

„Prozessorientierte Entwicklung von Glasloten und glaskeramischen Loten für Hochtemperaturanwendungen“

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation
vorgelegt von **Dipl.-Ing. (FH) Anna Schusser** geb. Kasper

aus Merzig

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Conradt
Prof. Dr.-Ing. Hans Roggendorf

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 2016
Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek
online verfügbar

Danksagung

Eine Arbeit wie die hier vorliegende entsteht im Normalfall nicht „alleine im stillen Kämmerlein“. Ihre Entstehung wird vielmehr von verschiedenen Menschen auf vielfältige Weise unterstützt. Dies hier ist also meine Gelegenheit, all denen zu danken, die in der einen oder anderen Form zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Conradt danke ich für seine Unterstützung und die vielen hilfreichen Diskussionen – vor allem bedanke ich mich aber bei Ihnen für die Chance, die Sie mir gegeben haben, und dafür, dass Sie an mich geglaubt haben. Ich habe das nie für selbstverständlich gehalten.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Roggendorf danke ich sehr herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Für die fachliche und menschliche Unterstützung bedanke ich mich bei allen ehemaligen Kollegen am GHI. Ihr habt dafür gesorgt, dass das Institut mehr war als nur ein Arbeitsplatz – immerhin verbringt man mit seinen Kollegen mehr (wache) Zeit als mit seiner Familie! Hier gilt mein Dank besonders Dr. rer. nat. Andreas Prange und Michaela Steffens – ihr habt immer dafür gesorgt, dass es weiterging, und habt stets den Überblick behalten. Daneben bedanke ich mich bei Tanja Mund – du hast mir im DTA- und Dilatometer-Dschungel geholfen, die Orientierung zu behalten. Die Diskussionen (und auch die Unterhaltungen) mit dir haben mich immer weitergebracht. Katharina Philipps danke ich dafür, dass sie ihre Zeit und ihren Verstand als Hiwi sowie während ihrer Bachelor- und Masterarbeit in die Lotentwicklung investiert hat. Dich zu betreuen war eine Freude; vor allem, weil es nicht viel

Betreuung brauchte! Ganz besonders danke ich den Mädels – ohne euch wäre es am GHI sicherlich leerer gewesen. Die Mittagspausen mit euch waren immer ein Vergnügen!

Meinem Vater Dr. rer. nat. Andreas Kasper danke ich für die Unterstützung in jeder Hinsicht – und dafür, dass du deine Begeisterung für den Werkstoff Glas mit mir geteilt hast. Sowohl fachlich als auch als Korrekturleser warst du mir eine große Hilfe. Und als so eine Art „doppeltes Lottchen“ haben wir beide als „A. Kasper“ die Glaswelt ganz schön aufgemischt!

Meiner Mutter Karin Kasper und meinen Schwestern Lena Pelzer und Katharina Kasper danke ich für die Hilfe bei der Kinderbetreuung, beim Korrekturlesen dieser Arbeit und an unzähligen anderen Stellen. Eure Hilfe war ungeheuer wertvoll für mich. Ohne diese logistische Unterstützung wäre es schwierig geworden, die Zeit zu finden, um mich an den Computer zu setzen und diese Arbeit zu schreiben.

Meinem Mann Dr. Sebastian Schusser danke ich für die \LaTeX -nische Unterstützung und für seine Zuneigung. Danke, dass du immer für mich da warst – und danke für die Kaffeemaschine! Meinen Kindern Emilia und Julius Schusser danke ich für ihre Geduld und Liebe. IHR seid es, die mein Leben lebenswert macht. Ich liebe euch.

Kurzfassung

Für den Einsatz unter thermisch oder chemisch anspruchsvollen Bedingungen sind keramische Bauteile aufgrund ihrer ausgezeichneten Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen und chemisch aggressive Umgebungsbedingungen heutzutage die erste Wahl. Um auch komplexe Bauteile aufbauen zu können, werden meist Glaslote oder glaskeramische Lote verwendet, die in ihren thermischen und mechanischen Eigenschaften spezifisch an die Eigenschaften der Keramik und an die geplante Anwendung angepasst sein müssen und deren Entwicklung daher mit einem erheblichen Aufwand verbunden ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Lote aus den chemischen Grundsystemen $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ und $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ hergestellt und umfassend charakterisiert. Basierend auf diesen Loten wurden Verfahren entwickelt um die besonders wichtigen Eigenschaften *Viskosität* und *thermisches Ausdehnungsverhalten* der bereits fertigen Lote zu verändern. Dafür wurden den Grundgläsern nach der Herstellung Zuschlagstoffe zugegeben: Zur Anpassung der Viskosität wurden niedrig schmelzende Kristallphasen verwendet; zur Anpassung der thermischen Ausdehnung wurden koexistierende kristalline Phasen mit einem höheren bzw. niedrigeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten beigemischt. Auf diese Weise war es möglich, Viskosität und thermisches Ausdehnungsverhalten eines Lotes in ausreichendem Maße zu verändern. Dies ermöglicht es, bereits vorhandene Lote an die Anforderungen eines bestimmten Prozesses anzupassen und damit die Entwicklung von Glasloten für spezielle Anwendungen erheblich zu vereinfachen.

Summary

Whenever components are designed for use under demanding conditions like high temperatures or a chemically aggressive environment, ceramic materials are the materials of choice due to their high temperature resistance and chemical inertness. For the assembling of complex components, glassy or glass ceramic sealings are used to join the basic ceramic parts. The thermal and mechanical properties of these glass sealings have to match the properties of the ceramics very well in order to guarantee a tight connection of the ceramic parts. The development of glassy or glass ceramic seals still today takes a lot of time and effort. In the present work, sealants from the chemical systems $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ have been prepared and extensively characterised. Based on these sealants, methods have been developed that allow to modify their most important properties: *viscosity* and *thermal expansion*. After the glassy sealants had been prepared, fillers were added to the glass. For viscosity modification, crystalline phases with low melting temperatures were added. For the adaption of the thermal expansion coefficient, fillers with a thermal expansion coefficient different from the one of the sealant were added in different amounts. In order to prevent chemical reactions between glass and filler, the fillers were chosen to be coexisting phases of the glass composition. The present study shows that the studied methods are applicable for the adaption of viscosity and thermal expansion. In this way, it is possible to tailor the properties of a well-known seal to the needs of a new application or process and thus considerably simplify the development process of glassy or glass ceramic seals for specific applications.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Kurzfassung	iii
Summary	v
1 Einleitung	1
2 Wissenschaftlich-technische Ausgangslage	5
2.1 Lotmaterialien	5
2.2 Glaslote / Glaskeramische Lote / Kompositlote . . .	10
2.3 Anwendungsbereiche von Glasloten	13
2.3.1 Festoxidbrennstoffzelle (SOFC)	14
2.3.2 Electronic Packaging	17
2.3.3 Natrium-Schwefel-Akkumulator	17
2.4 Spezielle Anforderungen an die entwickelten Lote .	19
3 Theoretische Basis der Lotentwicklung	23
3.1 Lotentwicklung anhand von Phasendiagrammen . .	23
3.2 Lotentwicklung mit Hilfe von FactSage	25
3.3 Lotentwicklung mit Hilfe von SciGlass	27
3.4 Zusammensetzungs-Eigenschafts-Korrelationen . .	27
3.4.1 Viskosität	28
3.4.2 Thermische Ausdehnung	29
4 Konzepte zur Anpassung prozessrelevanter Parameter	31
4.1 Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten	32
4.2 Anpassung der Viskosität	36

5	Lotherstellung und -charakterisierung	41
5.1	Charakterisierungsmethoden	41
5.1.1	Bestimmung des thermischen Ausdehnungs- koeffizienten – Dilatometer	41
5.1.2	Differenzthermoanalyse mit Thermogravi- metrie	44
5.1.3	Erhitzungsmikroskop	45
5.1.4	Röntgenfluoreszenzanalyse	47
5.1.5	Röntgenbeugung	48
5.1.6	Rasterelektronenmikroskopie	49
5.2	Rohstoffe	50
5.3	Betrachtete Lotsysteme	52
5.3.1	System BaO–MgO–B ₂ O ₃ –SiO ₂	52
5.3.2	System CaO–Al ₂ O ₃ –B ₂ O ₃ –SiO ₂	52
5.4	Lotherstellung	55
5.5	Fügeversuche an der TU Dresden, Institut für Ener- gietechnik	57
5.6	Kristallisation der Pulver	58
5.7	Versuche zur Anpassung der thermischen Ausdehnung	59
5.7.1	Erhöhung der thermischen Ausdehnung . .	59
5.7.2	Verminderung der thermischen Ausdehnung	60
5.8	Versuche zur Anpassung der Viskosität	60
6	Ergebnisse und Diskussion	63
6.1	Lote	63
6.1.1	System BaO–MgO–B ₂ O ₃ –SiO ₂	63
6.1.2	System CaO–Al ₂ O ₃ –B ₂ O ₃ –SiO ₂	72
6.1.3	Zusammenfassung: Vergleich der entwickel- ten Lote	79
6.2	Versuche zur Anpassung der thermischen Ausdehnung	81
6.2.1	Erhöhung der thermischen Ausdehnung . .	81
6.2.2	Verminderung der thermischen Ausdehnung	86
6.2.3	Beeinflussung des Fließverhaltens durch Zu- gabe von Anorthit	89

6.2.4	Zusammenfassung: Anpassung des thermischen Ausdehnungsverhaltens	91
6.3	Versuche zur Anpassung der Viskosität	92
6.3.1	A 001 A mit Bismutborat	92
6.3.2	A 107 A mit Bismutborat	95
6.3.3	Veränderung der Kristallisationsneigung von A 107 A durch Zugabe von Bismutborat . . .	96
6.3.4	A 107 A mit Lithiumwolframat	101
6.3.5	A 107 A mit Lithiumvanadat	101
6.3.6	A 107 A mit Lithiummolybdat	102
6.3.7	Zusammenfassung: Vergleich der verwendeten Flussmittel	103
6.4	Modellierung einzelner Lotzusammensetzungen mit FactSage	105
6.4.1	System BaO–MgO–B ₂ O ₃ –SiO ₂	105
6.4.2	System CaO–Al ₂ O ₃ –B ₂ O ₃ –SiO ₂	109
6.5	Modellierung mit SciGlass	114
6.5.1	Modellierung der Temperatur-Viskositäts-Abhängigkeit	114
6.5.2	Berechnung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten	117
7	Zusammenfassung	121
	Literaturverzeichnis	123
	Abbildungsverzeichnis	135
	Tabellenverzeichnis	139
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	145
A	Anhang	147

1 Einleitung

Für den Einsatz bei hohen Temperaturen und in einer aggressiven chemischen Umgebung sind keramische Werkstoffe häufig die Werkstoffe der Wahl. Sie zeichnen sich durch hohe Temperaturbeständigkeit und gute chemische Beständigkeit aus. Insbesondere komplexe Bauteile sind jedoch häufig schwierig herzustellen, weil es beim auf die Formgebung folgenden Brand der Keramik zu Verformungen oder zur Bildung von Rissen kommen kann. Diese können die Verwendung des Bauteils unmöglich machen. Vor allem bei komplexen Bauteilen kann dieser Ausschuss zu hohen Produktionskosten führen.

Eine einfachere Möglichkeit, diese Problematik zu umgehen, ist das Verbinden einfacher keramischer Bauteile zu komplexen Strukturen. Dazu kann, analog zu einem Metall beim klassischen Lötens, ein Glaslot zum Verbinden der Komponenten eingesetzt werden. Die Verwendung von Glasloten ermöglicht auch das Verbinden von Keramik und Metall und somit den Aufbau eines aus verschiedenen Materialien bestehenden Bauteils.

Obwohl in den meisten Normen und Definitionen des Lötens sowohl für das Lot als auch für die Fügepartner von metallischen Werkstoffen die Rede ist, kann das Fügeverfahren "Lötens" auch für nichtmetallische Werkstoffe eingesetzt werden [1]. Die festgelegten Begriffe gelten dann entsprechend der für Metalle festgelegten Definitionen. Tatsächlich hat die Verwendung von Glas als Lotmaterial eine lange Geschichte, wobei das Wissen um das Lötens mit Glas lange Zeit vor allem Glasbläsern bekannt war und von diesen in Form von Erfahrung weitergegeben wurde. 1934 veröffentlichten A.W. Hull und E.E. Burger eine Studie über das Verbinden von

1 Einleitung

Gläsern und Metallen, die den Grundstein für eine Wissenschaft des Lötens legen sollte [2]. Seitdem hat das Fügen mit Glasloten sich zu einem technisch etablierten Verfahren entwickelt.

Löten wird nach DIN 8593-7 den Fertigungsverfahren „Fügen“ zugeordnet. Nach dieser Norm bezeichnet „Fügen“ im Allgemeinen eine lösbare oder nichtlösbare Verbindung von mindestens zwei Werkstücken, die auf verschiedene Arten zustande kommen kann [3]. Fügeverfahren sind insbesondere bei der Herstellung komplexer Bauteile weit verbreitet und finden auch im Alltag an vielen Stellen Anwendung, so handelt es sich z.B. beim Verbinden durch Kleben oder Schrauben ebenfalls um Fügeverfahren. Das Löten gehört zu den stoffschlüssigen Fügeverfahren, bei denen die Verbindung auf atomarer oder molekularer Ebene erfolgt; durch Löten gefügte Bauteile sind meist nichtlösbar miteinander verbunden [3]. Das eingesetzte Lot hat nach DIN ISO 857-2 stets eine Liquidustemperatur, die unterhalb der Solidustemperatur der zu fügenden Bauteile liegt, und es hat eine chemische Zusammensetzung, die sich von derjenigen der zu fügenden Bauteile unterscheidet [1].

Je nachdem, ob die Lote einen Anteil an kristalliner Phase enthalten oder nicht, werden sie als glaskeramische Lote oder Glaslote bezeichnet. Wird den Loten ein kristalliner Füllstoff zugegeben, werden sie als Compositlote bezeichnet. Daneben können Glaslote nach ihrer Anwendungstemperatur in Hochtemperatur- bzw. Tieftemperaturlote eingeteilt werden. Tieftemperaturlote haben eine niedrige Verarbeitungstemperatur von etwa 400 °C, wodurch sie zum Verbinden temperaturempfindlicher Bauteile geeignet sind. Sie werden z.B. im Bereich der Elektronikherstellung eingesetzt, sind allerdings nicht für den Einsatz bei hohen Temperaturen geeignet. Lote für Hochtemperaturanwendungen haben eine höhere Verarbeitungstemperatur und können in Bereichen mit hoher thermischer Belastung wie z.B. in Brennstoffzellen eingesetzt werden.

Da bei der Verwendung von Glasloten im Hochtemperaturbereich

aufgrund der im Vergleich zu metallischen Loten geringeren Duktilität insbesondere der thermische Ausdehnungskoeffizient sehr genau an die jeweiligen Fügepartner angepasst sein muss, hat jedes Glaslot nur einen sehr begrenzten Einsatzbereich. Dadurch ist die Entwicklung von Loten für neue Anwendungsbereiche bei jeder Produktentwicklung unumgänglich.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von Glasloten zur Anwendung im Hochtemperaturbereich. Die entwickelten Lote wurden für die Anwendung als Lot für keramische Bauteile optimiert. Einige der Lote wurden darüber hinaus speziell für einen laserinduzierten Fügeprozess entwickelt. Die wesentlichen Unterschiede in den Anforderungen an das Lot im Vergleich zum Ofenlötverfahren ergaben sich dabei vor allem durch die Unterschiede in der Prozessführung. Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden zum Teil im Rahmen des BMBF-geförderten Projektes „Fügen von keramischen Bauteilen durch laserinduziertes Löten - neue Simulationstools erschließen eine innovative Technologie, Verbundprojekt CeraJoin“ (Förderkennzeichen 03X0507) erarbeitet und wurden teilweise in [4] sowie in [5] veröffentlicht.

Die hier vorgestellte Lotentwicklung basiert auf theoretischen Ansätzen, die eine gute grundlegende Eignung des Lotes durch u.a. eine gute chemische Verträglichkeit von Lot und Fügepartner sicherstellen sollen. Es wurden Lote aus verschiedenen chemischen Systemen hergestellt und umfassend charakterisiert. Prozessrelevante Parameter wie z.B. der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Viskosität wurden durch die Zugabe von Zuschlagstoffen angepasst. Das sich dadurch ergebende *Baukastensystem* eines chemisch relativ einfach zusammengesetzten Lotes, das durch Zugabe verschiedener Füllstoffe an verschiedene Herstellungsprozesse und Umgebungsbedingungen angepasst werden kann, kann die Entwicklung neuer Lote für verschiedene Anwendungen und Herstellungsverfahren zukünftig erheblich vereinfachen.

1 Einleitung

2 Wissenschaftlich-technische Ausgangslage

Beim Löten handelt es sich um ein Fügeverfahren zur Herstellung von im Allgemeinen unlösbaren Verbindungen [6]. Auch wenn die ursprünglichen Definitionen im Bereich der Löttechnik für das Verbinden von metallischen Bauteilen mit Hilfe eines niedrigschmelzenden Metalls oder einer niedrigschmelzenden Legierung geprägt wurden, sind diese doch für die Verwendung von Glasloten ebenfalls anwendbar [1]. Wenn in dieser Arbeit von einem Lot die Rede ist, ist daher stets ein nichtmetallisches (glasiges oder keramisches) Lot gemeint, wenn es nicht ausdrücklich anders gekennzeichnet ist.

Seit der Veröffentlichung der ersten wissenschaftlichen Abhandlung durch A.W. Hull und E.E. Burger [2] hat sich das Fügen von metallischen und keramischen Bauteilen mit Glas stark weiterentwickelt, obwohl die Entwicklung von maßgeschneiderten Loten für definierte Anwendungen auch heute noch eine große Herausforderung darstellt (so ist z.B. die Lotentwicklung für die Hochtemperaturbrennstoffzelle auch heute noch ein wichtiges Thema). Frühe technische Anwendungen für Glaslote waren z.B. in den 1960er Jahren Glaslote in Zündkerzen [7] oder glaskeramische Lote in Elektronenröhren zum Verbinden von Glas und Metall [8].

2.1 Lotmaterialien

Glaslote und glaskeramische (Komposit-)Lote werden gelegentlich auch als anorganische Klebstoffe bezeichnet [9, 10], wobei die Definition als Klebstoff insofern ungenau ist, als es sich beim

Kleben um ein wärmearmes Verfahren und bei einem Klebstoff üblicherweise um eine organische Verbindung handelt [10]. Das Kleben gehört allerdings wie das Lötten auch zur Gruppe der (stoffschlüssigen) Fügeverfahren [3]. W. Althoff betrachtet die Adhäsion zwischen Glaslot und Metall als den grundlegenden Mechanismus des Fügens von metallischen Bauteilen mit glasigen oder glaskeramischen Loten und definiert Glaslote deshalb als anorganische Klebstoffe im Gegensatz zum Lötten, bei dem die Verbindung durch Diffusion zwischen Lot und Bauteil zustande kommt [9]. Im Allgemeinen kommt es aber insbesondere beim Fügen von Keramik mit Glas aufgrund deren ausgeprägter chemischer Ähnlichkeit (beides sind oxidische Werkstoffe) zur Ausbildung einer Diffusionsschicht (oder einer chemischen Reaktionsschicht) zwischen dem Glaslot und dem Fügepartner [11], so dass beim Verbinden von Bauteilen mit Hilfe eines Glases bzw. einer Glaskeramik durchaus von Lötten als Fügeverfahren gesprochen werden kann.

Unabhängig davon, welche Fügepartner verbunden und welches glasige, kristalline oder Kompositlot dazu verwendet werden soll, gibt es Eigenschaften, die ein solches Lot unbedingt erfüllen muss.

Eine der wichtigsten Anforderungen an ein Lot betrifft seine thermische Ausdehnung. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α beschreibt das charakteristische Ausdehnungsverhalten eines Materials in einem bestimmten Temperaturintervall. Beim auf den Fügevorgang folgenden Abkühlprozess ziehen sich sowohl das Lot als auch die Fügepartner zusammen, so dass bei unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten Spannungen im Bauteil entstehen. Sind diese zu groß, versagt das Bauteil. Vorteilhaft ist bei Loten eine beim Abkühlen entstehende Druckspannung im Lot, d.h., dass der thermische Ausdehnungskoeffizient des Fügepartners etwas größer sein sollte als der des verwendeten Lotes [11]. Die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten sollte jedoch nicht größer als $0.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sein [12].

Einige Beispiele für thermische Ausdehnungskoeffizienten von

häufig zu fügenden Werkstoffen sind in Tabelle 2.1 gegeben. Man kann erkennen, dass die thermischen Ausdehnungskoeffizienten einen sehr weiten Bereich umfassen. Dies ist auch der Grund dafür, dass es für jedes entwickelte Lot nur einen sehr eng definierten Anwendungsbereich gibt und dass daher in der Produktentwicklung normalerweise für jede Paarung von Fügepartnern ein neues Lot entwickelt werden muss. Eine weitere Tatsache fällt ebenfalls auf: Die Ausdehnungskoeffizienten werden in der Literatur im Normalfall für das Temperaturintervall 20 °C bis 300 °C angegeben. Für Hochtemperaturanwendungen reicht die Betrachtung dieses Temperaturintervalls jedoch nicht aus; hier wäre eine Betrachtung bis zur Anwendungstemperatur des Bauteils sinnvoll [11].

Tabelle 2.1: Ausdehnungskoeffizienten verschiedener gängiger Werkstoffe

Material	Thermischer Ausdehnungskoeffizient in 10^{-6} K^{-1}	Quelle
Crofer [®] 22 APU	11.5	[13]
Al ₂ O ₃ -Keramik	7.9	[14]
SiC-Keramik	4.3	[14]
WC-Keramik	5.2	[14]
Inconel [®] 600	16.7	[15]
Yttrium-stabilisierte ZrO ₂ -Keramik, 8 % Yttrium	10 – 11	[15]

2 Wissenschaftlich-technische Ausgangslage

Daneben muss das Lot die Fügepartner benetzen, es muss sich folglich auf dem Fügepartner ausbreiten können. Die Benetzung wird durch den Benetzungswinkel θ beschrieben, der sich an der Drei-Phasen-Grenze Lot / Fügepartner / Luft bildet. Bei guter Benetzung bildet sich ein kleiner Benetzungswinkel aus, bei schlechter Benetzung ein großer.

Nach der Young'schen Gleichung ist der Benetzungswinkel θ abhängig von der Oberflächenenergie σ_{SG} des Festkörpers zur umgebenden Luft, der Grenzflächenenergie σ_{SL} zwischen Festkörper und Flüssigkeit und der Oberflächenspannung σ_{LG} der Flüssigkeit zur umgebenden Luft. Die Youngsche Gleichung lautet:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}}. \quad (2.1)$$

Eine graphische Umsetzung der Young'schen Gleichung sowie jeweils ein Beispiel für gute bzw. schlechte Benetzung findet sich in Abbildung 2.1.

Werden an der Grenzfläche zwischen flüssigem Lot und Fügepartner Bindungen gebildet (dabei kann es sich entweder um Van-der-Waals-Kräfte oder chemische Bindungen handeln), wird das Lot den Fügepartner benetzen. Die Benetzung ist besser, wenn sich chemische Bindungen bilden, so dass dann ein geringerer Benetzungswinkel ausgebildet wird [11]. Eine gute Lötverbindung erfordert eine gute Benetzung, daher ist eine Lötverbindung stabiler, wenn der der Benetzung zugrunde liegende Mechanismus die Entstehung von chemischen Bindungen – entweder durch Lösungsvorgänge oder durch Verbindungsbildung – ist [11]. Das liegt auch auf der Hand: Durch chemische Bindungen werden das Lot und die Fügepartner durch einen graduellen Übergang miteinander verbunden. Das gilt allerdings nicht mehr, wenn die entstehenden Reaktionsprodukte z.B. einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben, der nicht zu denen von Lot und Fügepartner passt – in diesem Fall führt die Bildung einer Reaktionsschicht zur Zerstö-

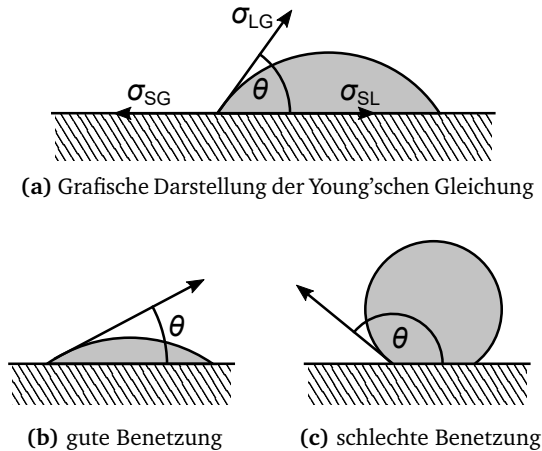


Abbildung 2.1: Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf Feststoffen; Beispiele

rung der Fügenaht; dies ist z.B. bei der Bildung von BaCrO_4 beim Fügen von Stahl mit Ba-haltigen Loten möglich [16]. Ein Beispiel für einen Übergang unter Bildung einer Reaktionszone zwischen einem Lot und einem Interkonnektor einer Brennstoffzelle zeigt Abbildung 2.2.

