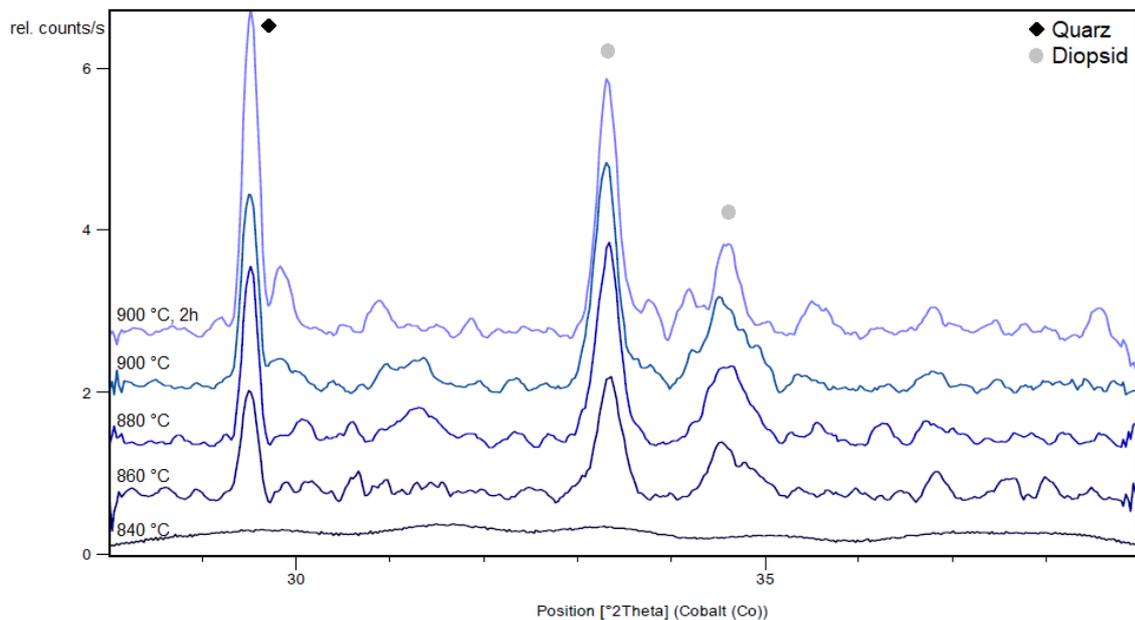


Abbildung 5.22.: Auftragung der mittels Hochtemperatur-XRD aufgenommenen Diffraktogramme von VP1-11 an ausgewählten Temperaturen. Zur besseren Lesbarkeit wurden die einzelnen Diffraktogramme auf der y-Achse nach oben verschoben, so dass hier nur die relativen counts/s dargestellt sind.

Am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) wurden durch die Projektpartner vom Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien (IAM-KWT) die Fügungen auf ihre bruchmechanischen Eigenschaften geprüft. Hierfür wurde auch das Verhalten der Glaskeramik während des Fügeprozesses mittels Abbruchversuchen untersucht. Dazu wurden Charalambides-Probekörper [142] aus Crofer[®] 22 H bedruckt und unter einer konstanten Gewichtsbelastung von 120 kPa gefügt (vergleiche Abbildung 5.23). Ab dem Erreichen des Sinterbereiches von ca. 725 °C bis zum Ende des Fügeabschnitts, also 2 Stunden bei 900 °C, wurde bei den einzelnen Proben in Schritten von 25 °C der Aufheizprozess abgebrochen, die Proben vermessen und ein Querschliff davon im REM untersucht. Die vom KIT-IAM erstellten REM-Aufnahmen sind in Kapitel A im Anhang zu finden. Daraus kann man folgendes Verhalten ablesen: Bei 725 °C liegen noch die einzelnen Körner vor. Bei 750 °C hat der Sintervorgang schon eingesetzt und bei 800 °C bilden sich leichte Unterschiede, wie eine Elementanreicherung von Magnesium bzw. Keimbildung, in den einzelnen Körnern aus. Die Keimbildung der Diopside kann hier bei 825 °C an der Grenzfläche zum Stahl und an den Korngrenzen erkannt werden. Bei 850 °C tritt dann ein Keimwachstum auf und es bilden sich die ersten Diopsid-Kristallite. Bei 900 °C kann ein Kristallwachstum beobachtet werden, das sich während der Haltezeit von 2 Stunden fortsetzt. Auch kommt es zur Bildung von Poren. [143]

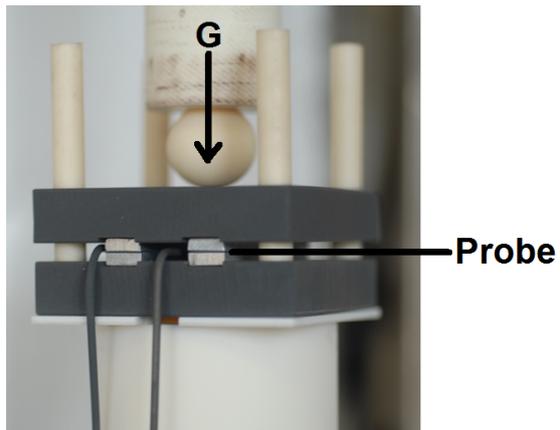


Abbildung 5.23.: Lötaufbau bei den Abbruchversuchen für Tests der mechanischen Eigenschaften des KIT. Der Krafteintrag erfolgt über die Kugel.

5.2. Versuchsplan 2

Da bei den Gläsern VP1-1, VP1-6 und VP1-11 die Diffusion schneller verläuft, je niedriger viskos die jeweilige glasbildende Schmelze bei der Fügetemperatur ist, wird überprüft, inwieweit dieser Effekt tatsächlich von der Viskosität der glasbildenden Schmelze herrührt. Da VP1-1 und VP1-6 alkalihaltige Gläser sind und es sich bei Glas VP1-11 um ein alkalifreies Glas handelt, muss ausgeschlossen werden, dass der Diffusionseffekt nur mit dem Alkaligehalt korreliert. Alkalierelemente erniedrigen die Viskosität eines Glases und können somit das Auftreten von Diffusionseffekten fördern (vergleiche Kapitel 2.5.1). Zudem sind sie jedoch auch dafür bekannt, mit Chromeisentählen zu reagieren. Da im ersten Versuchsplan nachgewiesen wurde, dass auch alkalifreie Gläser aus dem System eine gute Haftung zum Stahl aufweisen, kann hier nun der Einfluss der Viskosität des Glases untersucht werden. Durch die Verwendung alkalifreier Gläser kann aufgrund der verringerten Nebenreaktionswahrscheinlichkeit eine bessere elektrische Isolation der Glaslotschicht gewährleistet werden.

Hierfür wurde ein 2. Versuchsplan erstellt, bei dem alle Gläser alkalifrei sind (siehe Tabelle 5.3). Um die Viskosität dennoch herabsenken zu können, wurden verschiedene Möglichkeiten in Betracht gezogen [144] und in den Versuchsplan, der wie Versuchsplan 1 wieder ein Viertel-Versuchsplan mit 5 Variablen ist, integriert. So wurden das MgO–CaO–Verhältnis verringert, Zinkoxid zugegeben, der Boroxid- und Aluminiumoxidanteil verändert und der Siliciumdioxidanteil vermindert.

Tabelle 5.3.: Zusammensetzung der Gläser des 2. Versuchsplans in Mol-%

Glas	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂
VP2-1	24	16	2	6	6	46
VP2-2	22	14	4	3	10	47
VP2-3	20	12	2	6	14	46
VP2-4	20	16	2	0	14	48
VP2-5	24	12	2	0	6	56
VP2-6	22	14	4	3	10	47
VP2-7	24	16	6	6	14	34
VP2-8	20	12	6	6	6	50
VP2-9	20	16	6	0	6	52
VP2-10	24	12	6	0	14	44
VP2-11	22	14	4	3	10	47

Ziel des Versuchsplans war, eine möglichst große Bandbreite von Gläsern mit unterschiedlicher Viskosität bei Alkalifreiheit zu bekommen. Wie in Tabelle 5.4 dargestellt ist, konnte dies hervorragend erreicht werden. So variiert die Resthöhe der untersuchten Presslinge von 10 bis 94 %.

Tabelle 5.4.: Eigenschaften der Gläser des 2. Versuchsplans

Glas	T_g / °C	WAK bis 800 °C / 10⁻⁶K⁻¹	gebildete Kristallphasen	Resthöhe bei 900 °C in %
VP2-1	683	11,1	Clinopyroxen	82,4
VP2-2	682	11,1	Diopside, subcalcic, Quarz	79,1
VP2-3	651	11,6	Clinopyroxen	93,9
VP2-4	668	9,0*	Diopsid	80,0
VP2-5	696	9,5	Diopsid, subcalcic	88,2
VP2-6	682	11,1	Diopside, subcalcic, Quarz	71,4
VP2-7	654	8,2*	Diopsid, Quarz, Anorthit	10,0
VP2-8	689	9,6*	Diopsid, Quarz, Anorthit	42,5
VP2-9	705	9,6*	Quarz, Diopsid, aluminian	63,6
VP2-10	679	9,4*	Diopsid, Quarz	47,6
VP2-11	682	11,1	Diopside, subcalcic, Quarz	65,0

* = Hier konnte der WAK aufgrund starker Erweichung des Glases nur bis 500 °C bestimmt werden.

Tabelle 5.5.: Absetzverhalten des Zentrumsversuchs des 2. Versuchsplans

Partikelgröße d₅₀-Wert / μm	19	22	27
Resthöhe bei 900 °C in %	79,1	71,4	65,0

5. Ergebnisse

Die Gläser des Zentrumsversuchs (VP2-2, VP2-6, VP2-11) wurden auf etwas unterschiedliche d_{50} -Werte gemahlen, um den Einfluss der Korngröße auf das Absetzverhalten abschätzen zu können. Dies ist in Tabelle 5.5 dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Resthöhe umso kleiner ist, je größer der mittlere Teilchendurchmesser war.

Nahezu alle Gläser haben eine Glasbildungstemperatur von unter 700°C . Der thermische Ausdehnungskoeffizient bewegt sich zwischen $9,0 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ und $11,6 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$. Es werden neben Quarz bei nahezu allen Glaskeramiken Calcium-Magnesium-Silicate in leicht unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung gebildet. Die XRD-Analysen ergaben zudem, dass es hierbei auch teilweise zu einem isomorphen Ersatz des Siliciums durch Aluminium kommt.

Nach den Charakterisierungen der einzelnen neuen Gläser wurden die Gläser VP2-7, VP2-8 und VP2-10 für weitergehende Untersuchungen ausgewählt. Diese haben den Vorteil, dass sie deutlich niedriger viskos als das Glas VP1-11 sind und dennoch die gleichen Kristallphasen (vergleiche Tabelle 5.4) ausbilden, wie mittels XRD nachgewiesen werden konnte. VP2-8 und VP2-10 unterscheiden sich voneinander bei vergleichbarer Erweichung zudem im Gefügebild.

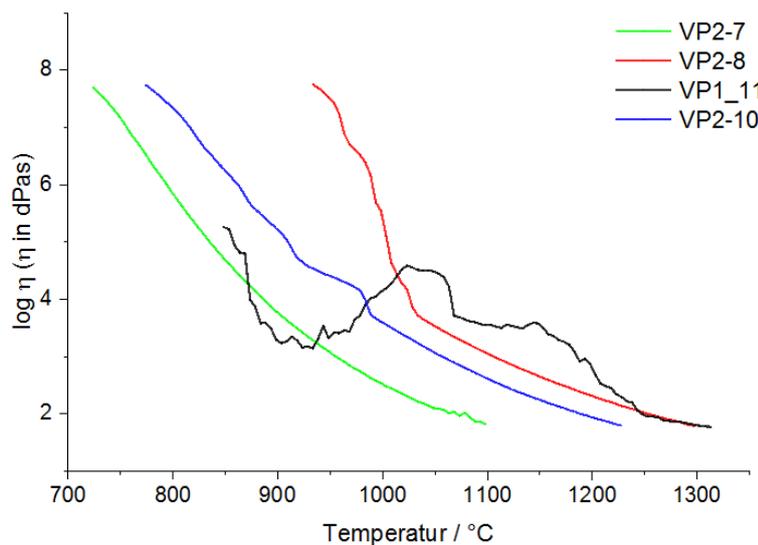


Abbildung 5.24.: Auftragung der Viskositätskurven der Gläser VP1-11, VP2-7, VP2-8 und VP2-10 gegen die Temperatur.

In Abbildung 5.24 sind die Viskositätskurven der glasbildenden Schmelzen VP1-11, VP2-7, VP2-8 und VP2-10 gegen die Temperatur aufgetragen. An der Abweichung vom klassischen Kurvenverlauf [13] ist zu erkennen, dass VP1-11 ein starkes Kristallisationsbestreben aufweist und beim Abkühlen schon unterhalb 1250°C direkt auskristallisiert. VP2-8 zeigt bei hohen Temperaturen das Verhalten eines amorphen Glases und kristallisiert ab ca. 1050°C . VP2-10 ist noch niederviskoser und zeigt erst bei knapp unter 1000°C eine Unregelmäßigkeit in der Viskositätskurve, die auf ein Kristallisieren hinweist. VP2-7 zeigt durchgängig die Viskositätskurve einer amorphen Schmelze.

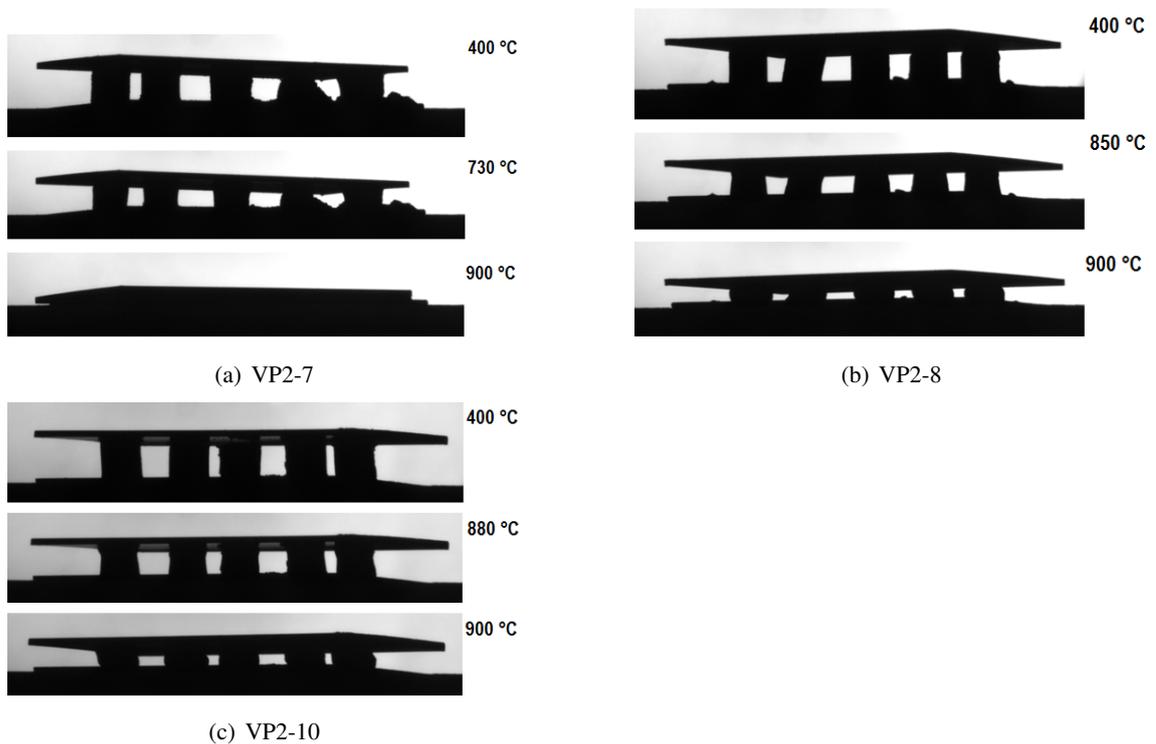


Abbildung 5.25.: Erweichungsverhalten der einzelnen Glaslote VP2-7, VP2-8 und VP2-10 während des Aufheizens, aufgenommen in der TOM.

In Abbildung 5.25 ist das Verhalten von Presslingen aus den einzelnen Glasloten zwischen Crofer-Plättchen während des Aufheizprozesses zu sehen. Es ist das Verhalten, das man anhand der Viskositätskurven erwartet, zu sehen. Das Glas VP2-7, dessen glasbildende Schmelze die niedrigste Viskosität aufweist (Abbildung 5.25a), erreicht seinen Erweichungspunkt bei 730 °C und ist bei 900 °C nahezu vollständig verlaufen. Bei der glasbildenden Schmelze von VP2-8 (Abbildung 5.25b) liegt die Erweichungstemperatur bei 850 °C. Bei der Fügetemperatur von 900 °C tritt eine „Verrundung“ der Presslinge ein. Bei VP2-10 (Abbildung 5.25c) ist der Sinterprozess, sichtbar durch ein Schrumpfen der Presslinge, bei 880 °C abgeschlossen. Bei 900 °C ist eine sichtbare Erweichung des Glaslots eingetreten.

Betrachtet man nun die Gefüge der einzelnen Gläser an der Grenzfläche zum Stahl, das unter den Standardfügebedingungen entsteht, kann man eine Korrelation zur Viskosität erkennen:

In Abbildung 5.26 ist festzustellen, dass es bei VP2-7 zu einer starken Porenbildung und auch zu einer Entstehung von Rissen kommt. Die REM-Untersuchungen zeigen, dass eine durchgängige Kristallschicht an der Grenzfläche zum Stahl vorhanden ist und erwecken den Eindruck, dass ein hoher Restglasphasenanteil vorliegt. Wertet man die Diffraktogramme mit zugemischtem Standard nach Rietveld aus, kommt man allerdings nur auf einen Restglasphasenanteil von 27 % (vergleiche Tabelle A.1).

5. Ergebnisse

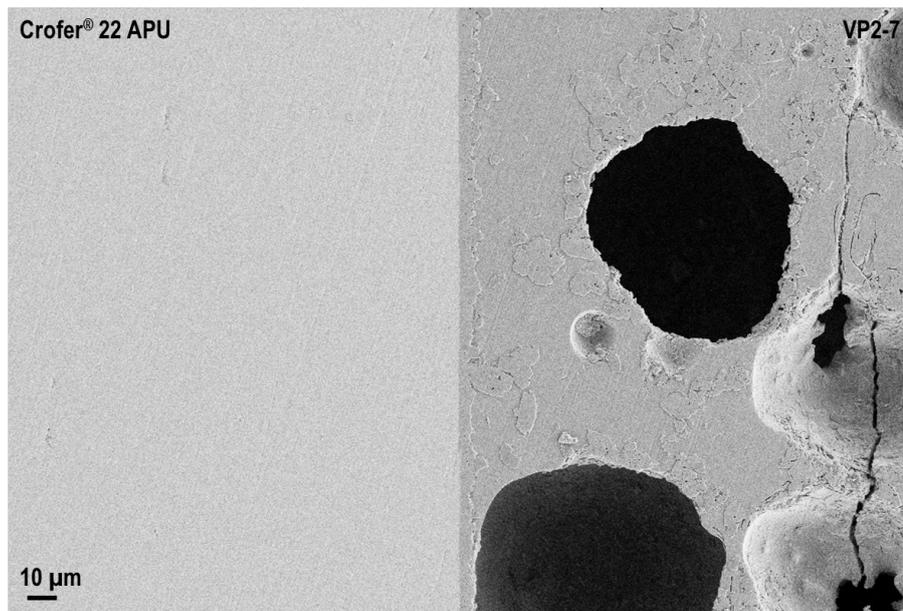


Abbildung 5.26.: SE2–Aufnahme von VP2-7 mit 5 kV und einem Probenabstand von 7 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

Auch die glasbildende Schmelze VP2-8 bildet eine durchgängige Kristallitschicht an der Grenzfläche zum Stahl aus (vergleiche Abbildung 5.27). Es sind kleinere Poren zu sehen und es liegen viele, v.a. kleinere Kristallite vor. Der Restglasphasenanteil liegt ebenfalls bei 27 %, wie die Auswertung der Diffraktogramme der Proben mit zugemischtem Standard mit der Rietveld-Methode ergab (vergleiche Tabelle A.1).

Beim VP2-10 bilden sich zwar auch verstärkt Kristallite an der Grenzfläche zum Stahl, jedoch bildet sich keine geschlossene Kristallitschicht aus. Es sind relativ große Kristallite zu erkennen (vergleiche Abbildung 5.28). Der Restglasphasenanteil wirkt größer als beim Glas VP2-8, was über die Auswertung der Diffraktogramme mit internem Standard nach Rietveld bestätigt werden kann, die einen Restglasphasenanteil von 32 % ergibt (vergleiche Tabelle A.1).

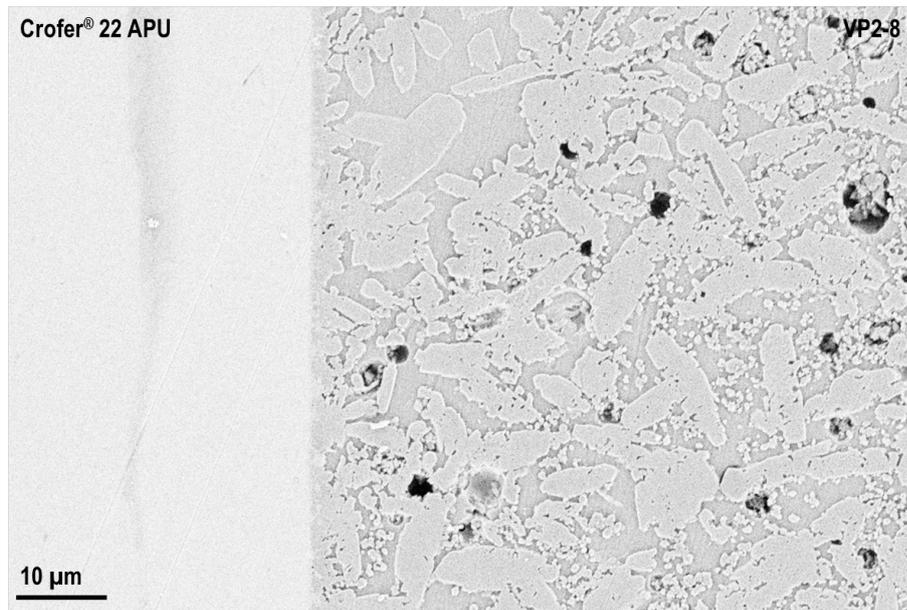


Abbildung 5.27.: SE2–Aufnahme von VP2-8 mit 5 kV und einem Probenabstand von 6 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

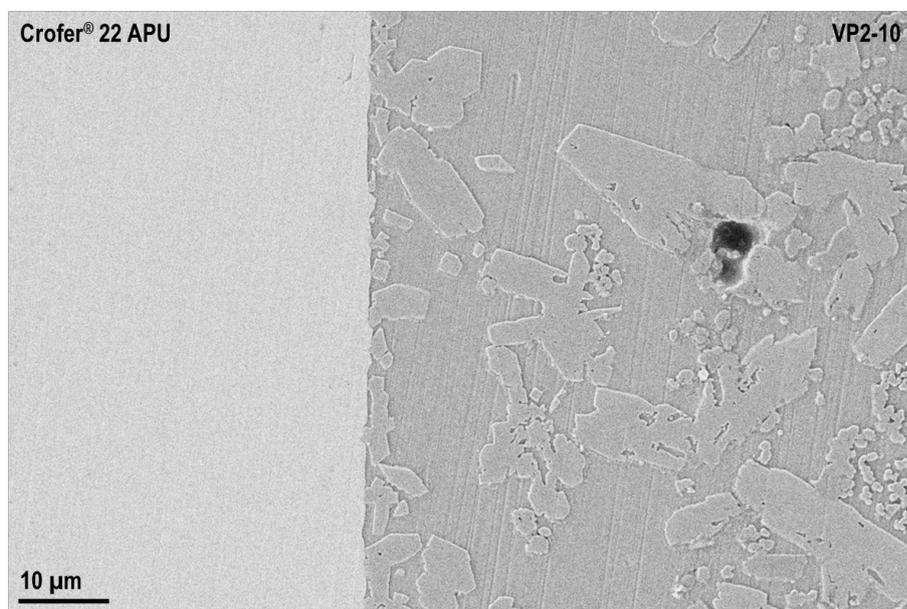


Abbildung 5.28.: SE2–Aufnahme von VP2-10 mit 5 kV und einem Probenabstand von 6 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

5.3. Einfluss des Calcium–Magnesiumverhältnisses

Bei der Kristallisation des Glases VP1-11 bildet sich als Hauptphase Diopsid aus. Im Diopsid liegt ein Calcium– zu Magnesiumverhältnis von 1:1 vor. Das überschüssige Magnesium reichert sich in der Glasphase an, die somit bei der Kristallisation laufend ihre Zusammensetzung ändert. Um zu betrachten, welchen Einfluss der Magnesiumgehalt auf die gebildete Glaskeramik hat, wurden zwei weitere Gläser, das VP1-11_MC72 mit einem Calcium– zu Magnesiumverhältnis von 2:7 und das VP1-11_MC54 mit einem Calcium– zu Magnesiumverhältnis von 4:5, die so einmal ein höheres und einmal ein niedrigeres Calcium– zu Magnesiumverhältnis als das Glas VP1-11 aufweisen, erschmolzen.

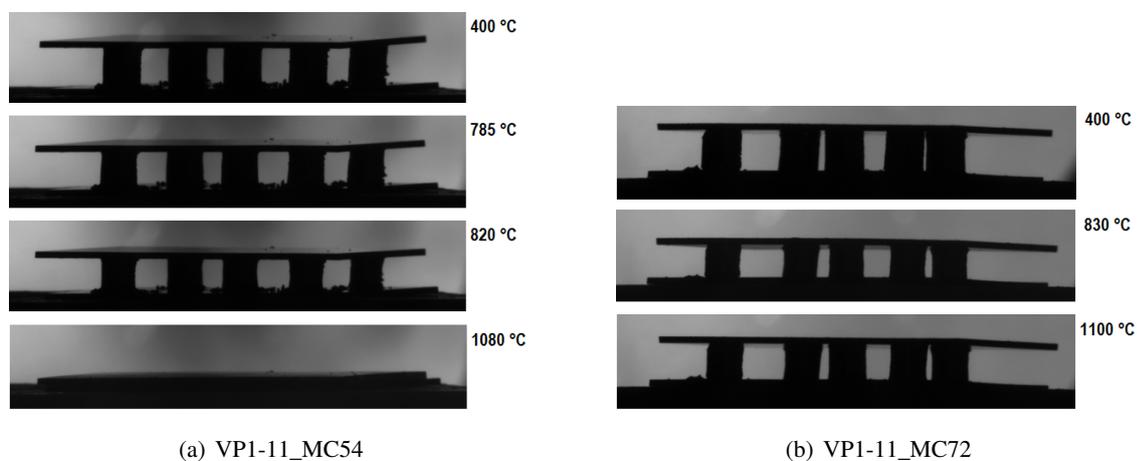


Abbildung 5.29.: Erweichung des Glaslots VP1-11_MC54 und VP1-11_MC72 während des Aufheizens.

In Abbildung 5.29 sind die Aufnahmen der thermooptischen Untersuchungen von VP1-11_MC54 und VP1-11_MC72 einander gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass ein niedrigerer Magnesiumgehalt wie in VP1-11_MC54 die Erweichungstemperatur deutlich herabsetzt. So ist das VP1-11_MC54 bei 1080 °C schon vollständig verlaufen, während beim VP1-11_MC72 bei 1100 °C lediglich ein Sintern erfolgt ist.

Beim VP1-11_MC54 bilden sich sehr große Kristallite mit ca. 15 µm Länge und damit verbunden auch große glasige Bereiche aus (vergleiche Abbildung 5.30). Der Glasphasenanteil liegt bei 18 %. Im deutlichen Gegensatz dazu neigt das Glas VP1-11_MC72 zur Ausbildung kleinerer Kristallite. Hier liegt der Restglasphasenanteil bei 13 % (vergleiche Tabelle A.1). Bei beiden Gläsern sind ähnlich große Poren in vergleichbarer Anzahl entstanden. Beim VP1-11_MC54 konnten an manchen Proben in der Restglasphase in einer Entfernung zur Grenzfläche von ca. 8 µm Signale von Chrom und Eisen aufgenommen werden. Dies lässt sich auf die niedrigere Erweichungstemperatur zurückführen. Beim VP1-11_MC72 konnten mittels EDX keine Stahlbestandteile im Glaslot detektiert werden. Hier konnte erst bei einer höheren Füge­temperatur von 1100 °C Chrom detek-

5.3. Einfluss des Calcium–Magnesiumverhältnisses

tiert werden, wobei bei dieser Temperatur auch nicht mehr das ursprüngliche Gefüge vorlag. Im Folgenden soll der Einfluss der Fügetemperatur auf das gebildete Gefüge, also der Einfluss auf die Kristallisation und auf die Diffusionsneigung betrachtet werden.

5. Ergebnisse

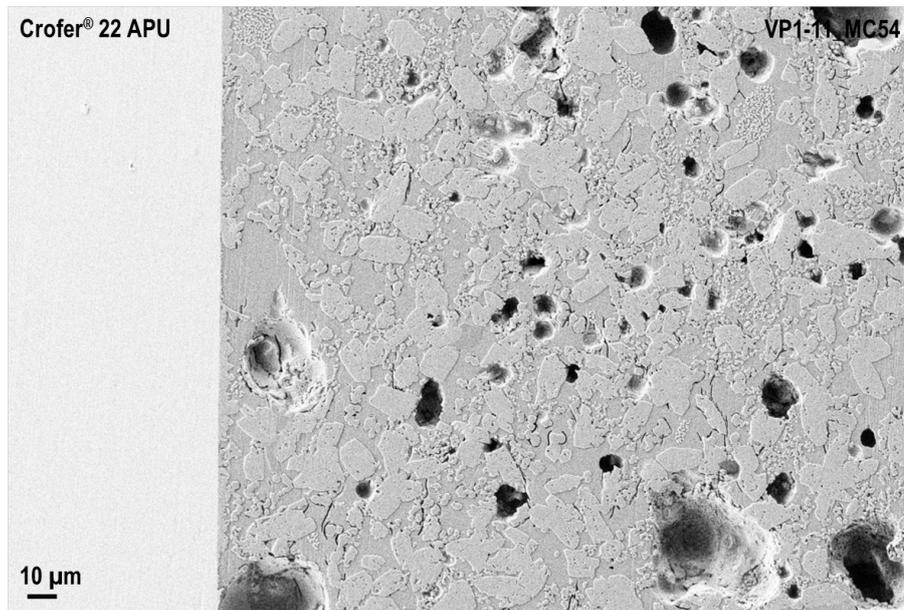


Abbildung 5.30.: SE2–Aufnahme von VP1-11_MC54 mit 5 kV und einem Probenabstand von 8 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

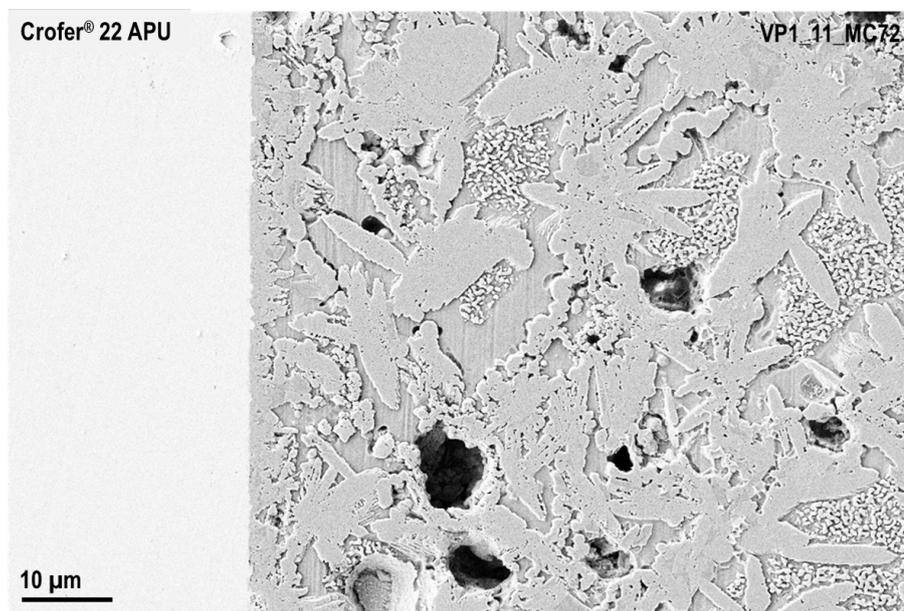


Abbildung 5.31.: SE2–Aufnahme von VP1-11_MC72 mit 5 kV und einem Probenabstand von 11 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

5.4. Einfluss der Fügetemperatur

Um den Einfluss der Fügetemperatur auf das Gefüge und die Grenzflächenreaktionen festzustellen, wurde die Fügetemperatur in einer Serie von Proben in 50 °C-Schritten von 900 °C bis 1200 °C angehoben. Die Proben wurden ohne zusätzliche Gewichtsbelastung, sondern lediglich mit dem Eigengewicht der einheitlichen Stahlplättchen, gefügt. Die weiteren Fügebedingungen, wie die Heizrate von $5\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ und die Haltezeit von zwei Stunden, wurden konstant beibehalten.

