

Fügen mit Glas

Unter dem Begriff des „Fügens“ versteht man nach DIN 8593 das dauerhafte Verbinden von mindestens zwei Bauteilen. Sie können aus gleichen, aber auch sehr unterschiedlichen Materialien bestehen. Wenn die Verbindung hermetisch dicht sein soll, dann bietet sich eine so genannte stoffschlüssige Verbindung an. Sie wird durch die Eigenschaften eines vermittelnden Fügwerkstoffes zusammengehalten. Das Verfahren begegnet einem im Alltag meist beim Kleben. In der Werkstofftechnik geht es oft darum, hermetisch dichte Verbindungen herzustellen, die für den Einsatz bei höheren Temperaturen geeignet sind. Organische Klebstoffe kommen dann nicht mehr in Frage. Ein typisches Beispiel ist die Verbindung von metallischen und funktionskeramischen Komponenten einer Sauerstoffsonde, wie beispielsweise der „Lambda-Sonde“, mit der in unseren PKW das Verhältnis von Kraftstoff und Sauerstoff optimal eingestellt wird. Das für diesen Artikel ausgewählte Beispiel ist die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Das Institut für Gesteinshüttenkunde arbeitet auf diesem Gebiet eng mit dem Forschungszentrum Jülich zusammen, um ein einfach anwendbares, praxistaugliches

Fügekonzept für die SOFC zu entwickeln.

Allgemein sind Brennstoffzellen Aggregate, welche die Energie einer Verbrennungsreaktion auf elektrochemischem Wege direkt in elektrische Energie umwandeln. Wie bei der klassischen Verbrennung reagiert dabei ein gasförmiger Brennstoff, etwa Wasserstoff oder Methan, mit Sauerstoff zu einem Abgas, also Wasser und gegebenenfalls Kohlenstoffdioxid ab. Die Verbrennungsreaktion läuft in einer Brennstoffzelle allerdings räumlich getrennt als kathodische, also Elektronen annehmende, und anodische, also Elektronen liefernde, Teilreaktion ab, siehe Bild 1. Kathode und Anode sind durch einen Ionenleiter elektrochemisch verbunden. Bei Stromlosigkeit, das heißt im Gleichgewicht, liegt an den Endphasen der Zelle eine Spannung an, die für typische Verbrennungsreaktionen etwa ein Volt beträgt. Zum Erreichen technisch nutzbarer Spannungen schaltet man mehrere Zellen als so genannte Stapel oder Stacks hintereinander. Bei Leistungsabgabe fließt ein Strom I , im Bild in technischer Stromrichtung dargestellt, über einen Verbraucher; die Zellenspannung sinkt dabei geringfügig ab.

Die SOFC bietet dabei den Vorteil einer besonders hohen Leistungsdichte. Alle ihre Kom-

ponenten sind für einen Betrieb bei typischerweise 700 bis 900 °C ausgelegt. Bei diesen Temperaturen erreicht der Feststoffelektrolyt eine hinreichend hohe elektrische Leitfähigkeit. Im Forschungszentrum Jülich wird das Konzept verfolgt, die SOFC aus planaren Einzelzellen aufzubauen. Bleche aus Chrom-Nickel-Stahl dienen als Gehäuse und als Träger für die elektrochemisch aktiven Komponenten. Das Konzept funktioniert nur dann, wenn es gelingt, alle Komponenten gasdicht und zugleich elektrisch isolierend miteinander zu verbinden. Die Funktion der Fuge muss zudem beim Durchlaufen vieler Aufheiz- und Abkühlzyklen während einer Betriebszeit von 40.000 Stunden gewährleistet sein. Eigentlich hat die Fuge mit der prinzipiellen Wirkungsweise einer SOFC gar nichts zu tun. Sie stellt scheinbar nur einen Seitenaspekt der Entwicklung dar. Tatsächlich aber steht und fällt der Erfolg der SOFC mit der Entwicklung eines geeigneten Fügekonzeptes.

Zur Lösung des Problems bieten sich Lote auf der Basis anorganischer Gläser an. Dabei wird ein Glas geeigneter chemischer Zusammensetzung pulverförmig als Paste oder Schlicker, seltener monolithisch als Folie oder Einzeltropfen, auf die Fügepartner aufgetragen. Beim

Aufheizen beginnt das Glas zu fließen und sintert zu einer monolithischen Fuge zusammen. Die Fügetemperatur liegt dabei stets etwas über der späteren Anwendungstemperatur. Je nach Glaszusammensetzung setzt parallel zum Fließen und Sintern Kristallisation ein – ein gewünschter Effekt, der dazu führt, dass das Material sich einem thermodynamischen Gleichgewicht annähert. Die Eigenschaften einer derart hergestellten glaskeramischen Fuge bleiben so über lange Anwendungszeiten hinweg konstant.