Typische Oxide für verwendete Hochtemperaturlotmaterialien sind z.B. $\text{CaO/MgO-BaO/SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ im Bereich der SOFC-Lote [18]. Als niedrigschmelzende Glaslote werden häufig hoch bleiborathaltige Gläser mit einem niedrigen SiO_2 -Gehalt eingesetzt [19]. Eine große Herausforderung besteht heutzutage darin, niedrigschmelzende Lote zu entwickeln, die kein Blei enthalten, da dieses bei hohen Temperaturen verdampft und somit eine Gesundheits- und Umweltgefährdung sowohl bei der Herstellung als auch bei Anwendung und Entsorgung bedeutet. Dies betrifft beispielsweise die schwarzen Emailles, die bei der Herstellung von Windschutzscheiben am Rand aufgetragen werden und die dazu

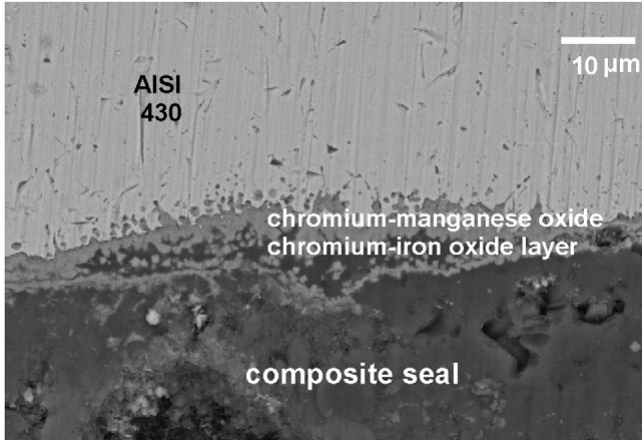


Abbildung 2.2: Ausbildung einer chemischen Reaktionsschicht beim Fügen zwischen Fügepartner (AISI 430: Interkonnektor für SOFC) und Lot, entnommen aus [17]

dienen, die Klebestelle vor UV-Strahlung zu schützen.

2.2 Glaslote / Glaskeramische Lote / Kompositlote

Es können verschiedene Arten von Loten auf Glasbasis unterschieden werden:

- Bei *Glasloten* handelt es sich um stabile Gläser, die nach dem Lötvorgang glasig vorliegen und diese Eigenschaft auch im Laufe der Lebensdauer des gefügten Produktes beibehalten. Da diese Lote eine glasige Struktur aufweisen, zeigen sie das charakteristische Verhalten aller Gläser (z.B. Erweichung, Glasübergangstemperatur T_g). Nach dem Erweichen erstarren sie wiederum glasig.
- *Kristallisierende Glaslote* werden als Gläser auf die Fügepartner aufgebracht, kristallisieren jedoch ganz oder teil-

weise während des Fügevorgangs. Durch die Kristallisation des Lotes zeigen diese Lote keine oder nur in geringem Maße glasartige Eigenschaften und haben z.B. keinen Erweichungsbereich, sondern einen Schmelzbereich zwischen der Solidustemperatur T_{sol} und der Liquidustemperatur T_{liq} , wodurch eine höhere thermische Belastbarkeit gegeben ist.

- *Kompositlote* bestehen aus einer Glasphase, der ein inerter Füllstoff zugegeben wird.

Glasige Lote haben gegenüber Loten, die eine Kristallphase enthalten, einen entscheidenden Vorteil. Oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur T_g können sie mechanische Spannungen abbauen, die z.B. durch zu große Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Fügepartner auftreten können. Falls sie bei der Anwendungstemperatur bereits viskos fließen, können sie darüber hinaus vorhandene Risse, die beim Abkühlen entstanden sind, heilen. Nach R.N. Singh ist die Fähigkeit zur Selbstheilung von Glasloten direkt von der Viskosität abhängig [20]. Dabei liegt der von Singh beobachtete Bereich der Selbstheilung von Gläsern oberhalb der Glasübergangstemperatur und unterhalb der mit dem Dilatometer gemessenen Erweichungstemperatur, denen er Viskositäten von $10^{11.3}$ Pa s (T_g) und $10^{8.5}$ Pa s (Erweichungstemperatur) zuordnet [20]. J.-H. Hsu et al. konnten darüber hinaus die erfolgreiche Selbstheilung eines Glaslotes auch bei einer Viskosität von $10^{5.8}$ Pa s beobachten, was einem Viskositätswert etwas unterhalb des Littleton Punktes ($10^{6.6}$ Pa s) entspricht [21]. Demnach tritt die Selbstheilung von Glasloten in einem Viskositätsbereich auf, in dem das Lot zwar bereits fließen kann, jedoch noch kein fluides Verhalten zeigt.

Aufgrund der Tatsache, dass beim thermischen Zyklieren von gefügten Bauteilen häufig Risse im Lot entstehen, ist die Entwicklung selbstheilender Lote durchaus ein Thema bei der Glaslotentwicklung für Hochtemperaturanwendungen [15, 22, 23]. Allerdings ist der Glaszustand als solcher thermodynamisch nicht stabil und

daher neigen Gläser – insbesondere bei erhöhten Temperaturen – über lange Zeiträume zur Kristallisation. Daher liegt in diesem Fall die Schwierigkeit bereits darin, ein Glas zu entwickeln, das auch nach der unter Umständen jahrelangen Betriebsdauer bei hohen Temperaturen noch als Glas vorliegt. R.N. Singh berichtet z.B. von einem Lot für die Brennstoffzelle, das auch nach 3000 h bei 800 °C keine kristallinen Anteile aufweist [15].

Im Gegensatz zu ihren Ursprungsgläsern weisen Glaskeramiken eine höhere Festigkeit sowie eine höhere Härte auf [24]. Während sie Unterschiede im Ausdehnungsverhalten zwischen Lot und Fügepartner nicht wie Gläser durch den Abbau mechanischer Spannungen nahe T_g kompensieren können [15], besitzen sie jedoch durch ihre höhere Festigkeit eine höhere Widerstandskraft gegen die auftretenden Spannungen [25].

Durch ihren Gehalt an kristalliner Phase sind kristallisierende Lote bei ihrer Anwendungstemperatur fest und fließen nicht. Sie können daher z.B. beim Stackbau von Brennstoffzellen auch mechanisch belastet werden, was bei Glasloten bei Temperaturen hinreichend oberhalb von T_g zum Herauspressen des Lotes aus der Fügenaht führen würde [26, 27]. Kristallisierende Lote sollten allerdings während oder schnell nach dem Fügevorgang kristallisieren und dabei einen finalen Zustand erreichen, da eine weitere Kristallisation während des Einsatzes zur Änderung der Loteigenschaften wie z.B. des thermischen Ausdehnungskoeffizienten führt [28], was bei zu langer Dauer und damit einhergehender langsamer Änderung zum Versagen des gefügten Bauteils führen kann. Zu schnelle Kristallisation führt andererseits dazu, dass das Lot die Fügepartner ungenügend benetzt; durch mangelnde Haftung versagt dann die Fügestelle [29].

Im Gegensatz zu Glasloten zeigen kristallisierte Glaslote meist nur eine schlechte Selbstheilungstendenz. Ausnahmen bilden hier Lote, bei denen die entstehenden kristallinen Phasen einen Schmelzpunkt haben, der in der Nähe der Betriebstemperatur liegt, wie

2.3 Anwendungsbereiche von Glasloten

z.B. Lote auf Basis von CaB_4O_7 oder CaB_2O_4 [30, 31], sowie Lote mit einer Restglasphase, die bei der Anwendungstemperatur wie ein Glaslot entstehende Risse durch viskoses Fließen heilen kann [32]. Die Möglichkeit der Selbstheilung in teilkristallinen Systemen konnte z.B. für Feuerfeststeine gezeigt werden; hier werden Risse durch die Restglasphase geheilt [33–35].

Bei Kompositloten werden prozessrelevante Parameter wie z.B. der Ausdehnungskoeffizient angepasst. Der verwendete Füllstoff muss inert sein, um Reaktionen zwischen Lot und Füllstoff zu verhindern, da diese zu veränderten Eigenschaften des Lotes führen würden. Diese Bedingung wird insbesondere durch den Einsatz koexistierender Phasen erfüllt [36, 37]. Als Füllstoffe kommen jedoch grundsätzlich sowohl oxidische wie auch metallische Stoffe in Betracht, die dem Glaspulver vor dem Fügen in Pulverform zugegeben werden [38–41]. In Komposit-Loten sind die beiden vorliegenden Phasen jeweils für bestimmte Eigenschaften des Gesamtlots wichtig: Die Glasphase ermöglicht eine gute Benetzung und den Abbau von mechanischen Spannungen sowie die Selbstheilung von Rissen im Lot durch viskoses Fließen, die kristalline Phase garantiert mechanische Stabilität [42].

In Bezug auf ihre mechanischen Eigenschaften gilt für Kompositlote, was auch für kristallisierende Glaslote gilt: Sie haben eine erhöhte Festigkeit und sind daher widerstandsfähiger gegen Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten als reine Gläser [17, 25]. Insbesondere bei hohen Anteilen an Füllstoff wird jedoch das Sinterverhalten der Gläser negativ beeinflusst [43].

2.3 Anwendungsbereiche von Glasloten

Glaslote sind heute aus vielen Bereichen der Technik und des täglichen Lebens nicht mehr wegzudenken. Sie verbinden Gläser, Keramiken und Metall mit- und untereinander, wobei sie insbesondere in Einsatzbereichen mit extremen Bedingungen zum Einsatz

kommen. Organischen Klebeverbindungen sind sie bei erhöhten Temperaturen von mehr als 250 °C bis 350 °C [10] sowie in aggressiver chemischer Umgebung überlegen. Im Bereich des “electronic packaging” (hermetische Versiegelung von elektronischen Bauteilen wie z.B. Sensoren) ist ein weiterer Vorteil der Glaslote gegenüber Klebstoffen, dass bei ihrer Verarbeitung und im Betrieb der Bauteile keine flüchtigen organischen Dämpfe auftreten, die zur Korrosion des Bauteils bzw. einzelner Komponenten führen können [10]. Mit Hilfe von Glasloten ist es möglich, komplexe Bauteile aus Metall oder Keramik aus kleineren und aufgrund ihres weniger komplexen Aufbaus leichter herzustellenden Teilen zu fertigen, sodass ein hoher Ausschuss und die damit einhergehenden Kosten vermieden werden. Daneben ist auch der Aufbau komplexer Bauteile aus verschiedenen Materialien möglich.

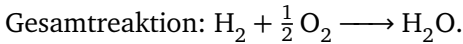
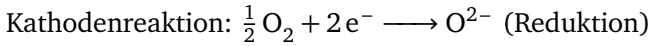
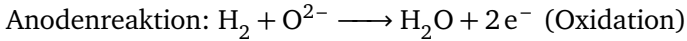
Beispiele für den Einsatz von Glasloten und glaskeramischen Loten sind u.a. die Hochtemperaturbrennstoffzelle (Festoxidbrennstoffzelle / SOFC, siehe Abschnitt 2.3.1), thermale Batterien wie der Natrium-Schwefel-Akkumulator (Abschnitt 2.3.3) und die Versiegelung von elektronischen Bauteilen (Abschnitt 2.3.2). In allen Anwendungsfällen ist die Abstimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Lote mit denen der zu fügenden Bauteile essentiell, um eine dichte Fügeverbindung zu gewährleisten. Daneben muss das Lot mit den zu fügenden Substraten chemisch kompatibel sein und eine gute Haftung aufweisen.

2.3.1 Festoxidbrennstoffzelle (SOFC)

Obwohl das wichtigste Merkmal einer Brennstoffzelle ihre hohe elektrische Effizienz ist, besitzen Brennstoffzellen eine Reihe weiterer Vorteile wie z.B. einen geringen Wartungsaufwand und geringe Emissionen. Darüber hinaus können sie in sehr unterschiedlichen Größen hergestellt werden, was sie für viele verschiedene Anwendungen attraktiv macht [44].

2.3 Anwendungsbereiche von Glasloten

In Brennstoffzellen wird elektrischer Strom aus der chemischen Reaktion (Oxidation) des Brennstoffes (z.B. CH_4 oder H_2) mit Luft nach folgender Reaktionsgleichung gewonnen:



Eine Skizze des Funktionsprinzips der Brennstoffzelle zeigt Abbildung 2.3.

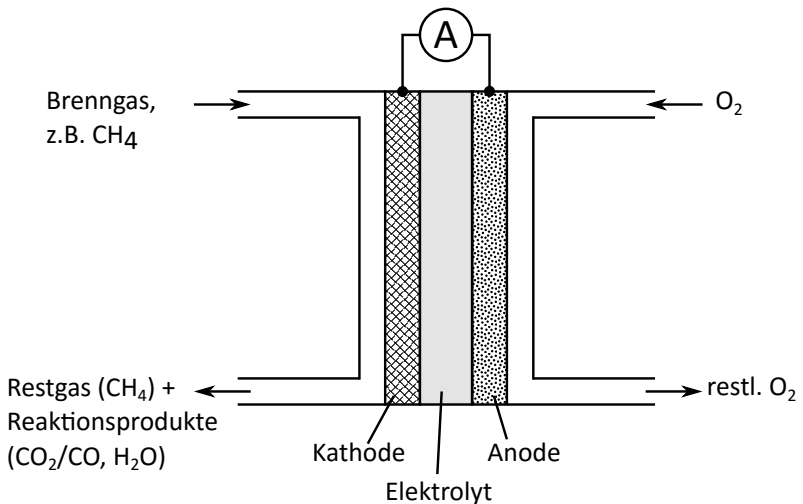


Abbildung 2.3: Funktionsprinzip einer SOFC

Dabei ist die Trennung von Brenngas und Luft unbedingt erforderlich, um sicherzustellen, dass es nicht zu einem Leistungsabfall der Zelle kommt. Im Fall der planaren SOFC, die sich durch eine besonders hohe Leistungsdichte auszeichnet, ist dazu das Verbinden des keramischen Festelektrolyten mit dem metallischen Zellaufbau erforderlich, wobei im Allgemeinen Glaslote oder glaskeramische

Lote zum Einsatz kommen [44]. Der schematische Aufbau einer planaren SOFC ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

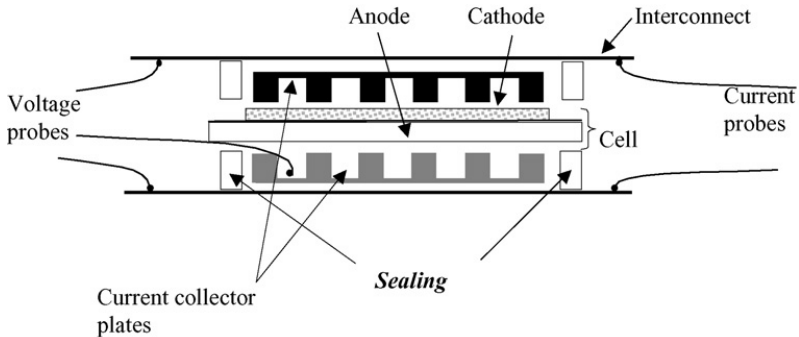


Abbildung 2.4: Prinzipieller Aufbau einer planaren (anodengestützten) SOFC-Zelle, entnommen aus [39]

Bei der SOFC-Herstellung sind neben den in Abschnitt 2.1 erwähnten allgemeinen Anforderungen an das Lot Gasdichtigkeit, elektrische Isolierung, eine gute thermische Zyklierbarkeit sowie eine gute chemische Beständigkeit in oxidativen und reduktiven Atmosphären weitere wichtige Aspekte [16, 18, 26]. Lote für SOFC weisen häufig eine Zusammensetzung aus den folgenden Oxiden auf: $\text{CaO/MgO-BaO/SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [18]. Die Entwicklung eines geeigneten Lotes für die SOFC ist aufgrund der geforderten langen Lebensdauer, der benötigten thermischen Zyklierbarkeit sowie der großen Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der zu verbindenden Materialien auch heute noch eine große Herausforderung, wie die vielen Veröffentlichungen in diesem Bereich belegen. Es existieren zwei gegensätzliche Herangehensweisen: Zum einen die Entwicklung eines Glaslotes, das auch am Ende der Lebensdauer der Brennstoffzelle noch als Glas

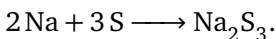
vorliegt, und zum anderen die Entwicklung einer Glaskeramik oder eines Kompositsystems, in der bzw. in dem es einen Anteil an kristalliner Phase gibt, der sich dann im Laufe der Zeit nicht mehr ändert.

2.3.2 Electronic Packaging

Die Versiegelung von Mikrosystemen („electronic packaging“) wird u.a. in der Automobilindustrie angewendet, um empfindliche elektronische Bauteile vor Schmutz und chemisch aggressiven Medien zu schützen und damit ihre Funktionsdauer zu verlängern. Die Bauteile können dabei in einem metallischen, keramischen oder gläsernen Gehäuse versiegelt werden, wobei zum Verbinden und Verschließen der Gehäuse häufig Glaslote eingesetzt werden. Als Beispiele lassen sich hier u.a. die Lambdasonde zur Messung des Sauerstoffgehaltes im Abgas oder Temperatursensoren zur Messung der Abgastemperatur nennen, deren Daten direkt für die Motorsteuerung verwendet werden.

2.3.3 Natrium-Schwefel-Akkumulator

Eine Prinzipskizze der Funktionsweise des Natrium-Schwefel-Akkumulators zeigt Abbildung 2.5. Dem Natrium-Schwefel-Akkumulator liegt die chemische Reaktion von Natrium und Schwefel zugrunde [45]:



Der Aufbau des Natrium-Schwefel-Akkumulators ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Gläser als Lotmaterialien können beim Natrium-Schwefel-Akkumulator an zwei Stellen zum Einsatz kommen: Zum einen zum Verbinden des als Isolator verwendeten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kragens mit den eingesetzten Metallteilen, zum anderen zum Verbinden dieses Kragens mit dem Elektrolyten, der aus $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ besteht [46]. Meist werden Glaslote zum Verbinden von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit

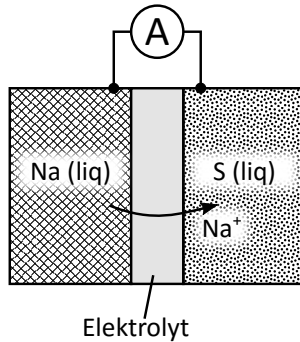


Abbildung 2.5: Funktionsprinzip des Natrium-Schwefel-Akkumulators

β -Al₂O₃ eingesetzt. Die Entwicklung und Optimierung eines geeigneten Lotes ist nach wie vor Gegenstand der Forschung [47–49]. Die Forschung im Bereich der Natrium-Schwefel-Akkumulatoren beschäftigt sich vor allem mit deren Nutzung als Energiespeicher [47].

Der Einsatz in der Natrium-Schwefel-Zelle stellt einige Anforderungen an die zu entwickelnden Fügematerialien: Das verwendete Lot muss gasdicht sein, um chemische Reaktionen zwischen Natrium und Schwefel in der Gasphase zu verhindern [48] und es muss eine gute chemische Beständigkeit gegen flüssiges Natrium, gasförmigen Schwefel sowie gegen Polysulfide (Na₂S_x, mit $x = 3 \dots 5$) aufweisen [49]. Die Betriebstemperatur liegt bei 330 °C. Es wird eine Lebensdauer von mindestens fünf Jahren sowie eine gute thermische Zyklierbarkeit gefordert [46]. Um die thermische Zyklierbarkeit sicherzustellen, ist insbesondere der thermische Ausdehnungskoeffizient des Lotes wichtig [48, 49]. Darüber hinaus sind eine gute Thermoschockbeständigkeit, eine gute Benetzung sowie eine hohe Belastbarkeit wichtige Anforderungen [48, 49].

2.4 Spezielle Anforderungen an die entwickelten Lote

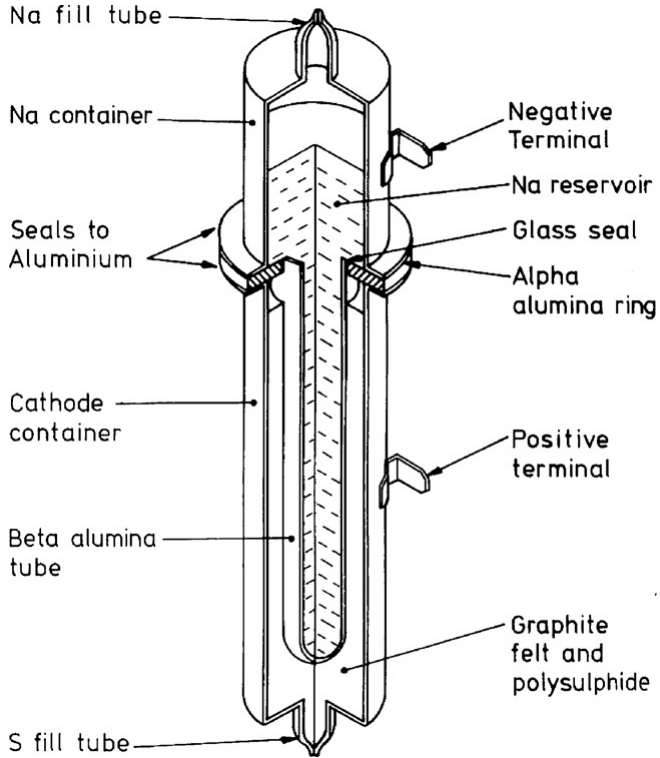


Abbildung 2.6: Schnittzeichnung eines Natrium-Schwefel-Akkus, entnommen aus [47]

2.4 Spezielle Anforderungen an die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Lote

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Lote sind für die Anwendung in einem laserinduzierten Lötprozess und zum Verbinden von Oxidkeramiken (Al_2O_3 - und Yttrium-stabilisierte ZrO_2 -Keramik (CeramTec, Deutschland)) konzipiert. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Keramiken finden sich in Tabelle 2.2. Die dort angegebenen Ausdehnungskoeffizienten

unterscheiden sich leicht von den in Tabelle 2.1 angegebenen und beziehen sich ausschließlich auf die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Keramiken. Die Unterschiede sind vermutlich auf Unterschiede im Herstellungsprozess oder auf die Verwendung von Zuschlagstoffen zurückzuführen. Der Fügeprozess wurde an der TU Dresden, Institut für Energietechnik, durchgeführt und wird beispielhaft in [50] beschrieben.

Tabelle 2.2: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Keramiken

Keramik	Thermischer Ausdehnungskoeffizient (20 °C–800 °C) in 10^{-6} K^{-1}
Al_2O_3	7.4
Yttrium-stabilisiertes ZrO_2	10.8

Durch die Anwendung in einem laserinduzierten Lötprozess ergeben sich einige besondere Anforderungen an die im Rahmen dieser Arbeit zu entwickelnden Lote, die über die in Abschnitt 2.1 behandelten Aspekte hinaus gehen. Im Gegensatz zu einem Ofenlötprozess handelt es sich beim laserinduzierten Löten um einen schnellen Prozess [50]. Die Viskosität als Maß für die Fließfähigkeit eines Lotes ist hier ganz besonders wichtig, da prozessbedingt eine schnelle Benetzung erforderlich ist.

Daneben kommt es während des laserinduzierten Fügens nur zu einer lokalen Aufheizung des Bauteils. Daher muss auch das Absorptionsverhalten von Lot und Keramik für die gewählte Wellenlänge des Lasers genau aufeinander abgestimmt werden [50]: Absorbiert die Keramik wenig Energie, bleibt sie kalt und kann dann nicht vom Lot benetzt werden. Absorbiert dagegen die Keramik den Großteil der eingebrachten Energie, erhitzt sie sich stark

2.4 Spezielle Anforderungen an die entwickelten Lote

und kann dann thermisch überlastet werden, was zum Versagen des keramischen Bauteils führt.

2 Wissenschaftlich-technische Ausgangslage

3 Theoretische Basis der Lotentwicklung

Die theoretischen Betrachtungen zur Lotentwicklung verfolgten zwei aufeinander aufbauende Ansätze. Der phasentheoretische Ansatz wird in den Abschnitten 3.1, 3.2 und 3.3 beschrieben. Er eignet sich insbesondere dafür, die Entwicklungszeiten und damit -kosten gering zu halten, da bereits hier ungeeignete Lotzusammensetzungen aussortiert werden können, ohne dass diese vorher hergestellt werden müssen. Der zweite Ansatz verfolgt insbesondere die Prozess- bzw. Langzeitstabilität der entwickelten Lote. Er wird in Abschnitt 3.4 näher erläutert.