Es wurden alle Versuche sowohl mit Crofer[®] 22 APU als auch mit Crofer[®] 22 H durchgeführt. Wenn sich Unterschiede im Verhalten der beiden Stähle gezeigt haben, wird dies im Folgenden dargestellt. Zeigten beide Stähle das gleiche Verhalten, wird, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erhalten, jeweils nur ein Bild an der jeweiligen Stelle gezeigt.

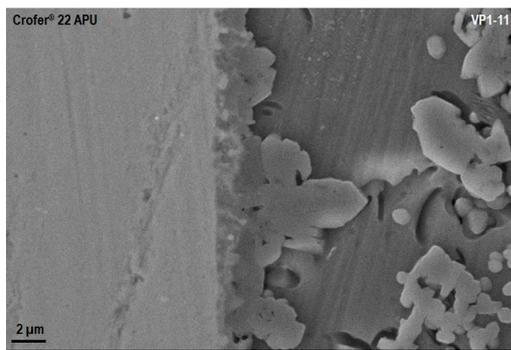
Alle Proben wurden an mehreren Positionen innerhalb der Bereiche "Grenzfläche Stahl-Glaslot", "Grenzfläche Glaslot-Luft" und im Glaslotbulk mittels REM und EDX analysiert. Aufgrund des großen Umfangs an Bildmaterials werden im Weiteren jeweils einzelne anschauliche Ausschnitte gezeigt und die übrigen Erkenntnisse kurz im Text aufgeführt.

Bei den REM-Aufnahmen wurden jeweils Ausschnitte gewählt, die die gebildete Struktur möglichst gut darstellen. Dadurch kommt es teilweise zu unterschiedlichen Maßstäben, die jedoch im jeweiligen Bild angegeben sind.

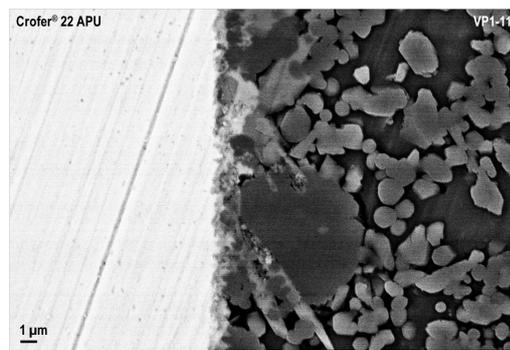
5. Ergebnisse

5.4.1. VP1-11

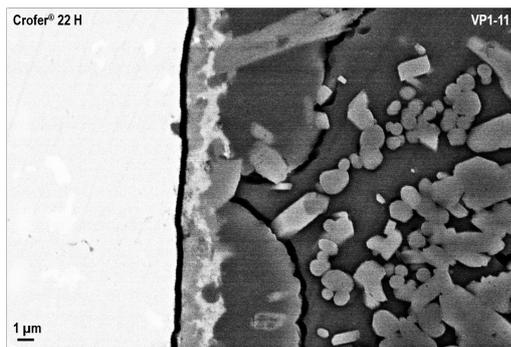
Bei 900 °C ist eine Ausbildung einer durchgängigen Diopsidschicht an der Grenzfläche zum Stahl (sowohl Crofer[®] 22 APU als auch Crofer[®] 22 H) zu sehen (vgl. Abbildung 5.14). Erhöht man die Fügtemperatur um 50 K auf 950 °C, zeigt sich der Anteil der Glasphase unverändert (siehe Abbildung 5.32a).



(a) 950 °C, SE-Aufnahme



(b) 1000 °C, BSD-Aufnahme



(c) 1000 °C, BSD-Aufnahme



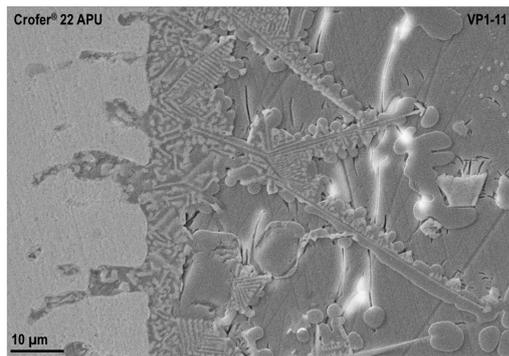
(d) 1100 °C, SE-Aufnahme

Abbildung 5.32.: REM-Aufnahmen von VP1-11 an der Grenzfläche zu den Stählen Crofer[®] 22 H und Crofer[®] 22 APU bei verschiedenen Fügtemperatzen. Zur besseren Kenntlichmachung der Strukturen wurden teilweise BSD- und teilweise SE-Aufnahmen dargestellt; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

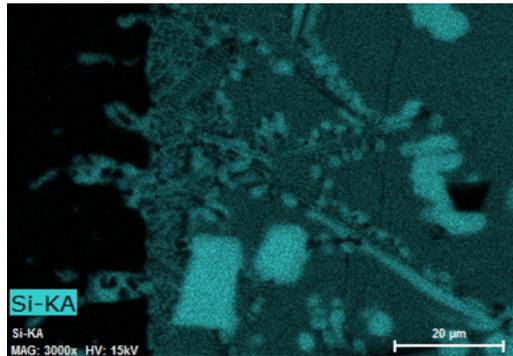
Am Kontakt zu den Stählen sind vereinzelt hellere Bereiche in den am Stahl lokalisierten Kristalliten zu sehen (vgl. Abbildung 5.32a), die durch Eindiffusion der Stahlkomponenten gebildet werden. Diese Bereiche reichen bis zu 2 µm in die Glaskeramik hinein. Es sind jedoch an diversen anderen Stellen in den Kristalliten keine Stahlkomponenten detektiert worden. Bei einer Fügetemperatur von 1000 °C zeigen sich im Gefüge erste kleinere Unterschiede zu den Fügungen bei niedrigeren Temperaturen. Es liegt zwar weiterhin eine geschlossene Kristallitschicht an den Grenzflächen zum Stahl vor, jedoch besteht diese nicht mehr ausschließlich aus Diopsidkristalliten. Es liegen nun sowohl im Randbereich als auch in der Mitte des Gefüges größere rund wirkende Kristallite vor, die mittels EDX als Quarzkristallite identifiziert werden konnten. Im Rückstreudetektor sind nun sowohl am Crofer[®] 22 APU (vgl. Abbildung 5.32b) als auch am Crofer[®] 22 H (vgl. Abbildung 5.32c) hellere Stellen, also die Einlagerung schwererer Elemente, an den Grenzkrystalliten zu sehen. Auch hier wurde die Zusammensetzung der Grenzkrystallite mittels EDX bestimmt und Chrom in den Kristalliten bzw. im Glaslot detektiert (vgl. Abbildung 5.32c). Somit kommt es bei 1000 °C zu nachweisbaren Reaktionen mit dem Stahl. Bei einer Fügetemperatur von 1100 °C ist eine bevorzugte Bildung der chromhaltigen Kristallite an beiden Stählen zu beobachten (vgl. Abbildung 5.32d). Ein gleiches Bild ergibt sich bei einer Fügetemperatur von 1150 °C. Hier sind die Dendriten noch stärker ausgeprägt. Die Elementverteilungen wurden mittels EDX-Mapping bestimmt und sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Aluminium und Calcium sind ausschließlich in der Restglasphase vorhanden (Abbildung 5.33d und e). Es bilden sich zwei siliciumhaltige Kristallphasen, α-Quarz und ein Chrommagnesiumsilicat. Chrom dringt über die Kristallitbildung bzw. das Kristallitwachstum in das Glaslotinnere. Die Eisendiffusion in die Fügung ist nicht an bestimmten Stellen über eine Eisenanreicherung in der Fügung detektierbar, allerdings kann auf deren Vorliegen aus der Veränderung der Stahloberfläche rückgeschlossen werden. Bei einer Fügetemperatur von 1200 °C werden nur noch wenige Kristallite gebildet und diese treten auch nicht mehr bevorzugt an den Kontaktstellen zum Stahl auf. Es handelt sich um Quarz-Kristallite, vergleiche Abbildungen 5.34a, b und f. Es überwiegt der Restglasphasenanteil deutlich (vergleiche Abbildung 5.34). Auch kommt es zu einer verstärkten Rissbildung. Diese sind in den Bildern in Abbildung 5.34 jeweils rechts zu sehen. Es sind auch deutliche Anzeichen für das Auftreten des Kirkendall-Effekts zu erkennen, nämlich die Bildung von Kirkendall-Löchern im Stahl (vergleiche Abbildung 5.34a, c, d, f, g und h). Bei dieser Fügetemperatur werden keine Diopsid-Kristallite mehr gebildet. Die Elemente Magnesium, Calcium, Aluminium und Silicium bilden die glasige Phase. Chrom ist überall in der glasigen Phase nachzuweisen, wohingegen weiterhin keine Eisendiffusion auftritt (siehe Abbildung 5.34).

Bei höheren Fügetemperaturen tritt eine Erweichung des Stahls auf und der Stahl oxidiert so stark, dass eine Betrachtung der Fügung nicht mehr möglich ist.

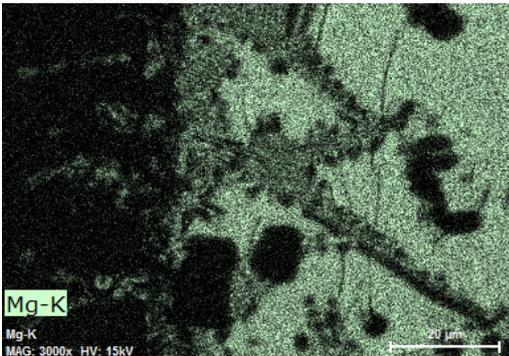
5. Ergebnisse



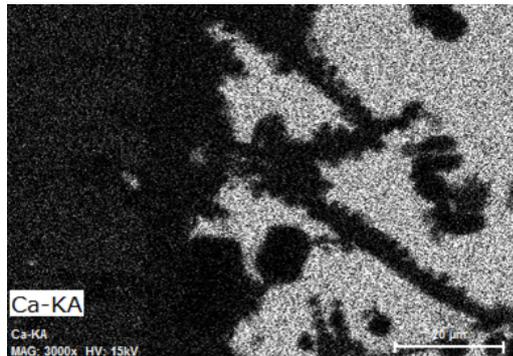
(a) SE-Aufnahme



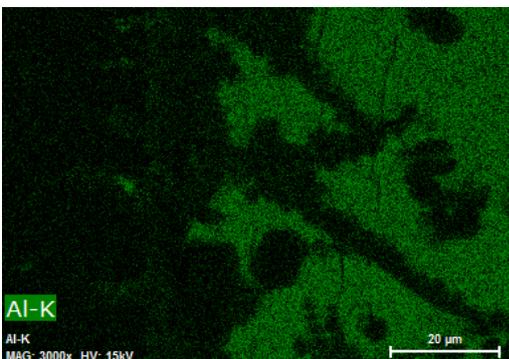
(b) Silicium



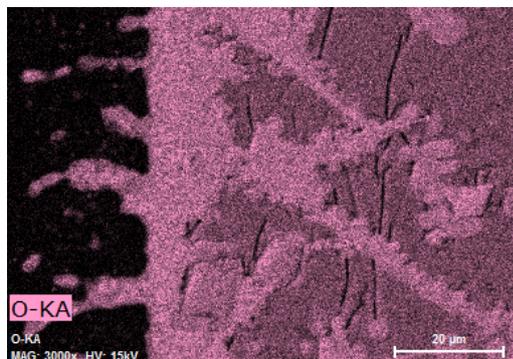
(c) Magnesium



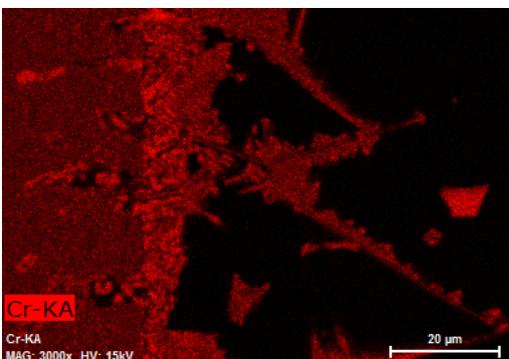
(d) Calcium



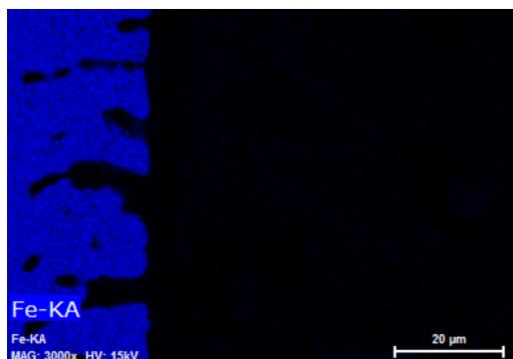
(e) Aluminium



(f) Sauerstoff



(g) Chrom



(h) Eisen

Abbildung 5.33.: SE-Aufnahme und EDX-Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP1-11 und Crofer[®] 22 APU bei einer Füge­temperatur von 1150 °C; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

5.4. Einfluss der Fügetemperatur

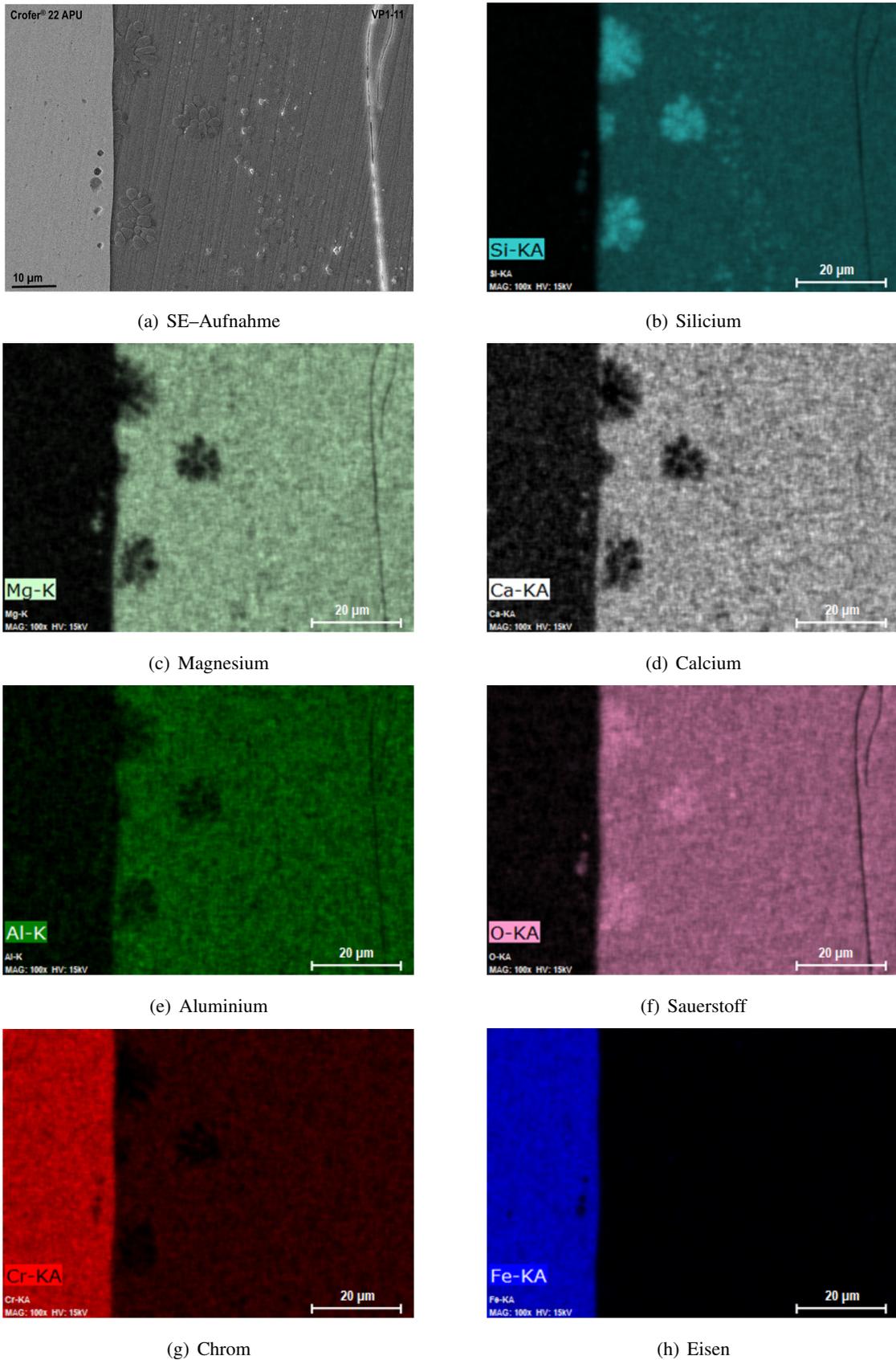


Abbildung 5.34.: SE-Aufnahme und EDX-Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP1-11 und Crofer[®] 22 APU bei einer Fügetemperatur von 1200 °C; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

5. Ergebnisse

VP2-10

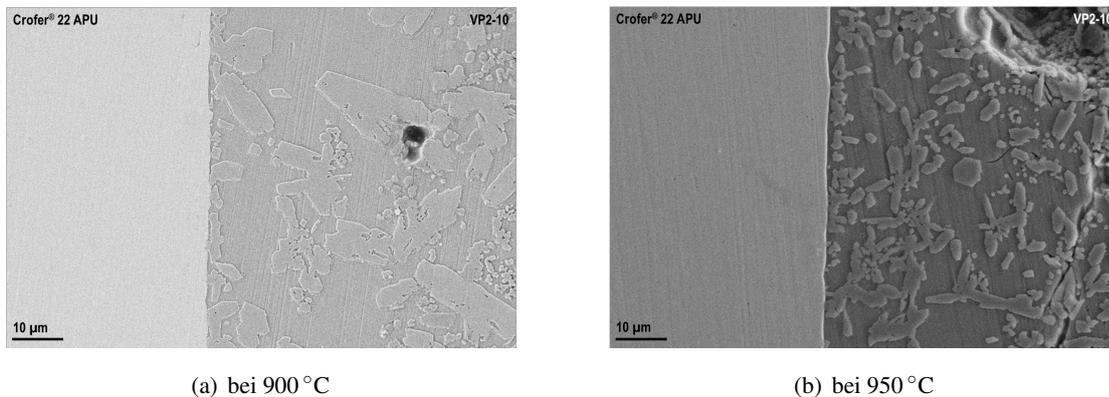
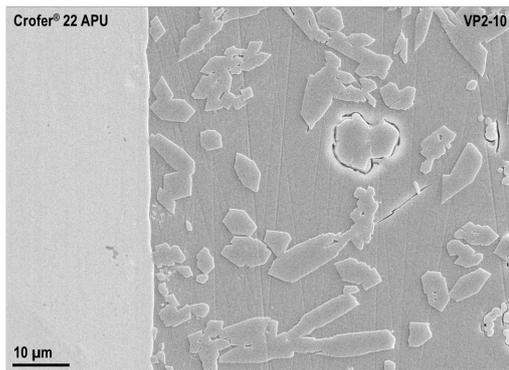


Abbildung 5.35.: SE–Aufnahme von Crofer[®] 22 APU und VP2-10 bei einer Fügtemperatur von 900 °C und von Crofer[®] 22 APU und VP2-10 bei einer Fügtemperatur von 950 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

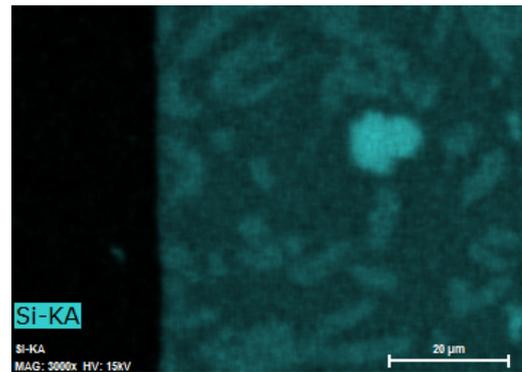
Bei 900 °C ist im Gegensatz zu den anderen Gläsern bei der Fügung mit Glaslot VP2-10 keine durchgängige Diopsidschicht an der Grenzfläche zum Stahl (sowohl Crofer[®] 22 APU als auch Crofer[®] 22 H) zu sehen (vergleiche Abbildung 5.35a). Es liegen vereinzelte kleinere Poren vor. Es haben sich größere Diopsid– und kleine Quarzkristallite gebildet. Der Restglasphasenanteil liegt bei 32% (vergleiche Tabelle A.1).

Erhöht man die Fügtemperatur um 50 K auf 950 °C, zeigt sich das Gefüge unverändert. Es kann sowohl in der Restglasphase, als auch in den Kristalliten in einem Abstand von 15 µm zum Stahl Chrom detektiert werden. Bei einer Fügtemperatur von 1000 °C kommt es im Inneren der Glaslotschicht zu einer stärkeren Bildung kleiner Poren. An den Rändern zum Stahl liegt ein dichtes Gefüge vor. Auch kommt es zu einer Rissbildung. Bei einer Fügtemperatur von 1050 °C sind nur noch stäbchenförmige Kristallite vorhanden und der Anteil der Restglasphase scheint zugenommen zu haben. Dies korreliert mit der stärkeren Erweichung bei der Fügtemperatur. Bei einer Ausgangsdicke der Schicht von 3 mm beträgt hier die Dicke der Glaslotschicht nach dem Fügen nur noch 120–130 µm (vergleiche Abbildung 5.35b). Es werden keine Poren und Risse um die Kristallite mehr gebildet. Bei 1100 °C kommt es erneut zu einer Porenbildung und es treten Risse um die Kristallite auf (siehe Abbildung 5.37a). Es kommt zu einer Ausbildung der stäbchenförmigen Kristallite in die freien Poren bzw. zu einer Rückbildung der Glasphase um die Kristallite. Bei 1150 °C werden keine Kristallite gebildet. Es liegt ausschließlich eine glasige Phase vor (siehe Abbildung 5.37b). Bei 1200 °C ist das Glaslot noch dünnflüssiger. Die Dicke der Glaslotschicht nach der Fügung beträgt nur noch 65 µm bei einer Ausgangsdicke von 3 mm. Im Stahl treten erste Kirkendall–Löcher auf. Vereinzelt sind kleine Kristallite zu entdecken, bei denen es sich um Magnesiumchromate handelt, wie aus den Signalverhältnissen im EDX abgeleitet werden kann (vergleiche Abbildung 5.37c und siehe Abbildung 5.38a). Diejenigen, die an der Grenzfläche zum

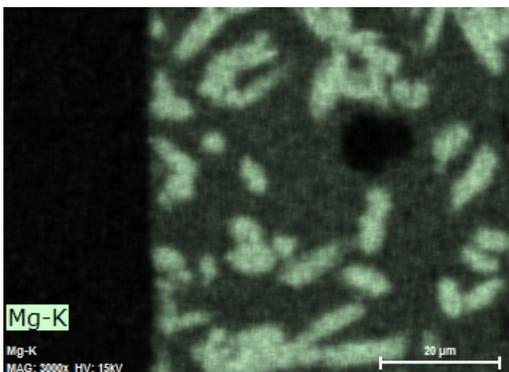
5.4. Einfluss der Fügetemperatur



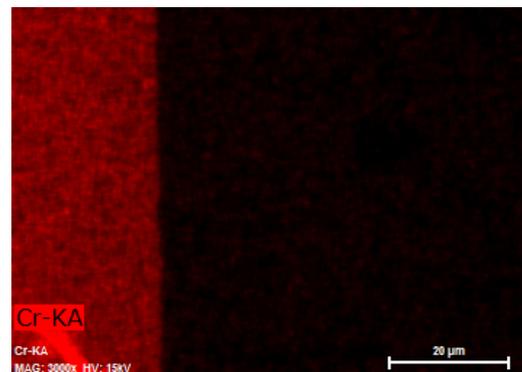
(a) SE-Aufnahme



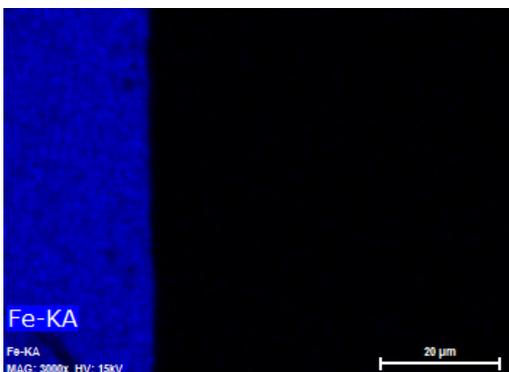
(b) Silicium



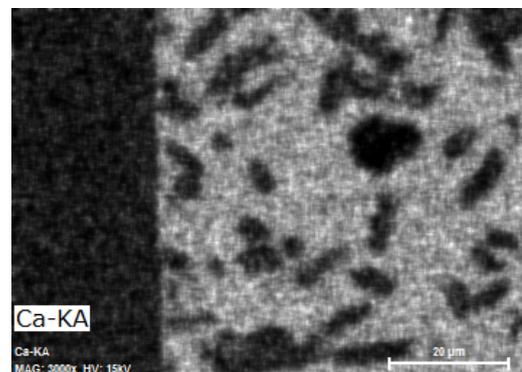
(c) Magnesium



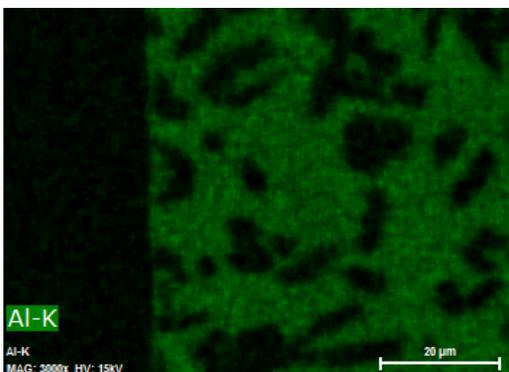
(d) Chrom



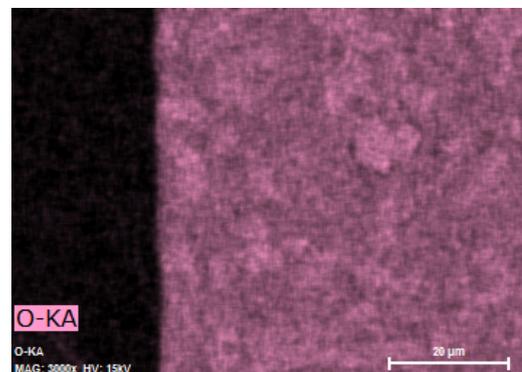
(e) Eisen



(f) Calcium



(g) Aluminium



(h) Sauerstoff

Abbildung 5.36.: SE-Aufnahme und EDX-Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP2-10 und Crofer[®] 22 APU bei einer Fügetemperatur von 1000 °C. 79

5. Ergebnisse

Stahl gebildet wurden, sind von einer Schicht aus Magnesiumchromsilicaten umgeben. Auch gibt es Siliciumchromatkristallite direkt an der Grenze zum Stahl.

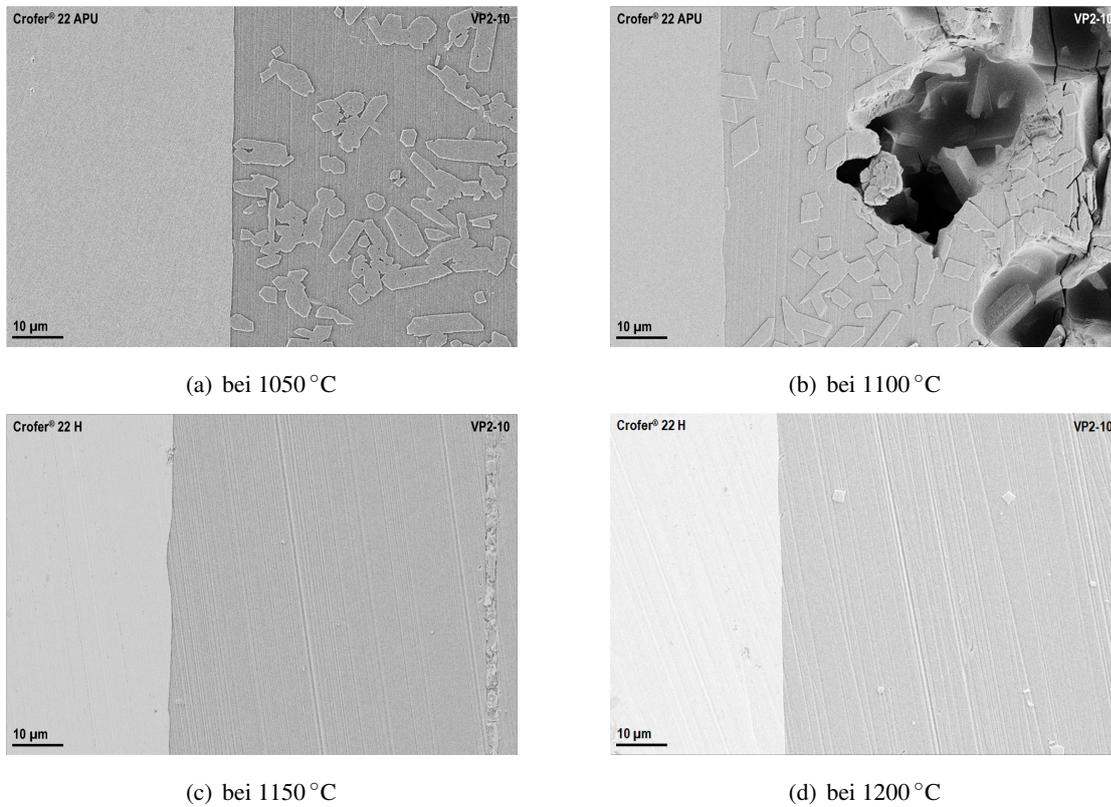
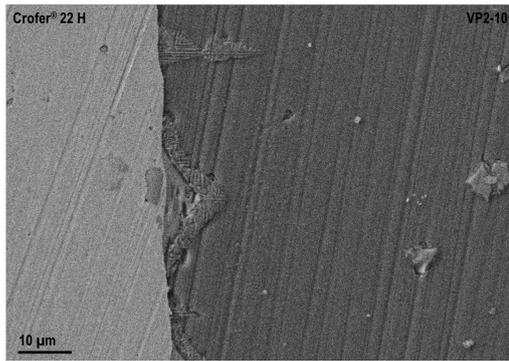
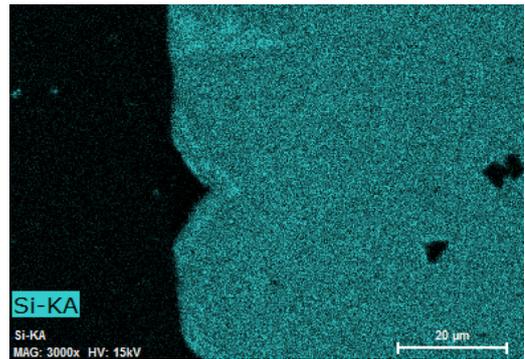


Abbildung 5.37.: SE-Aufnahme von Crofer[®] 22 APU und VP2-10 bei einer Füge­temperatur von 1050 °C und von 1100 °C (a, b), von Crofer[®] 22 H und VP2-10 bei einer Füge­temperatur von 1150 °C und von 1200 °C (c, d); Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

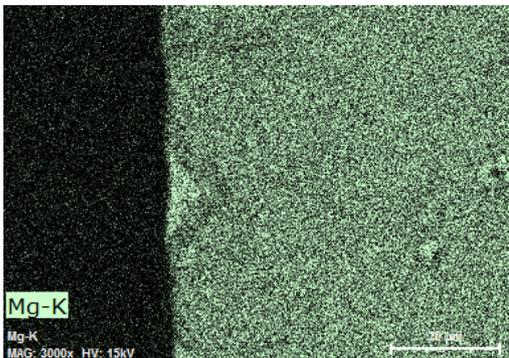
5.4. Einfluss der Fügetemperatur



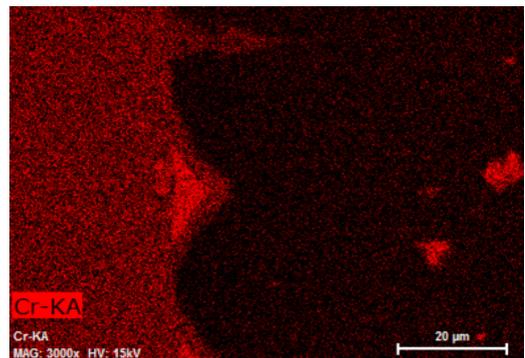
(a) SE-Aufnahme



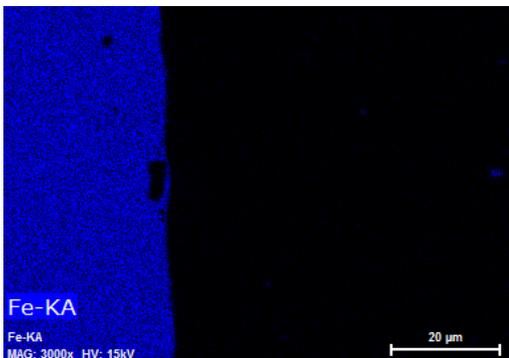
(b) Silicium



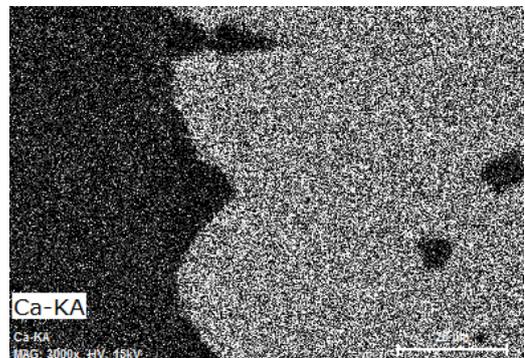
(c) Magnesium



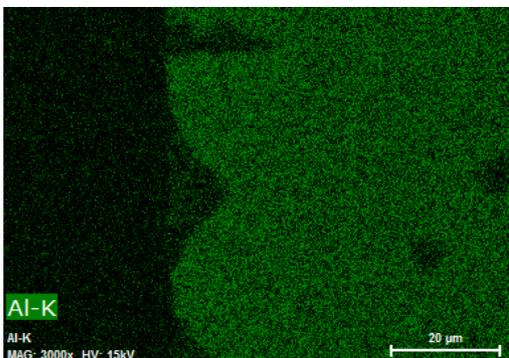
(d) Chrom



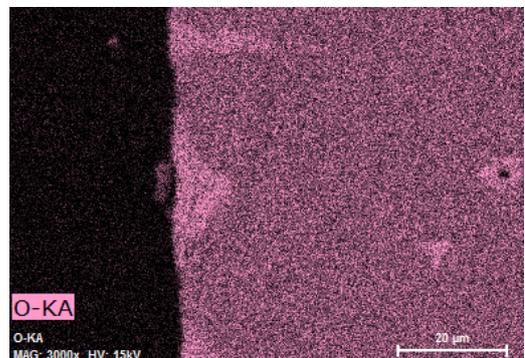
(e) Eisen



(f) Calcium



(g) Aluminium



(h) Sauerstoff

Abbildung 5.38.: SE-Aufnahme und EDX-Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP2-10 und Crofer[®] 22 H bei einer Fügetemperatur von 1200 °C; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