Die Herausforderung bei der Entwicklung geeigneter Stoffsysteme besteht nun darin, neben der Funktion der hermetischen Abdichtung einen Katalog weiterer Anforderungen zu erfüllen. Beim Fügeprozess selbst kommt es auf eine gute Benetzung der zu fügenden Komponenten und eine gute Fließfähigkeit an. Beides muss innerhalb eines engen Temperatur- und Zeitfensters realisiert sein. Die Fuge muss zudem die Komponenten der SOFC elektrisch voneinander isolieren, stabil in (brennstoffseitig) reduzierender und (luftseitig) oxidierender heißer Atmosphäre sein, sich unter diesen Bedingungen chemisch mit dem Stahl vertragen, in ihrem thermischen Ausdehnungsverhalten so gut an den Stahl angepasst

56

Bild 1: Prinzipskizze zur Funktionsweise einer Brennstoffzelle; I = Strom (technische Stromrichtung).

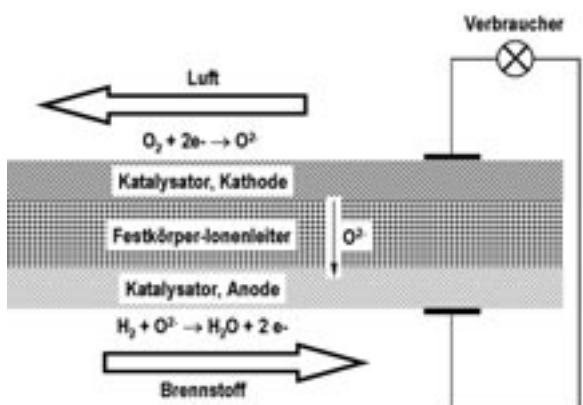
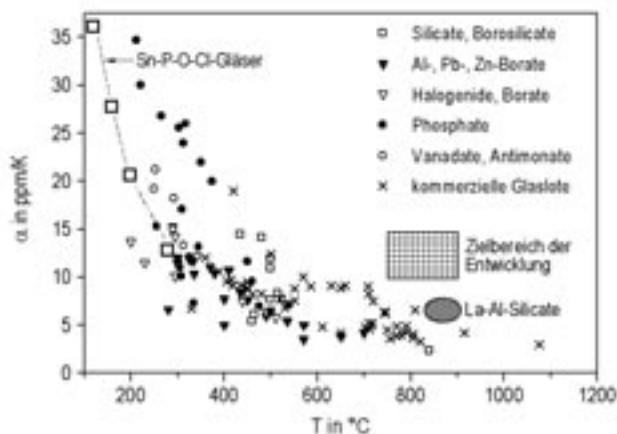


Bild 2: Zusammenhang zwischen thermischem Ausdehnungskoeffizienten und Erweichungstemperatur verschiedener Glaslote.



Entwicklung von Werkstoffsystemen für glaskeramische Lote

sein, dass die Festigkeit und Dichtigkeit des Verbundes beim Abkühlen und Aufheizen erhalten bleibt.

Greifen wir die zuletzt genannte Anforderung heraus: Der thermische Ausdehnungskoeffizient eines Werkstoffes wird in der Einheit „millionstel Teil (ppm) der Ausgangslänge je Grad Temperaturänderung“ angegeben; dabei ist es in der Wissenschaft üblich, 1 Grad Temperaturänderung nicht als 1 °C, sondern als 1 K (Kelvin) zu schreiben. Der Effekt der thermischen Ausdehnung ist nur scheinbar vernachlässigbar klein. Tatsächlich ist der Wert des eingesetzten Stahls mit 12-14 ppm/K recht hoch; er dehnt sich beim Aufheizen von Raum- auf Betriebstemperatur um etwa ein Prozent seiner Ursprungsgröße aus. Ein Blick auf Bild 2 lehrt, dass es gar nicht so einfach ist, geeignete Basisgläser mit passenden Eigenschaften zu finden. Man arbeitet gewissermaßen gegen einen natürlichen Trend an: Gläser, die im für den Fügeprozess angestrebten Temperaturbereich gut fließen, haben im Allgemeinen niedrige Ausdehnungskoeffizienten. Unter den kommerziell verfügbaren Glasloten ist kaum ein geeignetes Material zu finden. Es gilt also, neue Lotsysteme zu entwickeln, trotz des erheblichen finanziellen

und zeitlichen Aufwandes, der damit verbunden ist. Optimal sind Lösungen, die es erlauben, ein einmal gewähltes Lotsystem in gewissen Grenzen ohne großen Aufwand an sich ändernde Anforderungen anzupassen. Dazu zählt etwa eine Verschiebung der Betriebstemperatur der SOFC oder der Einsatz einer besser geeigneten Stahlsorte.