3.1 Lotentwicklung anhand von Phasendiagrammen

Bei der Entwicklung von Loten für Hochtemperaturanwendungen ist es wichtig, chemische Reaktionen von Lot und Fügepartner zu verhindern. Da beiden sich jedoch insbesondere beim Fügen von keramischen Bauteilen chemisch ähnlich sind (bei beiden handelt es sich meist um oxidische Werkstoffe), ist dies jedoch nicht immer möglich. Insbesondere beim Vorgehen nach dem "Trial-and-Error"-Verfahren hergestellten Loten, die oft eine große Anzahl verschiedener Oxide in sehr geringen Mengen enthalten, geht schnell der Überblick verloren, welches Oxid mit dem Substrat reagieren wird. Zudem ist häufig nicht mehr nachzuvollziehen, welches Oxid mit welcher Eigenschaft des Lotes zusammenhängt. Daher wird in der vorliegenden Arbeit der Einsatz eines chemisch möglichst einfachen Grundsystems bevorzugt, das nur etwa drei bis fünf verschiedene Komponenten enthält.

3 Theoretische Basis der Lotentwicklung

Bei der phasendiagrammorientierten Lotentwicklung werden ternäre und quaternäre Phasendiagramme eingesetzt, anhand derer ein Grundsystem für das Lot entwickelt wird. Dieses kann nach Bedarf modifiziert werden, um das entwickelte Lot an die Anforderungen des Herstellungsprozesses sowie der geplanten Anwendung des gefügten Bauteils anzupassen.

Als Ausgangszusammensetzung für die zu entwickelnden Lote eignen sich chemische Grundsysteme, die stabile kristalline Phasen bilden und bei denen chemische Reaktionen mit den Fügepartnern ausgeschlossen oder zumindest auf einen minimalen Umfang zu reduzieren sind. Durch die Verwendung von Phasendiagrammen ist es möglich, ausgehend von der chemischen Zusammensetzung des betrachteten Lotes, die kristallinen Phasen zu bestimmen, die bei der Kristallisation und somit während der Betriebszeit des gefügten Bauteils entstehen werden. Dabei ist jedoch über die Kenntnis der Phasendiagramme hinaus weiteres Wissen gefordert; so können z.B. einmal gebildete Kristallphasen als metastabile Phasen auch unterhalb der im Phasendiagramm angegebenen Umwandlungstemperaturen bestehen bleiben. So können gezielt Lote hergestellt werden, bei deren Kristallisation Phasen entstehen, die für die betrachtete Anwendung geeignet sind. So sind beispielsweise Lote, bei deren Kristallisation SiO_2 entstehen würde, als Hochtemperaturlote ungeeignet, weil durch den bei 270°C auftretenden "Cristobalitsprung" (Umwandlung von Hochtemperaturcristobalit in Tieftemperaturcristobalit bzw. umgekehrt) eine Volumenveränderung des Lotes verursacht wird, durch die die Lotverbindung zerstört werden würde. Daneben kann aus den Phasendiagrammen auch die Herstellungstemperatur für die Lote entnommen werden. Invariante Punkte wie beispielsweise Eutektika können dazu genutzt werden, die Herstellungstemperatur und die Verarbeitungstemperatur für das zu entwickelnde Lot auf einen möglichst niedrigen Ausgangswert einzustellen.

Mit Hilfe binärer Phasendiagramme und quasi-binärer Schnitte durch ternäre Phasendiagramme kann außerdem das Verhalten

eines Lotes bei verschiedenen Temperaturen vorhergesagt werden. So kann auch eine in Hinblick auf die Anwendungstemperatur geeignet erscheinende Lotzusammensetzung ungeeignet sein, wenn sich z.B. bei nur wenig erhöhter Temperatur eine Mischungslücke erstreckt oder wenn beim Abkühlen sehr viele verschiedene Kristallphasen durchlaufen werden und sich dabei (wie oben für SiO_2 beschrieben) ungeeignete Phasen bilden bzw. als metastabile Phasen erhalten bleiben.

Die verwendeten Phasendiagramme wurden entweder mit FactSage (CRCT - ThermFact Inc. & GTT-Technologies, Kanada & Deutschland) (siehe Abschnitt 3.2) berechnet oder der Literatur entnommen; zum Suchen von Phasendiagrammen in der Literatur wurde das Programm Phase Equilibria Diagrams (The American Ceramic Society & National Institute of Standard and Technology, USA) verwendet. Dabei handelt es sich um eine Datenbank, die für den Bereich Keramik und Glas relevante Phasendiagramme von verschiedenen Oxiden, aber auch Carbiden, Nitriden, Boriden und anderen Verbindungen enthält.

3.2 Lotentwicklung mit Hilfe von FactSage

In der vorliegenden Arbeit wurde FactSage verwendet, um die Kristallisation der Lote zu modellieren. Die kommerziell erhältliche Software FactSage enthält eine Datenbank thermodynamischer Daten für eine Reihe von chemischen Elementen, Salzen, Oxiden sowie deren Lösungen. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich die für die Lotherstellung verwendeten Oxide betrachtet. FactSage ermöglicht es, das Verhalten der betrachteten Oxide sowie deren Wechselwirkungen untereinander über einen bestimmten Temperaturbereich zu betrachten und so Aussagen über die entstehenden thermodynamisch stabilen kristallinen Phasen zu treffen. Daneben können auch Aussagen über die Liquidustemperatur T_{liq} und die Solidustemperatur T_{sol} gemacht

werden.

Da Lote für Hochtemperaturanwendungen über einen längeren Zeitraum (zum Teil über mehrere Jahre) bei erhöhten Temperaturen (ca. 700 °C bis 900 °C) eingesetzt werden, erfolgt in den meisten Fällen eine mehr oder weniger vollständige Kristallisation, wobei die Kristallisationsgeschwindigkeit abhängig ist von der chemischen Zusammensetzung der Lote sowie den Umgebungsbedingungen wie z.B. der Umgebungstemperatur. Dabei verändern sich die Eigenschaften der Lote von denen des ursprünglich aufgebrauchten Glases zu denen der entstehenden kristallinen Phasen, wodurch Probleme mit den verbundene Bauteilen auftreten können, wenn beispielsweise die thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht mehr zueinander passen oder die Haftung des kristallisierten Lotes an den zu fügenden Bauteilen nicht mehr gegeben ist. Mit Hilfe von FactSage können ungeeignete kristalline Phasen erkannt und somit durch Änderung der Lotzusammensetzung vermieden werden. Daneben können kritische Temperaturen für das Lot identifiziert werden (z.B. Temperaturen, bei denen eine kristalline Phase entsteht, die die Lotverbindung schädigen kann). Zu beachten ist hier allerdings, dass Phasenumwandlungen, die bei niedrigen Temperaturen unterhalb von T_g auftreten, bei der Lotentwicklung keine Rolle spielen, da diese mehr Zeit benötigen, als bei technischen Anwendungen zur Verfügung steht. Im Grunde handelt es sich um eine erweiterte Version des unter Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahrens, jedoch können die Wechselwirkungen der kristallinen Oxide miteinander auch für Zusammensetzungen mit mehr als vier Komponenten betrachtet werden. FactSage berechnet auch den Anteil und die Zusammensetzung der Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur.

Daneben wurden mit FactSage auch binäre und ternäre Phasendiagramme berechnet, die dann für den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Ansatz zur Lotentwicklung eingesetzt wurden.

3.3 Lotentwicklung mit Hilfe von SciGlass

Bei SciGlass (EPAM systems, USA) handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Programm zur Berechnung verschiedener Eigenschaften von Gläsern. Beispiele sind hier Viskositäts-Temperatur-Verläufe, thermische Ausdehnungskoeffizienten oder Glasdichten. SciGlass enthält zum einen eine Datenbank mit experimentellen Daten für verschiedene Glaszusammensetzungen; zum anderen können Glaseigenschaften durch numerische Simulation berechnet werden. Die Berechnung erfolgt dabei semiempirisch: Die in der Datenbank hinterlegten empirischen thermomechanischen Daten dienen als Stützstellen. Mit Hilfe von mathematischen Modellen wie z.B. Polynomen oder Inkrementsystemen lassen sich nicht hinterlegte Werte durch Inter- und ggf. auch Extrapolation berechnen. Insbesondere liegt ein Vorteil von SciGlass darin, dass es – anders als FactSage – gezielt für die Glasherstellung entwickelt wurde.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Viskositäts-Temperatur-Verläufe für einige Gläser mit Hilfe von SciGlass berechnet.

3.4 Zusammensetzungs-Eigenschafts-Korrelationen bei der Lotentwicklung

Es gibt im Bereich der Glasentwicklung eine Reihe erfolgreicher statistischer Berechnungsverfahren zur Vorhersage von Eigenschaften anhand der Oxidzusammensetzung des Glases. Auch wenn diese, aufgrund ihres experimentellen Charakters, bei der Entwicklung von Lotgläsern häufig nicht anwendbar sind, ermöglichen sie doch eine statistisch fundierte Abschätzung der zu erwartenden Eigenschaften und den Einfluss eines neu zur Zusammensetzung dazukommenden Oxides.

3.4.1 Viskosität

Die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit eines Glases wird im technologischen Bereich durch die VFT-Gleichung beschrieben:

$$\log \eta = -A + \frac{B}{T - T_0} \quad (3.1)$$

mit η : Viskosität in [dPa s] bei Temperatur T und A , B und T_0 : VFT-Parameter.

Für die Berechnung der Viskosität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann u.a. die Berechnung nach T. Lakatos [51] verwendet werden. Bei diesem Modell wird der Gewichtsanteil des betrachteten Oxides auf 100 % SiO₂ bezogen. Aus der Zusammensetzung können dann mit Hilfe von Faktoren die Parameter A , B und T_0 der VFT-Gleichung und somit die Viskositäts-Temperatur-Kurve des Glases berechnet werden.

Sofern die Zusammensetzung der Schmelze innerhalb der von Lakatos vorgegebenen Gültigkeitsgrenzen liegt, ist es damit möglich, die Viskosität der von FactSage berechneten Schmelze zu jeder beliebigen Temperatur zu berechnen, da FactSage auch die Oxidzusammensetzung der Schmelze zu jeder Temperatur angibt. Da unterhalb der Liquidustemperatur des betrachteten Systems neben der Schmelze auch kristalline Anteile vorliegen, muss die effektive Viskosität des dann vorliegenden zweiphasigen Systems aus der nach Lakatos berechneten Viskosität mit der folgenden, von I.M. Krieger und T.J. Dougherty veröffentlichten Gleichung berechnet werden [52]:

$$\frac{\eta_{\text{eff}}}{\eta_{\text{fluid}}} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\text{max}}}\right)^{-2.5 \cdot \phi_{\text{max}}} \quad (3.2)$$

mit η_{eff} : Viskosität der Suspension, η_{fluid} : Viskosität des umgebenden Mediums (nach Lakatos berechnete Viskosität der Schmelze),

ϕ : Volumenanteil der vorliegenden kristallinen Phase und ϕ_{\max} : Maximaler Anteil an kristalliner Phase; im Allgemeinen angenommen als 0.64 (statistisch dichteste Kugelpackung), da sich das System bei höheren Feststoffanteilen starr verhält.

3.4.2 Thermische Ausdehnung

Der thermische Ausdehnungskoeffizient kann mit dem Modell nach Appen für den Bereich 20 °C bis 400 °C berechnet werden (α_{20-400}). Dem Modell liegt ein empirischer Ansatz zugrunde, bei dem 1500 verschiedene Glaszusammensetzungen untersucht wurden [53]. Diese sehr umfangreiche zugrunde liegende Datenbasis ermöglicht eine sehr genaue Berechnung verschiedener Glaseigenschaften (u.a. thermische Ausdehnung, Dichte, Elastizitätsmodul). Zur Berechnung wird jedem enthaltenen Oxid j ein Faktor a_j zugeordnet, der dann mit dem molaren Anteil des Oxids x_j multipliziert wird, sodass sich der gesamte thermische Ausdehnungskoeffizient des Glases als die Summe aller dieser Produkte ergibt:

$$\alpha_{20-400} = \sum_j (a_j \cdot x_j) \quad (3.3)$$

Da das Modell auf empirischen Daten beruht, ist es nicht für jede Zusammensetzung geeignet; insbesondere im Bereich der Spezialglasentwicklung, wozu auch die Lotentwicklung gehört, stößt das Modell an seine Grenzen, entweder weil die zugrunde liegenden Zusammensetzungsbereiche überschritten werden oder weil es für die verwendeten Oxide keine Daten gibt. Die Appen-Faktoren zur Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten für einige wichtige Oxide sind in Tabelle 3.1 gezeigt.

Die variablen Faktoren a_j für die Netzwerkbildner B_2O_3 und SiO_2 berücksichtigen die verschiedenen strukturellen Umgebungen durch die verschiedenen Vernetzungsgrade im Glas bei unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen.

Tabelle 3.1: Appen-Faktoren einiger wichtiger Oxide aus [54]

Oxid j	Faktor $a_j \cdot 10^8$, 20 °C bis 400 °C	Bedingung
Al_2O_3	-3.0	-
B_2O_3	-5.0 $-1,25 \cdot \psi$	$\psi > 4$ *) $\psi \leq 4$ *)
BaO	20.0	-
CaO	13.0	-
SiO_2	$10.5 - 10 \cdot x_{\text{SiO}_2}$ 3.8	$1 \geq x_{\text{SiO}_2} > 0.67$ $x_{\text{SiO}_2} \leq 0.67$
MgO	6.0	-

$$*) \quad \psi = \frac{[x_{\text{Na}_2\text{O}} + x_{\text{K}_2\text{O}} + x_{\text{BaO}} + 0.7 \cdot (x_{\text{CaO}} + x_{\text{SrO}} + x_{\text{CdO}} + x_{\text{PbO}}) + 0.3 \cdot (x_{\text{Li}_2\text{O}} + x_{\text{MgO}} + x_{\text{ZnO}}) - x_{\text{Al}_2\text{O}_3}] \cdot \frac{1}{x_{\text{B}_2\text{O}_3}}}$$

Das Modell nach Appen wird in SciGlass zur Berechnung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten benutzt. In der vorliegenden Arbeit wurde es benutzt, um die Ausdehnungskoeffizienten der entwickelten Gläser zu berechnen bzw. beim Überschreiten der zulässigen Zusammensetzungsgrenzen zumindest abzuschätzen.

4 Konzepte zur Anpassung prozessrelevanter Parameter

Die Möglichkeit, einige prozessrelevante Parameter eines bereits fertigen Lotes nach dessen Herstellung zu verändern, bietet in der Lotentwicklung eine Reihe von Vorteilen:

- Zunächst ermöglicht die von der Lotentwicklung entkoppelte Anpassung der Parameter die Verwendung eines chemisch einfachen Glases als Grundlot. Das hat wiederum zwei Vorteile:
 - Zunächst ermöglicht eine einfache chemische Zusammensetzung eine leichtere Kontrolle über die chemische Kompatibilität des Lotes mit den zu fügenden Bauteilen, da die Anzahl möglicher chemischer Reaktionen gering ist.
 - Daneben kann auch die Stabilität des Lotes bzgl. bei der Alterung entstehender kristalliner Phasen leichter vorhergesehen werden bzw. es können von Anfang an chemische Zusammensetzungen gewählt werden, für die eine gute Stabilität erwartet werden kann (z.B. das System der Gesteinsschmelzen ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$). Gesteine sind im Allgemeinen sehr stabil und das auch über lange Zeiträume.
- Außerdem ermöglicht die spätere Anpassung wichtiger Lot-eigenschaften durch die Zugabe von Zuschlagstoffen die Entwicklung eines maßgeschneiderten Lotes, das genau den Anforderungen des Kunden entspricht und das mit einfachen Mitteln an den verwendeten Prozess angepasst werden kann.

4 Konzepte zur Anpassung prozessrelevanter Parameter

- Damit ergibt sich die Möglichkeit ein Baukastensystem zur Lotentwicklung zu verwenden. Dieses kann die Lotentwicklung erheblich vereinfachen, weil ein bestehendes, gut charakterisiertes und erprobtes Grundlot für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden kann.

Bei diesem Konzept der Lotentwicklung entsteht ein Komposit-Lotsystem, das genau an ein vorgegebenes Anforderungsprofil angepasst ist und in dem bestimmte, wichtige Eigenschaften genau einer bestimmten Lotphase zugeordnet werden können.

4.1 Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Der thermische Ausdehnungskoeffizient α stellt eine wichtige Größe bei der Charakterisierung eines Lotwerkstoffes dar. Bei der Entwicklung von Loten für Hochtemperaturanwendungen ist die thermische Ausdehnung des Lotes besonders kritisch. Da beim Abkühlen des gefügten Bauteils ein weiter Temperaturbereich überstrichen wird, muss der thermische Ausdehnungskoeffizient des verwendeten Lotes, sei es nun glasig, kristallin oder teilkristallin, sehr genau zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten des zu fügenden Substrates passen und sollte idealerweise etwa um $0.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ kleiner sein als der des Fügepartners [12]. In diesem Fall bildet sich beim Abkühlen eine Druckspannung im Lot aus, was für das Fügen mit Glas ideal ist. Anderenfalls führen die beim Abkühlen des Bauteils entstehenden thermischen Spannungen zur Zerstörung der Lötstelle und damit zum Versagen des Bauteils. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Ansatz verfolgt, dem fertigen (erschmolzenen und gemahlenden) Lot vor dem Fügevorgang eine kristalline Phase zuzumischen, um den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu verändern.

Die Veränderung der thermischen Ausdehnung eines Glases durch

4.1 Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

enthaltene kristalline Phasen wurde bereits an einigen Stellen in der Literatur beschrieben. Der Ausdehnungskoeffizient von Gläsern verändert sich durch deren Kristallisation [28]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der bei der Kristallisation von Gläsern entstehenden Glaskeramiken (die als aus Restglasphase und Kristallphase bestehende Komposite betrachtet werden können) ist von den entstehenden kristallinen Phasen abhängig und kann näherungsweise durch eine Mischungsregel berechnet werden:

$$\alpha_{\text{Glaskeramik}} \approx \frac{\sum_i (\alpha_i \cdot K_i \cdot y_i / \rho_i)}{\sum_i (K_i \cdot y_i / \rho_i)} \quad (4.1)$$

mit α_i : thermischer Ausdehnungskoeffizient, K_i : Kompressionsmodul, y_i : Massenanteil und ρ_i : Dichte der jeweils entstehenden Kristallphase i [37, 38]. Durch gezielte Kristallisation ist es daher möglich, das thermische Ausdehnungsverhalten einer Glaskeramik zu steuern [55, 56]. Die Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten von reinem SiO_2 -Glas durch Zugabe von Aluminiumpulver vor dem Sintern wurde 1957 von W.D. Kingery gezeigt [38]. Die Verwendung von MgO als Füllmaterial wurde von Nielsen et al. für ein Natriumalumosilicatglas [39] und von Sakuragi et al. für eine Magnesiumborosilicatglaskeramik [40] beschrieben. Beide weisen darauf hin, dass es zu Veränderungen der allgemeinen Loteigenschaften kommt, falls sich das zugesetzte Füllmaterial im Glas löst. Daneben führt das Auflösen des Füllstoffes auch dazu, dass der Ausdehnungskoeffizient nicht gezielt angepasst werden kann [41].

In der vorliegenden Arbeit wurde Wollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bzw. CS) verwendet, um den Ausdehnungskoeffizienten zu erhöhen. Für die beim Fügevorgang entstehende (und danach auch beim Abkühlen stabile) Hochtemperaturphase Pseudowollastonit wird nach Literaturangaben ein Ausdehnungskoeffizient von etwa $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

[57] erwartet. Zur Absenkung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde Anorthit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ bzw. CAS_2) eingesetzt, der erwartete Ausdehnungskoeffizient liegt in diesem Fall bei $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [57]. Beide Phasen sind – wie in Abbildung 4.1 gezeigt – koexistierende Phasen des Lotes A 107 A, wodurch chemische Reaktionen sowie die Auflösung des Füllstoffes im Lot nicht möglich sind. Allenfalls ist eine Zu- bzw. Abnahme der Mengen der jeweiligen koexistierenden Phasen möglich. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten schwanken je nach betrachteter Quelle. Einen Überblick geben Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2.

Tabelle 4.1: Thermische Ausdehnungskoeffizienten für Wollastonit

α in 10^{-6} K^{-1}	Kristall- modifikation	Anmerkungen	Quelle
9.4	k. A.	100 – 200 °C	[59]
12	triklin	20 – 800 °C	[60]
10.2	monoklin (Pseudowollastonit)	100 – 600 °C, synthetisch	[57]
10.4	monoklin (Pseudowollastonit)	100 – 700 °C, synthetisch	[57]
10.9	monoklin (Pseudowollastonit)	100 – 800 °C, synthetisch	[57]
6.0	k.A.	20 – 300 °C, natürliches Mineral	[61]

Insbesondere für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Wollastonits schwanken die Angaben in der Literatur stark, was zum einen durch die verschiedenen Modifikationen bedingt ist. Es existieren zwei Tieftemperaturmodifikationen (der triklinen Wol-

4.1 Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

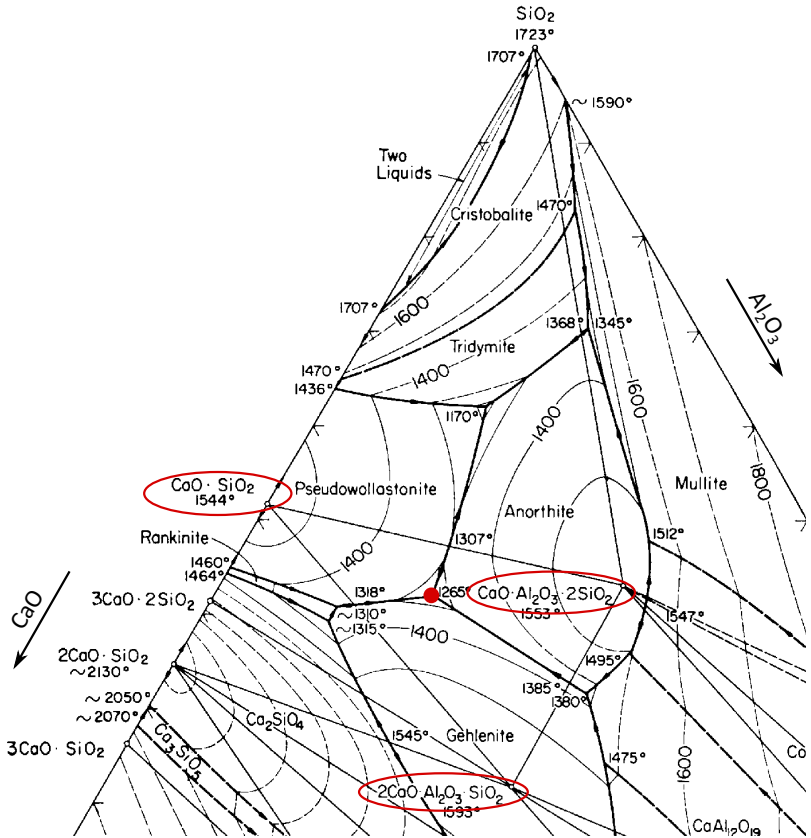


Abbildung 4.1: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (modifiziert nach [58])

Tabelle 4.2: Thermische Ausdehnungskoeffizienten für Anorthit

α in 10^{-6} K^{-1}	Anmerkungen	Quelle
5.0	100 – 600 °C, synthetisch	[57]
5.1	100 – 700 °C, synthetisch	[57]
5.7	100 – 800 °C, synthetisch	[57]
4.5	100 – 200 °C	[59]

lastonit und der monokline Parawollastonit) und eine Hochtemperaturmodifikation (Pseudo- oder Cyclowollastonit; ab 1150 °C) [62]. Nicht in jeder Literaturstelle ist jedoch die betrachtete Modifikation angegeben.

Zum anderen werden sowohl beim Wollastonit als auch beim Anorthit die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch Verunreinigungen verursacht, da es sich jeweils um natürlich vorkommende Minerale handelt. So wird in Wollastonit häufig Ca^{2+} durch Mn^{2+} , Mg^{2+} und / oder Fe^{2+} ersetzt [62]. Bei Anorthit handelt es sich um ein Endglied der Plagioklas-Mischreihe, daher enthält er häufig neben Ca^{2+} auch Na^+ [60].