5. Ergebnisse

VP2-8

Beim Glas VP2-8 ist bei 900 °C die Ausbildung einer geschlossenen Diopsidschicht an der Grenzfläche zum Stahl (sowohl Crofer[®] 22 APU als auch Crofer[®] 22 H) zu sehen (vergleiche Abbildung 5.39a). Es liegen vereinzelte kleinere Poren vor. Es haben sich größere Diopsid- und kleine Quarzkristallite gebildet. Der Restglasphasenanteil liegt nach Auswertung der Proben mit internem Standard nach der Rietveld-Methode bei 27 % (vergleiche Tabelle A.1). Erhöht man die

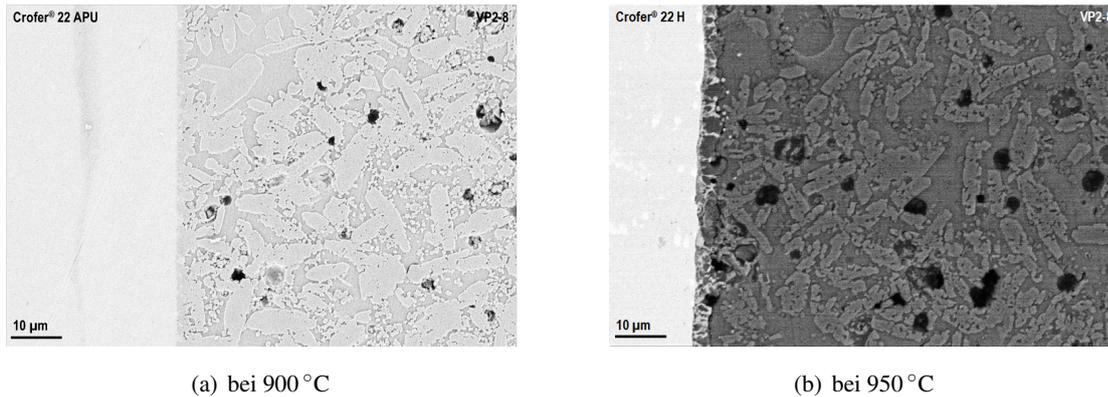


Abbildung 5.39.: SE-Aufnahme von Crofer[®] 22 APU und VP2-8 bei einer Fügetemperatur von 900 °C und BSD-Aufnahme von Crofer[®] 22 H und VP2-8 bei einer Fügetemperatur von 950 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

Fügetemperatur um 50 K auf 950 °C, zeigt sich das Gefüge im Glaslotinneren unverändert. An der Kontaktfläche zum Stahl kommt es zu einer dendritischen Einlagerung schwerer Elemente in die Grenzkrystallschicht (vgl. Abbildung 5.39b). Hierbei handelt es sich um Chrom und Zink. Bei einer Fügetemperatur von 1000 °C tritt eine stärkere Porenbildung auf (siehe Abbildung 5.40a). Das restliche Gefüge weist keine Unterschiede gegenüber niedrigeren Fügetemperaturen auf. Es sind weiterhin viele kleinere Quarz- und Diopsid-Kristallite vorhanden und auch die Anreicherung der schweren Elemente in die Grenzkrystallschicht ist vorhanden (siehe Abbildung 5.40a), wobei sich hier in den Kristalliten in einem Abstand von bis zu 5 µm zum Stahl Chrom detektieren lässt. Erhöht man nun die Fügetemperatur auf 1050 °C sind deutliche Unterschiede zu sehen. Es bilden sich viele und auch sehr große Poren (siehe Abbildung 5.40b) und es bildet sich eine durchgängige „hellere“ Kristallitgrenzschicht zum Stahl aus, was auf eine Einlagerung schwerer Elemente hindeutet. In der Restglasphase kann in ca. 5 µm Entfernung zum Stahl Chrom detektiert werden. Bei 1100 °C zeigt sich das gleiche Bild wie bei 1050 °C. Bei den gebildeten Kristalliten handelt es sich aufgrund des Signalverhältnisses im EDX um ein Magnesiumchromat. Silicium-, Aluminium-, Calcium- und Magnesiumoxid liegen in der Restglasphase vor.

Bei 1150 °C bildet sich ein neuer Typ von nadelförmigen Kristalliten an der Grenzfläche zum Stahl und um die Poren (siehe Abbildung 5.41). Die Löcher im Stahl im Grenzgebiet zum Glaslot sprechen für einen auftretenden Kirkendall-Effekt, das heißt es diffundieren schneller Elemente aus

5.4. Einfluss der Füge­temperatur

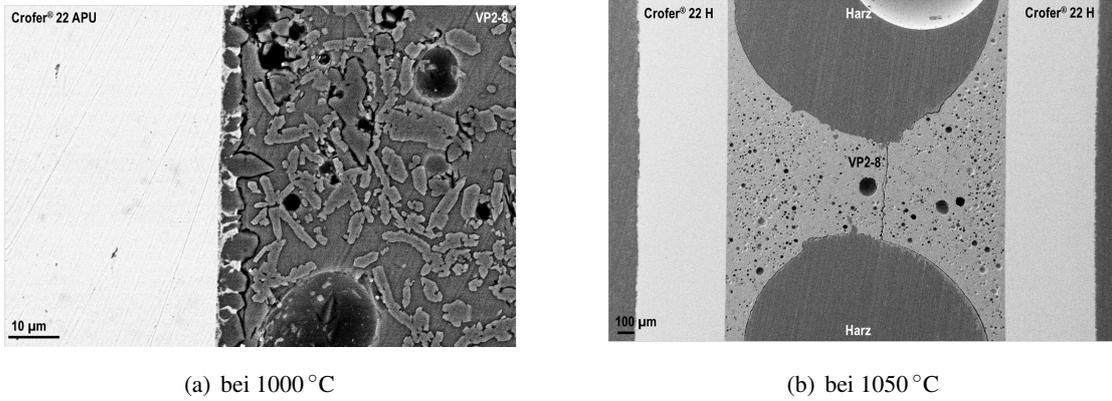


Abbildung 5.40.: BSD–Aufnahme von Crofer[®] 22 APU und VP2-8 bei einer Füge­temperatur von 1000 °C und SE–Aufnahme von Crofer[®] 22 H und VP2-8 bei einer Füge­temperatur von 1050 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

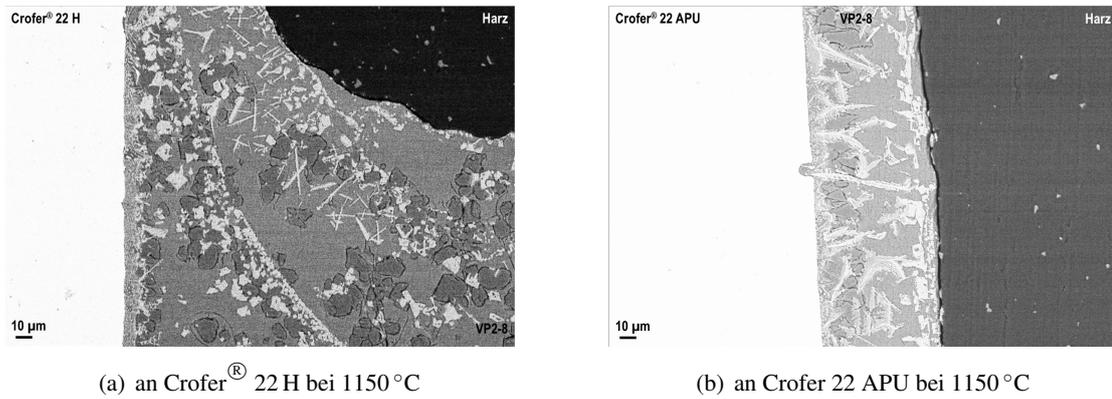


Abbildung 5.41.: BSD–Aufnahme von Crofer[®] 22 H und VP2-8 (links) und Crofer[®] 22 APU und VP2-8 (rechts) bei einer Füge­temperatur von 1150 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

5. Ergebnisse

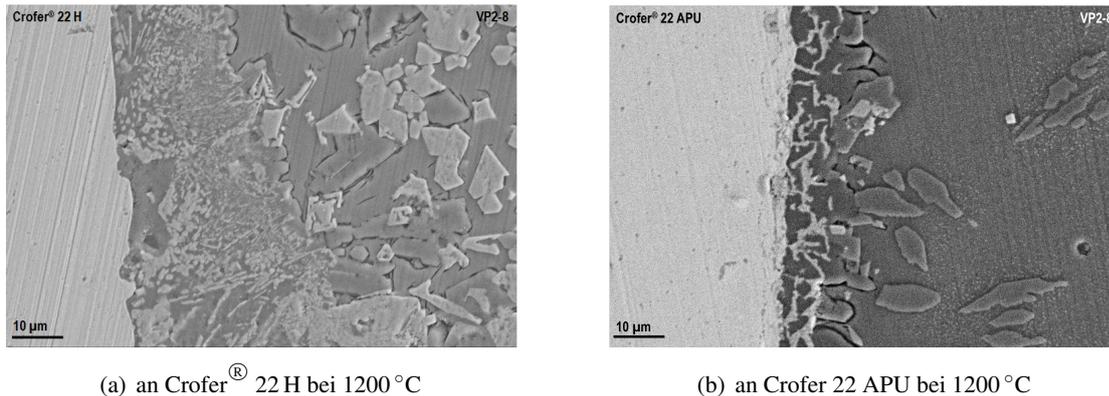


Abbildung 5.42.: SE–Aufnahme von Crofer[®] 22 H und VP2-8 (links) und Crofer[®] 22 APU und VP2-8 (rechts) bei einer Fügtemperatur von 1200 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

der Metallphase in die Glaslotschicht als umgekehrt (vergleiche 5.41b). Bei einer Fügtemperatur von 1200 °C kommt es zu sehr großen Poren und einem starken Verlaufen des Glaslotes, was dazu führt, dass nur noch an wenigen Stellen ein Glaslotsteg zwischen den einzelnen Seiten bzw. Stahlplättchen vorliegt. Bei 1200 °C ist das Gefüge bei der Fügung an Crofer H ähnlich jenem bei einer Fügtemperatur von 1150 °C. Es gibt die nadelförmigen Kristallite im Randbereich zum Stahl. Jedoch bilden sich im Inneren zwei Arten vieler kleiner Kristallite (siehe Abbildung 5.42a), ein Magnesiumchromat und ein Chrommagnesiumsilicat, wie aus den Signalverhältnissen der EDX–Aufnahmen geschlossen werden kann. Bei den nadelförmigen Kristalliten handelt es sich ebenfalls um Chrommagnesiumsilicate, die magnesiumfreie Chromsilicate umgeben. Auch hier ist die Bildung von Kirkendall–Poren in der Stahlphase stark ausgeprägt.

Bei der Fügung an Crofer[®] 22 APU liegt ein großer Restglasphasenanteil vor (siehe Abbildung 5.42b und 5.43). Es gibt die durchgängige Schicht an der Grenzfläche zum Stahl, auf der sich Magnesiumchromate ausbilden. Auf dieser kommt es zur Ausbildung weniger, großer Kristallite, bei denen es sich wiederum um ein Calciummagnesiumsilicat, wie den Diopsid, handelt. Vereinzelt liegen auch Zinkchromate vor. Calcium, Silicium und Aluminium liegen in der Restglasphase vor. An dem EDX–Mapping von Eisen ist sehr gut das Fortschreiten der Diffusion, nämlich die Wanderung der Grenzfläche zu erkennen (vergleiche Abbildung 5.43e).

5.4. Einfluss der Fügetemperatur

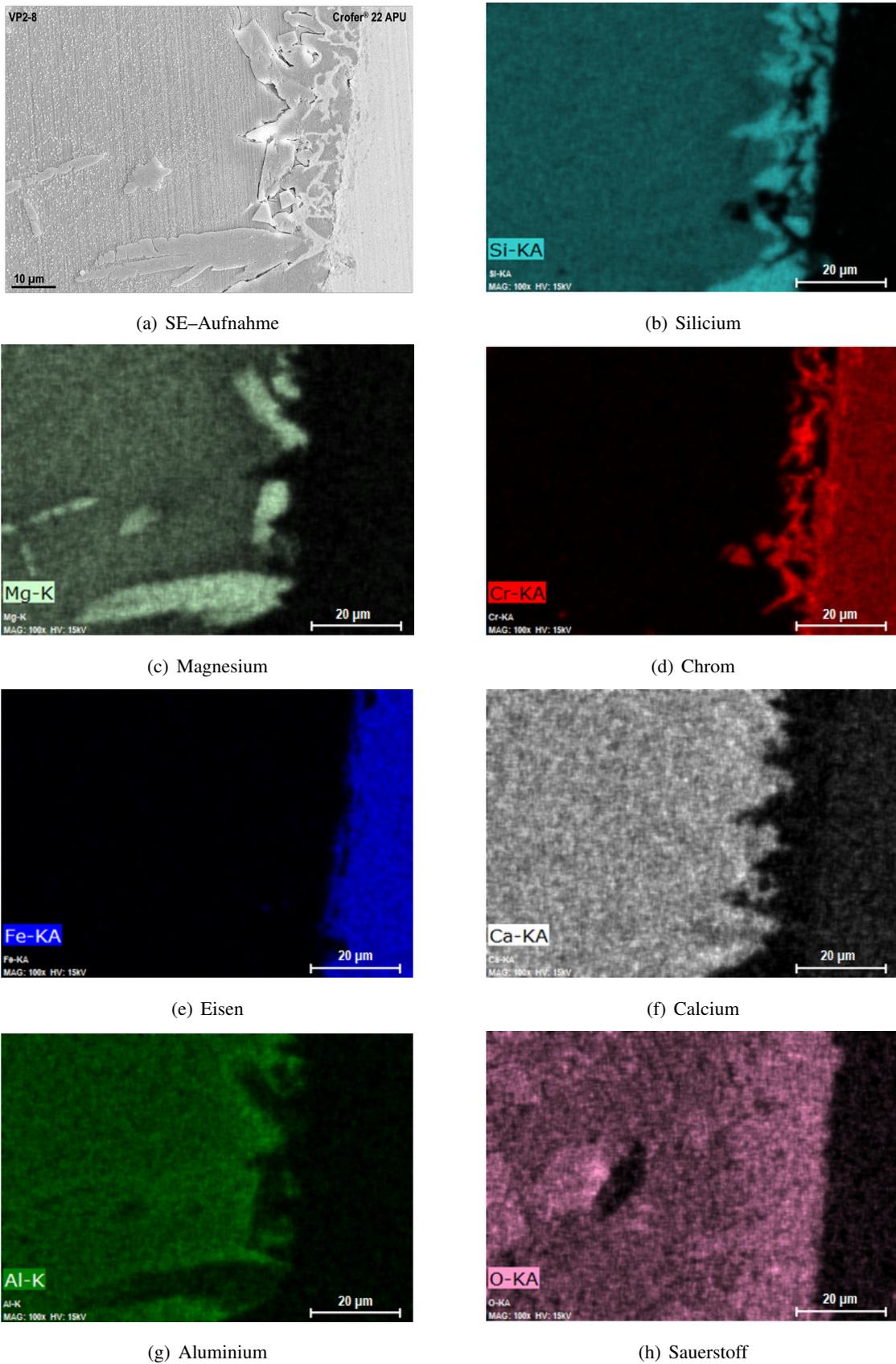


Abbildung 5.43.: SE-Aufnahme und EDX-Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP2-8 und Crofer[®] 22 APU bei einer Fügetemperatur von 1200 °C; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

5. Ergebnisse

VP2-7

Bei 900 °C ist bei einer Fügung mit dem Glaslot VP2-7 eine kontinuierliche Ausbildung der Diopsidschicht an der Grenzfläche zum Stahl (sowohl Crofer[®] 22 APU als auch Crofer[®] 22 H) zu sehen (vergleiche Abbildung 5.44a). Es werden Risse und viele Poren beobachtet. Erhöht man die Fügtemperatur um 50 K auf 950 °C, zeigt sich der Anteil der Glasphase unverändert. Weiterhin bilden sich große Poren und Risse (siehe Abbildung 5.44b). Am Kontakt zu den Stählen ist teilweise eine hellgraue Grenzschicht von ca. 1 µm Dicke zu sehen. Mittels EDX-Messungen kann hier auf einen erhöhten Anteil an Stahllegierungselementen rückgeschlossen werden.

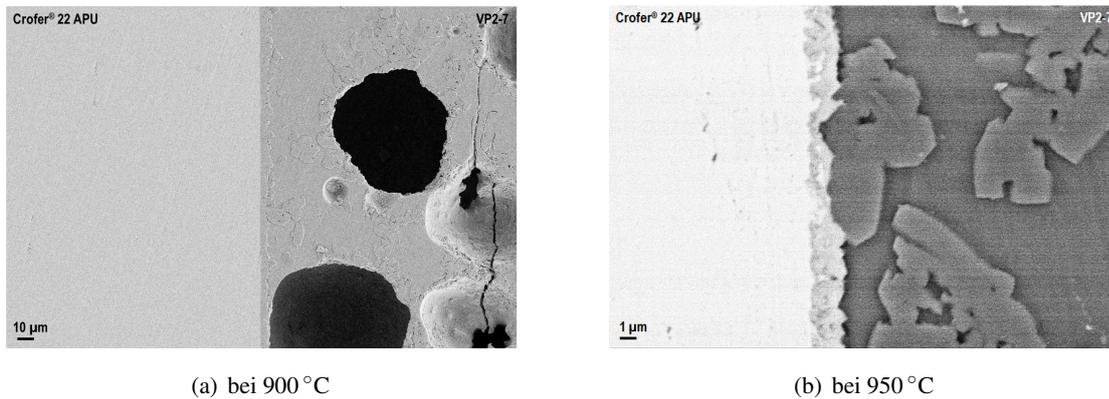


Abbildung 5.44.: SE-Aufnahme von Crofer[®] 22 APU und VP2-7 bei einer Fügtemperatur von 900 °C und BSD-Aufnahme von Crofer[®] 22 APU und VP2-7 bei einer Fügtemperatur von 950 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

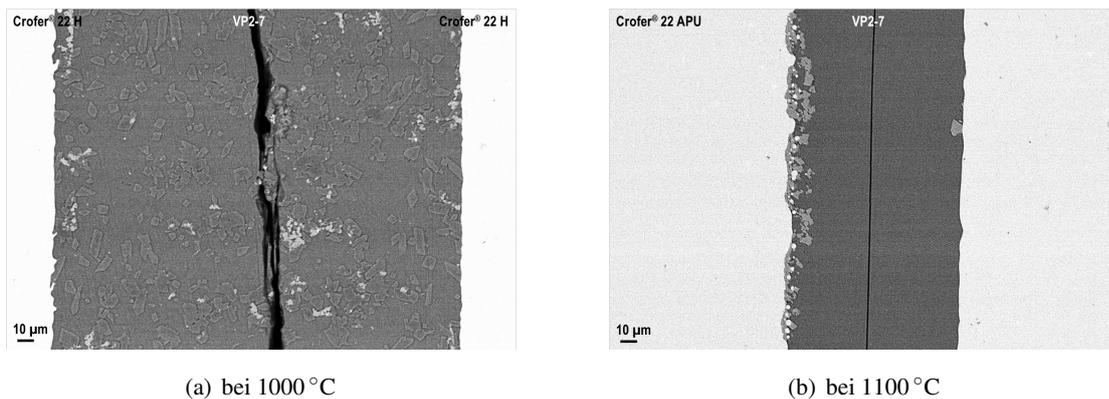


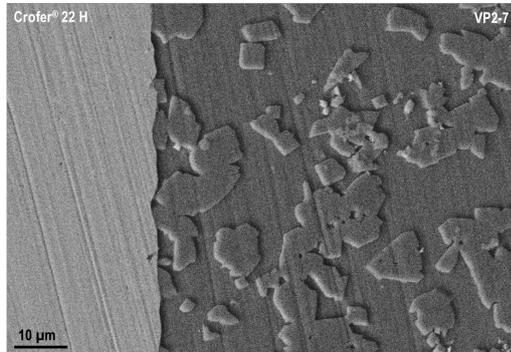
Abbildung 5.45.: BSD-Aufnahme von Crofer[®] 22 H und VP2-7 bei einer Fügtemperatur von 1000 °C und von Crofer[®] 22 APU und VP2-7 bei einer Fügtemperatur von 1100 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

Bei einer Fügtemperatur von 1000 °C zeigen sich Veränderungen in der Grenzfläche. Die glatte Oberfläche des Stahls ist uneben geworden, was auf eine starke Diffusion der Stahlelemente in

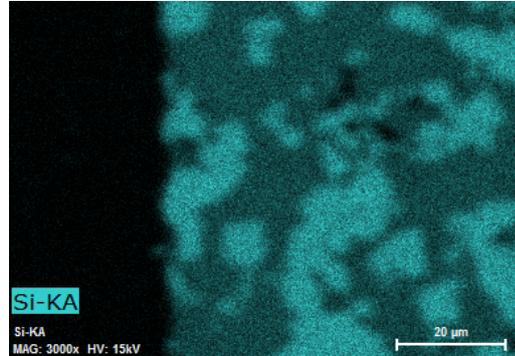
die Glaskeramik hindeutet. Es gibt keine kontinuierliche Kristallitgrenzschicht mehr an der Kontaktschicht zum Stahl. Es ist ein hoher Restglasphasenanteil vorhanden. In der BSD-Aufnahme sind hellere und dunklere Kristallite zu sehen, was auf eine Einlagerung der schwereren Metallbestandteile in einzelne Kristallite hindeutet (siehe Abbildung 5.45a). Im EDX-Mapping ist zu erkennen, dass in den helleren Bereichen Chrom vorliegt, diese jedoch calciumfrei sind (vergleiche Abbildung 5.46). Es konnte keine Eisendiffusion gemessen werden. Aluminium, Silicium und Calcium sind in der Restglasphase vorhanden. Bei einer Fügetemperatur von 1050 °C sind keine Unterschiede gegenüber 1000 °C zu sehen. Bei 1100 °C (siehe Abbildung 5.45b) werden nur noch vereinzelt Kristallite an der beim Einbrand unten liegenden Seite der Glaslotschicht gebildet. Bei den gebildeten Kristalliten handelt es sich um ein Magnesiumchromat. Silicium-, Aluminium-, Calcium- und Magnesiumoxid liegen in der Restglasphase vor. In Abbildung 5.45 ist auch deutlich der Unterschied bei der Erweichung des Glases zu sehen. Bei beiden Proben wurden zwischen den Stahlplättchen Glaslotpresslinge mit einer Höhe von 3 mm eingesetzt. Bei einer Fügetemperatur von 1000 °C erhält man nach der Fügung eine Dicke der Glaslotschicht von ca. 230 µm, bei einer Fügetemperatur von 1100 °C nur noch von knapp 100 µm. Bei 1150 °C liegt fast ausschließlich ein glasiger Bereich vor (vergleiche Abbildung 5.47). Die übrigen Partikel sind aus Eisen und Chrom und Mangan. Der glasige Bereich enthält durchgehend Silicium, Mangan, Chrom, Aluminium, Calcium und Magnesium.

Bei 1200 °C ist das Gefüge ähnlich wie bei 1150 °C. Im inneren Bereich zwischen den Stahlplatten gibt es nur vereinzelt Kristallite. Diese sind im Querschnitt viereckig oder wachsen als Dreiecke von der Grenzfläche. Vereinzelt bildet sich ein Sekundärkristall auf den gebildeten Kristalliten (siehe Abbildung 5.48). Im Bereich der Dreiphasengrenze zur Luft haben sich mehrere kleinere Kristallite gebildet. In Abbildung 5.49 ist der Bereich der Dreiphasengrenze an Crofer[®] 22 APU zu sehen.

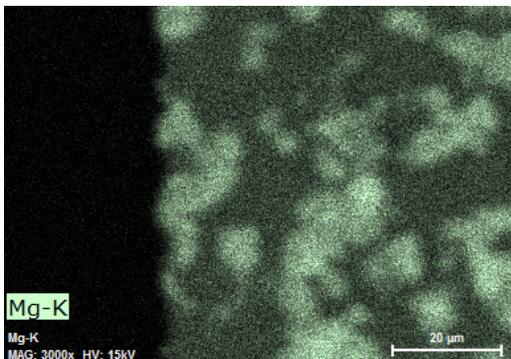
5. Ergebnisse



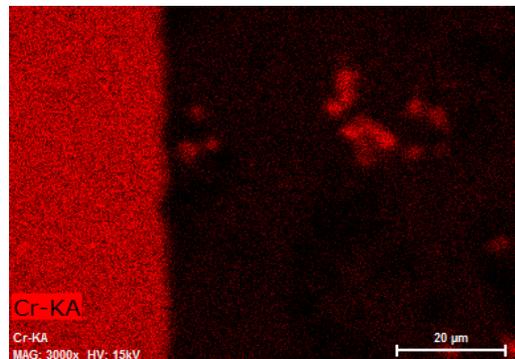
(a) SE-Aufnahme



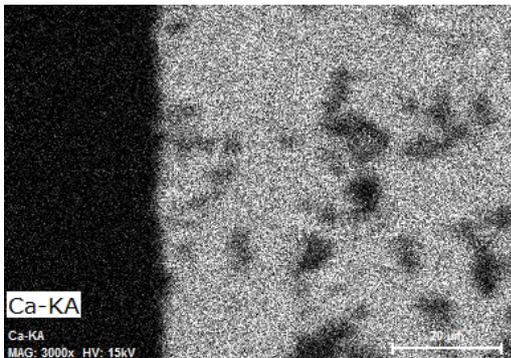
(b) Silicium



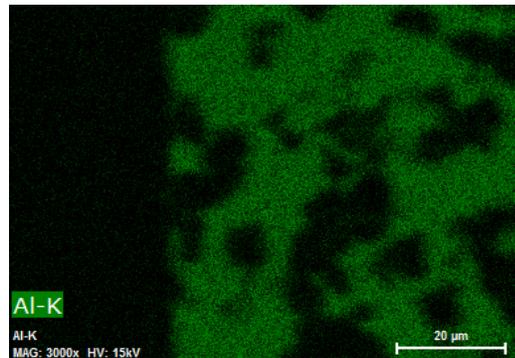
(c) Magnesium



(d) Chrom



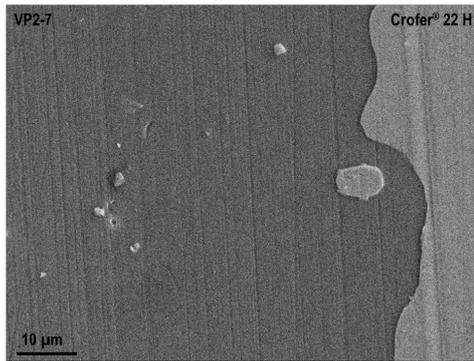
(e) Calcium



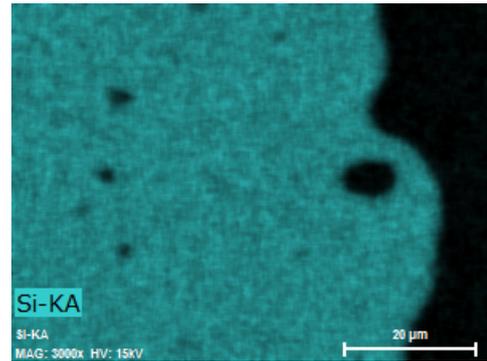
(f) Aluminium

Abbildung 5.46.: SE-Aufnahme und EDX-Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP2-7 und Crofer[®] 22 H bei einer Füge­temperatur von 1000 °C; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

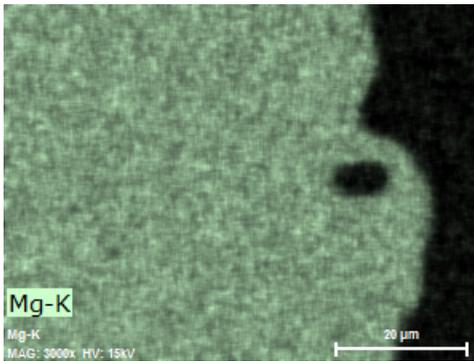
5.4. Einfluss der Fügetemperatur



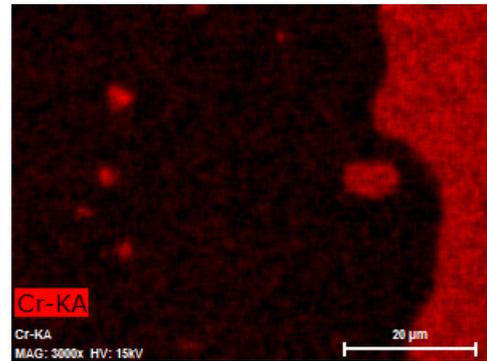
(a) SE-Aufnahme



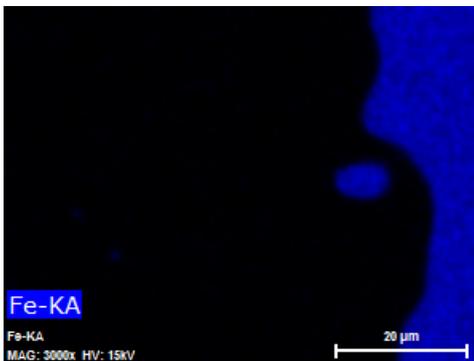
(b) Silicium



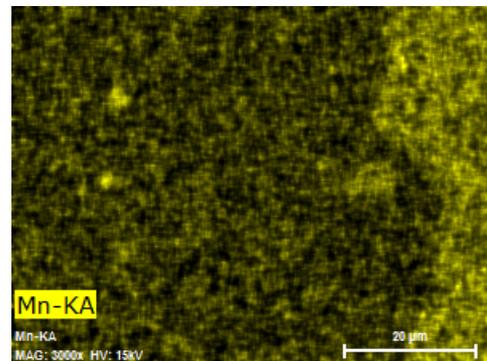
(c) Magnesium



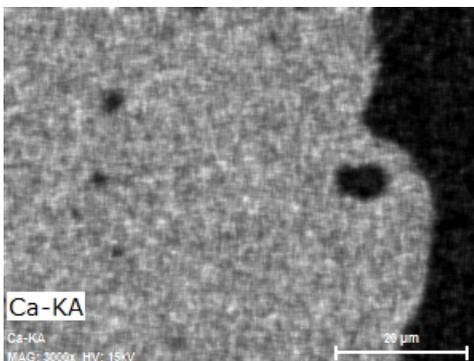
(d) Chrom



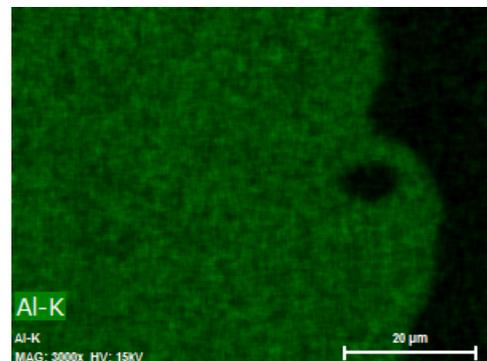
(e) Eisen



(f) Mangan



(g) Calcium



(h) Aluminium

Abbildung 5.47.: SE-Aufnahme und EDX-Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP2-7 und Crofer[®] 22 H bei einer Fügetemperatur von 1150 °C, Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.