Die folgende Vorgehensweise hat sich als erfolgreicher Ansatz bewährt: Zuerst wird ein Basisglas ausgewählt, das eine gute chemische Verträglichkeit mit den Komponenten der SOFC ausweist und gute Benetzungs- und Fließeigenschaften besitzt. Die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird getrennt davon durch Zugabe eines geeigneten kristallinen Zuschlages realisiert. Dieser Zuschlag hat einen deutlich höheren Ausdehnungskoeffizienten als das Basisglas. Mit Hilfe thermochemischer Modellierung werden Basisglas und Zuschlag so aufeinander abgestimmt, dass sie im thermodynamischen Sinn „koexistieren“ – so, wie Eis und Wasser bei 0 °C in beliebigen Mischungsverhältnissen stabil nebeneinander vorliegen können. Nach dem Fügeprozess erhält man dann als Fuge einen glaskeramischen Verbundwerkstoff, dessen Eigenschaften sich auch während

langer Betriebszeiten nicht mehr verändern. Die Massenverhältnisse von Ausgangsglas und Zuschlag lassen sich – da sie „koexistieren“ – über einen weiten Bereich variieren. Bild 3 zeigt das Beispiel eines Lotsystems, das aus einem Barium-Magnesium-Silicatglas und kristallinem Bariumsilicat besteht. Innerhalb dieses sehr einfachen Stoffsystems lässt sich der thermische Ausdehnungskoeffizient in den Grenzen zwischen 10 und 13 ppm/K sehr genau an die Eigenschaften der Fügepartner anpassen.

In ähnlicher Weise kann man dem Lotsystem ein – ebenfalls koexistierendes – weiteres Glas zugeben, das besonders leicht fließt. Die Auswahl einer geeigneten Glaszusammensetzung erfolgt wieder mit Hilfe thermochemischer Modellierung. Parallel dazu wird die zu erwartende Viskositäts-Temperatur-Funktion modelliert. Mit Hilfe der Erhitzungsmikroskopie, einer ebenso einfachen wie effektiven Methode, wird das Ergebnis getestet, siehe Bild 4. Ein derart ausgewähltes Glas als weiterer Zuschlagstoff gewährleistet innerhalb gewisser Grenzen die Feinanpassung der Funktion „Fließfähigkeit“ während des Fügeprozesses. Eine Variation der Füge­temperatur im Bereich ±50 K ist problemlos zu erreichen. Der Weg bis zu einer erfolgrei-

chen Entwicklung eines praxistauglichen glaskeramischen Lotsystems erfordert die Lösung einer Reihe weiterer Probleme, auf die im Rahmen dieses Artikels nicht eingegangen werden kann. Ein besonders kritisches Problem ist die chemische Verträglichkeit des Ausgangsglases mit dem Stahl. Bei der Auswahl des Grundglases kommt diesem Aspekt die höchste Priorität zu. Der oben skizzierte Entwicklungsweg erlaubt es dann, ausgehend von relativ einfachen Stoffsystemen, rasch zu geeigneten und flexibel anpassbaren Lösungen zu gelangen. ■

Autor:
Univ.-Prof. Dr.rer.nat Reinhard Conradt hat den Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe inne.

Bild 3: Thermischer Ausdehnungskoeffizient eines Lotsystems aus Barium-Magnesium-Silicatglas und kristallinem

Bariumsilicat als Funktion des Massenverhältnisses der beiden Komponenten.

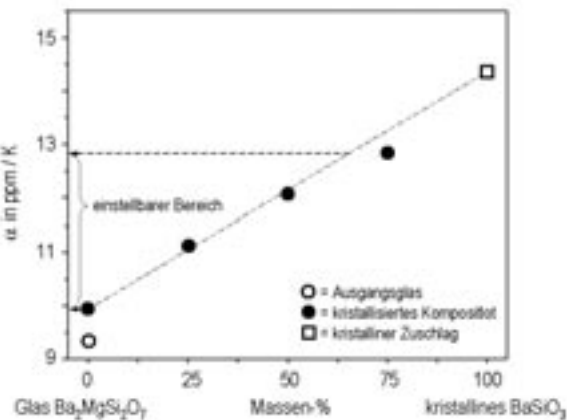


Bild 4: Näherungsweise experimentelle Bestimmung des Fließverhaltens eines Glases im Erhitzungsmikroskop; h = Visko-

sität; der spätere Fügeprozess erfolgt im Temperaturintervall zwischen T2 und T3.