4.2 Anpassung der Viskosität

Ähnlich wie die thermische Ausdehnung stellt auch die Viskosität eines Fügwerkstoffes eine wichtige Stoffgröße dar. Zum einen muss die Viskosität bei der Fügetemperatur niedrig genug sein, damit das Lot in den Lötspalt fließen, diesen ausfüllen und damit die zu fügenden Bauteile fest verbinden kann. Zum anderen darf die Viskosität des Lotes bei der Betriebstemperatur nicht zu gering sein, da sonst die Stabilität des Bauteils unter Betriebsbedingungen nicht gewährleistet ist. Allerdings haben Lote für hohe

Betriebstemperaturen auch eine hohe Füge­temperatur, so dass die keramischen Bauteile beim Fügen thermisch überlastet werden können und es so zum Versagen des Bauteils kommen kann.

Zur Anpassung der Viskosität wurde ein in der Literatur bisher weitgehend unbeachteter Ansatz verwendet. Dabei werden dem glasi­gen oder glaskeramischen Lot kristalline Phasen mit niedrigem Schmelzpunkt zugemischt [36]. Diese niedrigschmelzenden Phasen funktionieren als Flussmittel. Nach dem Lötvorgang werden sie in die Glasstruktur eingebaut, wo sie die ursprünglichen Eigen­schaften des Lotmaterials bei geeigneter Auswahl und Menge nicht wesentlich verändern. Dazu werden solche Phasen ausgewählt, die möglichst kleine Kationen enthalten (z.B. Li^+), da diese leicht in die grundlegende Netzwerkstruktur des als Lot verwendeten Glases eingebaut werden können. Als Anionen werden bevorzugt Anionen von Netzwerkbildnern verwendet, die nach dem Fügen leicht in die Glasstruktur eingebaut werden können (z.B. MoO_4^{2-} oder BO_3^-). Einen Überblick über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Flussmittel und deren Schmelzpunkte geben die Tabellen 4.3 und 4.4. Die Schmelzpunkte wurden, wenn vorhanden, den Datenblättern des Herstellers entnommen. Zusätzlich wurden für alle Substanzen Literaturdaten der Schmelzpunkte gesucht. Da für Lithiumvanadat vom Hersteller keine Angabe dazu gemacht wurde, wurde der Schmelzpunkt der Literatur entnommen.

So wurde der Schmelzpunkt von Lithiumvanadat zu etwa 620°C bestimmt. Die Phasendiagramme des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ finden sich im Anhang der vorliegenden Arbeit (Abbildungen A.1, A.2 und A.3).

Abbildung 4.2 zeigt das der Herstellung des Flussmittels $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ zugrunde liegende Phasendiagramm. Die Existenz der 3:1 Phase konnte allerdings in [65] nicht nachgewiesen werden. Der Grund dafür ist vermutlich eine zu kurze Kristallisationszeit [63]. Daher ist auch der aus [65] entnommene Schmelzpunkt für diese Zusammensetzung eher unsicher. Er wird daher zur Er-

Tabelle 4.3: Verwendete Flussmittel

Flussmittel	Chemische Summenformel	Hersteller
Bismutborat	$3 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	–
Lithiumwolframat	Li_2WO_4	ChemPur, Deutschland
Lithiumvanadat	LiVO_3	Alfa Aesar, Deutschland
Lithiummolybdat	Li_2MoO_4	Alfa Aesar, Deutschland

mittlung der Schmelztemperatur nicht berücksichtigt. Dagegen findet sich die 3:1 Phase auch bei [64]. Anhand der Phasendiagramme wurde für die kristalline Form des Bismutborates ein Schmelzpunkt von $(634 \pm 9)^\circ\text{C}$ bestimmt.

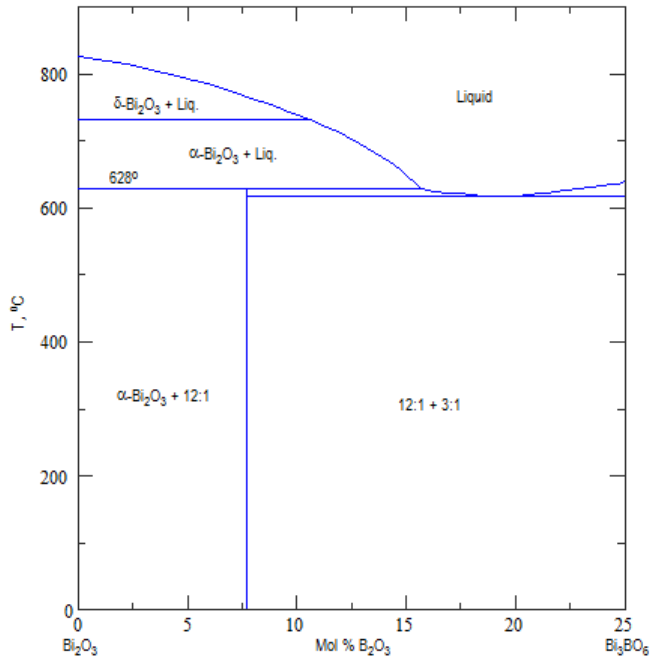


Abbildung 4.2: Phasendiagramm Bi_2O_3 - B_2O_3 nach [63]

Tabelle 4.4: Schmelzpunkte der verwendeten Flussmittel

Flussmittel	Schmelzpunkt in °C (Hersteller)	Schmelzpunkt in °C (Literatur)	Quelle
Bismutborat	–	642	[63]
		625	[64]
		665	[65]
Lithium- wolframat	742	742 ± 2	[66]
		754	[67]
		741	[68]
Lithium- vanadat	k.A.	622	[69]
		622	[70]
		616	[71]
Lithium- molybdat	705	696	[72]
		703	[68]
		711	[67]

5 Lotherstellung und -charakterisierung

5.1 Charakterisierungsmethoden

Im folgenden werden die verschiedenen Methoden zur Charakterisierung von Loten vorgestellt. Die unterschiedlichen Methoden beleuchten verschiedene Aspekte des Verhaltens von Loten während des Fügens, aber auch während des Alterungsprozesses, also während der Betriebszeit des gefügten Bauteils. Das Verhalten eines Lotes während des Fügevorganges ist maßgeblich abhängig von der Viskosität des Lotes sowie von seiner Kristallisationsneigung. Der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Alterung des Lotes sowie damit verbundene Änderungen der Loteigenschaften bestimmen die Langzeitstabilität der Lotverbindung und die thermische Zyklrierbarkeit des Bauteils. Alle diese Eigenschaften werden wiederum durch die chemische Zusammensetzung des Lotes bestimmt.

5.1.1 Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten – Dilatometer

Die Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten erfolgte mit dem Dilatometer DIL 402 E (Netzsch, Deutschland). Die Probe wird dabei in das Dilatometer eingelegt und in einem Ofen mit einer vorher festgelegten Heizrate aufgeheizt. Während des Aufheizens werden die Länge der Probe über eine Schubstange und die Probentemperatur mittels eines Thermoelementes gemessen und aufgezeichnet. Zur Auswertung wird die relative Längenänderung der Probe $\Delta L = L - L_0$ bezogen auf die Ausgangslänge

5 Lotherstellung und -charakterisierung

der Probe L_0 ($\frac{\Delta L}{L_0}$) gegen die Temperatur T aufgetragen. Es sind verschiedene Angaben für die thermische Ausdehnung üblich: Als physikalischer und als technischer Ausdehnungskoeffizient.

Beim physikalischen Ausdehnungskoeffizienten α_{phys} handelt es sich um die Steigung der Messkurve an einem bestimmten Punkt, d.h. die Ableitung nach T :

$$\alpha_{phys} = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\delta L}{\delta T} \right)_P. \quad (5.1)$$

Der technische Ausdehnungskoeffizient wird als Differenzenquotient zwischen zwei Messpunkten $L_1(T_1)$ und $L_2(T_2)$ berechnet:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} \right). \quad (5.2)$$

In der Praxis wird meist der technische Ausdehnungskoeffizient verwendet, da die Ausdehnung bei einer bestimmten Temperatur nicht relevant ist, wohl aber die Ausdehnung über das betrachtete Temperaturintervall $\Delta T = T_2 - T_1$.

Der mit dem Dilatometer gemessene thermische Ausdehnungskoeffizient α ist zunächst nur der Längenausdehnungskoeffizient, da mit dem Dilatometer nur die Ausdehnung der Probe in eine Raumrichtung bestimmt wird. Häufig findet man auch den Volumenausdehnungskoeffizienten α_v , der die Ausdehnung der Probe in alle drei Raumrichtungen berücksichtigt. Da es sich bei Glas allerdings um einen isotropen Festkörper handelt, ist die Ausdehnung in allen drei Raumrichtungen gleich und es gilt:

$$\alpha_v = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P \approx 3\alpha. \quad (5.3)$$

Die Probengröße betrug entweder ca. 5 mm × 5 mm × 25 mm oder ca. 5 mm × 5 mm × 20 mm, wobei Abweichungen bis zu 10 % in

der Länge toleriert wurden. Die Proben wurden teilweise aus einem Glasblock gesägt und teilweise aus Probenpulver (Korngröße $<63\ \mu\text{m}$) gepresst. Zur Kalibration des Dilatometers wurde für die 25 mm langen Proben ein Saphirstandard und für die 20 mm langen Proben ein Al_2O_3 -Standard verwendet. Neben dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten liefert das Dilatogramm eines Lotwerkstoffes noch weitere Informationen: Ob die Probe glasig oder kristallin ist sowie – falls es sich um eine glasige Probe handelt – die Glasübergangstemperatur T_g , die dilatometrische Erweichungstemperatur T_D sowie einen Anhaltswert für den Ausdehnungskoeffizienten der Schmelze. Abbildung 5.1 zeigt das schematische Dilatogramm eines Glases sowie die daraus abzuleitenden Daten. In der vorliegenden Arbeit wurde das Gerät DIL 402 E (Netzsch, Deutschland) verwendet. Die Heizrate betrug $10\ \text{K}\ \text{min}^{-1}$.

Die Messungen der Proben wurden jeweils mindestens zweimal durchgeführt. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurden der Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt.

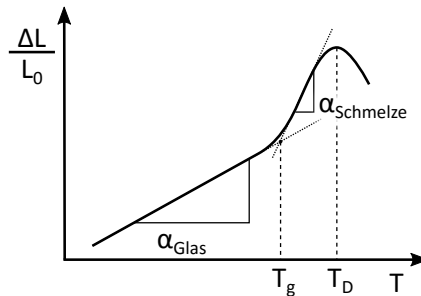


Abbildung 5.1: Schematisches Dilatogramm eines Glases; α_{Glas} : technischer Ausdehnungskoeffizient des Glases, α_{Schmelze} : technischer Ausdehnungskoeffizient der Schmelze, T_g : Glasübergangstemperatur, T_D : dilatometrischer Erweichungspunkt

5.1.2 Differenzthermoanalyse mit Thermogravimetrie

Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) wird die Temperaturdifferenz gemessen, die aufgrund der Wärmef Aufnahme bzw. Wärmeabgabe einer Probe bei chemischen bzw. physikalischen Umwandlungen relativ zu einer Referenzprobe entsteht. Dazu wird die Probe in einem Ofen mit wählbarer Heizrate erwärmt und die Temperaturdifferenz zwischen dem Tiegel, in dem die Probe enthalten ist, und einem Referenztiegel gemessen. Der Referenztiegel enthält entweder eine Substanz, die im betrachteten Temperaturbereich inert ist (z.B. Al_2O_3) oder er ist leer. Gibt die Probe Wärme ab (z.B. durch Kristallisation oder Oxidation), so beobachtet man eine Abweichung von der Nulllinie in Richtung exotherm, nimmt die Probe Wärme auf (z.B. durch Schmelzen), wird ein endothermer Peak beobachtet. Da bei diesem Verfahren die Temperaturdifferenz zwischen zwei Tiegeln und nicht die absolute Temperatur gemessen wird, ist die Richtung, in die exo- bzw. endotherme Peaks ausschlagen, frei wählbar und muss daher zuvor festgelegt werden. In der vorliegenden Arbeit werden (anders als in DIN 51004 vorgeschrieben [73]) exotherme Peaks stets nach oben aufgetragen, endotherme Peaks weisen entsprechend einen Ausschlag nach unten auf (vgl. Abbildung 5.2). Für die Analysen in dieser Arbeit wurde eine STA 409 CD (Netzsch, Deutschland) verwendet. Dieses Gerät misst neben der Temperaturdifferenz auch das Gewicht der Probe (Thermogravimetrie, TG), so dass zwischen chemischen Umwandlungen (verbunden mit einer Änderung der Probenmasse, z.B. Oxidation, Abgabe von CO_2) und physikalischen Umwandlungen (ohne Massenänderung, z.B. Änderungen der Kristallmodifikation, Schmelzen, Kristallisation) unterschieden werden kann. Dadurch kann die Interpretation der DTA-Ergebnisse erleichtert werden.

Für die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Lote wurde die DTA-TG dazu verwendet, die Glasübergangstemperatur T_g , die Kristallisationstemperatur T_x sowie die Schmelztemperaturen T^m der gebildeten kristallinen Phasen zu bestimmen. Dabei wurde

zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur T_g der Onset des gefundenen Peaks ausgewertet. Für die Kristallisationstemperatur und die Schmelztemperatur wurden die leichter zu bestimmenden maximalen Temperaturen (Peaktemperaturen) betrachtet, da diese Peaks im Allgemeinen sehr schmal waren. Die eventuell auftretende Verdampfung von Borverbindungen wurde anhand der thermogravimetrischen Messung ermittelt.

Als Probe wurde ein Pulver mit einer Korngröße von $<63 \mu\text{m}$ verwendet; als Referenztiegel wurde ein leerer Tiegel eingesetzt. Die Heizrate betrug 15 K min^{-1} . Abbildung 5.2 zeigt schematisch das Ergebnis der DTA-Messung eines Lotes, das während der Messung kristallisiert sowie die aus der Messung abzuleitenden Daten.

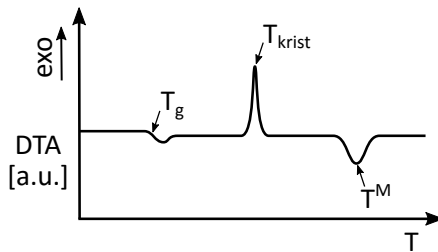


Abbildung 5.2: Schematisches Ergebnis der DTA eines kristallisierenden Glases; T_g : Glasübergangstemperatur, T_x : Kristallisationstemperatur, T^m : Schmelztemperatur

Das Ergebnis einer DTA-TG-Messung kann auch mehrere Kristallisations- bzw. Schmelztemperaturen zeigen; in diesem Fall kristallisieren aus dem eingesetzten Glas nicht nur eine, sondern mehrere Phasen nacheinander aus.

5.1.3 Erhitzungsmikroskop

Bei der Erhitzungsmikroskopie (Hot-Stage-Microscopy, HSM) handelt es sich um eine Methode zur Bestimmung des Erweichungs-

verhaltens sowie zur schnellen Bestimmung von Viskositätsfixpunkten einer Probe. Eine Probe wird in einem Ofen mit einer wählbaren Heizrate aufgeheizt und dabei die zweidimensionale Projektionsfläche der Probe als Bild aufgezeichnet. Während des Aufheizens durchläuft die Probe eine Reihe charakteristischer Zustände, denen Fixpunkte zugeordnet werden, die wiederum in DIN 51730 definiert sind [74]. In der vorliegenden Arbeit wurden der Erweichungspunkt, der Halbkugelpunkt und der Fließpunkt der Proben ausgewertet, wobei die 1984 veröffentlichte Fassung der DIN 51730 verwendet wurde, obwohl in den Jahren 1997 und 2007 jeweils eine neue Version veröffentlicht wurde [75]. Die alte Version wurde gewählt, um die Vergleichbarkeit mit anderen Messungen sicherzustellen. In der Version von 1984 ist die Erweichungstemperatur als die Temperatur definiert, bei der die Probe erweicht, also sich z.B. die Kanten der Probe runden; die Halbkugeltemperatur ist die Temperatur, bei der die Probe die Form einer Halbkugel hat; die Fließtemperatur entspricht der Temperatur, bei der die Probenhöhe ein Drittel der Ursprungshöhe beträgt. Ohnehin ist von den verwendeten charakteristischen Punkten nur der Fließpunkt ab der 1998 veröffentlichten Version der DIN 51730 abweichend definiert (hier ist die Fließtemperatur erreicht, wenn die Probenhöhe ein Drittel der Höhe der Probe bei der Halbkugeltemperatur beträgt).

Abbildung 5.3 zeigt die in der DIN-Norm definierten Fixpunkte. Die Zuordnung von Fixpunkten im Erhitzungsmikroskop zu bestimmten Viskositäten findet sich z.B. bei Scholze [76] oder Pascual et al. [77, 78]. Dabei werden aus Gründen der leichteren Erkennbarkeit jedoch teilweise andere Punkte betrachtet als die in der DIN 51730 definierten Fixpunkte, von denen nur der Halbkugel- und Fließpunkt auch für die Viskositätsbestimmung verwendet werden. Tabelle 5.1 listet die im Erhitzungsmikroskop zu beobachtenden Punkte für aus Glaspulver gepresste Proben sowie die zugeordneten Viskositäten nach Scholze bzw. Pascual et al. auf.

Für die erhitzungsmikroskopischen Untersuchungen wurden aus

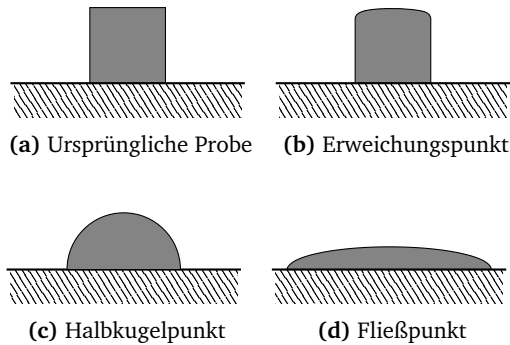


Abbildung 5.3: Fixpunkte bei der erhitzungsmikroskopischen Untersuchung nach DIN 51730-1984

Glaspulver der Korngröße $<63 \mu\text{m}$ mit einer Handpresse zylindrische Probekörper der Größe $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ gepresst.

5.1.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (X-ray fluorescence analysis, XRF) handelt es sich um ein Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Probe. Hierbei wird die Probe mit ungerichteter, polychromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Diese führt dazu, dass Elektronen aus den inneren Schalen der enthaltenen Atome herausgeschlagen werden. Die dabei entstehenden Lücken werden durch Elektronen aus den höheren Schalen aufgefüllt. Die überschüssige Energie wird in Form von Fluoreszenzstrahlung abgegeben, wobei die abgegebene Strahlung für jedes Element spezifisch ist und nach spektraler Zerlegung mit einem Strahlungsdetektor ausgewertet wird. Die Analyse ist aufgrund der geringen Energie der Strahlung, die von der Ordnungszahl abhängt, nur für Elemente ab der Ordnungszahl 5 (Bor) möglich. Da die Bestimmung von Bor aber sehr ungenau ist, wird in

Tabelle 5.1: Charakteristische Punkte sowie zugeordnete Viskositäten (nach [76] und [78])

Fixpunkt	$\log \eta$, (η in dPa s) nach [76]	$\log \eta$, (η in dPa s) nach [78]
Sinterungsbeginn	10.0 ± 0.3	9.1 ± 0.1
Maximale Sinterung	n.b.	7.8 ± 0.1
Erweichungspunkt	n.b.	6.3 ± 0.1
Minimumpunkt	6.1 ± 0.2	n.b.
Kugelpunkt	n.b.	5.4 ± 0.1
Halbkugelpunkt	4.55 ± 0.1	4.1 ± 0.1
Fließpunkt	n.b.	3.4 ± 0.1

der vorliegenden Arbeit der Boranteil in den Analysen entweder nasschemisch bestimmt oder als Differenz der anderen detektierten Elemente zu 100 % angegeben. Die XRD-Analysen wurden mit dem Gerät Panalytical PW 2404 (Panalytical, Niederlande) durchgeführt. Als Probe wurde ein Pulver mit einer Korngröße von $<63 \mu\text{m}$ verwendet, aus dem für die Messung eine Schmelztablette hergestellt wurde.

5.1.5 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugungsanalyse (X-ray diffraction analysis, XRD) wird zur Identifikation von kristallinen Phasen in einer Probe eingesetzt. Die Probe wird mit gerichteter, monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt, wobei die Strahlung an den Gitterebenen der Kristallgitter reflektiert wird. Dabei kommt es zur Entstehung eines für jede Struktur spezifischen Interferenzmusters, das vom

Detektor ausgewertet wird. Über die Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (5.4)$$

(mit der Beugungsordnung n , der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ , dem Abstand d zwischen den Gitterlinien und dem Winkel θ zwischen Röntgenstrahlung und Kristallgitter) können die Gitterkonstanten der vorhandenen Strukturen bestimmt werden. Die Grenzen der Methode liegen zum einen bei Kristallgrößen von weniger als $1\ \mu\text{m}$, bei denen keine Peaks mehr gemessen werden, sondern ein unspezifischer „Buckel“, und zum anderen bei einem Anteil der jeweiligen Phase von weniger als 5 %, ab dem diese Phase von der XRD nicht mehr detektiert wird.

Die Röntgenbeugungsanalyse zeigt die bei der Kristallisation des Lotes entstehenden Phasen. Bei einer geeigneten Kristallisationsdauer kann aus den ermittelten Phasen auf den Endzustand der Alterung des Lotes geschlossen werden, was Voraussagen zur Langzeitstabilität und zur thermischen Zyklrierbarkeit des Lotes bzw. des gefügten Bauteils zulässt.

Die Röntgenbeugungsanalysen wurden mit dem Röntgendiffraktometer D8 ADVANCE Theta/Teheta (Bruker, Deutschland/USA) durchgeführt. Dazu wurde monochromatische $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung verwendet. Der Messbereich war $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.01° und einer Messzeit von $96\ \text{s step}^{-1}$. Als Probe wurde ein Pulver mit einer Korngröße von $<63\ \mu\text{m}$ verwendet.

5.1.6 Rasterelektronenmikroskopie

An einigen Proben wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden die gefügten Proben in ein Harz eingebettet, aufgesägt und anschließend poliert. Die so vorbereiteten Proben wurden anschließend mit einer dünnen

Gold- oder Graphitschicht bedampft. Die Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) diente dazu, die Mikrostruktur der Proben zu untersuchen und z.B. Kristallisation zu erkennen.

Im REM wird die Probe in einem Vakuum mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Detektiert werden die vom Primärelektronenstrahl aus der Probe herausgeschlagenen Sekundärelektronen. Da diese nur aus der Oberfläche der Probe stammen (in tieferen Schichten erzeugte Sekundärelektronen werden absorbiert und erreichen daher die Oberfläche nicht), kann die Oberfläche der Probe sehr genau abgebildet werden. Mit Hilfe eines angeschlossenen EDX-Moduls (Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse, energy dispersive X-ray fluorescence analysis) kann die chemische Zusammensetzung der Proben an einer bestimmten Stelle untersucht werden. Dabei wird die Röntgenstrahlung ausgewertet, die entsteht, wenn kernnahe Elektronen der Probe vom Primärelektronenstrahl herausgeschlagen werden. Die entstehende Lücke wird mit Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt, die überschüssige Energie elementspezifisch in Form elektromagnetischer Strahlung abgegeben, die dann detektiert wird. Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Gerät handelte es sich um ein 440i (LEO, Großbritannien).

5.2 Rohstoffe

Die verwendeten Rohstoffe wurden nach verschiedenen Gesichtspunkten ausgewählt. Zum einen sollten sie leicht kommerziell verfügbar sein, damit eine kommerzielle Lotherstellung überhaupt möglich und wirtschaftlich ist. Zum anderen müssen sie aber Anforderungen (insbesondere an die chemische Reinheit) erfüllen, die Rohstoffe für andere kommerzielle Gläser wie z.B. Floatgläser nicht erfüllen müssen. Dies ist darin begründet, dass die Eigenschaften der Lote möglichst genau an den Anforderungskatalog angepasst sein müssen. Da die Loteigenschaften von der chemischen

Zusammensetzung des Lotes abhängen, muss auch die Zusammensetzung genau eingehalten werden. Daher wurden chemische Rohstoffe eingesetzt, die im allgemeinen den Reinheitsgrad „p.a.“ (= *pro analysi*, zur Analyse) trugen. Tabelle 5.2 zeigt die verwendeten Rohstoffe sowie deren chemische Reinheit.