5. Ergebnisse

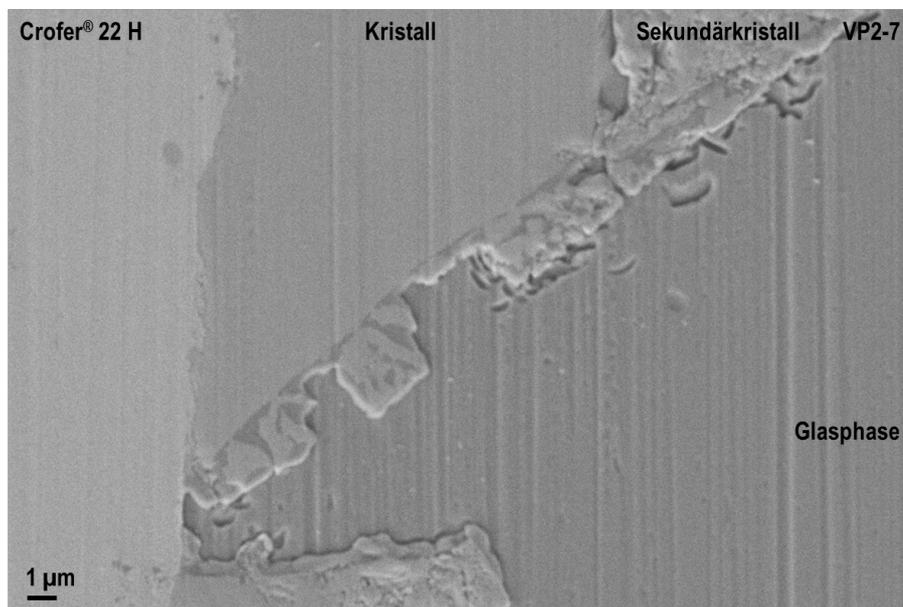
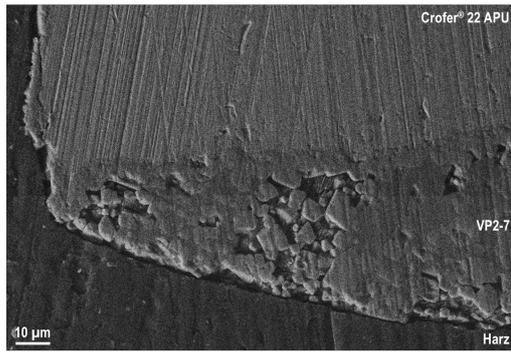
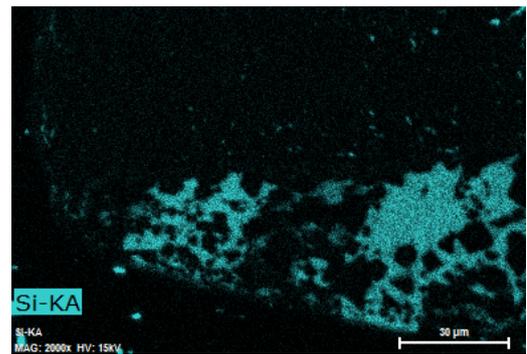


Abbildung 5.48.: SE2–Aufnahme von VP2-7 an Crofer[®] 22 H mit einer Füge­temperatur von 1200 °C mit 5 kV und einem Probenabstand von 12 mm; Probe mit HF ange­ätzt und Pt-besputtert.

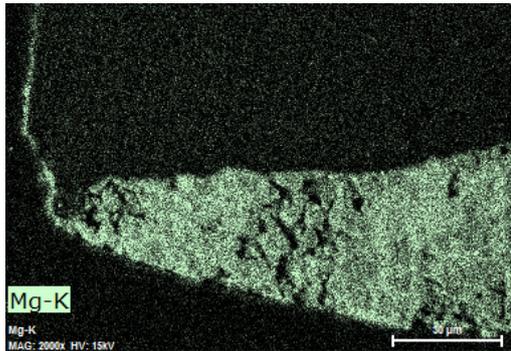
5.4. Einfluss der Fügetemperatur



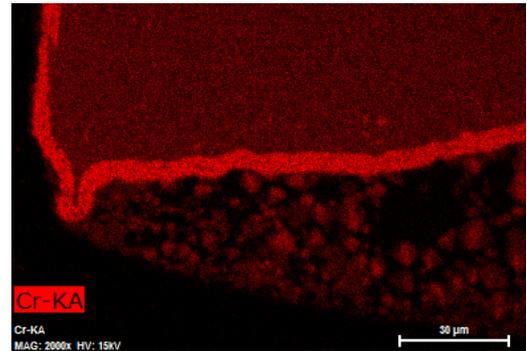
(a) SE-Aufnahme



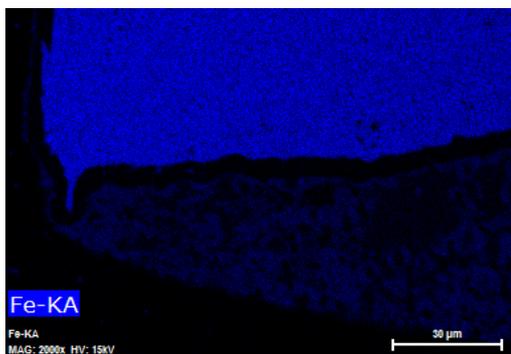
(b) Silicium



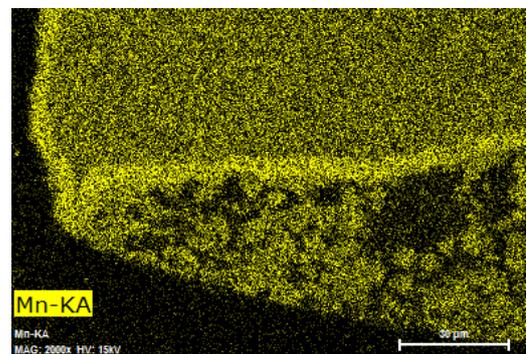
(c) Magnesium



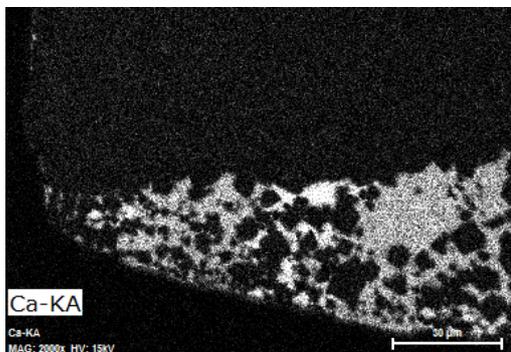
(d) Chrom



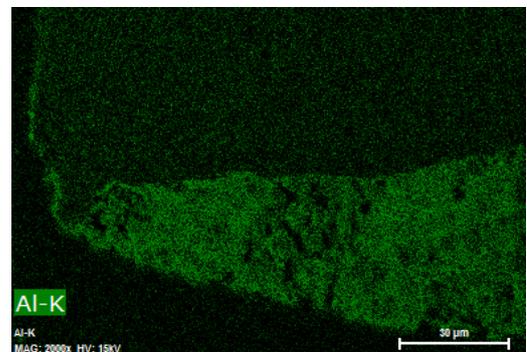
(e) Eisen



(f) Mangan



(g) Calcium



(h) Aluminium

Abbildung 5.49.: SE-Aufnahme und EDX-Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP2-7 und Crofer[®] 22 APU bei einer Fügetemperatur von 1200 °C; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

5. Ergebnisse

Tabelle 5.6.: Tabellarische Darstellung der Ergebnisse der Variation der Fügetemperatur

Fügetemperatur	VP1-11	VP2-10	VP2-8	VP2-7
900°C				
950°C				
1000°C				
1050°C				
1100°C				
1150°C				
1200°C				

Legende

	Durchgängige Kristallschicht zum Stahl
	Bildung von Cr- und Mn-freien Kristallphasen
	Porenbildung, keine Stahlelemente in den Kristallphasen, nur direkt am Stahl
	Bildung von Cr- bzw. Mn-haltigen Kristallphasen
	Cr und Mn in der Glasphase

Kristallisationsverhalten von VP2-7

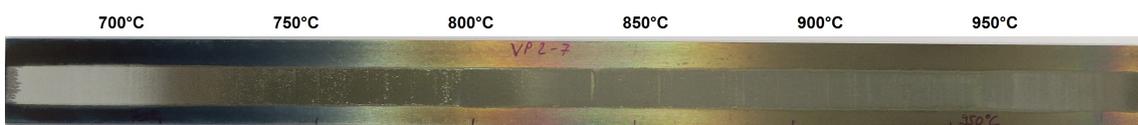


Abbildung 5.50.: Gradientenofenprobe von VP2-7 auf Crofer[®] 22 H im Temperaturbereich von 700–950 °C (von links nach rechts).

Da VP2-7 die niedervisköseste glasbildende Schmelze der Reihe ist, wurde an diesem Glas das Kristallisationsverhalten, vergleichbar mit den Untersuchungen an VP1-11 (siehe Kapitel 5.1), detailliert untersucht. Aufgrund des starken Verlaufes des Glaslotes wurde es hier bei den Gradientenofenuntersuchungen bis 950 °C belassen. In Abbildung 5.50 ist die Probe aus Crofer[®] 22 H mit einer aufgerakelten VP2-7-Schicht zu sehen, die im Gradientenofen 2 Stunden einem Temperaturbereich von 700–950 °C ausgesetzt war. Wie beim Glas VP1-11 liegt im kälteren, linken Bereich die Glasschicht wie bei der Auftragung noch weiß wirkend vor. Allerdings ist hier schon ab ca. 720 °C eine Graufärbung der Schicht zu sehen, was ein Einsetzen des Sinterns anzeigt.

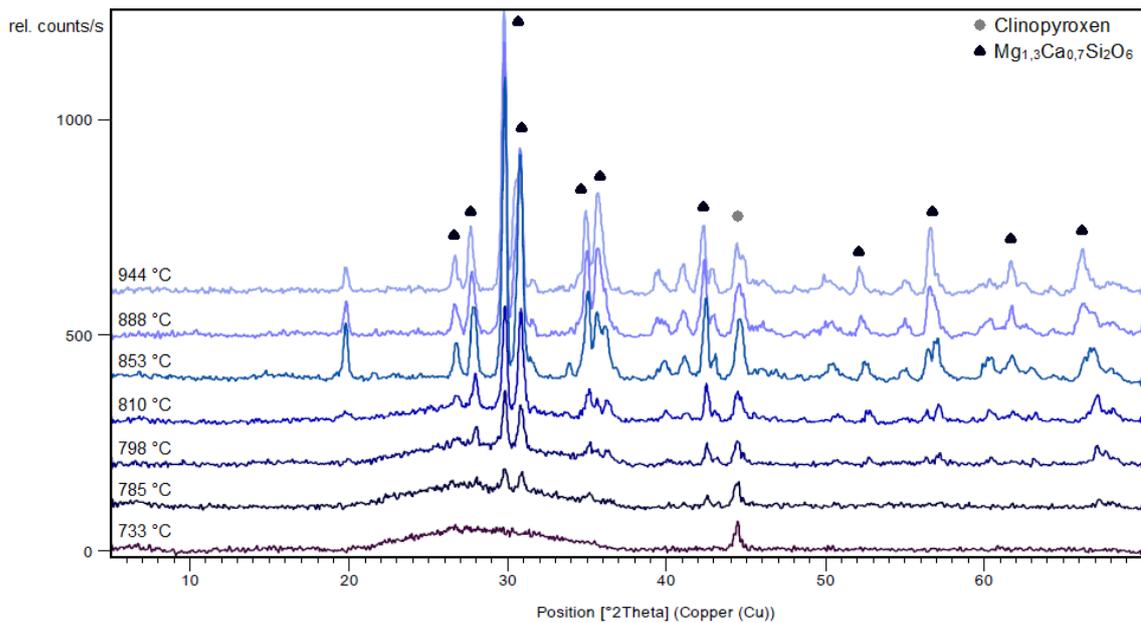


Abbildung 5.51.: Auftragung der XRD-Spektren von Abbildung 5.50 an ausgewählten Temperaturen. Zur besseren Lesbarkeit wurden die einzelnen Diffraktogramme auf der y-Achse nach oben verschoben, so dass hier nur die relativen counts/s dargestellt sind.

Ab 740 °C erscheint die Probe bei visueller Betrachtung glasig-glänzend. Ab ca. 775 °C wird die Schicht wieder weißlich-grauer, was das Einsetzen der Kristallisation anzeigt. Ab ca. 815 °C ist die Schicht matt. Es liegt nun ein kristalliner Bereich vor. Rastert man die Probe im XRD ab, ist zu erkennen, wann die Kristallisation startet. Auffällig ist, dass entgegen des visuellen Erscheinungsbildes schon ab 715 °C (vergleiche Abbildung 5.51 bei 733 °C) ein Reflex zu erkennen ist, der bei 733 °C deutlich ausgeprägt ist. Dieses lässt sich auf die Bildung von Clinopyroxen ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) zurückführen. Ab 785 °C sind weitere Reflexe im amorphen Bereich zwischen 29 und 31 °2Theta und bei 43 °2Theta detektierbar. Diese Reflexe können einem Magnesium-Calcium-Clinopyroxen ($\text{Mg}_{1,3}\text{Ca}_{0,7}\text{Si}_2\text{O}_6$) zugeordnet werden. Ab 853 °C ist kein amorpher Bereich mehr vorhanden. Ab ca. 888 °C sind keine Veränderungen in den Reflexen mehr zu sehen. Es wird hier nicht der charakteristische Quarz-Reflex bei etwa 27 °2Theta detektiert.

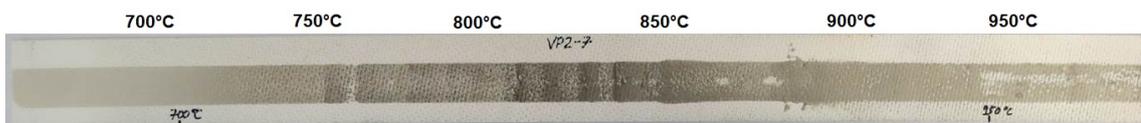


Abbildung 5.52.: Gradientenofenprobe von VP2-7 auf einer Aluminiumoxidfaserplatte im Temperaturbereich von 700–950 °C (von links nach rechts).

In Abbildung 5.52 ist eine Probe aus einer Aluminiumoxidfaserplatte mit einer aufgerakelten VP2-

5. Ergebnisse

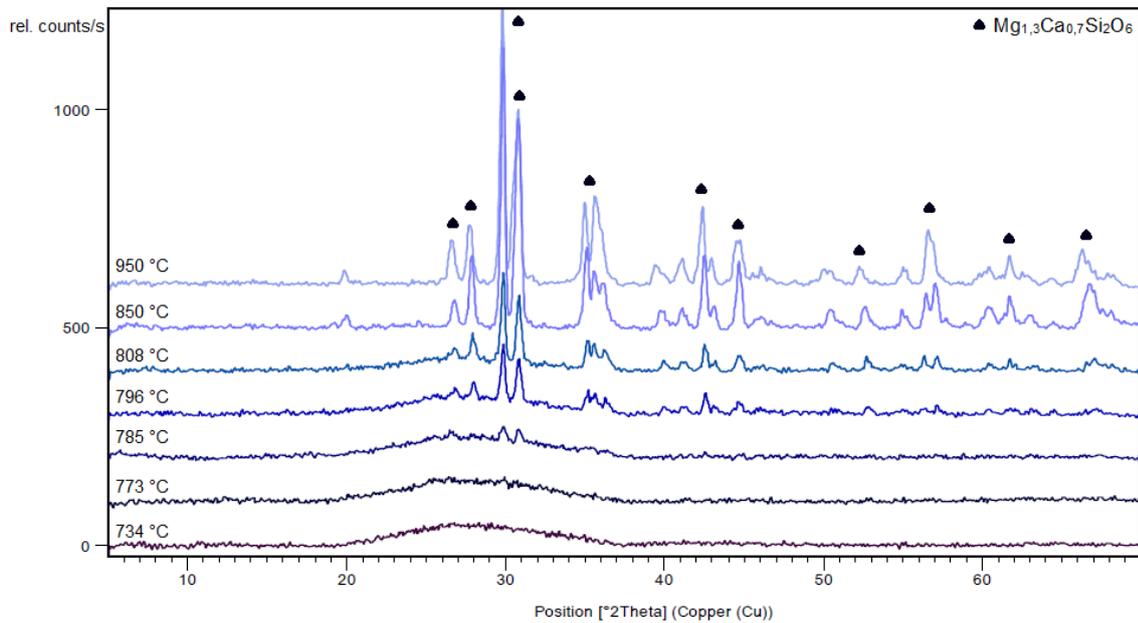


Abbildung 5.53.: Auftragung der Röntgendiffraktogramme von Abbildung 5.52 an ausgewählten Temperaturen. Zur besseren Lesbarkeit wurden die einzelnen Diffraktogramme auf der y-Achse nach oben verschoben, so dass hier nur die relativen counts/s dargestellt sind.

7-Schicht zu sehen, die im Gradientenofen 2 Stunden einem Temperaturbereich von 700–950 °C ausgesetzt war. Mit diesem Versuch sollten die Einflüsse des Stahlsubstrates auf das Kristallisationsverhalten überprüft werden. Im kälteren linken Bereich ist die Glasschicht matt hellgrau und geht ab ca. 730 °C in ein dunkleres Grau über. Ab 740 °C ist die Probe dunkelgrau und visuell glasig-glänzend. Ab ca. 890 °C wird die Schicht wieder matt. Es liegt nun ausschließlich ein kristalliner Bereich vor. In den Röntgendiffraktogrammen ist zu erkennen, wann die Kristallisation startet. Im Gegensatz zu den Messungen auf Stahl ist hier kein Reflex bei 44 ° 2θ zu sehen (vergleiche Abbildungen 5.51 und 5.53). Es liegt bis 785 °C ausschließlich eine amorphe Glasphase vor. Bei 785 °C sind erste Reflexe zu sehen, die sich auf die Bildung eines Magnesium–Calcium–Clinopyroxen ($\text{Mg}_{1,3}\text{Ca}_{0,7}\text{Si}_2\text{O}_6$) zurückführen lassen. Ab 850 °C ist kein amorpher Bereich mehr vorhanden. Bis 950 °C sind nur noch minimale Veränderungen in den Reflexen zu sehen.

Somit konnte gezeigt werden, dass das zu fügende Material, also das Material, das an der Grenzfläche vorliegt, den Fügeprozess und das Verhalten des glaskeramischen Lotes stark beeinflusst. So fungiert der Stahl in diesem Fall als Keimbildner und unterstützt die Kristallisation an der Grenzfläche zum Stahl. Dies bestätigt auch die Ergebnisse aus Kapitel 5.4.1, Abbildung 5.44.

5.5. Verhalten bei Langzeituntersuchungen

Da das Glaslot im Stackbetrieb bei mobilen Anwendungen über mindestens 7500 Stunden und 250 Zyklen und im stationären Betrieb über mehr als 20000 Stunden stabil laufen muss, wurde überprüft, wie sich das Glaslot unter den Betriebsbedingungen verhält. Um sich den typischen Betriebsbedingungen anzunähern, wurden gefügte Proben über 500 bis 2000 Stunden unter unterschiedlichen Bedingungen bei 800 °C ausgelagert.

5.5.1. Unter erhöhter Temperatur

Um das Verhalten über die Zeit beschleunigt darstellen zu können, wurden mehrere mit den Gläsern VP1-11, VP2-7, VP2-8 und VP2-10 gefügte Q50-Proben (vgl. Kapitel 4.10) über 1000 Stunden bei 800 °C an Luft ausgelagert. Dabei kam es zu Temperaturschwankungen von 780 °C bis 810 °C. Auch die reine Glaskeramik wurde mitausgelagert, um den Restglasphasenanteil nach 1000 Stunden Auslagerung zu bestimmen (vergleiche Tabelle A.1). Der Restglasphasenanteil liegt, wie über eine Auswertung der Diffraktogramme der Proben mit internem Standard nach Rietveld ermittelt wurde, bei 3 – 19 %. Bei allen 4 Gläsern ist bei der Auslagerung über 1000 Stunden ein deutliches Kristallwachstum zu sehen (vergleiche Abbildung 5.54). Die Restglasphase bildet sich zurück und an den Grenzen der Kristallite zu der Restglasphase entstehen Risse. Bei der ersten Auslagerungsreihe wurden nur wenige Proben der hier betrachteten Glaslote ausgelagert, was aber keine statistische Aussage bzgl. Dichte und elektrischer Isolation zuließ. Um statistisch auswertbare Proben zu erreichen, wurde die Auslagerung mit Proben der Gläser VP1-11, VP2-8 und VP2-10 erneut durchgeführt. Da alle Proben mit der äußerst niederviskosen glasbildenden Schmelze VP2-7 nach der Auslagerung elektrisch leitfähig waren, wurde dieses beim Reproduktionsversuch nicht berücksichtigt. Beim zweiten Versuch konnten so deutlich mehr Proben ausgelagert werden. Über diesen Zeitraum blieben über 85 % der Proben dicht. Beim hochviskosen VP1-11 bleiben die meisten Proben elektrisch isolierend, wohingegen sie bei den niederviskosen glasbildenden Schmelzen, VP2-8 und VP2-10, leitfähiger werden (siehe Tabelle A.2). Bei der niederviskosen glasbildenden Schmelze von VP2-7 können an jeder Stelle im Glaslot Stahlelemente detektiert werden. Auch beim Glaslot VP2-8 lässt sich in einer Entfernung von 15 µm zur Fügegrenzfläche Mangan mittels EDX detektieren. Im Gegensatz dazu konnten in der glasbildenden Schmelze von VP2-10 auch in einer Entfernung von nur 10 µm keine Stahlbestandteile gefunden werden. Bei der glasbildenden Schmelze von VP1-11 wurden im Abstand von 10 µm keine Signale der Stahlelemente aufgenommen, in einem Abstand von 5 µm konnten diese jedoch in der Restglasphase nachgewiesen werden.

5. Ergebnisse

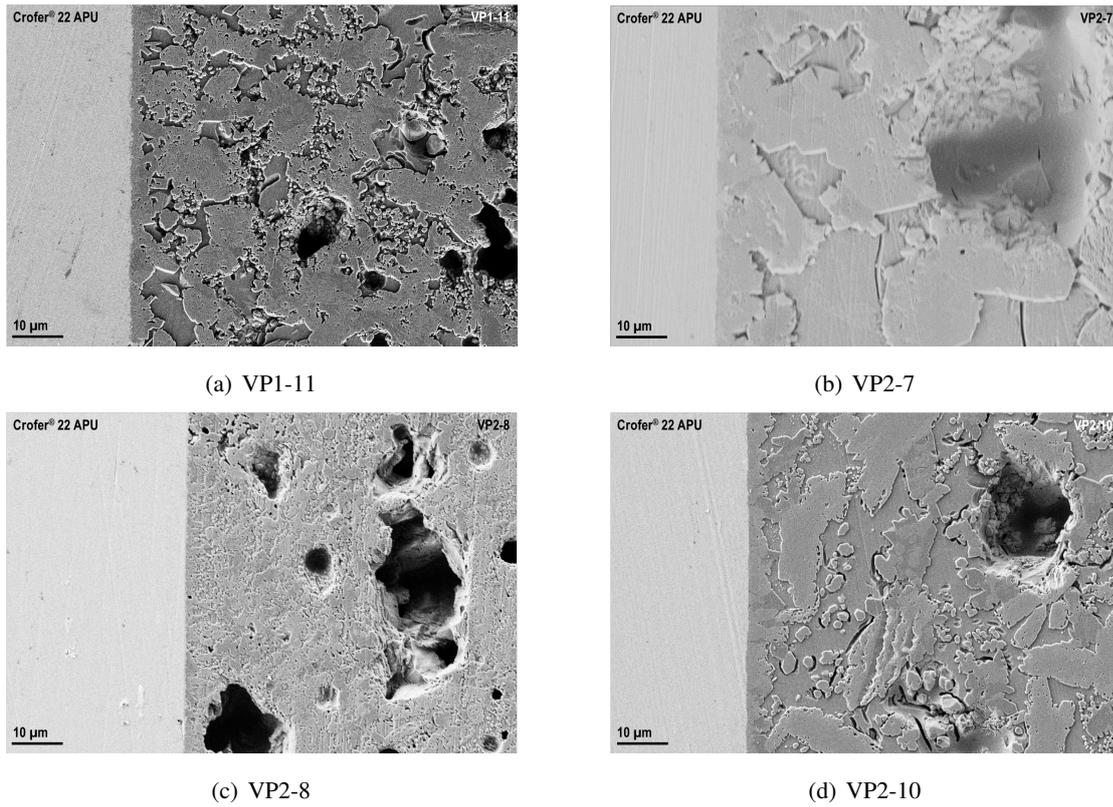


Abbildung 5.54.: SE–Aufnahme an der Grenzfläche von VP1-11, VP2-7, VP2-8 und VP2-10 und Crofer[®] 22 APU bei einer Füge­temperatur von 900 °C und nach einer Auslage­rung über 1000 Stunden bei 800 °C; alle Proben Querschliffe, poliert, mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

5.5.2. Unter erhöhter Temperatur und angelegter Spannung

Um den Betrieb der Brennstoffzelle besser zu simulieren, wurden nun gefügte Stackebenen aus Crofer[®] 22 APU und Crofer[®] 22 H bei 800 °C mit einer angelegten Spannung von 1,3 V über einen Zeitraum von 250 und 500 Stunden ausgelagert (vergleiche Kapitel 4.12).

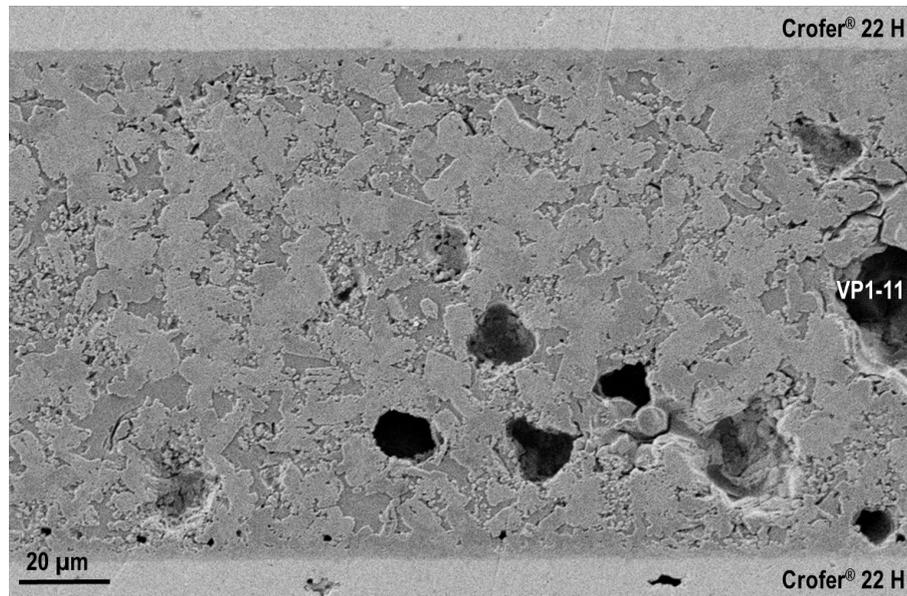


Abbildung 5.55.: SE–Aufnahme eines Querschnitts durch ein Bauteil aus Crofer[®] 22 H und VP1-11, das 500 Stunden bei 800 °C und 1,3V ausgelagert wurde, Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

Wie in Abbildungen 5.55 und 5.56 zu sehen ist, kommt es beim VP1-11 über die Zeit zu einem Kristallwachstum, auch bei der durchgängigen Kristallschicht an der Grenze zum Stahl. Der Glasphasenanteil geht zurück. Die ursprünglich gebildeten kleinen Poren vereinigen sich zu wenigen großen Poren. Um die Kristallite kommt es teilweise zu einer Rissbildung. Dies ist an verschiedenen Stellen zu sehen. An einzelnen Stellen können Spuren von Chrom und Mangan in Entfernung von 5 µm im Glaslot detektiert werden.

Es konnte kein Unterschied zwischen den beiden der Gleichspannung ausgesetzten Seiten beobachtet werden.

5. Ergebnisse

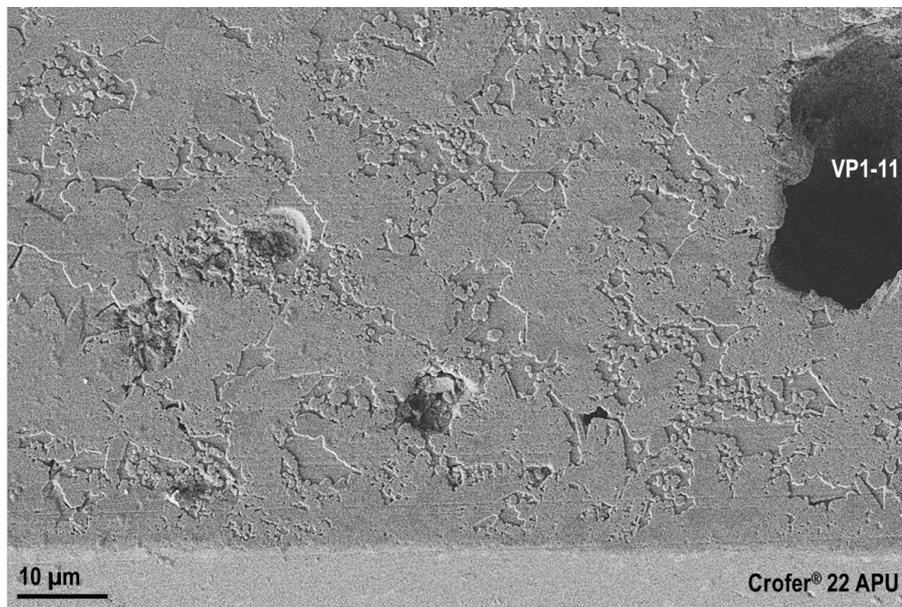


Abbildung 5.56.: SE-Aufnahme eines Querschnitts durch ein Bauteil aus Crofer[®] 22 APU und VP1-11, das 500 Stunden bei 800 °C und 1,3V ausgelagert wurde; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

5.5.3. Unter Dualgasatmosphäre

Um die Dualgasatmosphäre im Betrieb zu simulieren, wurden Rohrproben (vergleiche Kapitel 4.12, Abbildung 4.9) gefertigt. Es wurden die Kopfseiten zweier 3 cm langer Rohrstücke aus Crofer[®] 22 H mit einem Außendurchmesser von 1,5 cm und einem Innendurchmesser von 0,5 cm mit dem jeweiligen Glaslot aneinander gefügt. Die Außenseite wurde von Luft umströmt und durch das Innenrohr floss ein Gemisch aus Argon mit 4 Volumenprozent Wasserstoff (siehe Kapitel 4.12, Abbildung 4.9). Alle Proben wurden 500 Stunden dieser Atmosphäre ausgesetzt. Mit Glas VP1-11 gefügte Proben wurden zusätzlich 1000, 1500 und 2000 Stunden ausgelagert. Alle Proben blieben über diesen Zeitraum gasdicht.