Tabelle 5.2: Verwendete Rohstoffe und deren chemische Reinheiten

Chemische Formel	Name	Hersteller	Chemische Reinheit
SiO ₂	Amorphes SiO ₂ , Kieselglas	Quarzglas Heinrich, Deutschland	k.A.
CaCO ₃	Calciumcarbonat	Merck KGaA, Deutschland	98.5 %–100.5 %; Reag. PhEur
MgO	Magnesiumoxid	Merck KGaA, Deutschland	≥97 %; p.a.
H ₃ BO ₃	Borsäure	Merck KGaA, Deutschland	99.5 %–100.5 %; Reag. PhEur
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid	Merck KGaA, Deutschland	k.A.
BaCO ₃	Bariumcarbonat	Merck KGaA, Deutschland	mind. 99 %; p. a.

Das amorphe SiO₂ wurde als aufgemalenes Kieselglas zugegeben. Dabei handelt es sich zwar nicht um einen kommerziell einsetzbaren Rohstoff, allerdings erleichterte der Einsatz von amorphem SiO₂ das Schmelzen der Lotgläser. Bei einer kommerziellen Herstellung der Lote kann das amorphe SiO₂ durch Sand ersetzt werden, wobei der Schmelzprozess entsprechend angepasst werden muss (evtl. höhere Schmelztemperatur, längere Haltezeiten).

5.3 Betrachtete Lotsysteme

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Lote aus verschiedenen Grundsystemen betrachtet. Das in Abschnitt 5.3.1 betrachtete System $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ enthält einige sehr schnell und einige sehr langsam kristallisierende Verbindungen. Das System der Gesteinsschmelzen ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, Abschnitt 5.3.2) enthält viele sehr stabile Verbindungen, die sich während des Anwendungszeitraums des Lotes nicht verändern und so auf eine gute Langzeitstabilität hindeuten.

5.3.1 System $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Das quaternäre Phasendiagramm dieses Systems ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

In diesem System wurden zunächst Lote entwickelt, die jeweils aus einem der ternären Teilsysteme stammen. Diese Lote wurde als A 001 A bis A 004 A sowie A 006 A bezeichnet. Die Lote A 007 A und A 008 A stammen jeweils aus dem quaternären Gesamtsystem und basieren auf dem Lot A 001 A, dem das zu diesem Zweck hergestellte Glas A 006 A zugemischt wurde. Dabei wurde die Zusammensetzung des Lotes A 006 A so gewählt, dass das $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis dem des Lotes A 001 A entspricht, um dieses Verhältnis auch in den Mischungen sicher zu stellen.

Die berechneten Zusammensetzungen für die Lote aus dem System $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ finden sich in Tabelle 5.3.

5.3.2 System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Das ternäre Phasendiagramm des Grundsystems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Gesteinsschmelzen) findet sich in Abbildung 5.5.

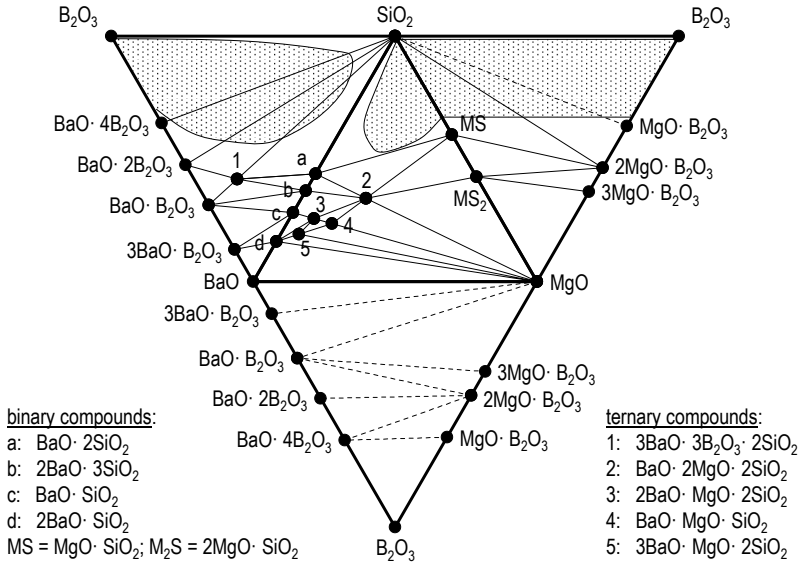


Abbildung 5.4: Quaternäres System BaO–MgO–B₂O₃–SiO₂; schattierte Bereiche: Mischungslücken (nach: [37])

Tabelle 5.3: Lotzusammensetzungen im System BaO–MgO–B₂O₃–SiO₂ (alle Angaben in Massen-%)

	MgO	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂
A 001 A	38.0	–	32.0	30.0
A 002 A	–	52.8	21.0	26.2
A 003 A	–	50.0	30.0	20.0
A 004 A	54.5	–	35.8	12.0
A 006 A	–	68.5	16.4	15.2
A 007 A	19.0	34.2	24.2	22.6
A 008 A	28.5	17.1	28.1	26.3

sammensetzungen der Lote sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Theoretische Zusammensetzungen der Lote A 101 A bis A 108 A (alle Angaben in Massen-%)

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
A 101 A	23.4	14.6	62.1	–
A 102 A	22.3	13.9	59.1	4.8
A 103 A	21.3	13.3	56.4	9.1
A 104 A	19.6	12.3	52.1	16.0
A 105 A	38.3	19.9	41.8	–
A 106 A	36.5	19.0	39.9	4.8
A 107 A	34.8	18.1	38.0	9.1
A 108 A	33.4	17.4	36.5	16.0

5.4 Lothherstellung

Die meisten Lote wurden direkt aus den Rohstoffen erschmolzen; nur die Lote A 007 A und A 008 A wurden als Mischungen der beiden Gläser A 001 A und A 006 A erschmolzen (Verhältnisse 1:1 bzw. 3:1, siehe Tabelle 5.5). Für die aus den Rohstoffen erschmolzenen Lote wurden die Rohstoffe entsprechend der Glaszusammensetzungen in PE-Flaschen eingewogen und durch Schütteln von Hand homogenisiert. Für die Lote A 007 A und A 008 A wurden die Lote A 001 A und A 006 A gemahlen, in PE-Flaschen eingewogen und ebenfalls durch Schütteln von Hand homogenisiert. Danach wurden die Mischungen wie die übrigen Gemenge behandelt.

Die hergestellten Gemenge wurden in einen Platintiegel gegeben und in einem Ofen geschmolzen. Die verwendeten maximalen

Tabelle 5.5: Mischungen für die Lote A 007 A und A 008 A (angegeben sind jeweils die Massenanteile in %)

	A 001 A	A 006 A
A 007 A	50	50
A 008 A	75	25

Temperaturen wurden für jedes Glas nach der jeweiligen berechneten Liquidustemperatur T_{liq} gewählt, sodass sie etwa 300 K höher lag als die berechnete Liquidustemperatur. Bei den durch B_2O_3 -Zugabe modifizierten Gesteinsschmelzen wurde die jeweils die für das zugrunde liegende Eutektikum bestimmte maximale Temperatur für alle darauf aufbauenden Zusammensetzungen gewählt. Da die so ermittelte Maximaltemperatur bei den Gläsern A 101 A bis A 104 A nicht ausreichte, um eine ausreichend niedrige Viskosität zu erreichen, bei der die Schmelze aus dem Tiegel ausgegossen werden konnte, wurde die Maximaltemperatur hier um weitere 100 K erhöht. Die jeweiligen Schmelzparameter für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Gläser finden sich in Tabelle 5.6 für die Lote aus dem System $\text{BaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und in Tabelle 5.7 für die Lote aus dem System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Die Lote A 002 A und A 003 A stammen aus Vorversuchen, bei denen die genauen Schmelzbedingungen nicht bekannt sind. Daher sind sie hier nicht aufgeführt.

Nach der Haltezeit wurden alle Schmelzen entweder in kaltem Wasser abgeschreckt oder in eine Graphitform gegossen. Die in kaltem Wasser gefritteteten Lote wurden abgespült und bei ca. 40 °C getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Glas gemahlen und auf eine Korngröße von $<63 \mu\text{m}$ gesiebt. Der in eine Graphitform abgegossene Glasblock wurde jeweils ca. 20 K über T_g entspannt und in Stäbchen mit einer Größe von ca. 5 mm \times 5 mm \times 25 mm gesägt, die für die dilatometrische Untersuchung verwendet wurden.

Tabelle 5.6: Maximaltemperaturen und Haltezeiten der Lote aus dem System BaO–MgO–B₂O₃–SiO₂

	Maximaltemperatur in °C	Haltezeit in h
A 001 A	1500	5
A 004 A	1550	3.5
A 006 A	1500	3
A 007 A	1500	2
A 008 A	1500	2

Das nach dem Sägen übriggebliebene Material wurde ebenfalls gemahlen, gesiebt (<63 µm) und für weitere Analysen verwendet.

5.5 Fügeversuche an der TU Dresden, Institut für Energietechnik

Am Institut für Energietechnik der TU Dresden wurden mit einem Teil der Lote Fügeversuche mit Al₂O₃- und ZrO₂-Keramikstäbchen durchgeführt. Dabei wurde ein Laserlötverfahren verwendet. Die Wellenlänge des an der TU Dresden eingesetzten Diodenlasers entsprach der kombinierten Wellenlänge aus 808 nm und 940 nm, die maximale Leistung des Lasers lag bei 3.1 kW. Als Binder wurde dem gemahlene Lotpulver Ethanol zugegeben.

Das Lotpulver-Binder-Gemisch wurde auf die Stirnseite eines Keramikstäbchens aufgetragen. Nach dem Trocknen wurden das Stäbchen mit dem Lot sowie ein weiteres Stäbchen in den Laserlöt-Aufbau eingespannt, so dass die Stirnseiten sich berührten. Die Probe wurde dann rotiert und während dessen mit dem Laser bestrahlt. Dabei wurde die Temperatur der Stäbchen mit einer

Tabelle 5.7: Maximaltemperaturen und Haltezeiten der Lote aus dem System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

	Maximaltemperatur in °C	Haltezeit in h
A 101 A	1600	3
A 102 A	1600	3
A 103 A	1600	3.5
A 104 A	1600	3.5
A 105 A	1600	2
A 106 A	1600	3
A 107 A	1600	2
A 108 A	1600	2

Thermokamera gemessen, um eine Überhitzung der Keramik zu vermeiden.

Eine genauere Beschreibung des verwendeten Prozesses findet sich in [50].

5.6 Kristallisation der Pulver

Die Glaspulver, die bereits bei der DTA eine Neigung zur Kristallisation zeigten, wurden nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren kristallisiert. Da zu erwarten ist, dass diese Gläser auch beim Lötvorgang kristallisieren, sollten auf diese Weise die Eigenschaften der bei der Kristallisation entstehenden glaskeramischen Lote untersucht werden. Dazu wurden die Pulver zu Stäbchen der Größe $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ gepresst und diese auf einem Pt-Blech für ca. 30 Minuten bei der mit der DTA ermittelten Kristal-

5.7 Versuche zur Anpassung der thermischen Ausdehnung

lisationstemperatur T_x in einem Ofen gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Für die Bestimmung der Kristallisationstemperatur wurde die Maximum-Temperatur des Kristallisationspeaks ausgewertet. Kristallisiert wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Lote A 001 A, A 007 A und A 008 A sowie die Lote A 105 A bis A 108 A.

5.7 Versuche zur Anpassung der thermischen Ausdehnung

Da sich bei der Auswertung der Untersuchungen der verschiedenen Lote zeigte, dass das Lot A 107 A besonders gut geeignet zum Fügen der betrachteten Keramiken war (vgl. Abschnitt 6.1.3), wurden alle Versuche zur Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten auch mit dem Lot A 107 A durchgeführt.

5.7.1 Erhöhung der thermischen Ausdehnung

Zur Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde dem Lot A 107 A Wollastonit (Osthoff-Petrasch, Deutschland) zugemischt. Der Wollastonit wurde ausgewählt, weil er zum einen einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat (vgl. Abschnitt 4.1) und zum anderen eine koexistierende Phase des verwendeten Lotes ist, so dass chemische Reaktionen zwischen Lot und Wollastonit oder das Auflösen des Wollastonits im Lot und damit die Veränderung der Lotzusammensetzung und somit auch der Loteigenschaften ausgeschlossen werden können.

Um den Lötprozess zu simulieren, wurde der Wollastonit zunächst bei 1200 °C für 60 min gesintert, dann gemahlen (Korngröße $<63 \mu\text{m}$) und in verschiedenen Verhältnissen mit dem Glaspulver vermischt. Auf diese Weise wurden Proben mit einem Wollastonitgehalt von 0 Massen-% bis 100 Massen-% mit einer Schrittweite

5 Lotherstellung und -charakterisierung

von 10 Massen-% hergestellt. Die erhaltenen Pulver wurden wie oben beschrieben zu Dilatometerstäbchen gepresst und auf einem Pt-Blech bei der mit der DTA ermittelten Kristallisationstemperatur von 970 °C für 45 min gesintert. Danach wurden die Stäbchen auf eine Länge von ca. 25 mm bzw. ca. 20 mm gesägt. Für Stäbchen mit einem hohen Gehalt an Wollastonit war dieser Schritt nicht nötig, da diese beim Sintern ihre Form behielten. Die Messung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten erfolgte wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben.

5.7.2 Verminderung der thermischen Ausdehnung

Um zu untersuchen, ob sich die thermische Ausdehnung mit einem passenden Füllstoff herabsetzen lässt, wurde dem Lot A 107 A Anorthit (Keramik-Kraft, Deutschland) zugegeben. Anorthit ist wie Wollastonit ebenfalls eine koexistierende Phase des betrachteten Lotes, so dass Wechselwirkungen zwischen Lot und Füllstoff auch hier ausgeschlossen werden können. Er hat jedoch im Gegensatz zum Wollastonit einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten als das kristallisierte Lot (vgl. Abschnitt 4.1). Da durch den geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Anorthits die Glasmatrix um die Anorthitkörner herum unter Zugspannung steht, ist dieses Verfahren aufgrund der geringen Zugfestigkeit von Gläsern nur in einem begrenzten Rahmen anwendbar.

Die Herstellung der Proben erfolgte wie unter Abschnitt 5.7.1 beschrieben.

5.8 Versuche zur Anpassung der Viskosität

Die Untersuchungen zur Anpassung der Viskosität wurden zum größten Teil mit dem Lot A 107 A durchgeführt. Als Flussmittel

5.8 Versuche zur Anpassung der Viskosität

wurden Bismutborat, Lithiumwolframat, Lithiumvanadat und Lithiummolybdat eingesetzt. Bei der Verwendung von Bismutborat als Flussmittel wurde auch das Lot A 001 A untersucht.

Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, wurden Lithiumwolframat, Lithiumvanadat und Lithiummolybdat als kommerzielle Rohstoffe eingesetzt; Bismutborat wurde selbst hergestellt. Die Zusammensetzung des Gemenges zur Herstellung von Bismutborat ist in Tabelle 5.8 angegeben. Zur Herstellung von 20 g Bismutborat wurden Bi_2O_3 und H_3BO_3 abgewogen, vermischt und in einem Platintiegel auf 800°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde 2 Stunden lang gehalten, danach wurde die Schmelze in kaltem Wasser gefrittet. Das erhaltene Bismutborat wurde im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

Tabelle 5.8: Gemengezusammensetzung für die Herstellung von Bismutborat

Rohstoff	Stoffmengenanteil in %	Massenanteil in %
Bi_2O_3	75	95.26
B_2O_3	25	4.74

Aus dem jeweiligen Lot und dem Flussmittel wurden Mischungen mit verschiedenen Massenanteilen an Lot bzw. Flussmittel hergestellt. Beide Komponenten waren vorher auf eine Korngröße $<63\ \mu\text{m}$ gemahlen worden. Der Massenanteil des jeweiligen Flussmittels in den Mischungen lag bei 0 %, 2 %, 5 %, 10 %, 15 % und 20 %. Die Mischungen wurden durch Schütteln homogenisiert. Als Maß für die Veränderung der Viskosität wurde für jede Mischung die Halbkugeltemperatur mit dem Erhitzungsmikroskop bestimmt.

5 Lotherstellung und -charakterisierung

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Lote

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der experimentellen Charakterisierung der einzelnen Lote vorgestellt. Dabei werden für die entstehenden bzw. zugesetzten kristallinen Phasen die in Tabelle 6.1 zusammengefassten Bezeichnungen verwendet.

6.1.1 System $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Alle in diesem quaternären System erarbeiteten Lote wurden zum Fügen von Al_2O_3 -Keramik entwickelt. Tabelle 6.2 zeigt die theoretischen Zusammensetzungen der Lote A 001 A bis A 004 A sowie deren mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) ermittelten tatsächlichen Zusammensetzungen.

Die Charakterisierung mittels Röntgenbeugung (XRD) zeigt, dass nur die Lote A 001 A bis A 003 A in glasigem Zustand erhalten werden konnten. Bei Lot A 004 A war die Kristallisationsneigung zu stark. Das Lot A 001 A wies ebenfalls eine hohe Kristallisationsneigung auf, wie sich bei der Differenzthermoanalyse (DTA) zeigte.

Abbildung 6.1 zeigt das Ergebnis der DTA-Messung des Lotes A 001 A. Der starke Kristallisationspeak bei 787°C ist deutlich zu erkennen. Die Schmelztemperatur T^m der gebildeten kristallinen Phasen liegt bei 1206°C . Ab dieser Temperatur setzt auch eine Gewichtsabnahme der Probe ein, die durch die Verdampfung von flüchtigen borhaltigen Komponenten entsteht.

Tabelle 6.1: Verschiedene Bezeichnungen der auftretenden kristallinen Phasen

Name	Chemische Formel	Zementchemische Kurzschreibweise
Albit	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	NAS_6
Anorthit	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	CAS_2
Calciumaluminiumsilicat	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	C_2AS
Calciumborat	$2 \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	C_2B
Calciumborosilicat	$2 \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	C_2BS
Cristobalit	SiO_2	S
Danburit	$2 \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	C_2BS_2
Gehlenit	$2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	C_2AS
Grossular	$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$	C_3AS_3
Larnit	$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Magnesiumborat	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$	M_2B
Magnesiummetasilicat	MgSiO_3	MS
Magnesiumorthosilicat	Mg_2SiO_4	M_2S
Suanit	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$	MB
Wollastonit	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	CS

Tabelle 6.2: Analysen und Synthesen der Lote A 001 A bis A 004 A, Angaben in Ma.-%

	A 001 A	A 002 A	A 003 A	A 004 A
Zusammensetzung (XRF)				
MgO	36.3	–	–	51.8
BaO	–	52.8	50.0	–
B ₂ O ₃	32.0	21.0	30.0	38.0
SiO ₂	30.7	26.2	20.0	10.0
Zusammensetzung (theoretisch)				
MgO	38.0	52.6	–	54.4
BaO	–	–	50.1	–
B ₂ O ₃	32.0	23.1	32.1	35.8
SiO ₂	30.0	23.7	17.3	10.2

6 Ergebnisse und Diskussion

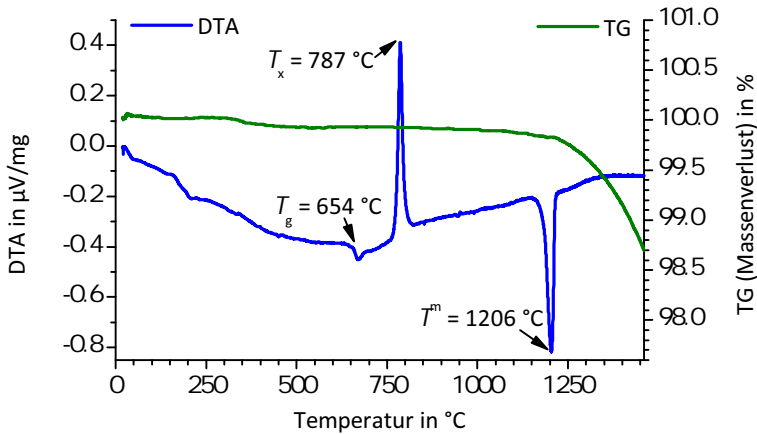


Abbildung 6.1: DTA-Ergebnis der Messung von Lot A 001 A

Offensichtlich waren diese zuvor in einer hochschmelzenden Kristallphase gebunden, was zur Verhinderung der Borverdampfung führt [30, 37, 56]. Die Verhinderung der Verdampfung borhaltiger Phasen ist eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung als Lot und besonders vorteilhaft ist es, wenn die hochschmelzenden Phasen möglichst rasch nach dem Fügen entstehen (also wenn das Glas eine starke Neigung zur Kristallisation aufweist).

Von den betrachteten Loten zeigt damit vor allem Lot A 001 A ein Verhalten, das eine gute Eignung zum Fügen vermuten lässt.

Die Lote A 002 A und A 003 A zeigten keine Neigung zur Kristallisation. Auch eine mit einer Borverdampfung einhergehende Gewichtsabnahme der Proben beim Aufheizen konnte nur in einem sehr geringen Maße gefunden werden, was auf den hohen Gehalt an Bariumoxid und die dadurch bedingte Bindung des Boroxids als Ladungsdefizittetraeder zurückgeführt werden kann. Daher wurde nur das Lot A 001 A bei 800 °C kristallisiert. Die kristallisierte Probe wurde ebenfalls umfassend charakterisiert.

Die Ergebnisse der thermoanalytischen Charakterisierung mittels

Dilatometer und DTA sowie die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen der Lote A 001 A bis A 004 A sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden für alle Proben in einem möglichst großen Bereich ausgewertet, bei glasigen Proben jedoch nur bis unterhalb von T_g .

Die Ergebnisse der XRD-Messung bestätigen die auf den DTA-Ergebnissen begründete Vermutung, dass das in der Glaszusammensetzung enthaltene B_2O_3 in einer hochschmelzenden Kristallphase gebunden wird. Der gefundene Suanit ($Mg_2B_2O_5$) hat einen Schmelzpunkt von $(1340 \pm 5) ^\circ C$ [79]. Dass der hier gefundene Schmelzpunkt mit $1206 ^\circ C$ tiefer liegt, wird vermutlich dadurch verursacht, dass der Suanit in der Probe nicht alleine vorliegt – es kann hier also allenfalls eine Schmelztemperatur der Mischungen bzw. eine eutektische Temperatur gemessen werden.

Bei der Bestimmung der Glasübergangstemperaturen T_g liegen die mit der DTA ermittelten Werte und die mit dem Dilatometer bestimmten sehr nahe beieinander, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Bestimmung mit jeder der beiden Methoden mit sehr guter Genauigkeit möglich ist.

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Lote A 001 A und A 004 A liegen im Bereich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Al_2O_3 -Keramik ($7.4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Da das Lot A 001 A eine hohe Kristallisationsneigung aufweist, muss jedoch davon ausgegangen werden, dass es während des Fügeprozesses kristallisiert. Daher ist hier zur Vorhersage der Langzeitstabilität der Verbindung der thermische Ausdehnungskoeffizient der Glaskeramik zu betrachten, der eher im Bereich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der ZrO_2 -Keramik ($10.8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) liegt. Das Lot A 004 A konnte gar nicht in glasiger Form erhalten werden, da es zu schnell kristallisierte. Dies wurde auf den hohen Magnesiumoxidgehalt zurückgeführt. Auch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Lote A 002 A und A 003 A lassen eher auf eine Eignung zum Fügen

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Charakterisierung der Lote A 001 A bis A 004 A

	A 001 A	A 001 A kristallisiert	A 002 A	A 003 A	A 004 A
T^m in °C (DTA)	–	1206	–	–	1200/ 1280
T_g in °C (DTA)	654	–	661	641	–
T_g in °C (Dilatometer)	662 ± 0.9	–	654 ± 0.8	641 ± 0.2	–
α in 10^{-6} K^{-1} (Dilatometer)	7.78 ± 0.02 (200–600 °C)	10.00 ± 0.13 (200–800 °C)	9.69 ± 0.01 (200–600 °C)	9.21 ± 0.13 (200–600 °C)	6.20 ± 0.07 (200–800 °C)
Kristallisations- temperatur T_x in °C (DTA)	787	–	–	–	–
Kristallphasen (XRD)	amorph	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, MgSiO_3	amorph	amorph	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, MgSiO_3 , Mg_2SiO_4

von ZrO_2 -Keramik schließen. Aufgrund der dennoch deutlichen Unterschiede zwischen den Ausdehnungskoeffizienten der Lote einerseits und der Keramiken andererseits ist eine Langzeitstabilität der gefügten Verbindungen nicht zu erwarten, hierfür sollte der Ausdehnungskoeffizient des Lotes um etwa $0.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ kleiner sein als der der Keramik [12].

Die Lote aus dem ternären Gesamtsystem $\text{BaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ wurden als A 007 A und A 008 A bezeichnet. Ihre Zusammensetzungen finden sich in Tabelle 6.4. Diese Lote sollten das gleiche $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis aufweisen wie das Lot A 001 A. Durch Rundungsfehler bei der Zusammensetzung des verwendeten Glases A 006 A kommt es zu einer geringen Abweichung dieses Verhältnisses.