VP1-11

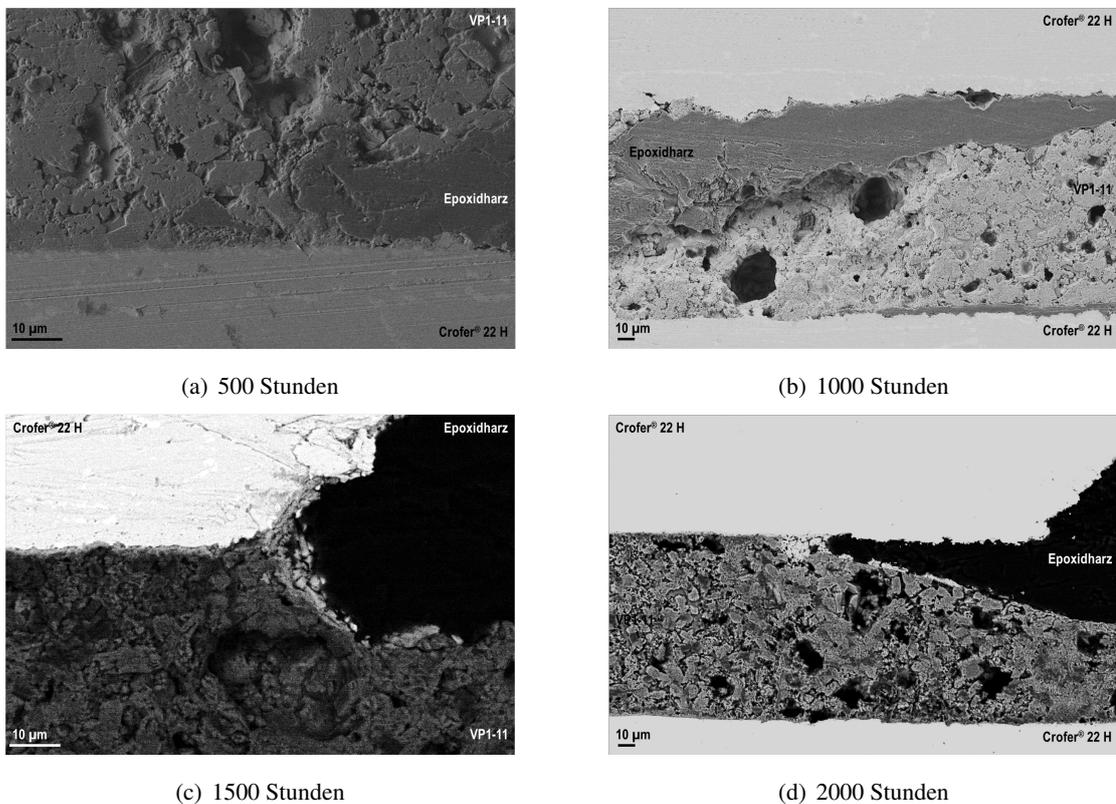


Abbildung 5.57.: SE- bzw. BSD-Aufnahmen an der Grenzfläche von VP1-11 und Crofer[®] 22 H bei einer Fügetemperatur von 900 °C und einer Auslagerung über 500–2000 Stunden bei 800 °C auf der Luftseite; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

Das Verhalten der Fügung mit dem Glas VP1-11 wurde über 2000 Stunden untersucht. In Abbildung 5.57 sind die Gefügebilder an der Dreiphasengrenze Crofer[®] 22 H – VP1-11 – Luft und in

5. Ergebnisse

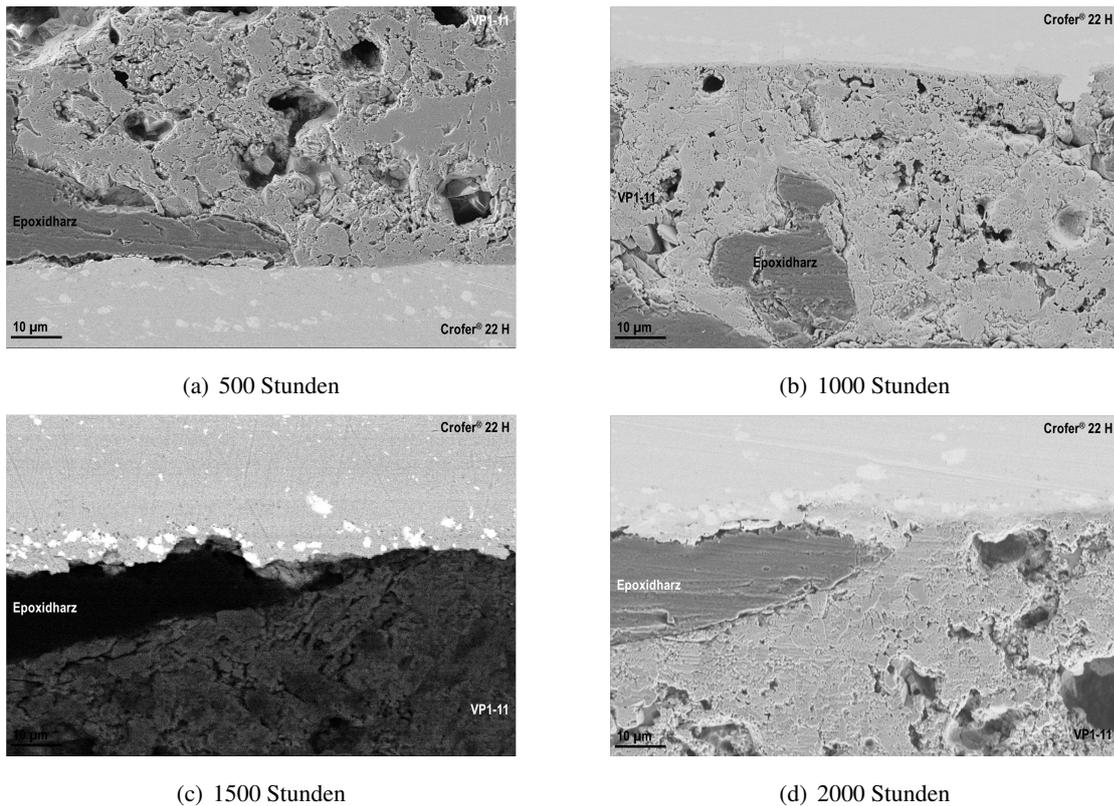


Abbildung 5.58.: SE- bzw. BSD-Aufnahmen an der Grenzfläche von VP1-11 und Crofer[®] 22 H bei einer Füge­temperatur von 900 °C und einer Auslagerung über 500–2000 Stunden bei 800 °C auf der Wasserstoffseite; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

Abbildung 5.58 die Gefügebilder an der Dreiphasengrenze Crofer[®] 22 H – VP1-11 – Wasserstoff–Argon–Gemisch für die unterschiedlichen Auslagerungsdauern einander gegenüber gestellt. Unter dem Einfluss beider Atmosphären ist ein deutliches Kristallwachstum zu beobachten. Dies führt zu vereinzelt sehr großen Quarzkristalliten von einer Länge von ca. 10 µm und einer Breite von 20 µm bei einer Glaslotschichtdicke von 110 µm. Es ist nahezu keine Restglasphase vorhanden und die Poren, die sich bei der Fügung aufgrund von vermindertem Fügedruck im Randbereich gebildet haben, bleiben über die Zeit erhalten. Diese agglomerieren deutlich weniger als bei den niedrig viskoser­en glasbildenden Schmelzen (vergleiche Abbildungen 5.57, 5.58, 5.60, 5.62). Vereinzelt kommt es zur Bildung sehr kleiner Risse an den Kristallitgrenzen.

An der Dreiphasengrenze Crofer[®] 22 H – VP1-11 – Wasserstoff–Argon–Gemisch konnte einmal nach 1000 Stunden in einem Abstand von 20 µm zum Stahl Mangan detektiert werden. Dieser Effekt ließ sich jedoch bei keiner anderen Probe und auch nur an einer Stelle beobachten, sodass man davon ausgehen kann, dass es unter dem Einfluss der Wasserstoffatmosphäre zu keiner nennenswert veränderten Diffusion kommt (vergleiche Abbildung 5.58). An der Dreiphasengrenze

5.5. Verhalten bei Langzeituntersuchungen

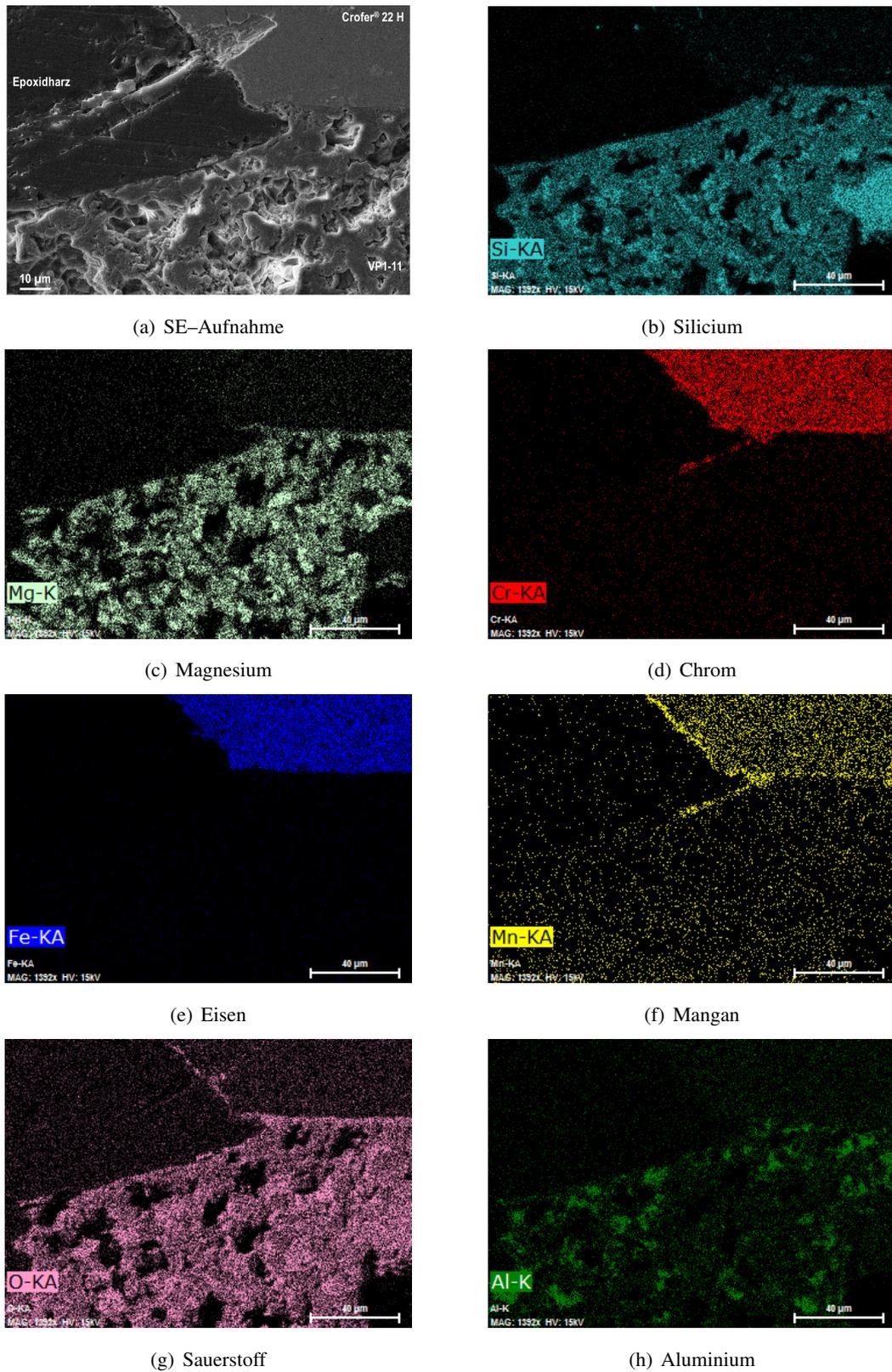
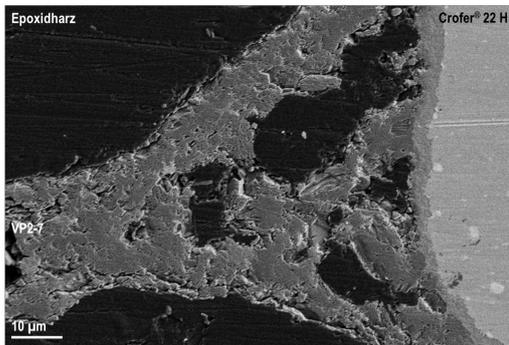


Abbildung 5.59.: SE-Aufnahme und EDX-Mappings der einzelnen Elemente an der Dreiphasengrenze VP1-11 – Crofer® 22 H – Luft bei einer Fügetemperatur von 900 °C und einer Auslagerung von 2000 Stunden bei 800 °C unter Dualgasatmosphäre; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

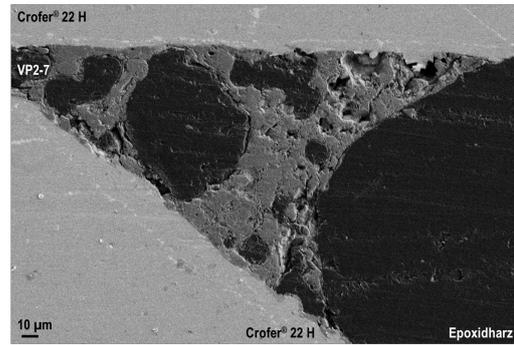
5. Ergebnisse

Crofer[®] 22 H – VP1-11 – Luft lässt sich die Ausbildung eines helleren, sehr dünnen Streifens an der Außenseite des Glaslotes beobachten (vergleiche Abbildung 5.57). Dieser wird über die Zeit länger. So reicht er nach 500 Stunden bis zu 20 μm in die Fügezone hinein. Nach 1500 Stunden hat diese Linie eine Länge von 10 – 30 μm und nach 2000 Stunden von 40 – 90 μm . Mittels EDX konnte nachgewiesen werden, dass es sich hierbei um Chrom und Mangan handelt (siehe Abbildung 5.59). Da diese Elemente jedoch hier ausschließlich an der Außenseite bzw. Oberfläche des Glaslotes entlang diffundieren, liegt hier eine Oberflächendiffusion vor. Durch das Vorliegen schräger Lotkonturen ist die Grenzfläche zu den Gasen länger als die Höhe der Lotkontur. So ist die Volumendiffusion, über die Spalthöhe betrachtet, langsamer zu sehen und liegt nach 2000 Stunden bei 20 μm , was bei einer Glaslotschichtdicke bzw. Spaltdicke von 110 μm noch nicht kritisch ist.

VP2-7



(a) VP2-7 an Luft



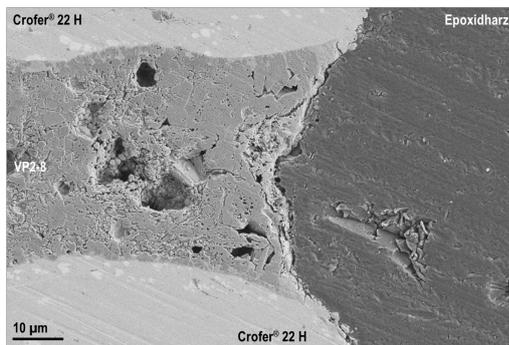
(b) VP2-7 an Ar4vol%H2

Abbildung 5.60.: SE–Aufnahmen an der Grenzfläche von VP2-7 und Crofer[®] 22 H bei einer Fügtemperatur von 900 °C und einer Auslagerung über 500 Stunden bei 800 °C in Dualgasatmosphäre; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.

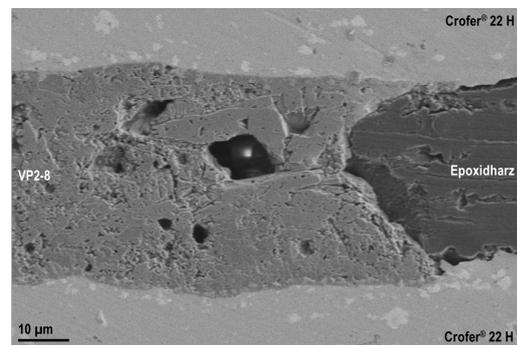
In Abbildung 5.60 sind die Dreiphasengrenzen von VP2-7, Crofer[®] 22 H und Luft bzw. Wasserstoff in Argon einander gegenüber gestellt. Es ist kein Unterschied des Verhaltens des Glaslotes unter den jeweiligen Atmosphären zu sehen. Es kommt zu einem Kristallwachstum, einem Wachstum der Poren und einem deutlichen Rückgang der Restglasphase. In 15 µm Entfernung vom Stahl lässt sich ein sehr intensives Chromsignal aufnehmen. In 25 µm Entfernung zum Stahl im Kristallit lässt sich kein Chromsignal detektieren. Es liegt ein Calciumalumosilicat vor, bei dem einige Calciumatome durch Magnesiumatome ersetzt sind.

5. Ergebnisse

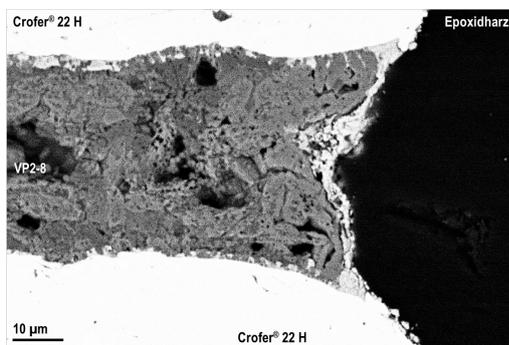
VP2-8



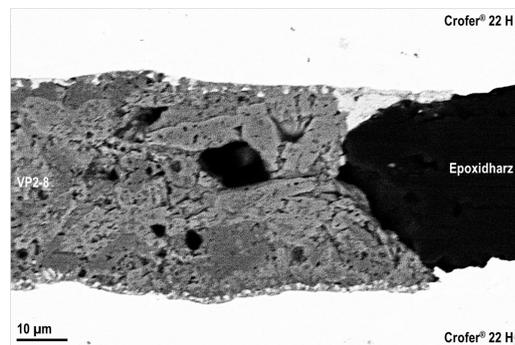
(a) VP2-8 an Luft



(b) VP2-8 an Ar4vol%H2



(c) VP2-8 an Luft, BSD-Aufnahme

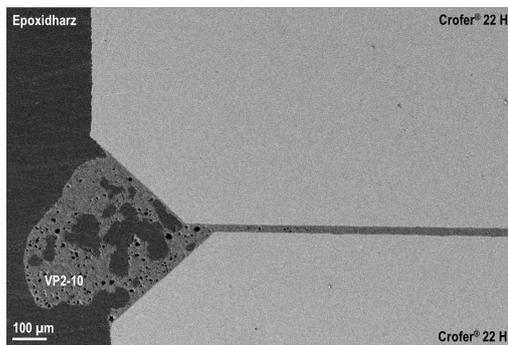


(d) VP2-8 an Ar4vol%H2, BSD-Aufnahme

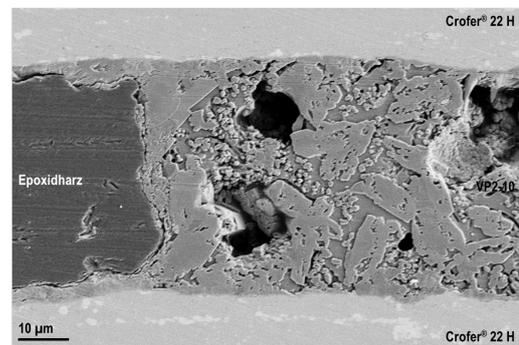
Abbildung 5.61.: SE-Aufnahme bzw. BSD-Aufnahme an der Grenzfläche von VP2-8 und Crofer[®] 22 H bei einer Füge­temperatur von 900 °C und einer Auslagerung über 500 Stunden bei 800 °C in Dualgasatmosphäre; alle Proben Querschliffe, poliert, mit 1% HF angeätzt und mit Pt besputtert.

Auch bei der glasbildenden Schmelze von VP2-8 kommt es zu einem starken Kristallwachstum. Im Gegensatz zum VP2-7 bleiben hier die kleinen Poren teilweise erhalten. Es gibt nach 500 Stunden Betrieb nahezu keine Restglasphase mehr. Die Kristallite ähneln in der Form einem Obelisken, siehe Abbildung 5.61b. Beim VP2-8 kommt es an den Grenzflächen zum Stahl und an der Grenzfläche zur Luft zu einer Diffusion von Chrom in das Glaslot. Dies ist in Abbildung 5.61c und d, den mittels Rückstreu­detektor aufgenommenen REM-Bildern, zu sehen. Dies kann durch EDX-Messungen bestätigt werden.

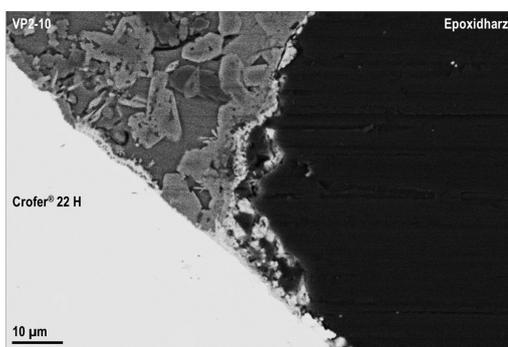
VP2-10



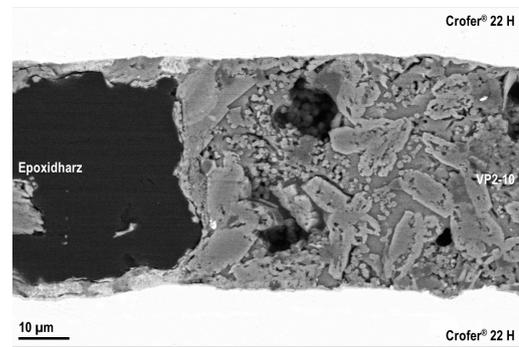
(a) VP2-10 an Luft



(b) VP2-10 an Ar4vol%H₂



(c) VP2-10 an Luft, BSD–Aufnahme



(d) VP2-10 an Ar4vol%H₂, BSD–Aufnahme

Abbildung 5.62.: SE–Aufnahme bzw. BSD–Aufnahmen der ternären Grenzflächen von VP2-10 und Crofer[®] 22 H mit der jeweiligen Atmosphäre bei einer Fügetemperatur von 900 °C und einer Auslagerung über 500 Stunden bei 800 °C in Dualgasatmosphäre; alle Proben Querschliffe, poliert, mit 1% HF angeätzt und mit Pt besputtert.

Im Gegensatz zu den anderen glasbildenden Schmelzen ist beim Glas VP2-10 nach der Auslagerung noch ein hoher Restglasphasenanteil vorhanden. An der Luftseite kommt es zur Bildung sehr großer Poren (siehe Abbildung 5.62a und b). Im Rückstreudetektor ist an der Dreiphasengrenze auf der Luftseite teilweise eine dünne helle Linie zu sehen, die nach 50 µm endet und nach EDX–Analysen auf eine Chromdiffusion zurückzuführen ist (vergleiche Abbildung 5.62c). Auf der Wasserstoffseite kann dies nicht beobachtet werden (siehe Abbildung 5.62d). Sowohl an der Luft– als auch an der Wasserstoffseite entsteht eine durchgängige Kristallschicht aus sehr großen Kristallen (ca. 15 – 20 µm).

5. Ergebnisse

5.5.4. Unter Betriebsbedingungen

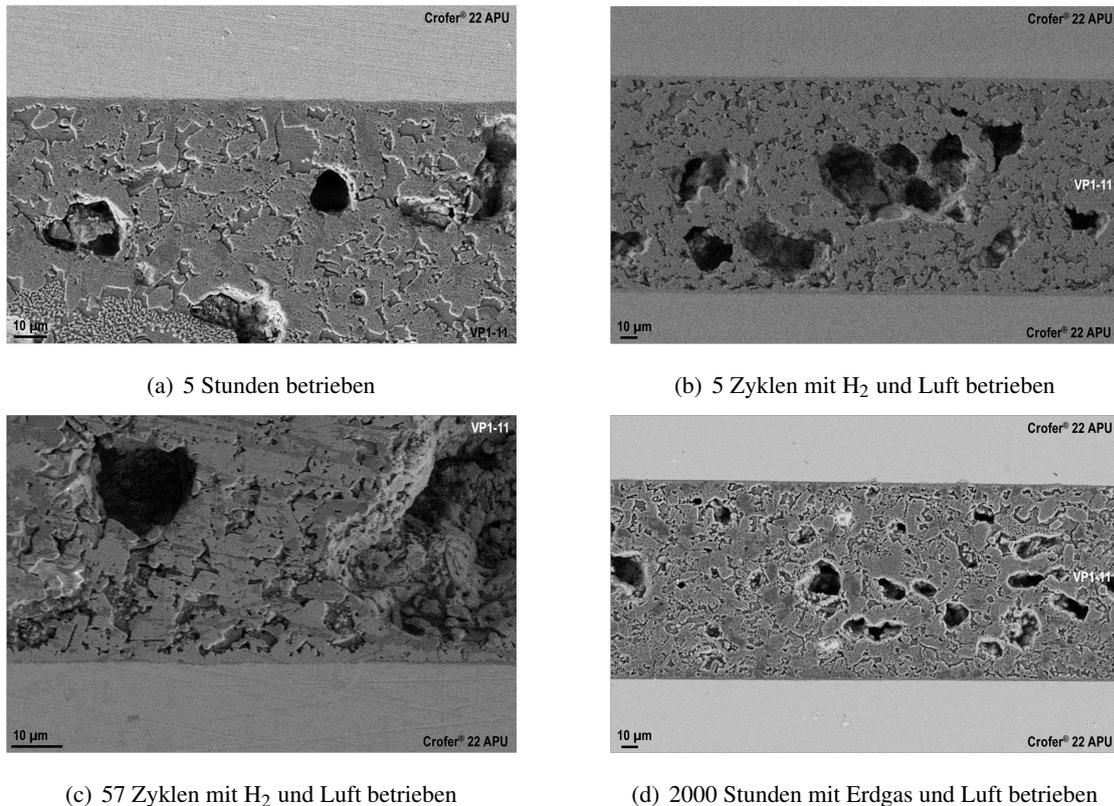
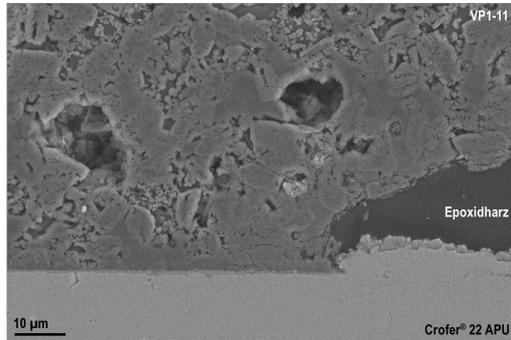


Abbildung 5.63.: SE–Aufnahmen der Kontaktstelle VP1-11 und Crofer[®] 22 APU aus betriebenen SOFC–Stacks; alle Proben Querschliffe, poliert, mit 1% HF angeätzt und mit Pt besputtert.

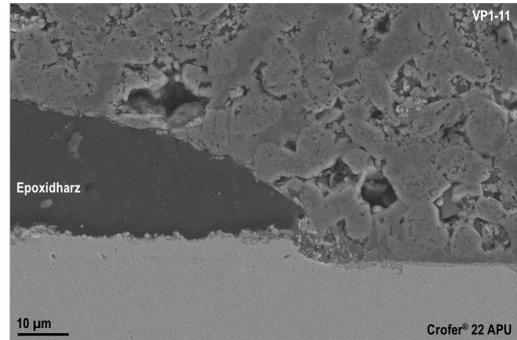
In Abbildung 5.63 sind REM–Aufnahmen der Glaslotschicht VP1-11 an dem Kontakt zum Stahl Crofer[®] 22 APU aus verschiedenen Stacks mit unterschiedlich langen Laufzeiten und Betriebsbedingungen gegenübergestellt. So wurde der Stack, der in Abbildung 5.63a zu sehen ist, nur angefahren, also gestartet und 5 Stunden betrieben. Der Stack aus 5.63b durchlief 5 Thermozyklen, wovon jeder über einen Tag ging, und der Stack 5.63c hat 57 Zyklen durchlaufen. Diese haben alle gemein, dass sie mit Wasserstoff und Luft betrieben wurden. Der Stack in den Abbildungen 5.63d und 5.64 wurde erst 1000 Stunden unter Wasserstoff und Luft erprobt und schließlich über 2000 Stunden mit Erdgas und Luft betrieben. Man erkennt, dass sich das Gefüge analog dem Gefüge bei den thermischen Auslagerungen, vergleiche Kapitel 5.5, speziell 5.5.1, verhält.

In keinem der untersuchten Stacks konnten starke Nebenreaktionen oder eine Phasenbildung infolge von Diffusion festgestellt werden (siehe Abbildung 5.64). Es sind in Abbildung 5.64 die Dreiphasengrenzen des Stacks aus Abbildung 5.63d an unterschiedlichen vergleichbaren Positionen gezeigt. Lediglich in einer Entfernung von ungefähr 5 µm zum Stahl an der Dreiphasengrenze kann ein Mangan– oder ein Chromsignal detektiert werden, wobei dieses auch nur an einzelnen

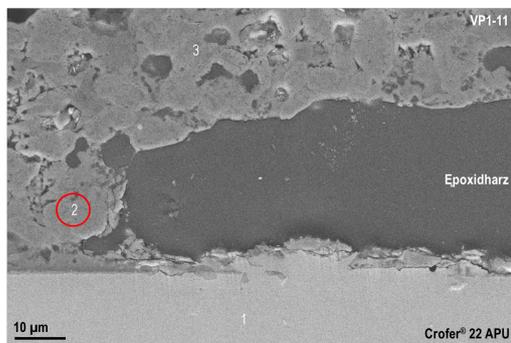
5.5. Verhalten bei Langzeituntersuchungen



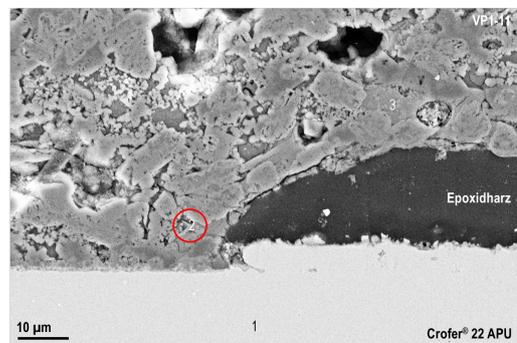
(a) Erdgas



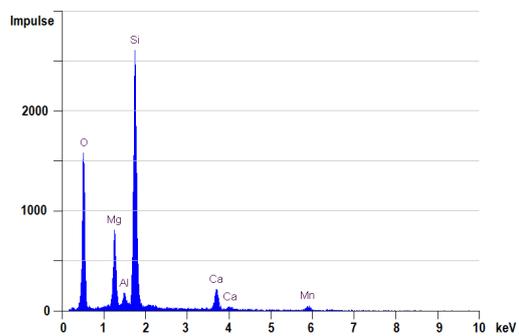
(b) Luft



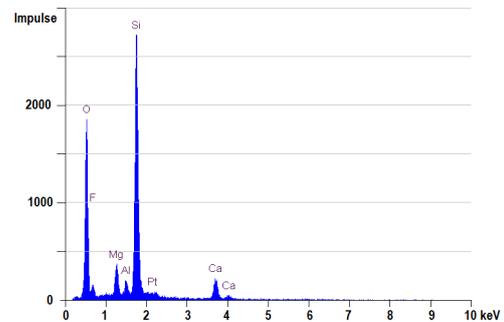
(c) Erdgas



(d) Erdgas



(e) EDX-Spektrum an der Stelle 2 von Bild c



(f) EDX-Spektrum an der Stelle 2 von Bild d

Abbildung 5.64.: SE-Aufnahmen und EDX-Messungen der Dreiphasengrenze VP1-11, Crofer[®] 22 APU und Wasserstoff/Erdgas bzw. Luft nach 3000 Stunden Stackbetrieb; alle Proben Querschliffe, poliert, mit 1% HF angeätzt und mit Pt besputtert.

5. Ergebnisse

Stellen auftritt. In weiterer Entfernung zum Stahl, ca. 10 μm , können diese Signale der Stahlelemente nicht mehr aufgenommen werden. Über mehrere Proben im Vergleich konnte kein unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit zum durchströmenden Gas festgestellt werden.

6. Auswertung und Diskussion

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Glassystem bzw. die sich daraus bildende Glaskeramik zeigt zwei herausragende Eigenschaften: Zum einen war es möglich, eine unter Betriebsbedingungen dichte und stabile Fügung von Crofer mit einem nicht fließenden Glaslot zu fertigen, und zum anderen konnte festgestellt werden, dass es ab einer bestimmten Auslagerungsdauer unter betriebsnahen Hochtemperaturbrennstoffzellenbedingungen zu keinen nennenswerten weiteren Veränderungen im Gefüge kommt.

Durch die Verwendung eines hochviskosen Glases ist es möglich, eine konstante Schichtdicke bei der Fügung zu gewährleisten, wobei sich hierdurch teilweise neue Herausforderungen an den Siebdruckprozess stellen, da ein nachträgliches Verlaufen und somit Ausgleichen etwaiger Absenkungen der Druckkontur nicht mehr möglich ist.

Erstmals konnte gezeigt werden, dass sich mit einem nicht fließenden, hochviskosen Glaslot eine dichte und stabile Fügung bilden lässt. Dies ist ein deutlicher Gegensatz zu der gängigen Literatur, wonach ein Glaslot, um eine dichte Fügung zu erhalten, über seiner Erweichungstemperatur prozessiert werden muss. Das heißt, bei Fügungen mit Glasloten gilt ein Fließen der glasbildenden Schmelze bisher als essentielle Voraussetzung, um eine gute Benetzung des Substrats zu erreichen. [33, 68, 104]

Durch Variation der Zusammensetzung der Gläser konnten die gewünschten Eigenschaften, wie die Bildung der Kristallphasen und die damit verbundene angepasste Wärmeausdehnung und in Versuchsplan 2 die gewünschte Viskosität, gut erreicht werden. Die einzige Eigenschaft, die sich nicht abschätzen ließ, war die Haftung am Stahl. Es fanden sich Gläser, die eine gute Haftung am Stahl zeigten, aber es gab auch Gläser, die nicht am Stahl hafteten. Teilweise konnte die Fügung durch eine höhere mechanische Last beim Fügeprozess verbessert werden. Dabei wurde allerdings festgestellt, dass Gläser, die ohne Last keine gute Haftung zeigen, auch unter Last keine genügende Bindung mit dem Stahl für den Brennstoffzellenbetrieb eingehen.

Eine Übersicht über einige thermische Kennwerte der detailliert untersuchten Gläser bzw. glasbildenden Schmelzen ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Besonders deutlich ist hier zu sehen, dass das Glas VP1-11 über einen großen Temperaturbereich in einer stabilen Form vorliegt.

Wie auch bei anderen in der Literatur bekannten Gläsern und Glaskeramiken (vergleiche Kapitel 2, [69, 71, 113, 113–119, 122]) bildete sich auch bei allen hier untersuchten bariumhaltigen Gläsern eine Bariumchromatschicht an der Dreiphasengrenze von Stahl, Luft und Glaslot aus. Auch bei den natriumhaltigen Gläsern bildete sich eine Chromatschicht. Somit ist wegen einer potentiell-

6. Auswertung und Diskussion

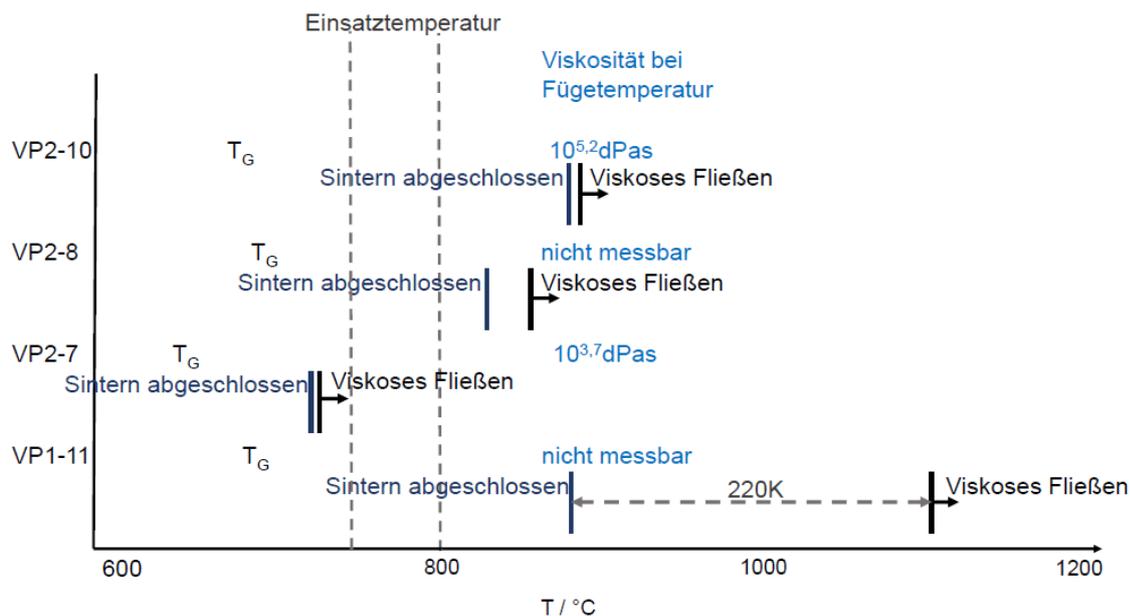


Abbildung 6.1.: Übersicht der thermischen Kennwerte ausgewählter Gläser.

len Aufhebung der elektrischen Isolationswirkung des Glaslotes und aufgrund der Toxizität der Alkalichromate von alkali- und bariumhaltigen Gläsern Abstand zu nehmen.

Einflussfaktoren auf die Langzeitstabilität der Lotschicht

Damit eine Glaslotfüugung auch über längere Betriebsdauern stabil ist, sind Nebenreaktionen zu vermeiden oder Diffusionseffekte gering zu halten, die zu einem Kurzschluss oder einer Undichtigkeit führen können. Dies hängt natürlich vor allem von den Elementen, aus denen das Glas zusammengesetzt ist, ab. Darüber hinaus gibt es jedoch noch weitere Faktoren, die das Verhalten des Glaslotes beeinflussen. In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Einflussfaktoren auf das Auftreten von Diffusionsprozessen bzw. Nebenreaktionen im Bereich der Fügung Glaslot-Stahl untersucht. Im Folgenden sind diese Faktoren ihres Einflusses nach dargestellt:

Von größter Bedeutung ist der **Fügeprozess**. Dieser wird über Füge-temperatur und Fügedauer definiert. Hierbei ist auffällig, dass die **Fügetemperatur** mit Abstand den größten Einfluss auf das Gefüge und auch die auftretenden Diffusionseffekte hat (siehe Kapitel 5.4). Da der Fügeprozess, also die Temperaturbehandlung während der Fügung, die Kristallitbildung und das Kristallitwachstum stark beeinflusst, entspricht dieses Verhalten den Erwartungen. So konnte nachgewiesen werden, dass es wichtig ist, eine definierte Füge-temperatur einzuhalten und diese nicht zu überschreiten, da diese für die Kristallbildung ausschlaggebend ist (siehe Kapitel 5.5.1). Damit die Glaskeramikfüugung über die Zeit stabil bleibt, ist eine Struktur mit vielen, feinverteilten kleinen Kristalliten anzustreben, was hier bei den meisten Gläsern, außer beim VP2-8, bis 950 °C der Fall ist. In diesem Fall ist auch das Kristallwachstum gleichmäßiger und das Risiko, dass es hierdurch

zu einer Rissbildung oder ähnlichen Effekten kommt, ist minimiert. Ein solches Gefüge hat sich in der Praxis als unkritisch herausgestellt. Es hat sich gezeigt, dass es während der untersuchten Zeiträume kein Versagen des Stacks durch Rissbildung gibt. Ein weiterer positiver Nebeneffekt vieler kleiner Kristallite ist, dass mehr Korngrenzen vorliegen, die die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung eines potentiellen elektrischen Kurzschlusses verringern, da die Leitungselektronen an ihnen streuen können [145].

Auch eine durchgehende Kristallitschicht an der Stahloberfläche ist von Vorteil. So ist in glasbildenden Schmelzen, in denen sich eine solche gebildet hat, wie dem Glas VP1-11, die Diffusion von Stahlbestandteilen in die glasbildende Schmelze deutlich kleiner, da die Kristallitschicht als Diffusionssperre fungieren kann. Die Diffusion ist höher, wenn die Möglichkeit einer Diffusion in die Restglasphase, wie bei den Gläsern VP2-10 und VP2-7, besteht (siehe Kapitel 5.2). Dies gilt jedoch nur, wenn Kristallphasen gebildet werden, die keine Stahlelemente enthalten (vergleiche Kapitel 5.4, Abbildungen 5.41 und 5.46). Sind Stahlbestandteile in den Kristallphasen, geht das Vordringen der Stahlelemente mit dem Kristallwachstum einher und die Kurzschlussgefahr ist erhöht (vergleiche Abbildungen 5.33 und 5.41).

So können bei höheren Füge­temperat­uren auch Kristallphasen, wie der Chromspinell, entstehen, die mit Stahlbestandteilen gebildet werden. Dies ist sowohl im Gefüge (siehe Kapitel 5.5.1), als auch im XRD-Diffraktogramm (siehe Kapitel 5.1) festzustellen.

Im Gegensatz zur Literatur (vergleiche Kapitel 2.5.4), in der der Betrieb unter Dualgasatmosphäre als kritisch beschrieben wurde, ist dies bei dem hier untersuchten Glassystem nicht der Fall. Das hier entwickelte Glassystem zeigt keinerlei Reaktion mit den Betriebsgasen der Brennstoffzelle. Hier ist der Einfluss der Füge­temperat­ur deutlich prägender auf die Ausbildung des Gefüges als die Alterung bei betriebsähnlichen Bedingungen, also der Einfluss der Zeit bei erhöhter Temperatur. Diese Behandlung hat lediglich Auswirkungen auf das Kristallwachstum. So kommt es zwar während des Betriebes noch zu einem Kristallwachstum, bis nahezu keine Restglasphase mehr vorliegt (vergleiche Tabelle A.1), doch tritt eine deutlich geringere Rissausbildung auf, als man das von vergleichbaren Systemen (siehe Kapitel 2) kennt. Am deutlichsten ist noch bei den Quarzkristalliten ein Wachstum zu beobachten. Die ursprünglich kleinen, in der Glasphase verteilten, rund wirkenden Kristallite wachsen zu wenigen großen Kristallen heran (siehe Kapitel 5.5.1). Dies kann auch auf die verhältnismäßig langen Haltezeiten von 2 Stunden während des Fügeprozesses zurückgeführt werden. In dieser Zeit ist eine weitere Keimbildung und ein ausgeprägtes Wachstum der Kristallite möglich. Deutlich ist das in den unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen zu sehen, die mittels Hochtemperatur-XRD und über die Gradientenofenversuche gemessen wurden (vergleiche Kapitel 5.1). Hier sind in den Hochtemperatur-XRD-Messungen die ersten Kristallphasen erst bei 100 K höheren Temperaturen als in den Versuchen mit längeren Haltezeiten zu sehen. Es haben sich also bei kurzen Haltezeiten noch nicht genug Keime angehäu­ft, um eine Kristallisation zu bewirken.

In den hier getätigten Untersuchungen wurden bei einzelnen Gläsern vor allem bei hohen Tempe-

6. Auswertung und Diskussion

peraturen Kirkendall-Effekte, wie die Bildung von Poren im Metall, beobachtet (vergleiche Kapitel 5). Somit ist die Diffusion der Stahlbestandteile in die glasbildene Schmelze deutlich schneller als die Diffusion der Glaselemente in den Stahl. Die dabei auftretenden Löcher sind mit beschriebenen Effekten in der Literatur (siehe Kapitel 2.5, [124, 125]) vergleichbar. Dort wurde die Lochbildung fälschlicherweise mit einer Chromausdampfung erklärt. Dies wird in den hier auftretenden Fällen aufgrund der vorliegenden Temperaturen und der Verteilung von Chrom in den verschiedenen Phasen, im Speziellen der Chromanreicherung in der Restglasphase, ausgeschlossen.

Alle in der Arbeit untersuchten Gläser werden bei der Fügung einer Temperatur größer T_G ausgesetzt. Es liegen also bei der Fügtemperatur glasbildende Schmelzen vor. Von sehr großem Einfluss ist die **Viskosität** der glasbildenden Schmelze während des Fügeprozesses. Dies ist naheliegend, da die Viskosität der glasbildenden Schmelzen mit steigender Temperatur abnimmt und somit auch das Verhalten einer niederviskosen glasbildenden Schmelze durch die Behandlung einer höherviskosen glasbildenden Schmelze bei erhöhter Temperatur angenähert werden kann. Bei niederviskosen glasbildenden Schmelzen liegt eine höhere Beweglichkeit der Atome vor und die Diffusion ist somit nach der Stokes-Einstein-Eyring-Gleichung begünstigt. Liegt zudem noch eine ausgeprägte Restglasphase vor, in der durch ihre glasige Struktur eine Mobilität der Atome erleichtert ist, und liegt diese, wie im Fall des untersuchten VP2-7, im direkten Kontakt mit der Grenzfläche zum Stahl, sind dort Diffusionserscheinungen signifikant begünstigt (vergleiche Kapitel 5). Dies ist unabhängig davon, ob sich in dem Glas Alkalimetallionen befinden oder nicht (vergleiche Kapitel 5.1, 5.2 und 5.3). Wie auch in der Literatur beschrieben [51, 139–141], konnte gezeigt werden, dass mit einer Erniedrigung der Viskosität die Diffusionsneigung steigt. In Abbildung 6.2 sind

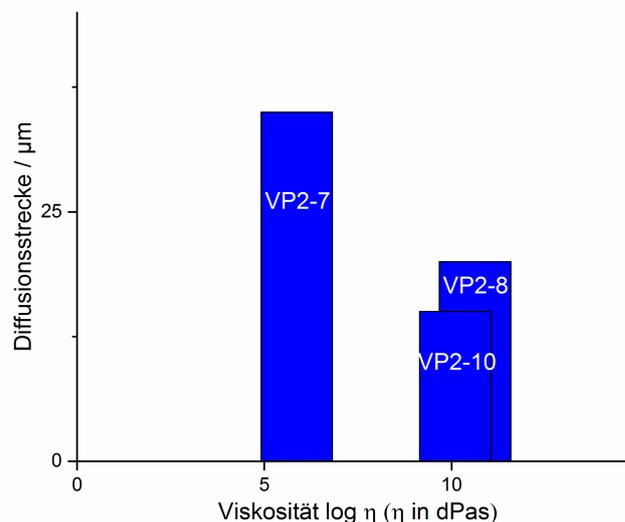


Abbildung 6.2.: Auftragung der maximal zurückgelegten Strecke der Stahlelemente (Chrom bzw. Mangan) nach 500 Stunden unter Dualgasatmosphäre bei 800 °C.

die jeweils am weitesten von der Grenzfläche zum Stahl entfernten Punkte aufgetragen, an denen

nach 500 Stunden Auslagerung in Dualgasatmosphäre bei 800 °C noch Spuren von Stahlbestandteilen, insbesondere Chrom oder Mangan, detektiert werden konnten, also der prozentuale Anteil dieser Elemente größer als 0,1% sein muss, was der EDX-Nachweisgrenze entspricht. Bei niedrigviskosen glasbildenden Schmelzen tritt zudem ein stärkeres Verlaufen, bei den hochviskosen glasbildenden Schmelzen eher als Absetzen zu bezeichnen, der Glaslotschicht auf, sodass für die unterschiedlichen Glaskeramiken unterschiedliche Schichtdicken von 30–45 µm gemessen werden. So hat die Glaslotschicht VP2-8 eine Resthöhe von 45 µm. Hier konnten Chromspuren bis 20 µm von der Stahlgrenzfläche entfernt detektiert werden. Da die Glaslotschicht der Stahl–Stahl–Fügung dient, also der Stahl an die beiden Gegenseiten der Glaslotschicht grenzt, liegen nahezu in der ganzen Glaslotschicht Stahlbestandteile vor. Ein vergleichbares Bild ergibt sich auch bei der Fügung mit dem Glas VP2-10. Hier ist die Glaslotschicht nur noch 40 µm dick. Hier konnten Manganspuren vereinzelt bei 15 µm Tiefe detektiert werden. Auch dies kann bei einer beidseitigen Diffusion kritisch werden und eventuell zum Kurzschluss führen. Bei Glas VP2-7 ist die Lotschicht noch zwischen 35 und 40 µm dick. Es konnte durchgängig Chrom detektiert werden. Alle ausgelagerten Proben, die mit dem Glas VP2-7 gefügt wurden, waren elektrisch leitfähig (vergleiche Kapitel 5.5.1). Somit liegt die Diffusion bei niedrigviskosen glasbildenden Schmelzen, wie bei den Gläsern VP2-7, VP2-8 und VP2-10, schon im kritischen Bereich. Dies wird auch durch die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen aus Tabelle A.2 bestätigt. Für die hochviskose glasbildende Schmelze VP1-11 ließ sich die Viskosität nicht bestimmen (vergleiche Abbildung 5.24), weshalb das Glas nicht in Abbildung 6.2 aufgeführt ist.

Den nächstgrößeren Einfluss auf die Diffusion hat die **Auslagerungszeit**. Grundsätzlich kommt es über die Zeit, somit auch bei dem späteren Betrieb bei 800 °C, zu oben beschriebenem Kristallwachstum und damit verbunden einem Rückgang der Restglasphase, was eine Diffusion eher behindern würde. Andererseits kann eben das Kristallwachstum zum Problem werden, wenn sich schon Kristallkeime, die Stahlbestandteile enthalten, wie das in Kapitel 5.4 beschriebene Magnesiumchromat, gebildet haben. Diese wachsen dann auch im Lauf der Zeit weiter und könnten im Extremfall zu einem Kurzschluss im Betrieb führen. Dies ist jedoch bei den hier durchgeführten Versuchen, wenn die Fügetemperatur exakt eingehalten wurde, nicht aufgetreten.

Das Diffusionsverhalten in der glasbildenden Schmelze VP1-11 konnte bis zu 2000 Stunden unter betriebsähnlichen Bedingungen beobachtet werden. In Abbildung 6.3 ist die größte Entfernung zur Grenzfläche VP1-11 zum Stahl, an der noch Chrom oder Mangan detektiert werden konnte, gegen die Zeit aufgetragen. Diese Werte ergaben sich aus der Auswertung von EDX-Analysen an den Querschliffen der ausgelagerten Proben. Hierdurch liegt ein gewisses Fehlerpotential vor. Um dennoch aussagekräftige Werte zu erhalten, wurden die Aufnahmen an verschiedenen Stellen der Proben gemacht. Es ist zu erkennen, dass in den ersten 1000 Stunden der Auslagerung der zurückgelegte Weg über die Zeit noch ansteigt. So konnte bei der Probe, die 500 Stunden ausgelagert war, in einem Abstand von über 10 µm zum Stahl kein Chrom oder Mangan mehr detektiert werden. Bei der Probe, die 1000 Stunden ausgelagert war, konnten nach 30 µm keine Stahlelemente mehr

6. Auswertung und Diskussion

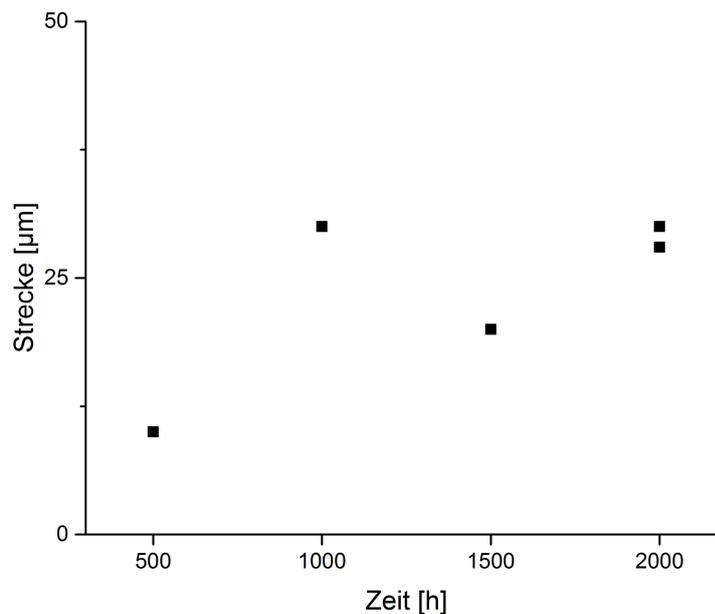


Abbildung 6.3.: Auftragung der maximal zurückgelegten Strecke der Stahlelemente (Chrom bzw. Mangan) im Glas VP1-11 bei einer Fügung von Crofer[®] 22 H nach 500 bis 2000 Stunden unter Dualgasatmosphäre bei 800 °C.

gefunden werden. Die Proben, die 2000 Stunden ausgelagert waren, sowohl in Dualgasatmosphäre als auch im Stackbetrieb, zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Probe, die 1000 Stunden ausgelagert war. Der gemessene Wert der Probe, die 1500 Stunden ausgelagert wurde, liegt allerdings nur bei 20 µm. Es wird davon ausgegangen, dass dieser Wert der Messmethodik geschuldet ist und an anderen Teilen der Probe die Stahlelemente weiter in die Glaslotschicht eingedrungen sind. Unter Nichtberücksichtigung der Probe, die 1500 Stunden ausgelagert wurde, wurde ein Grenzwert für die maximal zurückgelegte Diffusionsweglänge von 30 µm abgeschätzt. Die Werte aller gemessenen Proben deuten darauf hin, dass die Diffusion so lange in einem hohen Maß auftritt, so lange noch eine durchgehende Glasphase vorhanden ist. Durch das Kristallwachstums wird der Anteil der Restglasphase geringer, wodurch auch das weitere Kristallwachstum eingeschränkt ist und es einer vollständigen Ausbildung des Endgefüges kommt. Dies kann über die niedrigere Viskosität und somit der erhöhten Teilchenmobilität innerhalb der Glasphase gegenüber der Kristallphase erklärt werden. Auch können bei hohen Temperaturen strukturelle Defekte bzw. Fehlstellen in den Kristalliten ausheilen. Durch das Abnehmen der Fehlstellenkonzentration, kommt es wiederum zu einem verringerten Auftreten der Diffusionseffekte. In der Praxis wird die Theorie, dass bei dem Glas VP1-11 die Mobilität der Stahlelemente nicht mehr oder nur stark eingeschränkt gegeben ist, dadurch gestützt, dass mit dem Glas aufgebaute Stacks schon über 11000 Stunden ohne Auftreten von Kurzschlüssen erfolgreich betrieben wurden.

Auffällig ist, dass die Stahlbestandteile an der Dreiphasengrenze zu Wasserstoff bzw. Luft im Ge-

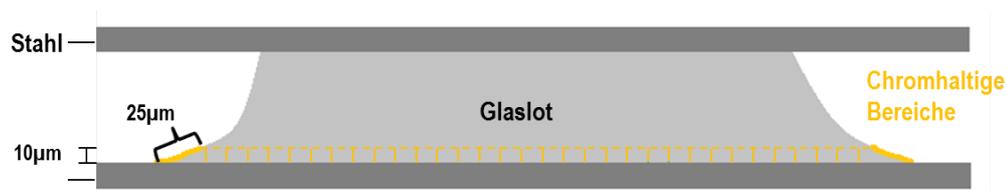


Abbildung 6.4.: Schematische Darstellung der Chromausbreitung im Glaslot VP1-11.

gensatz zum Volumen weitere Strecken zurücklegen. Wie in Kapitel 2.5 dargestellt, ist die Oberflächendiffusion deutlich schneller als die Volumendiffusion. So kann an der Außenkante der 1000 Stunden ausgelagerten Probe Chrom über eine Länge von 25 µm detektiert werden (vergleiche Abbildung 6.4). Bei der Probe, die 1500 Stunden ausgelagert war, erstreckt sich dieser Bereich sogar über 45 µm, wobei er bei der 2000 Stunden ausgelagerten Probe nur 30 µm weit reicht. Somit sind lange Glaslotaußenkanten, also schräge Druckkonturen, empfehlenswert.

Des Weiteren ist die Diffusion in der Restglasphase in der Regel stärker als in den Kristallphasen. Werden glasbildende Schmelzen, die eine geschlossene metallionfreie Kristallschicht an der Grenzfläche zum Stahl ausbilden, eingesetzt, gibt es deutlich weniger Diffusionsvorgänge in der Lotschicht (vergleiche Kapitel 5.5.1). Die schnelle Diffusion über die Glasphase wird unterdrückt. Die geschlossene Kristallschicht wirkt also als effektive Diffusionsspererschicht, obwohl sie nur wenige Mikrometer dick ist.

Die Zeit hat auch Auswirkungen auf vorliegende Poren. So agglomerieren kleine Poren zu großen Poren. Es liegt eine Ostwald-Reifung vor. Dieser Effekt ist mit dem Erscheinungsbild der Quarzkristallite vergleichbar. Auch hier verschwinden die kleinen Kristallite über die Zeit zu Gunsten weniger großer Kristallite. So lösen sich die kleinen Kristallite wieder auf und durch Diffusion wachsen wenig große Kristallite. Dies tritt bei den niederviskosen glasbildenden Schmelzen deutlich stärker als bei den hochviskosen glasbildenden Schmelzen auf, wobei hier auch schon bei der Fügung mehr Poren gebildet werden.

Die Einflüsse der angelegten **elektrischen Spannung** und der **Atmosphären** während des SOFC-Betriebs auf die getesteten glaskeramischen Fügungen sind gering und können gegenüber dem Einfluss der Zeit vernachlässigt werden. Es treten bei den hier untersuchten Systemen keine Reaktionen mit Wasserstoff oder auch mit Erdgas auf, vergleiche Kapitel 5.5.3 und 5.5.4. Somit können die Untersuchungen bzw. Auslagerungen an Luft auf den realen Stackbetrieb im Langzeiteinsatz übertragen werden.

Ein weiteres Zeichen dafür, wie entscheidend die Bildung der Kristallkeime ist, sind die Untersuchungen der Gradientenofenproben (siehe Kapitel 5.4.1). Hier zeigt sich, dass bei gleichen Sinterbedingungen auch ein Einfluss des Substrates auf die Ausbildung der Kristallphasen vorliegt. So kommt es nur auf dem Stahl und nicht auf der Keramik bei niedrigeren Kristallisationstemperaturen zu einer Ausbildung des Magnesium–Clinopyroxens. Dies ist eine weitere Bestätigung dafür, dass es sich hier um eine heterogene Keimbildung handelt.

Einfluss des Calcium–Magnesiumverhältnisses

In Kapitel 5.3 wurde das Calcium– zu Magnesiumverhältnisses variiert. Dabei wurde festgestellt, dass ein Annähern der Zusammensetzung an die stöchiometrische Zusammensetzung des gebildeten Diopsids wider Erwarten nicht zu einer verstärkten Ausbildung der Diopsidkristallite oder der Diopsidkristallschicht am Stahl führt, sondern ein anderer Effekt auftritt (siehe Anhang A, Abbildung A.11): So bildet sich beim VP1-11_MC72, das einen deutlich geringeren Calciumanteil hat, zusätzlich zum Diopsid ein Åkermanit–Gehlenit ($\text{Al}_{0,5}\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,75}\text{Si}_{1,75}\text{O}_7$) aus, der jedoch einen größeren Calciumanteil hat. VP1-2, das einzig andere Glas aus der Versuchsreihe, das auch den Åkermanit ausbildet, zeigt ein vergleichbar geringes Absetzverhalten (vergleiche Tabelle 5.2). Es behält also seine Ausgangshöhe während des Fügeprozesses nahezu bei. Eine Berechnung des Restglasphasenanteils aus einer Auswertung der Diffraktogramme mit internem Standard nach Rietveld ergab für das VP1-11_MC72 einen Restglasphasenanteil von 13 % (vergleiche Tabelle A.1). Dies erscheint erstaunlich niedrig, da sich dieser in der Größenordnung des Borgehalts bewegt. Deshalb ist es in diesem Fall plausibel, dass sich nicht nur Aluminium–, sondern auch Borionen in den Kristalliten einlagern. Ein direkter Nachweis von Bor in den Kristalliten konnte aufgrund der geringen Ordnungszahl von Bor nicht mittels EDX durchgeführt werden. Eine Verringerung des Borgehalts der Restglasphase sorgt wiederum für eine Erhöhung der Erweichungstemperatur, was hier beim Glas VP1-11_MC72 der Fall ist.

Auch wenn sich VP1-11 und das VP1-11_MC54 in ihrem Absetzverhalten deutlich unterscheiden, sind sie doch aufgrund der hauptsächlich gebildeten Kristallphasen, Quarz und Diopsid, miteinander vergleichbar. Hier ist nicht nur das unterschiedliche Aufschmelzverhalten, sondern auch das fehlende Auftreten der Grenzkristallschicht des VP1-11_MC54 auffällig (vergleiche Abbildung 5.30). Da der Anteil anderer Glasbestandteile, die die Schmelztemperatur beeinflussen, wie z.B. Siliciumdioxid und Boroxid, konstant gehalten wurde, muss sich das unterschiedliche Aufschmelzverhalten vor allem mit den unterschiedlichen Restglasphasenanteilen der gebildeten Glaskeramiken erklären lassen. Beim niederviskosen, stark erweichenden VP1-11_MC54 liegt nach einem Sintern bei 900 °C nur noch ein Restglasphasenanteil von 18 % vor, wohingegen der Restglasphasenanteil des hochviskosen VP1-11 bei 33 % liegt (vergleiche Tabelle A.1). Dies wirkt auf den ersten Blick widersprüchlich, da bei einer niedrigviskosen glasbildenden Schmelze auch oft ein höherer Restglasphasenanteil verbleibt. Allerdings findet im niedrigviskosen Zustand auch ein Materialtransport schneller statt. Dies führt wiederum zu einer schnelleren Kristallisation, da hierfür dieser entscheidend ist (vergleiche Kapitel 2.5). Eine weitere Erklärung hierfür liegt möglicherweise im Sinter– und Kristallisationsverhalten (vergleiche Kapitel 5.1). Da bei der glasbildenden Schmelze des Glases VP1-11 die Kristallisation an den Korngrenzen und an der Grenzschicht zum Stahl einsetzt, bildet sich schnell ein Gefüge aus aneinander grenzenden Kristalliten aus, die sich ineinander verkeilen. Dieses Gefüge verhindert ein Absetzen der Fügung, indem die Kristallite die Anordnung der ursprünglichen Glaspartikel erhalten und stützen. Weiterhin führt

die sterische Hinderung innerhalb der Glas-/Kristallphase zu einer verlangsamten Ausbildung der vollständigen Endkristallation. VP1-11_MC54 zeigt ein anderes Gefüge und es tritt somit kein stabilisierender Effekt durch die schnelle Kristallitusbildung auf. Somit ist das Kristallisationsverhalten der glasbildenden Schmelze von größerem Einfluss auf das Absetzverhalten, als die exakt stöchiometrische Ausbildung definierter Kristallite. Inwieweit diese jedoch Einfluss auf das Verhalten im Stackbetrieb haben, wurde hier nicht untersucht.

Alles in allem lässt sich das Fazit ziehen, dass für das Fügen der Stahlkomponenten in der Hochtemperaturbrennstoffzelle die Verwendung von hochviskosen Glasloten möglich und empfehlenswert ist. Durch das hochviskose, bei Fügtemperatur nicht aufschmelzende Glaslot und die Ausbildung einer durchgängigen Kristallschicht an der Grenzfläche zum Stahl kann man einen sicheren und stabilen Stackbetrieb erwarten.

Zusammenfassung

Für die Fügung der Interkonnektoren einer Hochtemperaturbrennstoffzelle wurden in der hier vorliegenden Arbeit glaskeramische Lote entwickelt und untersucht. Es konnte ein hochviskoses Glas gefunden werden, das trotz fehlendem Erweichen bei der Fügung eine stabile, gasdichte und elektrisch isolierende glaskeramische Fügung ausbildet. Auch während des Betriebs kommt es zu keinem Erweichen der Fügung. Weiter treten keine feststellbaren Reaktionen mit den potentiellen Reaktionspartnern, den Stahlelementen, auf. Es konnte eine Korrelation dieses Reaktionsverhaltens mit dem Kristallisationsverhalten der Glaskeramik gefunden werden. Das Verhalten des Glaslotes wurde über mehrere tausend Stunden unter Betriebsbedingungen beziehungsweise betriebsimulierenden Bedingungen untersucht. Dabei konnte die Kristallisationsentwicklung beschrieben werden.

Ein weiterer Aspekt der Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der einzelnen Faktoren, denen ein Glaslot während seines Einsatzes von der Fügung bis zum Betrieb ausgesetzt ist, wie die Fügetemperatur, die Viskosität der eingesetzten glasbildenden Schmelze oder die Dualgasatmosphäre im Betrieb, auf das Gefüge und die Diffusion.

Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Fügetemperatur mit Abstand den größten Einfluss auf die Stabilität der Glaslotschicht hat. Diese bedingt nicht nur die Kinetik des Fließens und die Benetzung des Stahls durch das Glas, sondern vor allem, welche Kristallphasen gebildet werden und wie das finale Gefüge im Hinblick auf Kristallitgröße und -verteilung aussieht. So kommt es bei höheren Temperaturen zu einem größeren Restglasphasenanteil und einem geringeren Kristallitanteil, was wiederum die Diffusion der Stahlelemente in die Glaslotschicht begünstigt.

Den nächsthöheren Einfluss auf die Stabilität der Glaslotschicht hatte die Viskosität des Glases, da eine niedrigere Viskosität auch die Diffusionsneigung erhöht.

Während der Betriebszeit kam es zu einem Kristallwachstum und einem Rückgang des Anteils der Restglasphase. Dies war unabhängig von zusätzlichen Einflüssen, wie einer angelegten elektrischen Spannung oder einem Betrieb unter Dualgasatmosphäre.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit diesem neuentwickelten glaskeramischen Lot ein entscheidender Meilenstein auf dem Weg zum praxistauglichen Einsatz der Hochtemperaturbrennstoffzelle, im Besonderen für den Einsatz in mobilen Anwendungen, bei denen das Glaslot größeren Belastungen ausgesetzt ist, erreicht wurde.

Summary

This work describes the development and analysis of new glass ceramic sealants for the use in solid oxide fuel cells. The sealant is applied to the sealing area of metallic interconnectors. The developed sealant has a high viscosity in such a way as to keep its geometric form stable during the sealing process and during the operation of a solid oxide fuel cell. This sealant enables a stable, gastight and electrically insulating sealing. There are no reactions with the contacting materials, the elements of the steel, even after extended time under operation or operation-like conditions. This stability can be explained by the crystallization behaviour of the glass ceramic which forms an interface layer. This behaviour was monitored over a few thousand hours.

Furthermore, the parameters, which have a potential influence on the glass ceramic during the whole life cycle, the sealing and the operation, were examined. The parameters which were investigated were in particular the sealing temperature, the viscosity of the glass, the operation time and the dual gas atmosphere.

The sealing temperature has the most significant effect on the formation of the glass ceramic. It defines the formation of the crystallites, the type as well as the size and allocation of the crystallites. At a higher sealing temperature, for example, less crystallites and a larger glassy phase is formed. This effect can lead to an increase of the diffusion processes.

Another relevant parameter is the viscosity of the glass, as a low viscosity increases the diffusion. After extended operation time, a growth of the crystallites and a decrease of the amount of the glassy phase was observed. This was indifferent to the other occurring factors like the applied voltage or the dual gas atmosphere.

In conclusion, the newly developed glass ceramic sealant paves a way for the use of SOFC, in particular for mobile applications, where the external mechanical stresses cause higher requirements on the sealant.

Anhang A.