Auch die Lote A 007 A und A 008 A zeigen, wie aufgrund des Magnesiumoxid-Gehaltes zu erwarten, eine deutliche Neigung zur Kristallisation, die bei Lot A 008 A stärker ausgeprägt ist als bei Lot A 007 A. Die Ergebnisse der thermoanalytischen Charakterisierung finden sich in Tabelle 6.5. Abbildung 6.2 zeigt das Ergebnis der DTA des Lotes A 007 A. Obwohl das Lot A 007 A in der DTA einen deutlich sichtbaren Kristallisationspeak bei 871°C zeigt, war es nicht möglich, eine kristalline Probe für die dilatometrische Charakterisierung zu erhalten. Diese zeigten stets einen Glasübergang sowie einen Erweichungspunkt, so dass es sich auch nach der Wärmebehandlung um amorphe Proben handelte. Die Probe A 008 A wurde bei 830°C kristallisiert.

Auch hier stimmen die mit der DTA und dem Dilatometer ermittelten Glasübergangstemperaturen sehr gut überein. Die ermittelten Ausdehnungskoeffizienten liegen eher im zum Löten von ZrO_2 -Keramik geeigneten Bereich. Da die Lote zum Verbinden von Al_2O_3 -Keramik entwickelt worden waren, wurden sie dennoch in den an der TU Dresden durchgeführten Fügeversuchen auch dafür getestet. Mit den Loten A 007 A und A 008 A konnten keine guten Fügeergebnisse erzielt werden, da es beim Lot A 007 A

Tabelle 6.4: Analysen und Synthesen für die Lote A 007 A und A 008 A; Angaben in Ma.-%

	A 007 A	A 008 A
Zusammensetzung (XRF)		
MgO	20.0	29.1
BaO	34.5	17.1
B ₂ O ₃	22.8	27.7
SiO ₂	21.9	25.5
Zusammensetzung (theoretisch)		
MgO	19.0	28.5
BaO	34.2	17.7
B ₂ O ₃	24.2	28.1
SiO ₂	22.6	26.3

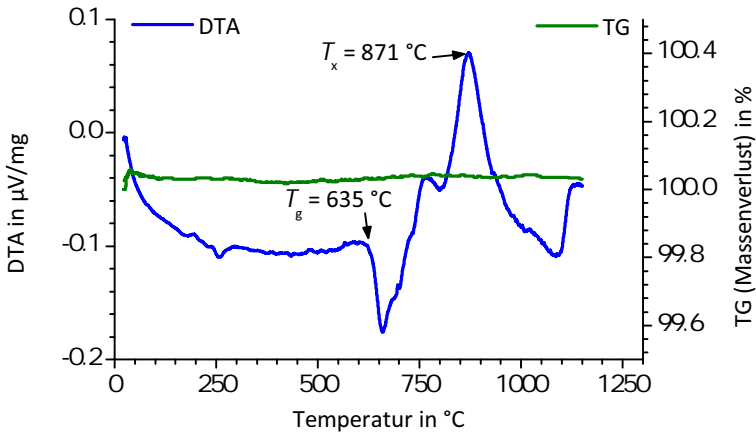


Abbildung 6.2: Ergebnis der DTA-Messung von Lot A 007 A

Tabelle 6.5: Ergebnisse der Charakterisierung der Lote A 007 A und A 008 A

	A 007 A	A 007 A kristallisiert	A 008 A	A 008 A kristallisiert
T_g in °C (DTA)	635	-	656	-
T_g in °C (Dilatometer)	644 ± 3	-	658 ± 0.8	-
α in 10^{-6} K^{-1} (Dilatometer)	9.30 ± 0.17 (200–600 °C)	-	8.41 ± 0.06 (200–600 °C)	10.74 ± 0.03 (200–600 °C)
T_x in °C (DTA)	871	-	853	-

beim Abkühlen zur Rissbildung kam und das Lot A 008 A nur oberhalb der maximalen thermischen Belastbarkeit der Keramik gefügt werden konnte [80]. Daher wurde auf eine genauere Charakterisierung und die Bestimmung der kristallinen Phasen mittels XRD verzichtet.

6.1.2 System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Im System der Gesteinsschmelzen wurden Lote aus zwei verschiedenen Koexistenzbereichen betrachtet. Die „Grundgläser“ A 101 A und A 105 A entsprechen zwei verschiedenen eutektischen Zusammensetzungen. Diese beiden Grundgläser wurden durch Zugabe von B_2O_3 modifiziert, um geringere Fügetemperaturen zu erreichen. Die theoretischen Zusammensetzungen sowie die Ergebnisse der chemischen Analysen (XRF) der Lote A 101 A bis A 104 A zeigt Tabelle 6.6.

Auch bei diesen Loten erfolgte eine thermoanalytische Charakterisierung sowie eine Bestimmung der kristallinen Phasen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 6.7.

Bei der XRD-Analyse zeigte sich bei Lot A 104 A SiO_2 als kristalline Phase. Aufgrund der Lage im Phasendiagramm ist zu erwarten, dass Cristobalit (SiO_2) bei der Kristallisation aller vier Lote auftritt, da es sich um eine koexistierende Phase handelt. Dies würde beim Abkühlen der Lotverbindung durch die bei 270°C auftretende Umwandlung von Hochtemperaturcristobalit in Tieftemperaturcristobalit und die damit einhergehende Volumenveränderung zum Versagen des Lotes und damit des Bauteils führen. Daher sind diese Lote nicht zum Fügen geeignet; auf eine weitergehende Charakterisierung wurde deshalb verzichtet.

Stattdessen wurden die Lote A 105 A bis A 108 A entwickelt. Diese Lote koexistieren ebenso wie die vorigen mit Anorthit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) und Wollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), aber nicht mit

Tabelle 6.6: Analysen und Synthesen der Lote A 101 A bis A 104 A

	A 101 A	A 102 A	A 103 A	A 104 A
Zusammensetzung (XRF)				
CaO	24.7	22.5	23.0	21.1
Al ₂ O ₃	13.6	13.8	13.7	12.4
B ₂ O ₃	–	4.7	7.8	14.0
SiO ₂	61.1	59.0	55.4	52.4
Zusammensetzung (theoretisch)				
CaO	23.4	22.3	21.3	19.6
Al ₂ O ₃	14.6	13.9	13.3	12.3
B ₂ O ₃	–	4.8	9.1	16.0
SiO ₂	62.1	59.1	56.4	52.1

SiO₂, sondern mit Gehlenit (2 CaO · Al₂O₃ · SiO₂). Auf diese Weise konnte die Cristobalitbildung verhindert werden, ohne jedoch auf die zur Anpassung des thermischen Ausdehnungsverhaltens vorteilhaft erscheinenden Phasen Anorthit und Wollastonit verzichten zu müssen. Die theoretischen Zusammensetzungen der Lote A 105 A bis A 108 A sowie die Ergebnisse der chemischen Analyse finden sich in Tabelle 6.8.

Auch bei den Loten A 105 A bis A 108 A handelt es sich um Modifikationen eines Grundglases, die durch die Zugabe verschiedener Mengen B₂O₃ erzeugt wurden. Die Ergebnisse der Charakterisierung der Lote A 105 A bis A 108 A findet sich in Tabelle 6.9.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g zeigen auch hier eine gute Übereinstimmung zwischen den einzelnen Charakterisierungsmethoden. Wie die XRD zeigte, konnte das Auftreten von SiO₂ verhindert werden, die erhaltenen Proben

Tabelle 6.7: Ergebnisse der Charakterisierung der Lote A 101 A bis A 104 A

	A 101 A	A 102 A	A 103 A	A 104 A
T_g in °C (DTA)	786	743	720	693
T_g in °C (Dilatometer)	-	-	-	700 ± 11
α in 10^{-6} K^{-1} (Dilatometer)	6.76 ± 0.01 (200 – 650 °C)	-	-	6.58 ± 0.02 (200 – 650 °C)
T_x in °C (DTA)	-	-	-	-
Kristallphasen (XRD)	amorph	amorph	amorph	teilweise amorph; SiO_2

Tabelle 6.8: Analysen und Synthesen der Lote A 105 A bis A 108 A

	A 105 A	A 106 A	A 107 A	A 108 A
Zusammensetzung (XRF)				
CaO	38.8	37.3	35.9	35.1
Al ₂ O ₃	19.9	19.1	17.8	17.5
B ₂ O ₃	–	3.8	8.8	10.4
SiO ₂	41.7	39.8	37.4	36.9
Zusammensetzung (theoretisch)				
CaO	38.3	36.5	34.8	33.4
Al ₂ O ₃	19.9	19.0	18.1	17.4
B ₂ O ₃	–	4.8	9.1	12.7
SiO ₂	41.8	39.9	38.0	36.5

Tabelle 6.9: Ergebnisse der Charakterisierung der Lote A 105 A bis A 108 A

	A 105 A	A 106 A	A 107 A	A 108 A
T_g in °C (DTA)	790	745	714	700
T_g in °C (Dilatometer)	-	749 ± 5	719 ± 0.5	704 ± 5
α in 10^{-6} K^{-1} (Dilatometer)	9.25 ± 0.05 (200 – 700 °C)	8.79 ± 0.14 (200 – 650 °C)	8.77 ± 0.03 (200 – 650 °C)	8.54 ± 0.01 (200 – 650 °C)
T_x in °C (DTA)	1106	1006	977	975
Kristallphasen (XRD)	amorph	amorph	amorph	amorph

waren alle amorph. In der DTA zeigte sich bei allen Loten ein deutlicher Kristallisationspeak. Das Ergebnis der DTA-Messung ist in Abbildung 6.3 exemplarisch für das Lot A 107 A gezeigt. Für die Lote A 105 A und A 106 A wurde eine Kristallisationstemperatur von 1100 °C gewählt, die Lote A 107 A und A 108 A wurden bei 1000 °C kristallisiert.

Aufgrund der deutlichen Kristallisationsneigung wurde für diese Lote eine Kristallisation während des Fügeprozesses erwartet, so dass zur Bewertung der Lote nicht die Eigenschaften des Ursprungsglases, sondern die der Glaskeramik betrachtet wurden. Die Eigenschaften der erhaltenen Glaskeramiken sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst. Als Kristallphasen konnte in allen Zusammensetzungen Anorthit gefunden werden, was laut Phasendiagramm auch zu erwarten ist; zudem finden sich Wollastonit und bei steigendem Borgehalt auch Danburit. Gehlenit konnte in keiner der drei Zusammensetzungen gefunden werden; die entsprechenden Oxide verbleiben offensichtlich in der Restglasphase. Bei Lot A 105 A, das kein Boroxid enthält, wurde nur Anorthit als

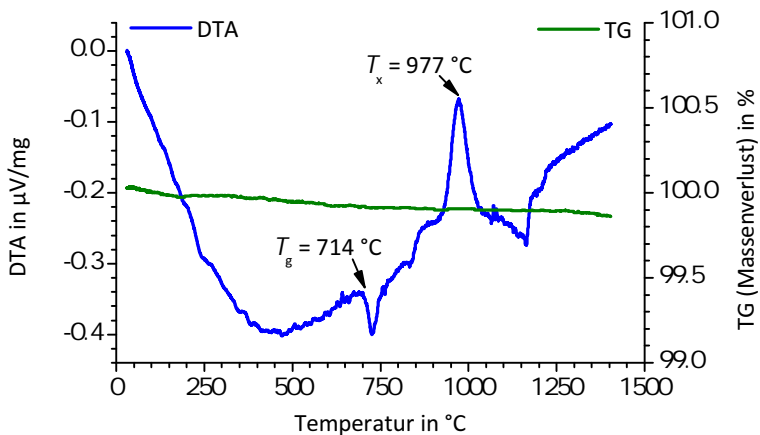


Abbildung 6.3: Ergebnis der DTA-Messung von Lot A 107 A

Tabelle 6.10: Ergebnisse der Charakterisierung der kristallisierten Lote A 105 A bis A 108 A

	A 105 A	A 106 A	A 107 A	A 108 A
α in 10^{-6} K^{-1} (Dilato- meter)	9.01 ± 0.05 (200 – 800 °C)	9.10 ± 0.01 (200 – 800 °C)	8.97 ± 0.12 (200 – 800 °C)	9.35 ± 0.07 (200 – 800 °C)
Kristall- phasen (XRD)	Anorthit	Anorthit, Calciumalu- miniumsili- cat, Wollastonit	Anorthit, Danburit, Wollastonit	Anorthit, Danburit, Wollastonit

Kristallphase gefunden, hier liegen sowohl die im Wollastonit als auch die im Gehlenit enthaltenen Oxide in der Restglasphase vor.

Die Ausdehnungskoeffizienten der kristallisierten Lote A 105 A bis A 108 A liegen zwischen denen der beiden in der vorliegenden Arbeit betrachteten Keramiken. Eine Langzeitstabilität von Verbindungen ist daher mit keinem der Lote und für keine der beiden Keramiken zu erwarten. Die Ergebnisse der Röntgenbeugung zeigen, dass bei den Loten A 107 A und A 108 A das zugegebene Boroxid in eine Kristallphase (Danburit) eingebunden wird, so dass bis zum Schmelzen des Danburits keine Borverdampfung zu erwarten ist. Ein Aufschmelzen der gebildeten Kristallphasen konnte im mit der DTA betrachteten Temperaturbereich nicht beobachtet werden. Auch zeigt die DTA-TG, dass im gesamten beobachteten Temperaturbereich kein Massenverlust auftritt, der mit der Abdampfung von B_2O_3 assoziiert werden kann; die DTA-TG-Ergebnisse stützen also die aufgrund der XRD-Analyse getroffenen Vermutungen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die DTA-Messungen nur ein relativ kurzes Zeitintervall umfassen, so dass

die Genauigkeit nicht sehr hoch ist; daher würden sich an dieser Stelle Auslagerungsversuche bei verschiedenen Temperaturen anbieten, die einen längeren Zeitraum umfassen und daher genauere Aussagen ermöglichen würden. Bei der Kristallisation des Lotes A 106 A entsteht laut XRD neben Anorthit und Wollastonit ein Calciumaluminiumsilicat mit der chemischen Zusammensetzung des Gehlenits, jedoch mit einer anderen Struktur.

6.1.3 Zusammenfassung: Vergleich der entwickelten Lote

Im System $\text{BaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ konnten Fügeverbunde mit Al_2O_3 -Keramik erfolgreich mit den Loten A 001 A, A 002 A und A 003 A realisiert werden. Von diesen Loten war das Lot A 001 A am besten geeignet: aufgrund seiner Kristallisation wiesen die Lötverbindungen mit A 001 A eine bessere Festigkeit auf als Lötverbindungen mit den Loten A 002 A und A 003 A. Das Lot A 001 A zeigte ein gutes Fließverhalten bei der Löttemperatur von 1400°C , jedoch kam es durch unvollständige Verbrennung des eingesetzten Binders zu schwarzen Einschlüssen von Kohlenstoff [80]. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen war eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Glaskeramiken gegenüber Gläsern ganz allgemein bereits bei [24] gezeigt worden. Daneben verhindert die Bildung von kristallinen Phasen auch die Verdampfung von B_2O_3 [30, 37, 56]. Für die Lote A 002 A und A 003 A ist insbesondere bei einer langen Betriebsdauer und bei erhöhten Temperaturen eine Kristallisation möglich und thermodynamisch gesehen auch sehr wahrscheinlich. Diese würde zu einer Veränderung der Loteigenschaften führen und damit möglicherweise zum Versagen der Fügeverbindung. Diese Alterung ist bei Lot A 001 A durch die Kristallisation bereits vorweggenommen, so dass eine höhere Langzeitstabilität für Lot A 001 A erwartet werden kann.

Das Lot A 004 A war aufgrund seiner zu schnellen Kristallisation zum Fügen nicht geeignet, da der Fügepartner nicht ausreichend

benetzt wurde [80]. Mit dem Lot A 007 A konnten Fügeverbindungen mit Al_2O_3 -Keramik realisiert werden, jedoch kam es beim Abkühlen zur Rissbildung [80], was vermutlich an den deutlichen Unterschieden im thermischen Ausdehnungskoeffizienten liegt (Lot: $9.30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (200 °C–600 °C), Keramik: $7.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (20 °C–800 °C)). Auch das Lot A 008 A erreichte gute Fügeverbindungen mit Al_2O_3 -Keramik, jedoch lagen die dafür benötigten Temperaturen knapp oberhalb der maximalen thermischen Belastbarkeit der Al_2O_3 -Keramik von 1100 °C [80].

Im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ließen sich Fügeverbunde mit Al_2O_3 -Keramik mit den Lotten A 105 A, A 106 A, A 107 A und A 108 A erfolgreich realisieren. Da diese Lote alle kristallisieren, ist auch hier eine hohe Langzeitstabilität zu erwarten. Die Borverdampfung wurde bei den borhaltigen Lotten A 106 A, A 107 A und A 108 A zum einen von den gebildeten kristallinen Phasen und zum anderen durch den hohen Gehalt an CaO unterdrückt. Von diesen Lotten war insbesondere das Lot A 107 A ein vielversprechendes Lot, da es sich zum Fügen sowohl von Al_2O_3 - als auch von ZrO_2 -Keramik verwenden ließ [80].

Insgesamt wurde das Lot A 107 A als besonders gut geeignet eingestuft. Dies lag insbesondere an seiner Eignung zum Verbinden von sowohl Al_2O_3 - als auch ZrO_2 -Keramik. Verbessert werden musste jedoch zum einen das thermische Ausdehnungsverhalten und zum anderen die Löttemperatur. Der technische Ausdehnungskoeffizient des unveränderten kristallisierten Lotes A 107 A wurde zu $\alpha_{40-800^\circ\text{C}} = 8.37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bestimmt, während die Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Keramiken bei $\alpha_{20-800^\circ\text{C}} = 7.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für Al_2O_3 -Keramik bzw. bei $\alpha_{20-800^\circ\text{C}} = 10.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für ZrO_2 -Keramik lagen. Dies lässt eine geringe thermische Zyklrierbarkeit der Lötverbindungen erwarten. Die Löttemperatur lag für das Lot A 107 A insbesondere über der maximalen Löttemperatur von Al_2O_3 -Keramik, was durch die thermische Überlastung der Keramik zu deren Versagen im Betrieb führen kann.

6.2 Versuche zur Anpassung der thermischen Ausdehnung

Aufgrund dieser Überlegungen wurde das Lot A 107 A für weitere Optimierungen ausgewählt. Versuche zur Senkung der Löttemperatur durch Zugabe von Bismutborat wurden daneben auch mit dem Lot A 001 A durchgeführt.

6.2 Versuche zur Anpassung der thermischen Ausdehnung

Alle Versuche zur Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden mit dem Lot A 107 A durchgeführt.

6.2.1 Erhöhung der thermischen Ausdehnung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse des Wollastonits zeigte, dass dieser – wie für ein technisches Material zu erwarten war – eine geringe Menge an Fe_2O_3 und MnO enthielt (siehe Tabelle A.1 im Anhang). Die nach dem Sintern vorliegende Kristallphase wurde mit der Röntgenbeugungsanalyse als Cyclo- bzw. Pseudowollastonit bestimmt (siehe Abbildung A.4 im Anhang). Für reinen gesinterten Wollastonit wurde im Temperaturintervall von $40\text{ }^\circ\text{C}$ bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ ein technischer Ausdehnungskoeffizient von $(11.23 \pm 0.05) \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ gemessen. Dieser stimmt recht gut mit dem 1942 von Rigby für Pseudowollastonit bestimmten Wert von $10.9 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (Temperaturintervall $100\text{ }^\circ\text{C}$ – $800\text{ }^\circ\text{C}$) überein [57].

Die technischen Ausdehnungskoeffizienten der Mischungen von A 107 A mit verschiedenen Massenanteilen Wollastonit finden sich in Tabelle 6.11. Die graphische Auswertung der Ergebnisse zeigt Abbildung 6.4. Hier gezeigt sind jeweils die Mittelwerte, die Messwerte der einzelnen Messungen finden sich im Anhang in Tabelle A.2.

Wie Abbildung 6.4 deutlich zeigt, ist die Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten des Lotes A 107 A gelungen. Der Anstieg ist

Tabelle 6.11: Technische Ausdehnungskoeffizienten der gesinter-
ten Mischungen von A 107 A mit Wollastonit im Temperaturbe-
reich 40 °C–800 °C

Massenanteil Wollastonit in %	α_{40-800} in 10^{-6} K^{-1}	
	Mittelwert	Standard- abweichung
0	8.37	0.05
10	8.54	0.11
20	8.64	0.13
30	8.81	0.05
40	9.17	0.06
50	9.28	0.01
60	9.41	0.02
70	9.54	0.05
80	9.62	0.08
90	10.15	0.16
100	11.23	0.05

6.2 Versuche zur Anpassung der thermischen Ausdehnung

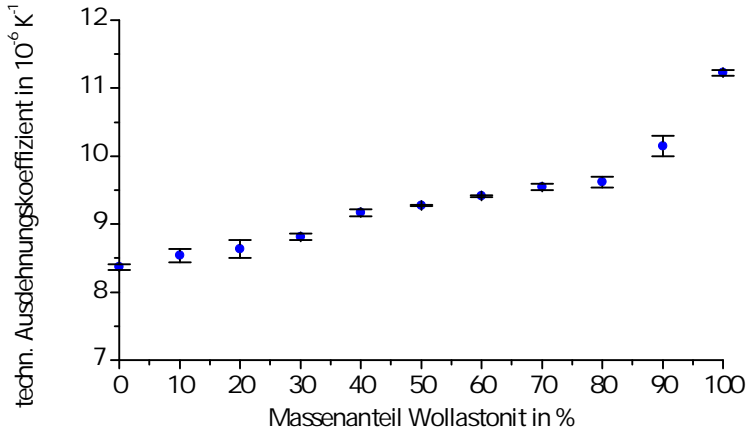


Abbildung 6.4: Abhängigkeit der Mittelwerte der gemessenen technischen Ausdehnungskoeffizienten von Mischungen des Lotes A 107 A mit Wollastonit vom Massenanteil Wollastonit

dabei annähernd linear, nur im Bereich der reinen Einzelphasen (Lot bzw. insbesondere Wollastonit) weicht der Verlauf von einer linearen Zunahme ab. Vermutlich liegt dies darin begründet, dass sich diese Proben durch das Fehlen der jeweils anderen Phase in ihrem Gefüge von den anderen Proben grundlegend unterscheiden.

Wie es bei einer solchen Mischungsreihe verschiedener Phasen zu erwarten ist, zeigten die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse für alle Proben die gleichen Peaks mit sich ändernden Intensitäten (siehe Abbildung 6.5). Da Wollastonit auch eine koexistierende Phase des Lotes A 107 A ist, fand sich dieser Peak auch bei der Probe des reinen kristallisierten Lotes. Die Intensität dieses Peaks nahm mit steigendem Wollastonitgehalt in der Probe erwartungsgemäß zu.

Neben Wollastonit und Cyclowollastonit entstanden bei der Kristallisation auch Anorthit (CaSi_2O_7) und Larnit ($\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), deren Intensi-

6 Ergebnisse und Diskussion

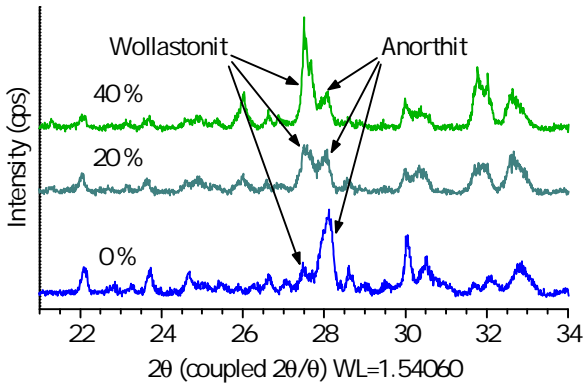


Abbildung 6.5: Vergleich der Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse der kristallisierten Mischungen von Lot A 107 A mit Wollastonit

tätspeaks mit steigendem Wollastonitgehalt in der Probe erwartungsgemäß abnehmen. Ein Peak blieb bei der Auswertung unberücksichtigt. Dieser gehört vermutlich zu einer nicht identifizierten borhaltigen Kristallphase wie dem in Tabelle 6.10 gezeigten Danburit. Laut Phasendiagramm wären bei der Kristallisation des Lotes A 107 A die Phasen Anorthit, Gehlenit und Wollastonit zu erwarten gewesen (vgl. Abbildung 6.6). Die Röntgenbeugungsanalyse ergab jedoch, dass auch Larnit gebildet wurde. Wie in Abbildung 6.6 deutlich wird, lässt sich dies durch ein metastabiles Koexistenzdreieck (rotgestrichelte Linie) erklären, das bei einer geringen Differenz der Gibbs-Energie ΔG zwischen den beiden Koexistenzdreiecken ebenfalls möglich ist. Dafür spricht auch die Nähe der invarianten Punkte bei 1265 °C, 1318 °C und 1310 °C, die sich bei metastabiler Koexistenz auf einen metastabilen invarianten Punkt abbilden sollten.