Ergänzende Ergebnisse

Ergebnisse der Rietveldanalyse zum Anteil der amorphen Phase

Tabelle A.1.: Rietveldanalyse der Glaslote, mit Korund als internem Standard mit einem Massenanteil von 50%

Glas	Mahlverfahren	Fügetemperatur, Haltezeit	Amorpher Anteil / %
VP1_11	Kugelmühle	900 °C, 2 Stunden	33
VP2-7	Kugelmühle	900 °C, 2 Stunden	27
VP2-8	Kugelmühle	900 °C, 2 Stunden	27
VP2-10	Kugelmühle	900 °C, 2 Stunden	32
VP1_11_MC72	Kugelmühle	900 °C, 2 Stunden	13
VP1_11_MC54	Kugelmühle	900 °C, 2 Stunden	18
VP1_11	Kugelmühle	1000 °C, 2 Stunden	27
VP1_11	Kugelmühle	1100 °C, 2 Stunden	39
VP1_11	Gegenstrahlmühle	900 °C, 2 Stunden	35
VP1_11	Gegenstrahlmühle	1100 °C, 2 Stunden	46
Ausgelagerte Glas- keramiken, 800 °C, 1000 Stunden:			
VP1_11	Kugelmühle	900 °C, 2 Stunden	10
VP2-7	Kugelmühle	900 °C, 2 Stunden	3
VP2-8	Kugelmühle	900 °C, 2 Stunden	4
VP2-10	Kugelmühle	900 °C, 2 Stunden	19

Dichtheitsprüfung

Tabelle A.2.: Anzahl der dichten und elektrisch isolierenden Q50-Proben nach 1000 Stunden Auslagerung bei 800 °C

Glas	Crofer [®] 22 APU		Crofer [®] 22 H		Sandvik 441	
	dicht	isolierend	dicht	isolierend	dicht	isolierend
VP1_11	14 / 17	11 / 17	5 / 5	5 / 5	0 / 3	0 / 3
VP2-8	8 / 9	3 / 9	10 / 10	6 / 10	2 / 2	0 / 2
VP2-10	2 / 2	0 / 2	6 / 6	5 / 6	2 / 3	0 / 3

REM-Bilder zu den Abbruchversuchen

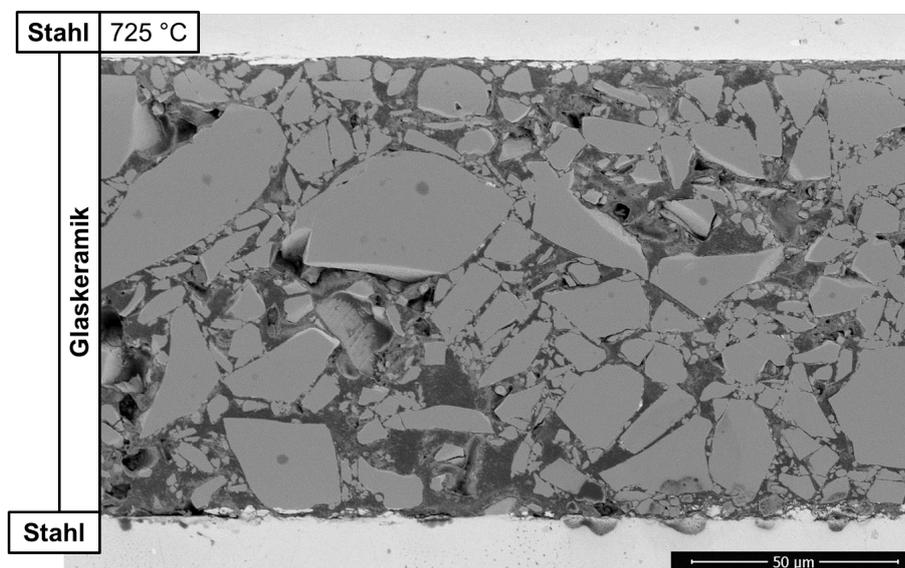


Abbildung A.1.: Querschliff von VP1_11 mit Crofer[®] 22 H, Abbruch bei 725 °C, aufgenommen mit 1 kV und einem Probenabstand von 8,5 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert

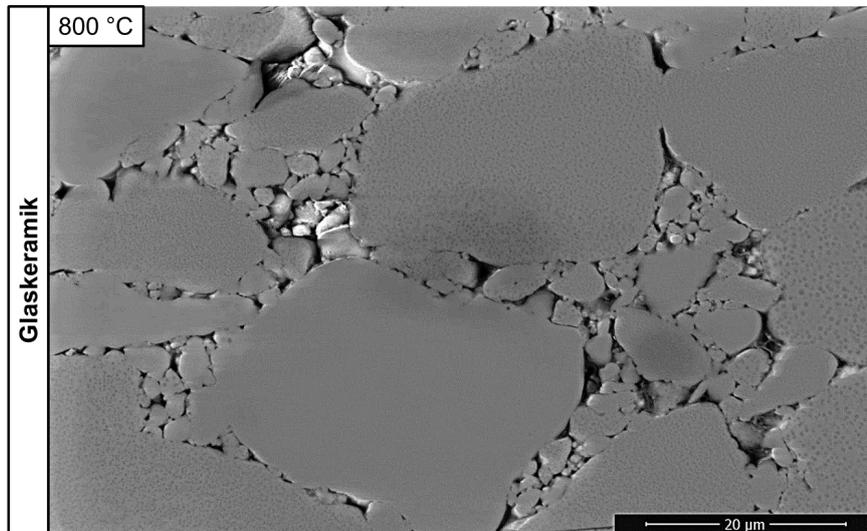


Abbildung A.2.: Querschliff von VP1_11 mit Crofer[®] 22 H, Abbruch bei 800 °C, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,3 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert

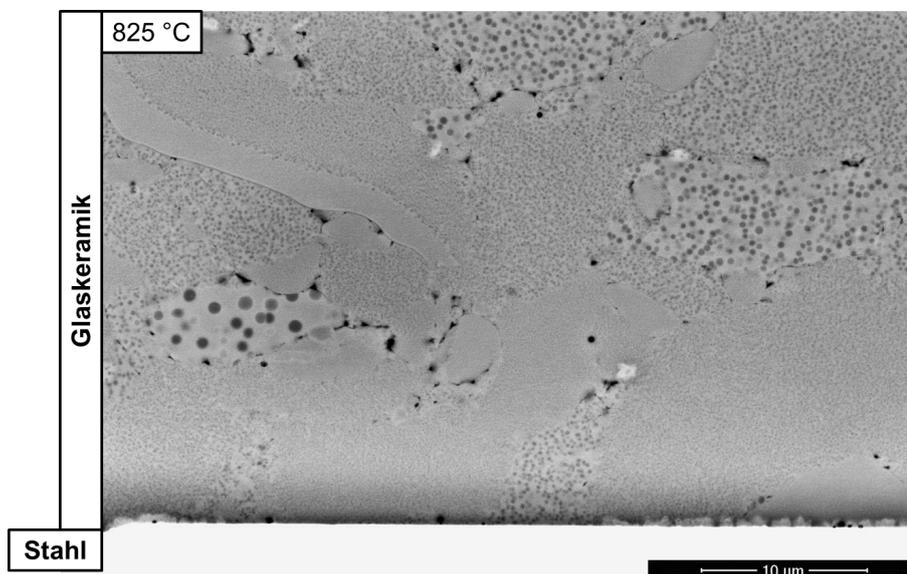


Abbildung A.3.: Querschliff von VP1_11 mit Crofer[®] 22 H, Abbruch bei 825 °C, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,3 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert

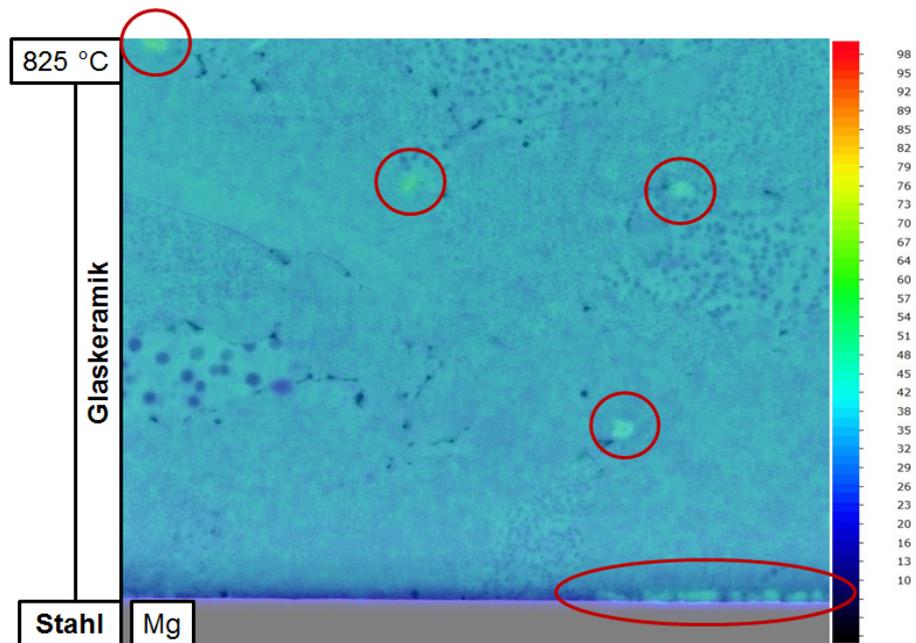


Abbildung A.4.: EDX-Mapping über der SE-Aufnahme von VP1_11 mit Crofer[®] 22 H, Verteilung von Magnesium, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,3 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert

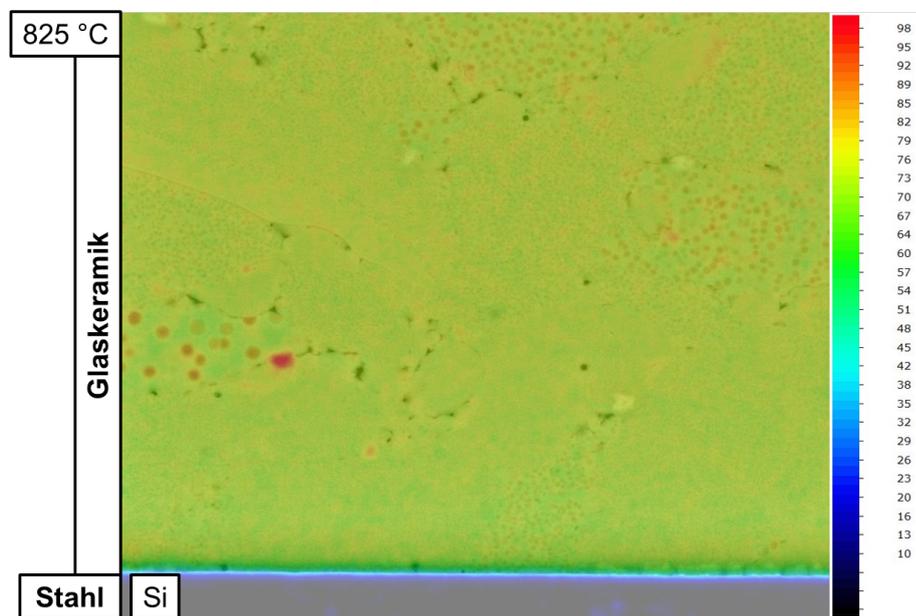


Abbildung A.5.: EDX-Mapping über der SE-Aufnahme von VP1_11 mit Crofer[®] 22 H, Verteilung von Silicium, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,3 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert

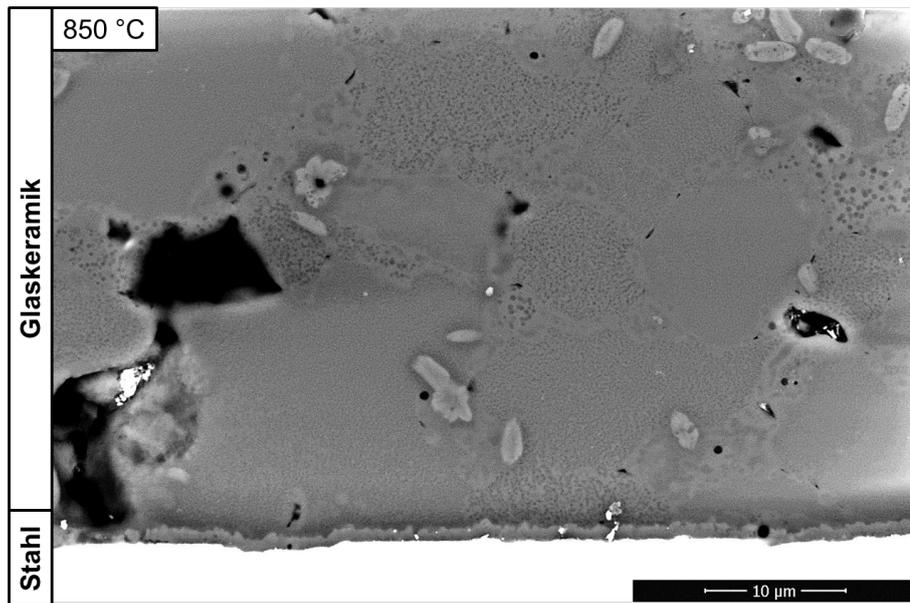


Abbildung A.6.: Querschliff von VP1_11 mit Crofer[®] 22 H, Abbruch bei 850 °C, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,5 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert

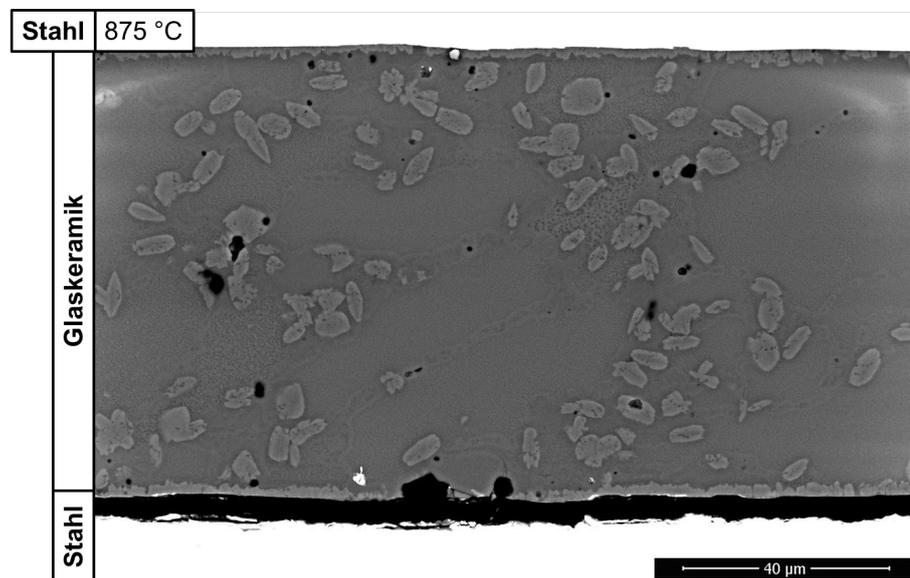


Abbildung A.7.: Querschliff von VP1_11 mit Crofer[®] 22 H, Abbruch bei 875 °C, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,5 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert

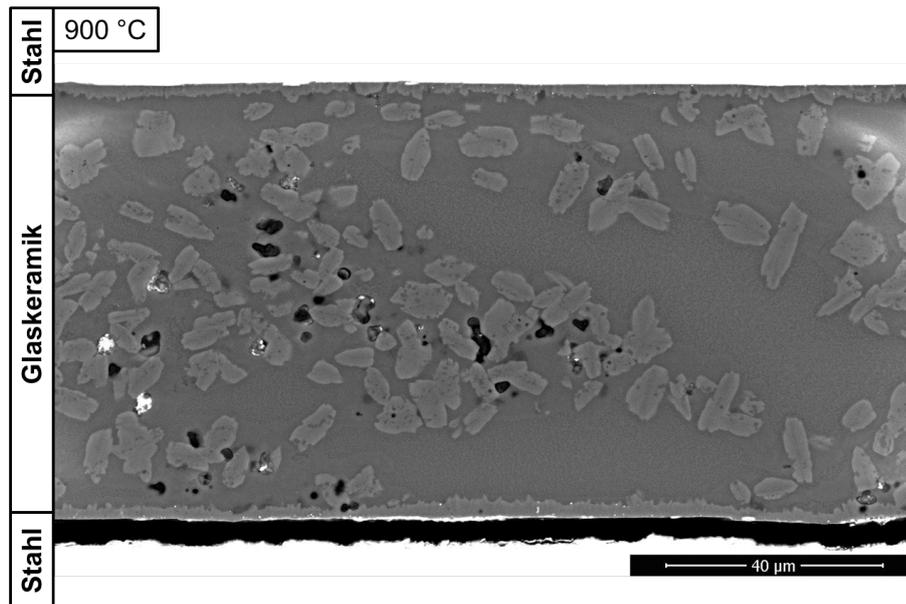


Abbildung A.8.: Querschliff von VP1_11 mit Crofer[®] 22 H, Abbruch bei 900 °C, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,5 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert

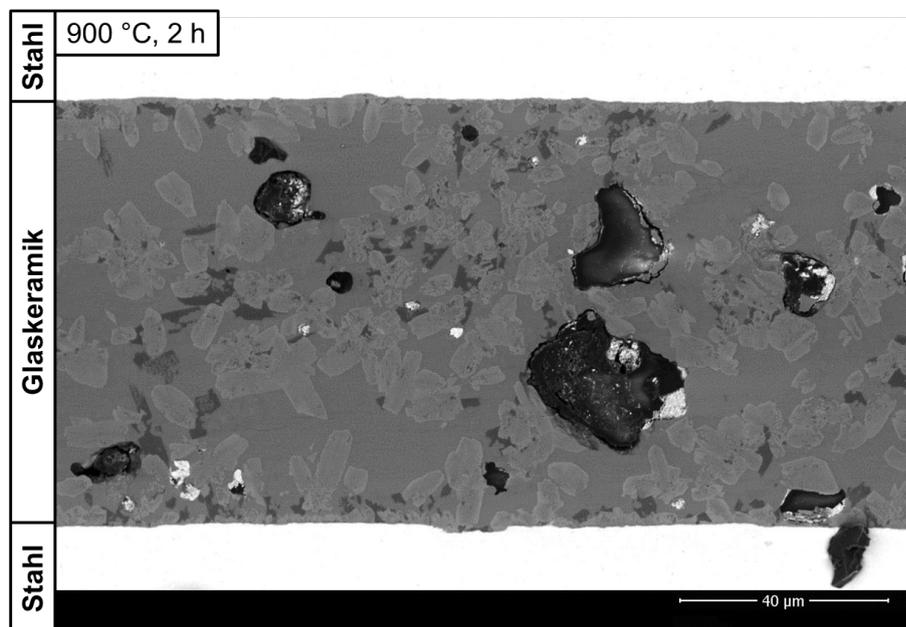


Abbildung A.9.: Querschliff von VP1_11 mit Crofer[®] 22 H, Abbruch bei 900 °C nach 2 Stunden, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,4 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert

Röntgendiffraktogramme der untersuchten Glaskeramiken

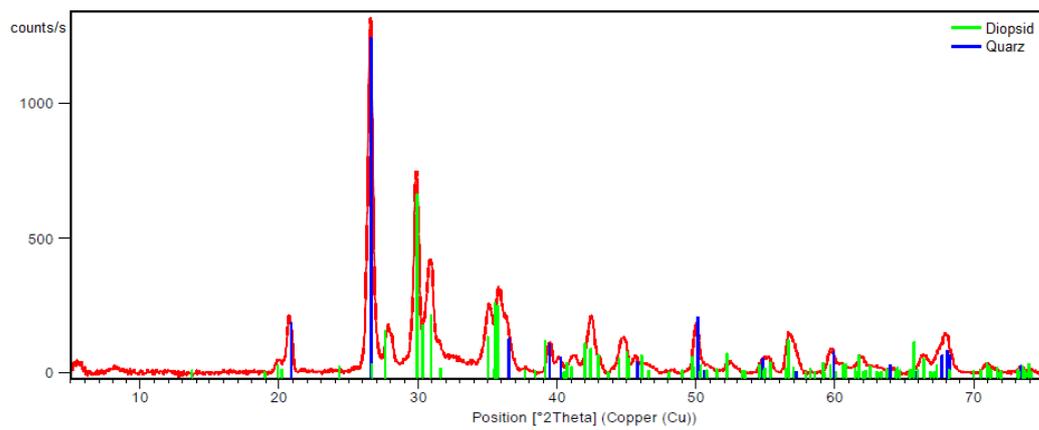


Abbildung A.10.: Auftragung des Röntgendiffraktogramms von VP1-11, bei 900 °C für 2 Stunden gesintert. Quarz (SiO_2) und Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).

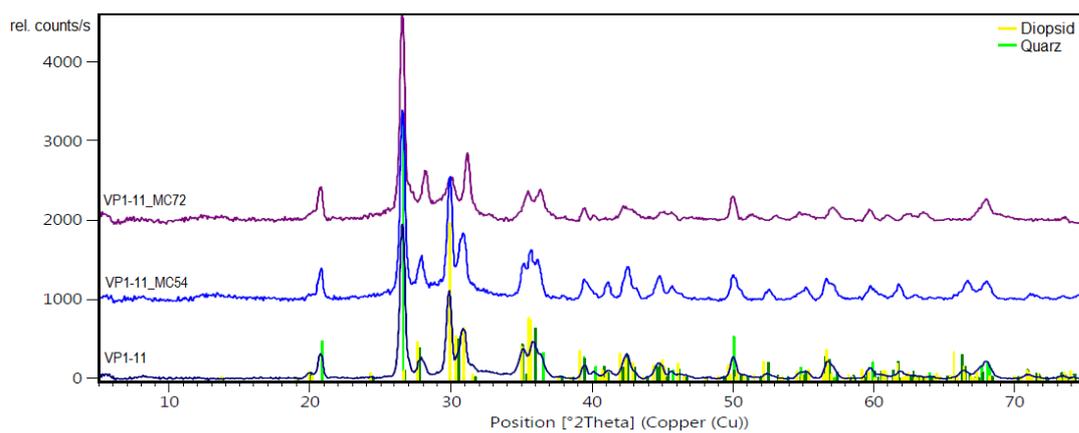


Abbildung A.11.: Auftragung der Röntgendiffraktogramme von VP1-11, VP1-11_MC72 und VP1-11_MC54, jeweils bei 900 °C für 2 Stunden gesintert. Zur besseren Lesbarkeit wurden den einzelnen Diffraktogrammen counts addiert, so dass hier nur die relativen counts/s dargestellt sind. Die Reflexe lassen sich Quarz und Diopsid und im Falle vom VP1-11_MC72 auch einem Åkermanit-Gehlenit zuordnen.

Anhang B.

Chemikalienverzeichnis

Für die Glasherstellung, die Pastenformulierung und die Analysen wurden ausschließlich die in Tabelle B.1 aufgeführten Chemikalien von den angegebenen Herstellern verwendet.

Tabelle B.1.: Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller
Glasherstellung:	
Aluminiumoxidhydroxid AlO(OH)	Condea PURAL NG
Bariumcarbonat BaCO ₃ , zur Analyse, ACS	Merck
Boroxid B ₂ O ₃ , 99,99%	Merck
Calciumcarbonat CaCO ₃ , gefällt, reinst, (<0,002% Fe), Ph Eur	Merck
Magnesiumcarbonat basisch schwer MgCO ₃ , purum p.a., schwer, >40% (MgO)	Fluka
Natriumcarbonat Na ₂ CO ₃	Fluka
Siliciumoxid SiO ₂ - Sipur	Bremthaler Quarzwerke
Zinkoxid ZnO, reinst, Ph Eur, BP USP	Merck
Pasten:	
Paste VP1-11 zur Verfügung gestellt von	KIT
Paste VP2-7 zur Verfügung gestellt von	KIT
Paste VP2-8 zur Verfügung gestellt von	KIT
Paste VP2-10 zur Verfügung gestellt von	KIT
Analysen:	
Aceton	
Ethanol	
Flusssäure	

Chemische Zusammensetzung der Stähle

Tabelle B.2.: Chemische Zusammensetzung von Crofer[®] 22 APU in Massenprozent

	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Al	S	P	Ti	La
min.	20,0	bal.		0,30						0,03	0,04
max.	24,0	bal.	0,03	0,80	0,50	0,50	0,50	0,02	0,05	0,20	0,20

Tabelle B.3.: Chemische Zusammensetzung von Crofer[®] 22 H in Massenprozent

	Cr	Fe	C	N	S	Mn	Si	Al	W	Nb	Ti	La	P	Ni	Cu
min.	20,0	bal.					0,10		1,0	0,20	0,02	0,04			
max.	24,0	bal.	0,03	0,04	0,006	0,80	0,60	0,10	3,0	1,00	0,20	0,20	0,05	0,5	0,5

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
BSD	Rückstreudetektor
DOE	Design of Experiments (statistische Versuchsplanung)
DTA	Differentialthermoanalyse
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
LSCF	Lanthan–Strontium–Eisen–Kobaltit
LSM	Lanthan–Strontium–Manganat
LZS	Lithium–Zink–Silicat
Q25	Probe mit den Abmessungen 25 · 25mm
Q50	Probe mit den Abmessungen 50 · 50mm
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
SOEC	Solid Oxid Elektrolyzer Cell
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell (Hochtemperaturbrennstoffzelle)
TG	Thermogravimetrie
TOMMI	thermo–optisches Messgerät
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
c	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Stoffmengenkonzentration
d	m	Abstand
D	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Diffusionskonstante
d_{50}	m	mittlerer Partikeldurchmesser (volumetrisch)
ΔG	J	freie Enthalpie
ΔG_E	J	freie Enthalpie
ΔG_O	J	freie Oberflächenenthalpie
ΔG_V	J	freie Volumenenthalpie
γ	J	freie Grenzflächenenthalpie
H	J	Enthalpie
\vec{j}_D	$\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Diffusionsstrom
λ	m	Wellenlänge
n	-	Faktor
R	Ω	Widerstand
r	m	Radius
t	s	Zeit
T_G	K	Glasbildungsbereich
T_S	K	Schmelztemperatur
ϑ	$^\circ$	Winkel
U	V	Spannung

Tabellenverzeichnis

2.1. Kristallphasen und ihre thermische Ausdehnung (in Anlehnung an [54]), je nach Veröffentlichung unterschiedliche Messbereiche für den Ausdehnungskoeffizienten	19
5.1. Zusammensetzung der Gläser des 1. Versuchsplans in Mol-%	45
5.2. Eigenschaften der Gläser des 1. Versuchsplans	46
5.3. Zusammensetzung der Gläser des 2. Versuchsplans in Mol-%	64
5.4. Eigenschaften der Gläser des 2. Versuchsplans	65
5.5. Absetzverhalten des Zentrumsversuchs des 2. Versuchsplans	65
5.6. Tabellarische Darstellung der Ergebnisse der Variation der Fügetemperatur	92
A.1. Rietveldanalyse der Glaslote, mit Korund als internem Standard mit einem Massenanteil von 50%	120
A.2. Anzahl der dichten und elektrisch isolierenden Q50-Proben nach 1000 Stunden Auslagerung bei 800 °C	121
B.1. Verwendete Chemikalien	127
B.2. Chemische Zusammensetzung von Crofer [®] 22 APU in Massenprozent	128
B.3. Chemische Zusammensetzung von Crofer [®] 22 H in Massenprozent	128

Abbildungsverzeichnis

1.1. Anteil der erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch in Prozent nach Zahlen der Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik des BMWi [6]	2
2.1. Schematische Darstellung einer SOFC und den Reaktionen an den Elektroden (mit freundlicher Genehmigung von [22])	6
2.2. Aufbau einer planaren SOFC (mit freundlicher Genehmigung von [22])	6
2.3. Volumen und Enthalpie eines Glases als Funktion der Temperatur (in Anlehnung an [44])	8
2.4. Darstellung des Ostwald–Miers’schen Bereichs (in Anlehnung an [50])	10
2.5. Freie Enthalpie ΔG_{KB} beim Übergang Glas–Kristall in Abhängigkeit vom Radius r [53]	12
2.6. Modell der heterogenen Keimbildung mit L als Glasphase, K als Keim und S als Substrat (in Anlehnung an [55])	13
2.7. Keimbildungs– und Keimwachstumsrate als Funktion der Temperatur (in Anlehnung an [42])	15
2.8. Klassisches Temperaturbehandlungsprofil eines glasbildenden Systems zur gezielten Kristallisation.	15
2.9. Erstes Kristallwachstum nach der Keimbildung (links) und fortgeschrittenes Kristallwachstum (rechts) bei der Volumen kristallisation (in Anlehnung an [53]) . . .	16
2.10. Erstes Kristallwachstum nach der Keimbildung (links) und fortgeschrittenes Kristallwachstum (rechts) bei der Oberflächen kristallisation (in Anlehnung an [53]) .	16
2.11. Der Konzentrationsverlauf für verschiedene Diffusionszeiten in zwei halb-unendlichen Stäben mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen c_1 und c_2 (a) Ausgangszustand: Die beiden Stäbe grenzen aneinander. (b) Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen (Wiedergabe nach Lit. [105] mit Genehmigung von Springer).	23
2.12. Mögliche Mechanismen der Diffusion und ihre Aktivierungsenergien. 1 Platztausch von Nachbaratomen; 2 Ringtausch; 3 Leerstellenmechanismus; 4 direkter Zwischengittermechanismus; 5 indirekter Zwischengittermechanismus; 6 Crow-dion (Wiedergabe nach Lit. [105] mit Genehmigung von Springer).	23
2.13. Die Matano–Ebene (in Anlehnung an [105])	25
2.14. Die Entstehung des Kirkendall–Effekts (in Anlehnung an [110])	26

4.1. Die Einheiten des thermo-optischen Messgeräts (von links: Lichtquelle, Ofen, Kamera)	32
4.2. Aufbau der thermo-optischen Messgeräts	33
4.3. Bragg–Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen eines Kristalls (Wiedergabe nach Lit. [133] mit Genehmigung von Springer)	34
4.4. a) Schematische Darstellung der Kornstruktur und Kristallorientierung eines polykristallinen Werkstoffs b) Schematische Darstellung eines möglichen Diffraktogramms (Wiedergabe nach Lit. [134] mit Genehmigung von Springer)	34
4.5. Eine mit Glaslotpaste bedruckte Q50–Probe mit Loch	37
4.6. Q50–Probe an einem Flansch zur Einbringung an die Permeationsapparatur . . .	37
4.7. Schaltkreis des Messaufbaus der Probenauslagerung unter angelegter Spannung .	38
4.8. Temperaturkurve der Auslagerung der Proben bei angelegter Spannung	39
4.9. Skizze des Versuchsaufbaus der Auslagerung der Proben unter Dualgasatmosphäre	40
4.10. Ursprung der emittierten Strahlungsarten bei der Rasterelektronenmikroskopie . .	41
4.11. Grafische Darstellung eines vollfaktoriellen Versuchsplans für drei Faktoren auf jeweils zwei Stufen mit Zentrumsversuch (rot).	42
5.1. Erweichung von Glaslotpresslingen aus VP1-1 zwischen 2 Stahlplättchen während des Aufheizens.	47
5.2. Aufgebrochene Q50–Probe: Innerhalb der Glaslotkontur nicht oxidiert (metallisch glänzend), außen oxidiert (matt).	47
5.3. BSD–Aufnahme der Grenzfläche von Crofer [®] 22 H (oben) und Glaskeramik VP1-1 (unten); Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	48
5.4. EDX–Aufnahme von Crofer [®] 22 H (Bereich 2 von Abbildung 5.3) mit 15 kV und 2000 cps; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	48
5.5. EDX–Aufnahme von Glaslot VP1-1 (Bereich 1 von Abbildung 5.3) mit 15 kV und 2000 cps; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	49
5.6. EDX–Mapping von Aluminium, Natrium, Calcium und Magnesium an der Grenzfläche von Glaslot VP1-1 zu Crofer [®] 22 APU.	50
5.7. EDX–Mapping von Barium und Chrom an der Grenzfläche von Glaslot VP1-1 und Luft an Crofer [®] 22 H (links, hier Stahl oben) und Crofer [®] 22 APU (rechts, hier Stahl unten).	51
5.8. Erweichung von Glaslotpresslingen aus VP1-6 zwischen 2 Stahlplättchen während des Aufheizens.	52
5.9. SE2–Aufnahme der Grenzfläche von Crofer [®] 22 H und Glaslot VP1-6; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	53

Abbildungsverzeichnis

5.10. EDX–Spektrum des Bereichs 2 von Abbildung 5.9 von Crofer [®] 22 H mit 15 kV und 1000 cps; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	53
5.11. EDX–Spektrum des Bereichs 1 von Abbildung 5.9 von Glaslot VP1-6 mit 15 kV und 1000 cps; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	54
5.12. BSD–Aufnahme und EDX–Mapping an der Grenzfläche von Glaslot VP1-6 und Crofer [®] 22 H.	55
5.13. Erweichung des Glaslots VP1-11 während des Aufheizens	56
5.14. BSD–Aufnahme der Grenzfläche von Crofer [®] 22 H und VP1-11; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	57
5.15. EDX–Spektrum von Crofer [®] 22 APU (Bereich 2 in Abbildung 5.14) mit 15 kV und 1000 cps; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	57
5.16. EDX–Spektrum von VP1-11 (Bereich 1 in Abbildung 5.14) mit 15 kV und 1000 cps; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	58
5.17. SE2–Aufnahme von VP1-11 mit 5 kV und einem Probenabstand von 8 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	59
5.18. Gradientenofenprobe von VP1-11 auf Crofer [®] 22 H im Temperaturbereich von 700–950 °C (von links nach rechts). VP1-11 ist als gerakelter Streifen auf dem Stahlträger aus Crofer H aufgebracht.	60
5.19. Gradientenofenprobe von VP1-11 auf Crofer [®] 22 H im Temperaturbereich von 950–1050 °C (von links nach rechts).	60
5.20. Auftragung der Diffraktogramme von VP1-11 aus Abbildung 5.18 an ausgewählten Temperaturen. Zur besseren Lesbarkeit wurden die einzelnen Diffraktogramme auf der y–Achse nach oben verschoben, so dass hier nur die relativen counts/s dargestellt sind.	61
5.21. Auftragung der Diffraktogramme von VP1-11 aus Abbildung 5.19 an ausgewählten Temperaturen. Zur besseren Lesbarkeit wurden die einzelnen Diffraktogramme auf der y–Achse nach oben verschoben, so dass hier nur die relativen counts/s dargestellt sind.	61
5.22. Auftragung der mittels Hochtemperatur–XRD aufgenommenen Diffraktogramme von VP1-11 an ausgewählten Temperaturen. Zur besseren Lesbarkeit wurden die einzelnen Diffraktogramme auf der y–Achse nach oben verschoben, so dass hier nur die relativen counts/s dargestellt sind.	62
5.23. Lötaufbau bei den Abbruchversuchen für Tests der mechanischen Eigenschaften des KIT. Der Krafeintrag erfolgt über die Kugel.	63
5.24. Auftragung der Viskositätskurven der Gläser VP1-11, VP2-7, VP2-8 und VP2-10 gegen die Temperatur.	66
5.25. Erweichungsverhalten der einzelnen Glaslote VP2-7, VP2-8 und VP2-10 während des Aufheizens, aufgenommen in der TOM.	67