Tatsächlich ergibt die Berechnung der Gibbs-Energie für die beiden Koexistenzdreiecke nur einen sehr geringen Unterschied. Die Be-

6.2 Versuche zur Anpassung der thermischen Ausdehnung

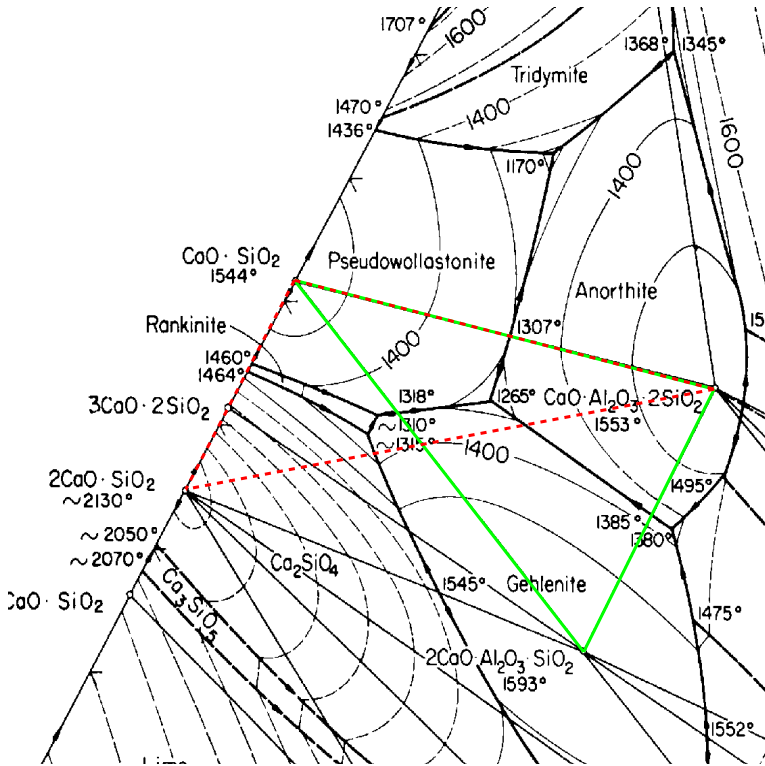


Abbildung 6.6: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm CaO–Al₂O₃–SiO₂, grünes Dreieck: Koexistenzdreieck von A 107 A; gestricheltes rotes Dreieck: metastabiles Koexistenzdreieck (modifiziert nach [58])

rechnungen sind in Tabelle 6.12 zusammengefasst. Die thermodynamischen Daten (Standardbildungsenthalpie, Standardentropie) wurden aus [81] entnommen.

Daneben kann es auch sein, dass die Bildung von Larnit durch die Anwesenheit von B_2O_3 begünstigt wird, welches in der Glaszusammensetzung enthalten ist. Diese Annahme wird von den Berechnungen mit FactSage nicht gestützt, wobei allerdings zu beachten ist, dass FactSage nur das thermodynamische Gleichgewicht berechnen kann.

6.2.2 Verminderung der thermischen Ausdehnung

Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung des Anorthits mit der Röntgenfluoreszenzanalyse zeigten, dass dieser neben den erwarteten Oxiden SiO_2 , Al_2O_3 und CaO noch erhebliche Mengen an Na_2O enthielt (siehe Tabelle A.3 im Anhang). Die Röntgenbeugungsanalyse zeigte, dass neben Anorthit noch Albit ($Na[AlSi_3O_8]$) in der Probe enthalten war (siehe Abbildung A.5 im Anhang). Es handelt sich also um einen Mischkristall aus der Plagioklas-Mischreihe, wie es für ein technisches Material zu erwarten war.

Die gemessenen technischen Ausdehnungskoeffizienten der Mischungen sind in Tabelle 6.13 zusammengefasst. Abbildung 6.7 zeigt die graphische Auswertung dieser Ergebnisse. Es handelt sich jeweils um Mittelwerte, die einzelnen Messergebnisse finden sich im Anhang dieser Arbeit (Tabellen A.4 und A.5).

Abbildung 6.7 zeigt deutlich, dass die Senkung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit Hilfe von Anorthit für das Lot A 107 A gelungen ist. Die Abnahme ist dabei annähernd linear, wobei es auch hier wieder Abweichungen im Bereich der reinen Phasen gibt, die vermutlich durch Unterschiede des Gefüges der Proben verursacht werden.

Der für den reinen Anorthit bestimmte technische Ausdehnungskoeffizient von $(6.49 \pm 0.14) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ im Temperaturbereich von

Tabelle 6.12: Berechnung der Gibbs-Energie der beiden Koexistenzdreiecke CS-CAS₂-C₂AS (I) und CS-CAS₂-C₂S (II)

Koexistierende Phase	H^0 in $\frac{kJ}{mol}$	S^0 in $\frac{kJ}{mol \cdot K}$	G^0 in $\frac{kJ}{mol}$	Anteil n_k in $\frac{mol}{g}$	$\sum_k (n_k \cdot G_k^0)$ in $\frac{kJ}{g}$
I					
Wollastonit	-1635.1	0.0831	-1659.9	0.00397	
Anorthit	-4223.7	0.2025	-4284.1	0.00104	-14.73
Gehlenit	-3989.4	0.1983	-4048.5	0.00091	
II					
Wollastonit	-1635.1	0.0831	-1659.9	0.00124	
Anorthit	-4223.7	0.2025	-4284.1	0.00182	-14.71
Larnit	-2328.4	0.1205	-2364.3	0.00195	

Tabelle 6.13: Technische Ausdehnungskoeffizienten der gesinter-
ten Mischungen von A 107 A mit Anorthit im Temperaturbereich
100 °C–800 °C

Massenanteil Anorthit in %	$\alpha_{200-800}$ in 10^{-6} K^{-1}	
	Mittelwert	Standard- abweichung
0	8.88	0.04
10	8.70	0.05
20	8.47	0.14
30	8.49	0.05
40	8.55	0.07
50	8.31	0.05
60	8.17	0.06
70	7.93	0.07
80	7.61	0.09
90	7.31	0.10
100	6.49	0.14

200 °C bis 800 °C liegt im Vergleich deutlich über den in der Literatur [57, 59] angegebenen Werten. Aufgrund des hohen Gehaltes an Na_2O (ca. 5 Massen-%, vgl. Tabelle A.3) bzw. Albit war dies jedoch zu erwarten.

6.2 Versuche zur Anpassung der thermischen Ausdehnung

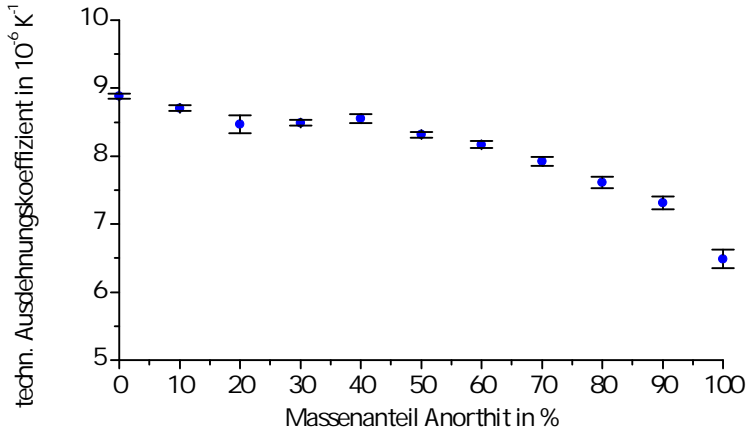


Abbildung 6.7: Abhängigkeit der Mittelwerte der gemessenen technischen Ausdehnungskoeffizienten von Mischungen des Lotes A 107 A mit Anorthit vom Massenanteil Anorthit

6.2.3 Beeinflussung des Fließverhaltens durch Zugabe von Anorthit

Mit Hilfe des Erhitzungsmikroskopes wurde der Einfluss der Zugabe von Anorthit auf die Halbkugeltemperatur als Maß für die Viskosität untersucht. Die Halbkugeltemperaturen der verschiedenen Mischungen sind in Tabelle 6.14 zusammengefasst.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Halbkugeltemperaturen mit steigendem Anorthitgehalt in der Probe zunehmen (siehe Abbildung 6.8). Dabei ist der Effekt bei niedrigen Anorthitgehalten schwächer ausgeprägt und steigt zwischen 60 Massen-% und 70 Massen-% stark an. Dies liegt daran, dass ab 64 Volumen-% die statistisch dichte Kugelpackung des Feststoffs erreicht ist. Damit ist dieser die perkolierende Phase und bestimmt die Eigenschaften des Gesamtwerkstoffs maßgeblich. Der Effekt wird im Grunde durch die in Abschnitt 3.4.1 erwähnte Krieger-Dougherty-Gleichung be-

Tabelle 6.14: Halbkugeltemperaturen der Mischungen von A 107 A mit Anorthit

Massenanteil Anorthit in %	Halbkugel- temperatur in °C
0	1118
10	1121
20	1126
30	1132
40	1136
50	1143
60	1166
70	1207
80	1265
90	1330
100	1372

schrieben.

Nähert man den erhaltenen Kurvenverlauf durch zwei Geraden an (hier durch zwei Regeressionsgeraden durch die Messpunkte zu 10, 20, 30 und 40 Massen-% Anorthit sowie durch die Messpunkte zu 70, 80 und 90 Massen-% Anorthit), so liegt der Schnittpunkt bei 61 Massen-% Anorthit. Da die Dichte des Anorthits in etwa der des Glases entspricht (gemessene Dichte des Glases: 2.81 g cm^{-3} , Dichte von Anorthit: 2.77 g cm^{-3} [60]), entspricht dies einem Anorthitanteil von etwa 61 Volumen-%, was eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von 64 Volumen-% bedeutet.

6.2 Versuche zur Anpassung der thermischen Ausdehnung

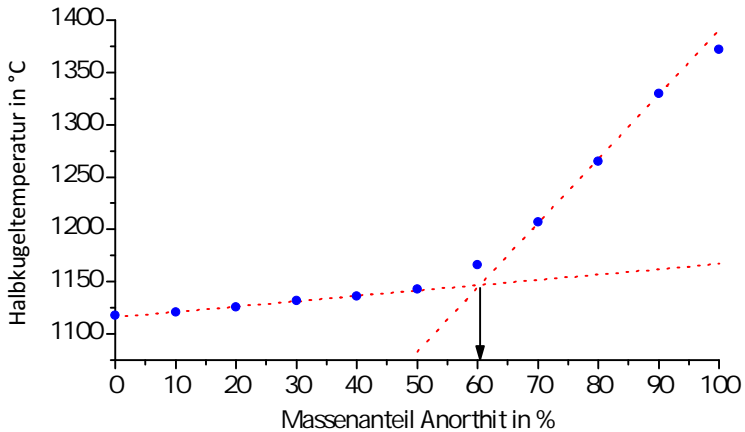


Abbildung 6.8: Halbkugeltemperaturen in Abhängigkeit vom Anorthitgehalt in der Probe

Die Verarbeitungstemperatur des Lotmaterials steigt folglich mit zunehmendem Anorthitgehalt. Da eine chemische Reaktion zwischen Lot und Füllstoff ausgeschlossen werden kann (da die Verwendung von koexistierenden Phasen eine chemische Reaktion zwischen Lot und Füllstoff verhindert; vgl. Abschnitt 4.1), ist dies nur durch die Menge an Füllstoff bedingt. Es wird daher angenommen, dass die Mischungen von A 107 A mit Wollastonit das gleiche Verhalten zeigen.

6.2.4 Zusammenfassung: Anpassung des thermischen Ausdehnungsverhaltens

Es wurde bereits an einigen Stellen in der Literatur gezeigt, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient eines Lotes durch die Zugabe kristalliner Phasen angehoben werden kann [36, 38–41]. Dies zeigt sich auch in der vorliegenden Arbeit. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass auch die Anpassung des Ausdeh-

nungskoeffizienten zu niedrigeren Werten hin möglich ist. Die dabei auftretende Erhöhung der Verarbeitungstemperatur der entwickelten Kompositlote war nach [52] zu erwarten. Zu beachten ist daneben auch, dass die erhaltenen Kompositlote nicht im gesamten Zusammensetzungsbereich gasdicht sein können, da der zugegebene Zuschlagstoff nicht schmilzt oder erweicht und damit eine Dichtigkeit der Lotverbindung nur über die Glasphase erreicht werden kann.

6.3 Versuche zur Anpassung der Viskosität

Sowohl mit dem Lot A 001 A als auch mit dem Lot A 107 A konnten besonders stabile Fügeverbunde realisiert werden. Die Fügetemperatur war allerdings insbesondere für das Fügen von Al_2O_3 -Keramik mit dem Lot A 001 A zu hoch, so dass die Keramiken beim Fügen thermisch überlastet wurden, was zum Versagen der gefügten Keramikbauteile führen kann. Es wurden daher Versuche unternommen, um die Fügetemperatur zu senken.

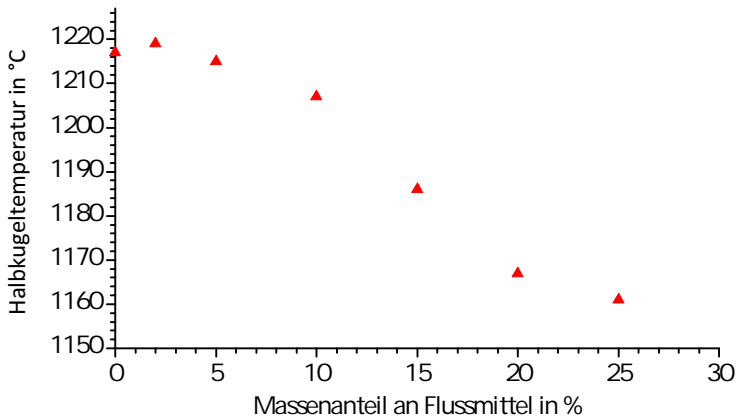
6.3.1 A 001 A mit Bismutborat

Für das Lot A 001 A wurde versucht, durch Zugabe des Flussmittels Bismutborat die Fügetemperatur zu senken. Als Maß für die Viskositätsänderung wurde die Veränderung der Erweichungstemperaturen sowie der Halbkugeltemperaturen in Abhängigkeit vom Massenanteil an Bismutborat mit dem Erhitzungsmikroskop bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 6.15. Eine grafische Darstellung der Ergebnisse für die Veränderung der Halbkugeltemperatur gibt Abbildung 6.9.

Durch die Zugabe von Bismutborat als Flussmittel ist es möglich, die Temperatur des Halbkugelpunktes um knapp 70°C zu senken. Dieser Wert wird bei 20 Massen-% Bismutborat erreicht. Danach

Tabelle 6.15: Erweichungs- und Halbkugeltemperaturen verschiedener Mischungen Lot A 001 A mit Bismutborat

Bismutboratanteil in Ma.-%	Erweichungs- temperatur in °C	Halbkugel- temperatur in °C
0	1205	1217
2	1206	1219
5	1205	1215
10	1192	1207
15	1165	1186
20	1153	1167
25	1137	1161

**Abbildung 6.9:** Halbkugeltemperaturen verschiedener Mischungen von A 001 A mit Bismutborat

6 Ergebnisse und Diskussion

wird die Halbkugeltemperatur durch weitere Zugabe von Bismutborat nicht mehr wesentlich beeinflusst.

Vergleicht man den Einfluss von Bismutborat auf die Halbkugeltemperatur mit dem Einfluss auf die Erweichungstemperaturen, wird deutlich, dass beide Temperaturen in einem ähnlichen Maße vom Flussmittel beeinflusst werden. Abbildung 6.10 zeigt die relative Veränderung von Halbkugel- und Erweichungstemperatur bezogen auf den Wert bei 0 % Bismutborat. Zur Berechnung der relativen Temperaturänderung werden die gemessenen Temperaturen in Kelvin verwendet. Diese Darstellung ermöglicht es, die Änderungen der charakteristischen Temperaturen direkt miteinander zu vergleichen.

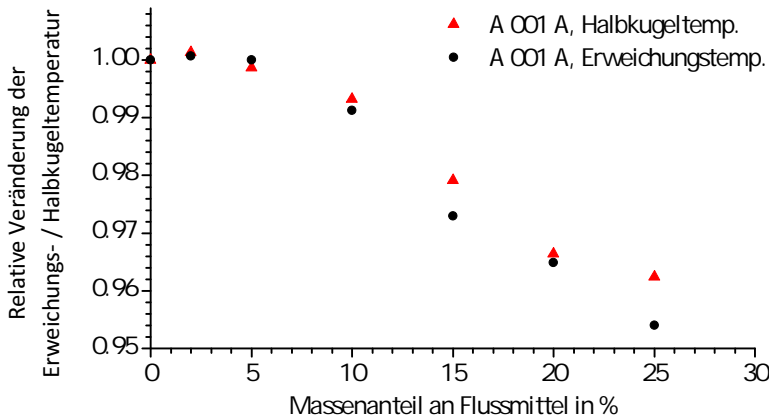


Abbildung 6.10: Vergleich der Veränderung von Halbkugel- und Erweichungstemperaturen verschiedener Mischungen von A 001 A mit Bismutborat

6.3.2 A 107 A mit Bismutborat

Auch für das Lot A 107 A wurde die Anpassung der Viskosität und damit der Füge­temperatur durch die Zugabe verschiedener Massenanteile Bismutborat untersucht. Auch hier wurde die Veränderung von Erweichungs- und Halbkugeltemperatur als Maß für die Veränderung der Viskosität verwendet. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 6.16. Abbildung 6.11 zeigt wiederum die graphische Auswertung der Veränderung der Halbkugeltemperatur in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge Bismutborat.

Tabelle 6.16: Erweichungs- und Halbkugeltemperaturen verschiedener Mischungen von Lot A 107 A mit Bismutborat

Massenanteil Bismutborat in %	Erweichungs- temperatur in °C	Halbkugel- temperatur in °C
0	856	1169
2	855	1166
5	851	1152
10	843	1141
15	844	1120
20	846	1124
25	840	1122

Auch für das Lot A 107 A zeigt sich eine Abnahme der Halbkugeltemperatur und damit auch des entsprechenden Viskositätsniveaus um etwa 50 °C. Ein stationärer Zustand wird hier ab etwa 15 Massen-% Bismutborat erreicht. Einen Vergleich der relativen Veränderungen von Erweichungs- und Halbkugeltemperatur zeigt Abbildung 6.12. Wieder sind die Veränderungen bezogen auf den

6 Ergebnisse und Diskussion

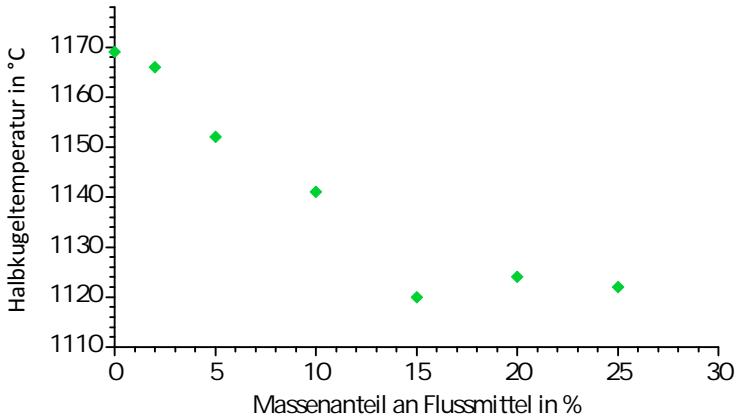


Abbildung 6.11: Halbkugeltemperaturen verschiedener Mischungen von A 107 A mit Bismutborat

Wert bei 0 Massen-% und die Temperaturen in Kelvin verwendet worden.

Abbildung 6.12 zeigt deutlich, dass für das Lot A 107 A – im Gegensatz zum Lot A 001 A – Erweichungs- und Halbkugeltemperatur vom Bismutborat nicht gleichmäßig beeinflusst werden. Während die Halbkugeltemperatur um etwa 50 °C sinkt, sinkt die Erweichungstemperatur nur um 16 °C. Dieser Unterschied wird möglicherweise durch eine Kristallisation der Proben verursacht. Für den Fügeprozess des Laserlötens ist allerdings ohnehin die (niedrigere) Viskosität des Halbkugelpunktes entscheidend.

6.3.3 Veränderung der Kristallisationsneigung von A 107 A durch Zugabe von Bismutborat

Fügeversuche wurden an der TU Dresden mit dem reinen Lot A 107 A sowie mit einer Mischung von 90 Massen-% A 107 A

6.3 Versuche zur Anpassung der Viskosität

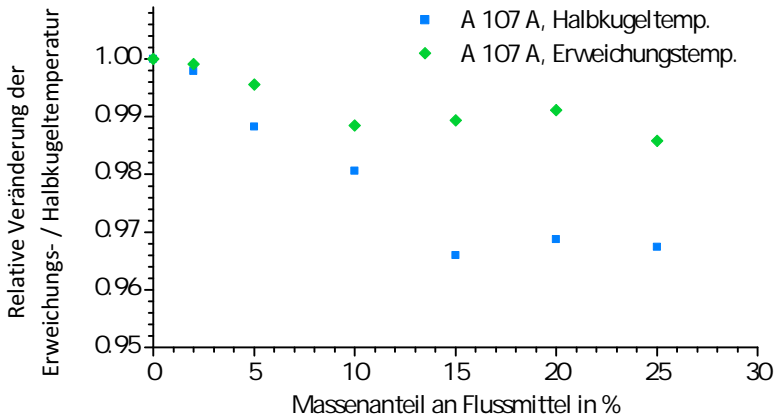


Abbildung 6.12: Vergleich der Veränderung von Halbkugel- und Erweichungstemperaturen verschiedener Mischungen von A 001 A mit Bismutborat

mit 10 Massen-% Bismutborat durchgeführt. Als zu fügende Keramik wurde ZrO_2 -Keramik gewählt. Ein Fügeverbund ließ sich mit beiden Loten erfolgreich erreichen. Auch eine Absenkung der Fügetemperatur durch die Bismutboratzugabe wurde beobachtet. Abbildung 6.13 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM-Aufnahme) des Fügespaltes zweier Y-stabilsierter ZrO_2 -Keramikstäbchen, die mit dem Lot A 107 A gelötet wurden.

In der REM-Aufnahme zeigt sich das Lot als eine homogene, nur wenige Blasen enthaltende Schicht mit einer gleichmäßigen Dicke von etwa $20\ \mu\text{m}$. Zum Vergleich zeigt Abbildung 6.14 eine REM-Aufnahme des Fügespaltes zwischen zwei Y-stabilsierten ZrO_2 -Stäbchen, die mit einer Mischung vom A 107 A mit 10 Massen-% Bismutborat gefügt wurden.

Auch nach der Zugabe von 10 Massen-% Bismutborat hat das Lot eine gleichmäßige Dicke von ca. $20\ \mu\text{m}$ und enthält keine Blasen. Die REM-Aufnahme zeigt jedoch deutlich die Bildung einer

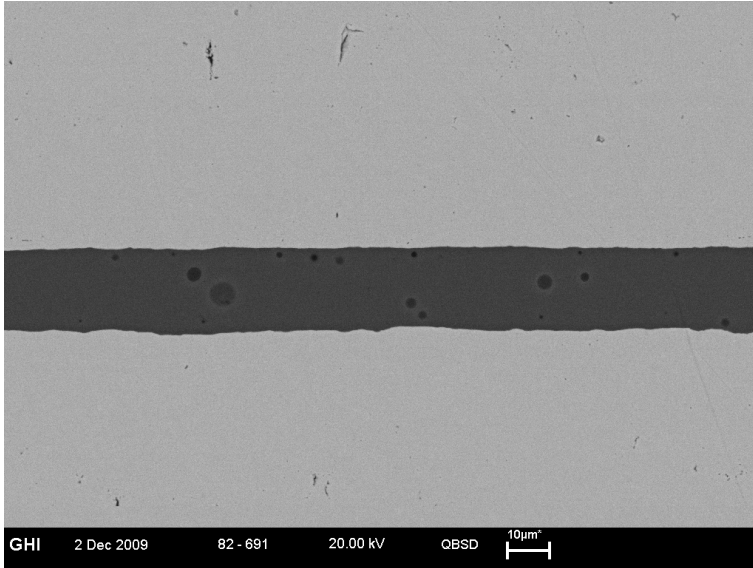


Abbildung 6.13: REM-Aufnahme des Lötspaltes zwischen zwei ZrO_2 -Stäbchen, Lot: reines A 107 A

kristallinen Phase im Lot, die beim Fügen mit reinem Lot A 107 A nicht vorhanden war.