5.26. SE2–Aufnahme von VP2-7 mit 5 kV und einem Probenabstand von 7 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	68
5.27. SE2–Aufnahme von VP2-8 mit 5 kV und einem Probenabstand von 6 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	69
5.28. SE2–Aufnahme von VP2-10 mit 5 kV und einem Probenabstand von 6 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	69
5.29. Erweichung des Glaslots VP1-11_MC54 und VP1-11_MC72 während des Aufheizens.	70
5.30. SE2–Aufnahme von VP1-11_MC54 mit 5 kV und einem Probenabstand von 8 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	72
5.31. SE2–Aufnahme von VP1-11_MC72 mit 5 kV und einem Probenabstand von 11 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	72
5.32. REM–Aufnahmen von VP1-11 an der Grenzfläche zu den Stählen Crofer [®] 22 H und Crofer [®] 22 APU bei verschiedenen Füge­temperat­uren. Zur besseren Kenntlichmachung der Strukturen wurden teilweise BSD– und teilweise SE–Aufnahmen dargestellt; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	74
5.33. SE–Aufnahme und EDX–Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP1-11 und Crofer [®] 22 APU bei einer Füge­temperat­ur von 1150 °C; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	76
5.34. SE–Aufnahme und EDX–Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP1-11 und Crofer [®] 22 APU bei einer Füge­temperat­ur von 1200 °C; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	77
5.35. SE–Aufnahme von Crofer [®] 22 APU und VP2-10 bei einer Füge­temperat­ur von 900 °C und von Crofer [®] 22 APU und VP2-10 bei einer Füge­temperat­ur von 950 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	78
5.36. SE–Aufnahme und EDX–Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP2-10 und Crofer [®] 22 APU bei einer Füge­temperat­ur von 1000 °C.	79
5.37. SE–Aufnahme von Crofer [®] 22 APU und VP2-10 bei einer Füge­temperat­ur von 1050 °C und von 1100 °C (a, b), von Crofer [®] 22 H und VP2-10 bei einer Füge­temperat­ur von 1150 °C und von 1200 °C (c, d); Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	80
5.38. SE–Aufnahme und EDX–Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP2-10 und Crofer [®] 22 H bei einer Füge­temperat­ur von 1200 °C; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	81
5.39. SE–Aufnahme von Crofer [®] 22 APU und VP2-8 bei einer Füge­temperat­ur von 900 °C und BSD–Aufnahme von Crofer [®] 22 H und VP2-8 bei einer Füge­temperat­ur von 950 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	82

Abbildungsverzeichnis

5.40. BSD–Aufnahme von Crofer [®] 22 APU und VP2-8 bei einer Füge­temperatur von 1000 °C und SE–Aufnahme von Crofer [®] 22 H und VP2-8 bei einer Füge­temperatur von 1050 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	83
5.41. BSD–Aufnahme von Crofer [®] 22 H und VP2-8 (links) und Crofer [®] 22 APU und VP2-8 (rechts) bei einer Füge­temperatur von 1150 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	83
5.42. SE–Aufnahme von Crofer [®] 22 H und VP2-8 (links) und Crofer [®] 22 APU und VP2-8 (rechts) bei einer Füge­temperatur von 1200 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	84
5.43. SE–Aufnahme und EDX–Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP2-8 und Crofer [®] 22 APU bei einer Füge­temperatur von 1200 °C; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	85
5.44. SE–Aufnahme von Crofer [®] 22 APU und VP2-7 bei einer Füge­temperatur von 900 °C und BSD–Aufnahme von Crofer [®] 22 APU und VP2-7 bei einer Füge­temperatur von 950 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	86
5.45. BSD–Aufnahme von Crofer [®] 22 H und VP2-7 bei einer Füge­temperatur von 1000 °C und von Crofer [®] 22 APU und VP2-7 bei einer Füge­temperatur von 1100 °C; Proben mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	86
5.46. SE–Aufnahme und EDX–Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP2-7 und Crofer [®] 22 H bei einer Füge­temperatur von 1000 °C; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	88
5.47. SE–Aufnahme und EDX–Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP2-7 und Crofer [®] 22 H bei einer Füge­temperatur von 1150 °C, Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	89
5.48. SE2–Aufnahme von VP2-7 an Crofer [®] 22 H mit einer Füge­temperatur von 1200 °C mit 5 kV und einem Probenabstand von 12 mm; Probe mit HF angeätzt und Pt-besputtert.	90
5.49. SE–Aufnahme und EDX–Mappings der einzelnen Elemente an der Grenzfläche von VP2-7 und Crofer [®] 22 APU bei einer Füge­temperatur von 1200 °C; Probe mit HF angeätzt und mit Pt besputtert.	91
5.50. Gradientenofenprobe von VP2-7 auf Crofer [®] 22 H im Temperaturbereich von 700–950 °C (von links nach rechts).	92
5.51. Auftragung der XRD–Spektren von Abbildung 5.50 an ausgewählten Temperaturen. Zur besseren Lesbarkeit wurden die einzelnen Diffraktogramme auf der y–Achse nach oben verschoben, so dass hier nur die relativen counts/s dargestellt sind.	93
5.52. Gradientenofenprobe von VP2-7 auf einer Aluminiumoxidfaserplatte im Temperaturbereich von 700–950 °C (von links nach rechts).	93

5.53. Auftragung der Röntgendiffraktogramme von Abbildung 5.52 an ausgewählten Temperaturen. Zur besseren Lesbarkeit wurden die einzelnen Diffraktogramme auf der y-Achse nach oben verschoben, so dass hier nur die relativen counts/s dargestellt sind.	94
5.54. SE-Aufnahme an der Grenzfläche von VP1-11, VP2-7, VP2-8 und VP2-10 und Crofer [®] 22 APU bei einer Füge­temperatur von 900 °C und nach einer Auslage­rung über 1000 Stunden bei 800 °C; alle Proben Querschliffe, poliert, mit HF ange­ätzt und mit Pt besputtert.	96
5.55. SE-Aufnahme eines Querschnitts durch ein Bauteil aus Crofer [®] 22 H und VP1-11, das 500 Stunden bei 800 °C und 1,3V ausgelagert wurde, Probe mit HF ange­ätzt und mit Pt besputtert.	97
5.56. SE-Aufnahme eines Querschnitts durch ein Bauteil aus Crofer [®] 22 APU und VP1-11, das 500 Stunden bei 800 °C und 1,3V ausgelagert wurde; Probe mit HF ange­ätzt und mit Pt besputtert.	98
5.57. SE- bzw. BSD-Aufnahmen an der Grenzfläche von VP1-11 und Crofer [®] 22 H bei einer Füge­temperatur von 900 °C und einer Auslagerung über 500 – 2000 Stunden bei 800 °C auf der Luftseite; Proben mit HF ange­ätzt und mit Pt besputtert.	99
5.58. SE- bzw. BSD-Aufnahmen an der Grenzfläche von VP1-11 und Crofer [®] 22 H bei einer Füge­temperatur von 900 °C und einer Auslagerung über 500–2000 Stunden bei 800 °C auf der Wasserstoffseite; Proben mit HF ange­ätzt und mit Pt besputtert.	100
5.59. SE-Aufnahme und EDX-Mappings der einzelnen Elemente an der Dreiphasen­grenze VP1-11 – Crofer [®] 22 H – Luft bei einer Füge­temperatur von 900 °C und einer Auslagerung von 2000 Stunden bei 800 °C unter Dualgasatmosphäre; Probe mit HF ange­ätzt und mit Pt besputtert.	101
5.60. SE-Aufnahmen an der Grenzfläche von VP2-7 und Crofer [®] 22 H bei einer Füge­temperatur von 900 °C und einer Auslagerung über 500 Stunden bei 800 °C in Dualgasatmosphäre; Probe mit HF ange­ätzt und mit Pt besputtert.	103
5.61. SE-Aufnahme bzw. BSD-Aufnahme an der Grenzfläche von VP2-8 und Crofer [®] 22 H bei einer Füge­temperatur von 900 °C und einer Auslagerung über 500 Stunden bei 800 °C in Dualgasatmosphäre; alle Proben Querschliffe, poliert, mit 1% HF ange­ätzt und mit Pt besputtert.	104
5.62. SE-Aufnahme bzw. BSD-Aufnahmen der ternären Grenzflächen von VP2-10 und Crofer [®] 22 H mit der jeweiligen Atmosphäre bei einer Füge­temperatur von 900 °C und einer Auslagerung über 500 Stunden bei 800 °C in Dualgasatmosphäre; alle Proben Querschliffe, poliert, mit 1% HF ange­ätzt und mit Pt besputtert.	105
5.63. SE-Aufnahmen der Kontaktstelle VP1-11 und Crofer [®] 22 APU aus betriebenen SOFC-Stacks; alle Proben Querschliffe, poliert, mit 1% HF ange­ätzt und mit Pt besputtert.	106

Abbildungsverzeichnis

5.64. SE–Aufnahmen und EDX–Messungen der Dreiphasengrenze VP1-11, Crofer [®] 22 APU und Wasserstoff/Erdgas bzw. Luft nach 3000 Stunden Stackbetrieb; alle Proben Querschliffe, poliert, mit 1% HF angeätzt und mit Pt besputtert.	107
6.1. Übersicht der thermischen Kennwerte ausgewählter Gläser.	110
6.2. Auftragung der maximal zurückgelegten Strecke der Stahlelemente (Chrom bzw. Mangan) nach 500 Stunden unter Dualgasatmosphäre bei 800 °C.	112
6.3. Auftragung der maximal zurückgelegten Strecke der Stahlelemente (Chrom bzw. Mangan) im Glas VP1-11 bei einer Fügung von Crofer [®] 22 H nach 500 bis 2000 Stunden unter Dualgasatmosphäre bei 800 °C.	114
6.4. Schematische Darstellung der Chromausbreitung im Glaslot VP1-11.	115
A.1. Querschliff von VP1_11 mit Crofer [®] 22 H, Abbruch bei 725 °C, aufgenommen mit 1 kV und einem Probenabstand von 8,5 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert	121
A.2. Querschliff von VP1_11 mit Crofer [®] 22 H, Abbruch bei 800 °C, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,3 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert	122
A.3. Querschliff von VP1_11 mit Crofer [®] 22 H, Abbruch bei 825 °C, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,3 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert	122
A.4. EDX–Mapping über der SE–Aufnahme von VP1_11 mit Crofer [®] 22 H, Verteilung von Magnesium, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,3 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert	123
A.5. EDX–Mapping über der SE–Aufnahme von VP1_11 mit Crofer [®] 22 H, Verteilung von Silicium, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,3 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert	123
A.6. Querschliff von VP1_11 mit Crofer [®] 22 H, Abbruch bei 850 °C, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,5 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert	124
A.7. Querschliff von VP1_11 mit Crofer [®] 22 H, Abbruch bei 875 °C, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,5 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert	124
A.8. Querschliff von VP1_11 mit Crofer [®] 22 H, Abbruch bei 900 °C, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,5 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert	125
A.9. Querschliff von VP1_11 mit Crofer [®] 22 H, Abbruch bei 900 °C nach 2 Stunden, aufgenommen mit 15 kV und einem Probenabstand von 6,4 mm; Probe geschliffen und Pt-besputtert	125
A.10. Auftragung des Röntgendiffraktogramms von VP1-11, bei 900 °C für 2 Stunden gesintert. Quarz (SiO ₂) und Diopsid (CaMgSi ₂ O ₆).	126

A.11. Auftragung der Röntgendiffraktogramme von VP1-11, VP1-11_MC72 und VP1-11_MC54, jeweils bei 900 °C für 2 Stunden gesintert. Zur besseren Lesbarkeit wurden den einzelnen Diffraktogrammen counts addiert, so dass hier nur die relativen counts/s dargestellt sind. Die Reflexe lassen sich Quarz und Diopsid und im Falle vom VP1-11_MC72 auch einem Åkermanit–Gehlenit zuordnen. 126

Literaturverzeichnis

- [1] Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare- Energien-Gesetz - EEG 2017) v. 21. Juli 2014 (BGBl. I S. 1066), zuletzt geändert durch Art. 1 G v. 13.10.2016 I 2258 (Nr. 49).
- [2] IPCC 2014: Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger. In: Klimaänderung 2014: Synthesebericht. Beitrag der Arbeitsgruppen I, II und III zum Fünften Sachstandsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen [Hauptautoren, R.K. Pachauri und L.A. Meyer (Hrsg.)]. IPCC, Genf, Schweiz. Deutsche Übersetzung durch Deutsche IPCC-Koordinierungsstelle, Bonn 2015.
- [3] R. K. Pachauri, L. Mayer, *Climate change 2014: Synthesis report*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, **2015**.
- [4] Deutsche IPCC-Koordinierungsstelle (Hrsg.), *Kernbotschaften des Fünften Sachstandsberichts des IPCC*, <http://www.umweltbundesamt.de/dokument/kernbotschaften-des-fuenften-sachstandsberichts-des-2> (abgerufen am 31.03.2017), 30.05.2016.
- [5] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) (Hrsg.), Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung; Umweltbundesamt (UBA), Fachgebiet I 2.5, *Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2015*, Druck- und Verlagshaus Zarbock GmbH & Co. KG, Frankfurt, **2016**.
- [6] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) (Hrsg.), Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung; Umweltbundesamt (UBA), Fachgebiet V 1.5, *Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2020*, Berlin, **2021**.
- [7] RL 2009/28/EG (Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23.04.2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG (1)).
- [8] P. V. Hendriksen, *Solid Oxide Fuel and Electrolysis Cells*, Vortrag bei Electrochemical Energy Conversion and Storage, Stuttgart, 25.10.2016.
- [9] H. Wenzel, *Breaking the biomass bottleneck of the fossil free society*, Concito, **2010**.

- [10] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*, 2. Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden **2013**, S. 13, 177.
- [11] C. Severin, S. Pischinger, J. Ogrzewalla, *J.Power Sources*, **2005**, 145, 675.
- [12] G. Kaur, *Solid Oxide Fuel Cell Components - Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals*, Springer International Publishing, **2016**.
- [13] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1988**.
- [14] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1988**, S. 5f.
- [15] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1988**, S. 172ff.
- [16] W. Vogel, *Glaschemie*, 3. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **1992**.
- [17] W. Höland, *Glaskeramik*, vdf Hochschulverlag, Zürich, **2006**.
- [18] L. Carette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells - Fundamentals and Applications*, Fuel Cells **2001**, 1.
- [19] W. R. Grove, *Philos. Mag. Series 3* **1842**, 21, 417–420.
- [20] S. Srinivasan, *Fuel cells*, Springer, New York **2006**, S. 196ff.
- [21] S. C. Singhal, K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier, Oxford **2003**.
- [22] M. Pausch, *Strukturmechanische FEM-Simulation des thermozyklischen Verhaltens planarer SOFC-Stacks*, Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2012**.
- [23] <http://www.innovation-brennstoffzelle.de/>.
- [24] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, *Prog. Mater Sci.* **2015**, 72, 141–337.
- [25] V. Vonk, N. Khorshidi, A. Stierle, H. Dosch, *Surf. Sci.* **2013**, 612, 69–76.
- [26] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2007**, S. 58, 227ff, 817f.
- [27] G. Kaur, *Solid Oxide Fuel Cell Components - Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals*, Springer International Publishing, **2016**, S. 87ff.

Literaturverzeichnis

- [28] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour, *J. Power Sources* **2007**, 171, 652–662.
- [29] J. Froitzheim, G. H. Meier, L. Niewolak, P. J. Ennis, H. Hattendorf, L. Singheiser, W. J. Quadakkers, *J. Power Sources* **2008**, 178, 163–173.
- [30] Z. Yang, G.-G. Xia, C.-M. Wang, Z. Nie, J. Templeton, J. W. Stevenson, P. Singh, *J. Power Sources* **2008**, 183, 660–667.
- [31] F. Tietz, *Ionics* **1999**, 5, 129–139.
- [32] S. C. Singhal in *Solid oxide fuels cells* (Hrsg. J. T. S. Irvine, P. Connor), Springer, London **2013**, S. 8ff.
- [33] K. S. Weil, C. A. Coyle, J. S. Hardy, J. Y. Kim, G.-G. Xia, *Fuel Cells Bulletin* **2004**, 11–16.
- [34] H. R. Zerfaß, R. Henne, J. Arnold, DE102005045053, **2007**.
- [35] A. Pönicke, *Löten von Keramik-Metall-Verbunden mit Reaktivloten an Luft und deren Alterungsverhalten bei hohen Temperaturen*, Dissertation, TU Dresden, Fraunhofer-Verlag, Stuttgart **2014**.
- [36] P. Singh, Z. Yang, V. Viswanathan, J. W. Stevenson, *J. Mater. Eng. Perform.* **2004**, 13, 287–294.
- [37] N. Akhtar, S. P. Decent, K. Kendall, *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, 34, 7807–7810.
- [38] M. C. Tucker, C. P. Jacobson, L. C. de Jonghe, S. J. Visco, *J. Power Sources* **2006**, 160, 1049–1057.
- [39] R. W. Jackson, F. S. Pettit, G. H. Meier, *J. Power Sources* **2008**, 185, 1030–1039.
- [40] J. H. Froitzheim, *Ferritic steel interconnectors and their interactions with Ni base anodes in solid oxide fuel cells (SOFC)*, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Jülich, **2008**.
- [41] C. Asensio Jimenez, *Effect of composition, microstructure and component thickness on the oxidation behaviour of Laves phase strengthened interconnect steel for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)*, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Jülich, **2014**.
- [42] H. A. Schaeffer, R. Langfeld, *Werkstoff Glas*, Springer Vieweg, Berlin, **2014**, S. 15ff.
- [43] W. Vogel, *Glaschemie*, 3. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **1992**, S. 26ff.

- [44] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1988**, S. 4.
- [45] DIN ISO 7884-8:1998-02, Glas - Viskosität und viskosimetrische Festpunkte - Teil 8: Bestimmung der (dilatometrischen) Transformationstemperatur (ISO 7884-8:1987).
- [46] W. Vogel, *Glaschemie*, 3. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **1992**, S. 61ff.
- [47] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, Wiley, New York, **1976**.
- [48] W. Höland, G. H. Beall, *Glass-ceramic technology*, American Ceramic Society, Westerville, OH, **2002**, S.38.
- [49] K. G. Schmitt-Thomas, *Metallkunde für das Maschinenwesen, Band II - Gleichgewichts- und Ungleichgewichtszustände*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1989**, S.94ff.
- [50] W. Vogel, *Glaschemie*, 3. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **1992**, S. 320ff.
- [51] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, 2. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **1977**, S. 52ff.
- [52] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, L. Montagne, *From Glass To Crystall*, EDP Sciences SA, Les Ulis, **2017**, S. 22ff.
- [53] W. Höland, *Glaskeramik*, vdf Hochschulverlag, Zürich, **2006**, S.13ff.
- [54] I. W. Donald, *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 2841–2886.
- [55] W. Höland, G. H. Beall, *Glass-ceramic technology*, American Ceramic Society, Westerville, OH, **2002**, S.42.
- [56] J. W. P. Schmelzer, V. M. Fokin, A. S. Abyzov, E. D. Zanotto, I. Gutzow, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2010**, 1, 16–26.
- [57] A. A. Cabral, V. M. Fokin, E. D. Zanotto, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93, 2438–2440.
- [58] V. M. Fokin, A. A. Cabral, R. M. C. V. Reis, M. L. F. Nascimento, E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, 356, 358–367.
- [59] E. B. Ferreira, M. L. F. Nascimento, H. Stoppa, E. D. Zanotto, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **2008**, 49, 81–89.
- [60] E. B. Ferreira, V. Lopez-Richard, E. D. Zanotto, G. E. Marques, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, 92, 2616–2618.

Literaturverzeichnis

- [61] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, J. W. P. Schmelzer, *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356*, 2185–2191.
- [62] T. Komatsu, *J. Non-Cryst. Solids* **2015**, *428*, 156–175.
- [63] A. G. Sabato, M. Salvo, A. De Miranda, F. Smeacetto, *Mater. Lett.* **2015**, *141*, 284–287.
- [64] E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *130*, 217–219.
- [65] V. M. Fokin, A. S. Abyzov, J. W. P. Schmelzer, E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356*, 1679–1688.
- [66] A. S. Abyzov, J. W. P. Schmelzer, V. M. Fokin, *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357*, 3474–3479.
- [67] P. A. Lessing, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 3465–3476.
- [68] I. W. Donald, *Glass-to-metal seals*, Society of Glass Technology, Sheffield, UK, **2009**.
- [69] M. K. Mahapatra, K. Lu, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7129–7139.
- [70] I. W. Donald, P. M. Mallinson, B. L. Metcalfe, L. A. Gerrard, J. A. Fernie, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 1975–2000.
- [71] J. W. Fergus, *J. Power Sources* **2005**, *147*, 46–57.
- [72] H. J. Oel, H. A. Schaeffer, *Glas*, Institut für Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen-Nürnberg, **1970**.
- [73] K. Singh, T. Walia, *Int. J. Energy Res.* **2021**, *45*, 20559–20582.
- [74] A. I. Borhan, M. Gromada, G. G. Nedelcu, L. Leontie, *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 10459–10468.
- [75] M. Kaur, G. Kaur, O. P. Pandey, K. Singh, V. Kumar, *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 16244–16257.
- [76] N. S. Saetova, D. A. Krainova, A. V. Kuzmin, A. A. Raskovalov, S. T. Zharkina, N. M. Porotnikova, A. S. Farlenkov, N. I. Moskalenko, M. V. Ananyev, M. V. Dyadenko, S. Ghosh, *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 4532–4545.
- [77] H. A. Schaeffer, *Allgemeine Technologie des Glases*, Institut für Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen-Nürnberg, **1995**, S. 37.
- [78] H. A. Schaeffer, R. Langfeld, *Werkstoff Glas*, Springer Vieweg, Berlin, **2014**, S. 104.
- [79] N. P. Bansal, E. A. Gamble, *J. Power Sources* **2005**, *147*, 107–115.
- [80] M. J. Pascual, A. Guillet, A. Durán, *J. Power Sources* **2007**, *169*, 40–46.

- [81] S. Ghosh, A. Das Sharma, P. Kundu, S. Mahanty, R. N. Basu, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354*, 4081–4088.
- [82] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, L. A. Gerrard, J. A. Fernie, *Adv. Sci. Tech.* **2010**, *64*, 135–144.
- [83] A. A. Reddy, A. Goel, D. U. Tulyaganov, S. Kapoor, K. Pradeesh, M. J. Pascual, J. M. F. Ferreira, *J. Power Sources* **2013**, *231*, 203–212.
- [84] A. Goel, D. U. Tulyaganov, M. J. Pascual, E. R. Shaaban, F. Muñoz, Z. Lü, J. M. F. Ferreira, *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356*, 1070–1080.
- [85] L. Rezazadeh, S. Baghshahi, A. N. Golikand, Z. Hamnabard, *Ionics* **2014**, *20*, 55–64.
- [86] A. A. Reddy, D. U. Tulyaganov, M. J. Pascual, V. V. Kharton, E. V. Tsipis, V. A. Kolotygin, J. M. F. Ferreira, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 3073–3086.
- [87] S. T. Reis, M. J. Pascual, R. K. Brow, C. S. Ray, T. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356*, 3009–3012.
- [88] F. Heydari, A. Maghsoudipour, Z. Hamnabard, S. Farhangdoust, *J. Mater. Sci. Technol.* **2013**, *29*, 49–54.
- [89] H. Khedim, H. Nonnet, F. O. Méar, *J. Power Sources* **2012**, *216*, 227–236.
- [90] J. Malzbender, Y. Zhao, *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 4342–4347.
- [91] L. Luo, Y. Lin, Z. Huang, Y. Wu, L. Sun, L. Cheng, J. Shi, *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 9239–9243.
- [92] S. Rodríguez-López, J. Wei, K. C. Laurenti, I. Mathias, V. M. Justo, F. C. Serbena, C. Baudín, J. Malzbender, M. J. Pascual *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37*, 3579–3594.
- [93] M. J. Da Silva, J. F. Bartolomé, A. H. De Aza, S. Mello-Castanho, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, *36*, 631–644.
- [94] A. G. Sabato, G. Cempura, D. Montinaro, A. Chrysanthou, M. Salvo, E. Bernado, M. Secco, F. Smeacetto, *J. Power Sources* **2016**, *328*, 262–270.
- [95] J. Yan, T. Zhang, H. Tao, H. Zhan, Y. Yue, *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104*, 2560–2570.
- [96] S. Rodríguez-López, M. J. Pascual, *Crystals* **2021**, *11*, 737.
- [97] Z. Huang, L. Luo, L. Liu, L. Wang, L. Cheng, X. Xu, Y. Wu, *J. Adv. Ceram.* **2018**, *7*, 380–387.
- [98] S. Kurama, G. Saydam, *J. Aust. Ceram. Soc.* **2017**, *53*, 293–298.

Literaturverzeichnis

- [99] H. Elsayed, H. Javed, A. G. Sabato, F. Smeacetto, E. Bernardo, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38*, 4245–4251.
- [100] S. Sakuragi, Y. Funahashi, T. Suzuki, Y. Fujishiro, M. Awano, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 1311–1314.
- [101] *Lexikon der Geowissenschaften*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2000**, <http://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/thermische-ausdehnung/16544> (abgerufen am 31.03.2017).
- [102] J. Zakel, *Tiefenprofiluntersuchungen an ionenleitenden Gläsern mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [103] A. de Pablos-Martín, S. Rodríguez-López, M. J. Pascual, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2020**, *11*, 552–568.
- [104] P. Geasee, *Entwicklung von kristallisierenden Glasloten für planare Hochtemperatur-Brennstoffzellen*, Dissertation, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Logos Verlag, Berlin, **2003**.
- [105] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 4. Auflage, Springer Vieweg, Berlin, **2014**, S. 163ff.
- [106] Y. Zhong in *Diffusion in minerals and melts*, The Mineralogical Society of America, Virginia, U.S.A., **2010**, *72*, 5–59.
- [107] R. Dohmen, R. Milke in *Diffusion in minerals and melts*, The Mineralogical Society of America, Virginia, U.S.A., **2010**, *72*, 921–970.
- [108] H.-J. Meyer in *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage (Ed.: E. Riedel), Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 205ff.
- [109] A. Fick, *Ann. Ph.* **1885**, 59–86.
- [110] F. Haider, *Der Kirkendall-Effekt*, <http://www.physik.uni-augsburg.de/ferdi/skript/teil1/node60.html> (abgerufen am 05.08.2016), 17.10.2000.
- [111] J. Schilm, A. Rost, M. Kusnezoff, S. Megel, A. Michaelis, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2018**, *15*, 239–254.
- [112] S. M. Groß-Barsnick, Q. Fang, P. Batfalsky, L. Niewolak, L. Blum, W. J. Quadackers, *Fuel Cells* **2019**, *1*, 84–95.

- [113] V. A. C. Haanappel, V. Shemet, I. C. Vinke, W. J. Quadackers, *J. Power Sources* **2005**, *141*, 102–107.
- [114] V. A. C. Haanappel, V. Shemet, S. M. Gross, Th. Koppitz, N. H. Menzler, M. Zahid, W. J. Quadackers, *J. Power Sources* **2005**, *150*, 86–100.
- [115] Z. Yang, K. D. Meinhardt, J. W. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, 1095–1101.
- [116] P. Batfalsky, V. A. C. Haanappel, J. Malzbender, N. H. Menzler, V. Shemet, I. C. Vinke, R. W. Steinbrech, *J. Power Sources* **2006**, *155*, 128–137.
- [117] N. Lahl, D. Bahadur, K. Singh, L. Singheiser, K. Hilpert, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 607–614.
- [118] L. Peng, Q. Zhu, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 880–885.
- [119] C.-K. Lin, K.-L. Lin, J.-H. Yeh, S.-H. Wu, R.-Y. Lee, *J. Power Sources* **2014**, *245*, 787–795.
- [120] H. Javed, K. Herbrig, A. G. Sabato, D. Ferrero, M. Santarelli, C. Walter, F. Smeacetto, *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 8184–8190.
- [121] R. Spotorno, M. Ostrowska, S. Delsante, U. Dahlmann, P. Piccardo, *Materials* **2020**, *13*, 4702.
- [122] G. Kaur, K. Singh, O. P. Pandey, D. Homa, B. Scott, G. Pickrell, *J. Power Sources* **2013**, *240*, 458–470.
- [123] F. Smeacetto, M. Salvo, M. Ferraris, J. Cho, A. R. Boccaccini, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 61–8.
- [124] M. K. Mahapatra, K. Lu, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 5569–5578.
- [125] C. Collins, J. Lucas, T. L. Buchanan, M. Kopczyk, A. Kayani, P. E. Gannon, M. C. Deibert, R. J. Smith, D.-S. Choi, V. I. Gorokhovskiy, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 4467–4470.
- [126] N. H. Menzler, D. Sebold, M. Zahid, S. M. Gross, Th. Koppitz, *J. Power Sources* **2005**, *152*, 156–167.
- [127] F. Smeacetto, M. Salvo, M. Ferraris, V. Casalegno, P. Asinari, A. Chrysanthou, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 2521–2527.
- [128] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, L. A. Gerrard, S. K. Fong, *Adv. Sci. Tech.* **2006**, *45*, 1520–1525.
- [129] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, L. A. Gerrard, *Adv. Mat. Res.* **2008**, *39-40*, 369–374.

Literaturverzeichnis

- [130] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, L. A. Gerrard, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 715–720.
- [131] Deutsches Institut für Normung e. V., DIN 13320, *Partikelmessung durch Laserlichtbeugung*, Teil 1, Beuth Verlag, Oktober **1999**.
- [132] G. Meerlender, *Glastechn. Ber.* **1974**, *47*, 1–3.
- [133] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*, 4. Auflage, Springer, Berlin, **2010**, S. 14f.
- [134] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 2. Auflage, Vieweg+Teubner | GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden **2009**, S. 158.
- [135] D. Gerthsen, *Mit Elektronenmikroskopie die Nanowelt erkunden*, Vortrag am Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe **2013**, S. 14.
- [136] K. Siebertz, D. van Bebber, T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung*, Springer, Heidelberg, **2010**.
- [137] Statpoint Technologies, Inc., *Statgraphics CenturionXVII Benutzerhandbuch*, **2014**.
- [138] B. Durschang (Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.), DE19857057, **2000**.
- [139] J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov, V. M. Fokin, C. Schick, E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* **2015**, *429*, 45–53.
- [140] M. L. F. Nascimento, E. B. Ferreira, E. D. Zanotto, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 8924–8928.
- [141] A. Bartsch, V. Zöllmer, K. Rätzke, A. Meyer, F. Faupel, *J. Alloy. Compd.* **2011**, *509S*, S2–S7.
- [142] P. G. Charalambides, J. Lund, A. G. Evans, R. M. McMeeking, *J. Appl. Mech.* **1989**, *56*, 77–82.
- [143] B. S. Ehreiser, *Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden*, Dissertation, Institut für Angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologien (IAM-KWT), Karlsruher Institut für Technologie, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2019**.
- [144] T. Schwickert, R. Sievering, P. Geasee, R. Conradt, *Materialwiss. Werkstofftech.* **2002**, *33*, 363–366.
- [145] E. Macherauch, *Praktikum in Werkstoffkunde*, 2. Auflage, Springer Fachmedien, Wiesbaden, **1972**, S. 224ff.

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Gerhard Sextl dafür, dass er mir ermöglicht hat, diese Arbeit am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) anzufertigen und für die Übernahme der Betreuung meiner Arbeit.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens und die gute Zusammenarbeit im Projekt möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael J. Hoffmann vom Karlsruher Institut für Technologie bedanken. Ganz besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei Dr. Bernhard Durschang, der mit seiner Fachkompetenz das Projekt erfolgreich vorangebracht hat, für die Betreuung und Unterstützung bedanken.

Danken möchte ich auch Dr. Martin Kilo für die intensive Korrektur meiner Arbeit und seine zahlreichen Ideen.

Dr. Stefan Hornauer danke ich für das Einbringen weiterer wichtiger Aspekte und die vielfältigen Diskussionen und Gespräche, die mich weitergebracht haben.

Florian Mende danke ich für die Durchführung der Rietveldversuche.

Bedanken möchte ich mich bei allen ISC Kollegen, die mich unterstützt haben, namentlich Dr. Ferdinand Somorowsky, Katharina Durschang, Peter Michel, Gudrun Leopoldsberger, Stefan Senger, Stefanie Hauber, Nadja Keidel, Arne Rüdinger, Jürgen Reinhold, Jens Baber, Dr. Johanna Kron und Dr. Gerhard Schottner.

Weiterer Dank gebührt den Mitarbeitern des KIT-IAM, im Speziellen meinen Mitdoktoranden im Projekt Benjamin Ehreiser und Elisabeth Reitz und den Kollegen der ElringKlinger AG, insbesondere Thomas Heihsel und Florian Wipfler, für die gute Zusammenarbeit im Projekt.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei meiner Familie, meinen Freunden und Kollegen für ihre Unterstützung bedanken.