Das als Flussmittel zugesetzte Bismutborat erhöht folglich die Kristallisationsneigung des Lotes, was wegen der besseren Eigenschaften von Glaskeramiken gegenüber den ursprünglichen Gläsern durchaus ein positiver Effekt ist.

Die Kristallphase konnte als Anorthit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) identifiziert werden. Die Restglasphase enthielt neben dem Flussmittel Bismutborat und dem in der Glaszusammensetzung enthaltenen Boroxid die Oxide Aluminiumoxid, Calciumoxid und Siliciumoxid, die in ihrem Verhältnis einer Phasenzusammensetzung von Wollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und Gehlenit ($2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) im Verhältnis 2:1 und damit den konstitutionellen Phasen der Restglasphase entsprechen. Die Bildung von Anorthit war zu erwarten, wie das

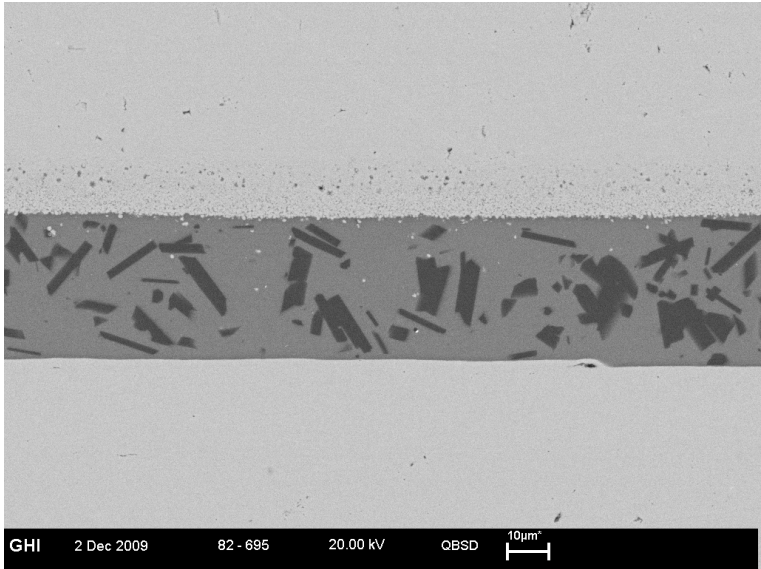


Abbildung 6.14: REM-Aufnahme des Lötspaltes zwischen zwei ZrO_2 -Stäbchen, Lot: A 107 A mit 10 Ma.-% Bismutborat

Koexistenzdreieck des Phasendiagrammes zeigt (der entsprechende Ausschnitt ist in Abbildung 6.15 zu sehen). Als weitere Phasen wären die beiden weiteren koexistierenden Phasen Wollastonit und Gehlenit zu erwarten gewesen. Die in der Abbildung 6.15 durch rote Pfeile angedeutete Konnode, die die ursprüngliche Glaszusammensetzung mit dem Anorthit verbindet, endet auf der Linie Wollastonit - Gehlenit allerdings auf einer eutektischen Rinne; daher kristallisiert die Restglasphase nicht weiter aus. Durch die Kristallisation des Anorthits bei der Liquidustemperatur der Gesamtglaszusammensetzung (ohne Boroxid bei $1265\text{ }^\circ\text{C}$) steigt die Liquidustemperatur der verbleibenden Mischung an (ohne Boroxid auf $1318\text{ }^\circ\text{C}$). Da diese Temperatur jedoch bereits deutlich unterschritten ist, ist die Viskosität der Schmelze bereits zu hoch, als dass es zu weiterer Kristallisation kommen könnte.

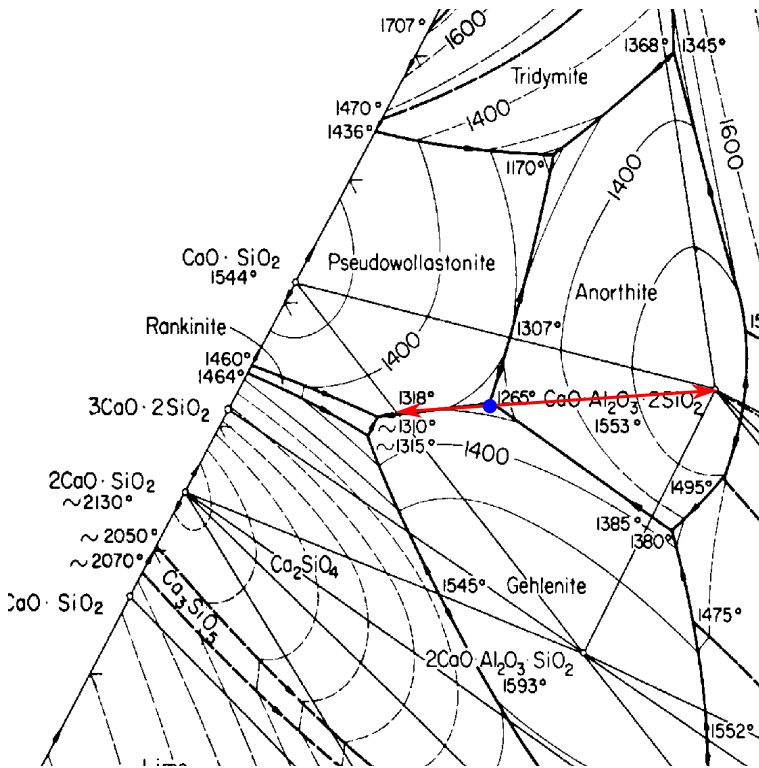


Abbildung 6.15: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm CaO–Al₂O₃–SiO₂ (modifiziert nach [58]); die Glaszusammensetzung im Eutektikum ist durch einen blauen Punkt markiert, die roten Pfeile zeigen die entstehenden Phasen, nämlich Anorthit (kristallin) sowie eine glasige Restglasphase entsprechend den Phasen Wollastonit - Gehlenit im Verhältnis 2:1

Der Kristallisationsgrad einer solchen Mischung aus einem Ursprungsglas und einem kristallisationsfördernden Flussmittel kann daher durch die Wahl der chemischen Zusammensetzung des Lotes und damit seiner Lage im Phasendiagramm beeinflusst werden: Wenn keine vollständige Kristallisation und damit eine Restglasphase gewünscht sind, sollte man eine Zusammensetzung wählen, für die die Konnode auf einer Seite in einer eutektischen Rinne endet. Will man eine möglichst vollständige Kristallisation erreichen, sollte man einen Zusammensetzungspunkt wählen, bei dem die Konnode gerade nicht in einer eutektischen Rinne endet.

6.3.4 A 107 A mit Lithiumwolframat

Die Ergebnisse der erhitzenmikroskopischen Analyse der Mischungen von A 107 A mit Lithiumwolframat (Li_2WO_4) werden in Tabelle 6.17 gezeigt. Auf die Auswertung der Erweichungstemperatur wurde verzichtet, da diese zum einen für Hochtemperaturlote nicht relevant ist und zum anderen die Bestimmung aufgrund der Definition schwierig war, was die Vergleichbarkeit erschwerte. Dafür wurde die Fließtemperatur der Mischungen bestimmt.

Sowohl Halbkugeltemperatur als auch Fließtemperatur können durch die Zugabe von Li_2WO_4 abgesenkt werden. Der Effekt auf die Halbkugeltemperatur ist stärker als bei der Verwendung von Bismutborat als Flussmittel: Sie kann um bis zu 108°C (bei 25 Massen-% Li_2WO_4) abgesenkt werden. Auch wird hier, im Gegensatz zur Verwendung von Bismutborat, bis zu einem Massenanteil von 25 % Li_2WO_4 kein stationärer Wert der Halbkugeltemperatur erreicht.

6.3.5 A 107 A mit Lithiumvanadat

Die Ergebnisse der erhitzenmikroskopischen Analyse der Mischungen von A 107 A mit Lithiumvanadat (LiVO_3) werden in

Tabelle 6.17: Temperaturen der charakteristischen Punkte für verschiedene Mischungen von A 107 A mit Lithiumwolframat

Massenanteil Lithium- wolframat in %	Halbkugel- temperatur in °C	Fließ- temperatur in °C
0	1152	1161
2	1135	1155
5	1123	1131
10	1107	1112
15	1086	1095
20	1067	1078
25	1044	1072

Tabelle 6.18 zusammengefasst. Auch hier wurden der Halbkugel- und der Fließpunkt betrachtet.

Die Halbkugeltemperatur konnte bei 25 Massen-% LiVO_3 um 250°C gesenkt werden. Auch hier wurde kein stationärer Wert erreicht.

6.3.6 A 107 A mit Lithiummolybdat

Tabelle 6.19 zeigt die Ergebnisse der erhaltungsmikroskopischen Untersuchungen der Mischungen von A 107 A mit Lithiummolybdat (Li_2MoO_4). Die Proben ab einem Lithiummolybdatgehalt von 10 Massen-% wurden mehrfach untersucht; für diese ist in der Tabelle der Mittelwert der Ergebnisse angegeben. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen finden sich im Anhang (siehe Tabellen A.6 und A.7).

Tabelle 6.18: Temperaturen der charakteristischen Punkte für verschiedene Mischungen von A 107 A mit Lithiumvanadat

Massenanteil Lithium- vanadat in %	Halbkugel- temperatur in °C	Fließ- temperatur in °C
0	1152	1161
2	1127	1136
5	1099	1106
10	1068	1073
15	1052	1058
20	1018	1032
25	902	913

Bei der Verwendung von Li_2MoO_4 als Flussmittel zeigt sich eine Abnahme der Halbkugeltemperatur um bis zu 78 °C bei 15 Massen-% Li_2MoO_4 . Danach steigt die Halbkugeltemperatur auf bis zu 1129 °C, das entspricht einer Zunahme um 55 °C gegenüber der Mischung mit 15 Massen-% Li_2MoO_4 . Diese Zunahme wird vermutlich durch die Kristallisation der Proben verursacht. Diese Vermutung wurde durch die optische Untersuchung der Proben gestützt: Die Proben zeigten nach der Messung eine Trübung, die ebenfalls auf eine Kristallisation hindeutete.

6.3.7 Zusammenfassung: Vergleich der verwendeten Flussmittel

Der Vergleich der einzelnen Flussmittel ergibt, dass sie alle geeignet sind, die Halbkugeltemperatur herabzusetzen. In der vorlie-

Tabelle 6.19: Temperaturen der charakteristischen Punkte für verschiedene Mischungen von A 107 A mit Lithiummolybdat

Massenanteil Lithium- molybdat in %	Halbkugel- temperatur in °C	Fließ- temperatur in °C
0	1152	1161
2	1134	1149
5	1120	1124
10	1090	1104
15	1074	1142
20	1086	1176
25	1129	1213

genden Arbeit hatte bei Betrachtung des Lotes A 107 A Lithiumvanadat den größten Effekt auf die Halbkugeltemperatur, aber auch Lithiumwolframat war gut geeignet. Bismutborat und Lithiummolybdat erhöhten die ohnehin vorhandene Kristallisationsneigung des Lotes, was allerdings keine schlechte Eigenschaft sein muss, falls die Kristallisationsgeschwindigkeit nicht zu groß wird, so dass eine gute Benetzung stattfinden kann. Insgesamt ist die Zugabe von niedrigschmelzenden Flussmitteln, wie sie auch von [36] beschrieben wird, ein probates Mittel zur Senkung der Verarbeitungstemperatur und damit zur Anpassung eines Lotes an eine prozessbedingte Fügetemperatur.

6.4 Modellierung einzelner Lotzusammensetzungen mit FactSage

Zur Vervollständigung und Überprüfung der vorhandenen Phasendiagramme sowie der Daten der einzelnen entwickelten Lote wurde die Software FactSage eingesetzt.

6.4.1 System BaO–MgO–B₂O₃–SiO₂

In diesem System wurde zunächst das Lot A 001 A untersucht. Die Auswertung der experimentellen Daten hatte gezeigt, dass es sich hier um ein vielversprechendes Lot zum Fügen von sowohl Al₂O₃- als auch ZrO₂- Keramik handelt. Der mit FactSage modellierte Phasenbestand im thermodynamischen Gleichgewicht ist in Abbildung 6.16 gezeigt.

Die Solidustemperatur kann aus der Modellierung als $(1166 \pm 2)^\circ\text{C}$ bestimmt werden. Ab etwa 1220°C setzt ein rasches

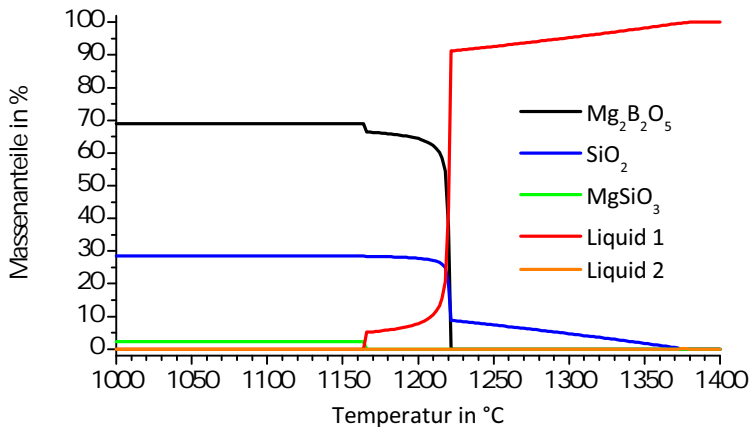


Abbildung 6.16: Phasenbestand des Lotes A 001 A im thermodynamischen Gleichgewicht, FactSage-Modellierung

Aufschmelzen ein. Dieser Pseudoliquidus (bei dem immerhin mehr als 90 % der Masse im flüssigen Zustand vorliegen) kann auch die Erklärung liefern, warum im ursprünglich verwendeten Phasendiagramm von H.J. Kuzel der Liquidus als 1186 °C angegeben wird [79]. Laut Modellierung liegt die Liquidustemperatur bei (1374 ± 2) °C.

Die laut der Modellierungsergebnisse bei der Kristallisation des Lotes A 001 A zu erwartenden Phasen sind $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, MgSiO_3 sowie SiO_2 . Die Phasen $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ und MgSiO_3 wurden auch experimentell mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse bestätigt (vgl. Tabelle 6.3). Die Phase SiO_2 verbleibt offensichtlich in der Restglasphase und konnte folglich mit der Röntgenbeugungsanalyse nicht gefunden werden; dies würde auch dazu führen, dass das Lot als nicht geeignet eingestuft werden würde.

Im Folgenden wurde FactSage dazu verwendet, ein Phasendiagramm des Systems $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ zu erstellen. Dieses sollte Informationen über invariante Punkte und Mischungslücken enthalten. In Abbildung 6.17 ist das Ausgangsphasendiagramm gezeigt. Eingezeichnet sind die im System auftretenden Phasen sowie die Zusammensetzung des Lotes A 001 A.

Um das Phasendiagramm weiter zu verfeinern, wurden entlang der quasibinären Schnitte binäre Phasendiagramme modelliert. Dies ermöglicht einen Einblick in das System während des Aufheizens und Abkühlens und zeigt z.B. Mischungslücken und eutektische Zusammensetzungen. Als Beispiele sind im Folgenden die quasibinären Schnitte $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5-\text{MgSiO}_3$ (Abbildung 6.18a) sowie $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ (Abbildung 6.18b) gezeigt.

In Abbildung 6.18a ist leicht zu erkennen, dass die eutektische Temperatur des Schnittes $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5-\text{MgSiO}_3$ bei etwa 1145 °C und einem Massenanteil an MgSiO_3 von etwa 54 % liegt. Bei einem höheren MgSiO_3 -Anteil verhält sich das System sehr „unruhig“, d.h. es kommt während des Aufheizens bzw. Abkühlens zu häufigen Änderungen der vorliegenden Kristallphasen. Da diese häufig

6.4 Modellierung einzelner Lotzusammensetzungen mit FactSage

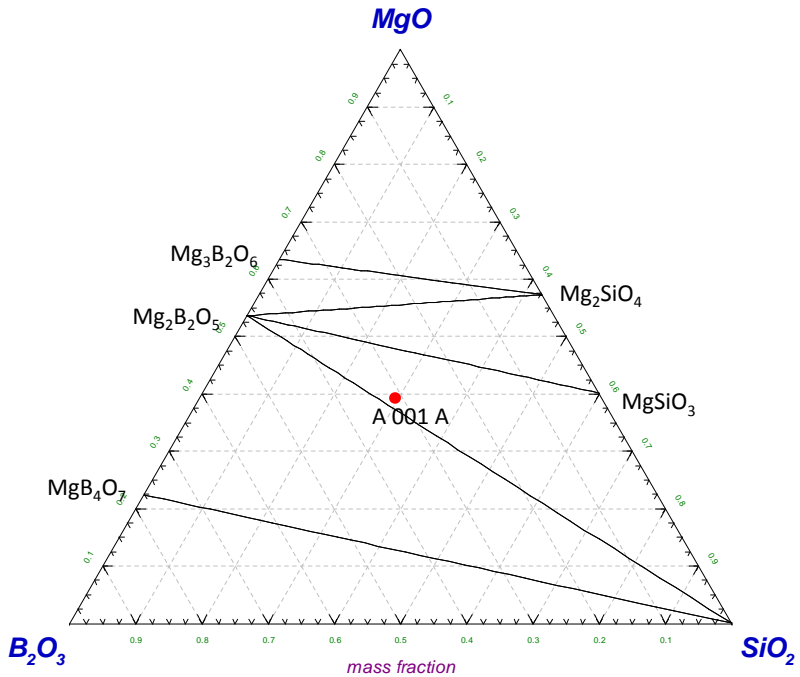
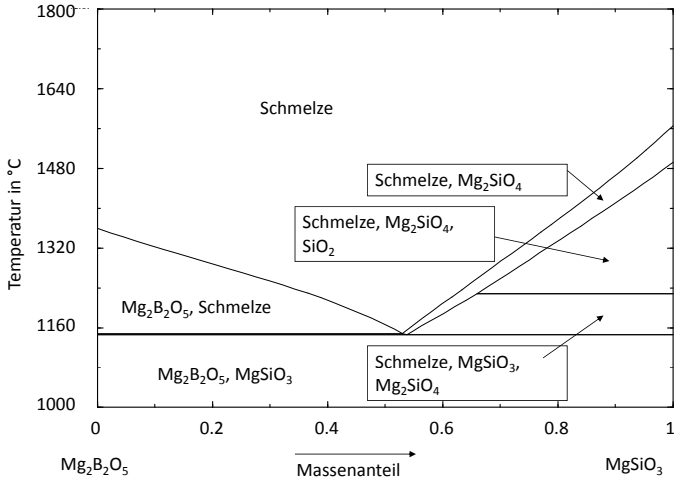
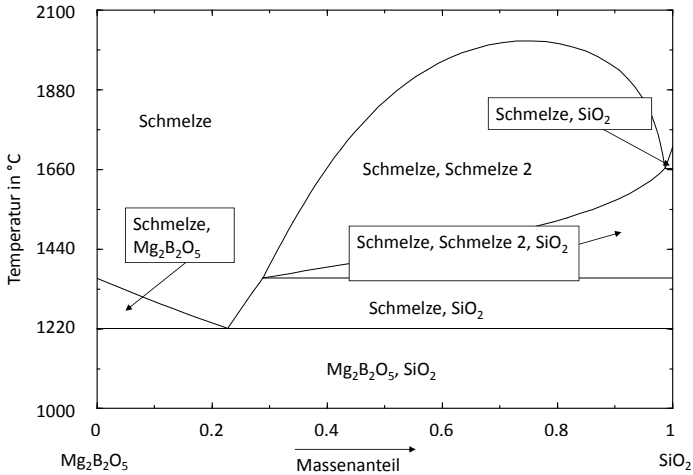


Abbildung 6.17: Phasendiagramm des Systems MgO–B₂O₃–SiO₂, die Lage des Lotes A 001 A ist durch einen roten Punkt gekennzeichnet, generiert mit FactSage, modifiziert

6 Ergebnisse und Diskussion



(a) Quasibinäarer Schnitt $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ – MgSiO_3



(b) Quasibinäarer Schnitt $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ – SiO_2

Abbildung 6.18: Beispiele für quasibinääre Schnitte, generiert mit FactSage

6.4 Modellierung einzelner Lotzusammensetzungen mit FactSage

mit Volumenänderungen einher gehen, ist eine Lotentwicklung in diesem Zusammensetzungsbereich des Systems nicht sinnvoll. Bei MgSiO_3 -Anteilen unterhalb der eutektischen Zusammensetzung verhält sich das System dagegen eher ruhig. Hier ist eine Lotentwicklung durchaus möglich.

Die eutektische Temperatur des in Abbildung 6.18b gezeigten Schnittes $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ liegt bei 1220°C und einem Massenanteil SiO_2 von etwa 23 %. Bei höheren SiO_2 -Gehalten erstreckt sich eine weitreichende Mischungslücke, bei der es sich um einen Teil der ebenfalls sehr ausgedehnten Mischungslücke zwischen B_2O_3 und SiO_2 handelt. Diese findet sich auch im Phasendiagramm von [79]. Auch bei diesem quasibinären Schnitt wird deutlich, dass eine Lotentwicklung im Bereich höherer SiO_2 -Gehalte nicht sinnvoll ist.

Die auf diese Weise gewonnenen Informationen über die quasibinären Schnitte wurden im Phasendiagramm des Systems $\text{MgO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ gesammelt. Das so erstellte Phasendiagramm ist in Abbildung 6.19 gezeigt.

6.4.2 System $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

In der Factsage-Modellierung wurden nur die Lote A 106 A bis A 108 A betrachtet, da die Lote A 101 A bis A 104 A aufgrund der Bildung von SiO_2 bei der Kristallisation nicht zum Fügen geeignet waren. Die Modellierung des Phasenbestands der betrachteten Lote lieferte unter anderem den Anteil an Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht. Da es sich bei dem Lot A 105 A um eine eutektische Zusammensetzung handelt, sollte diese bei 1265°C [58] schlagartig aufschmelzen. Daher wurde auf eine Modellierung des Schmelzverhaltens verzichtet und die Werte von Hand eingetragen. Die Ergebnisse der Modellierung wurden dazu verwendet, die Liquidustemperaturen

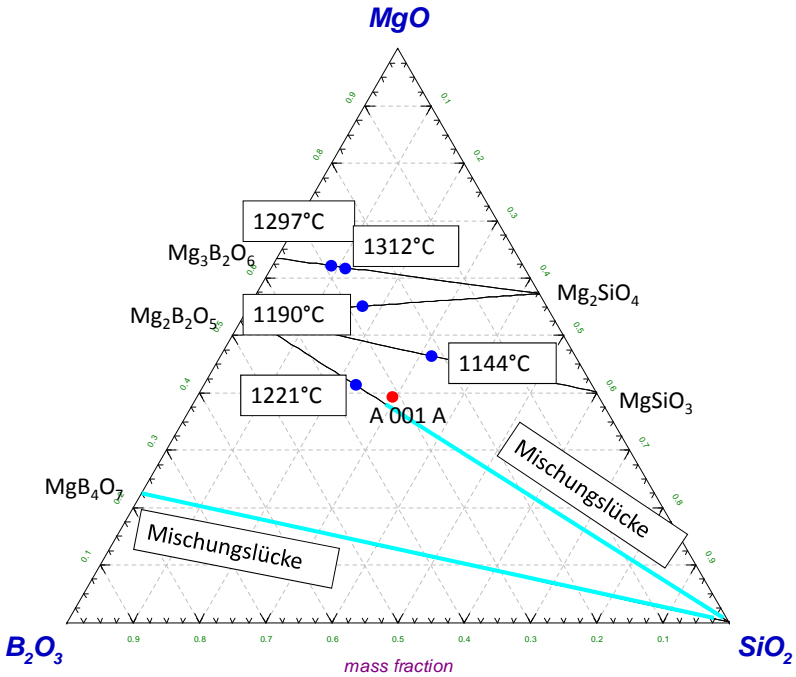


Abbildung 6.19: Phasendiagramm des Systems MgO–B₂O₃–SiO₂ mit den aus den quasibinären Schnitten abgeleiteten Informationen über eutektische Temperaturen (blaue Punkte) und Mischungslücken (hellblaue Linien), generiert mit FactSage, modifiziert

6.4 Modellierung einzelner Lotzusammensetzungen mit FactSage

der Lote zu untersuchen und zu vergleichen. Abbildung 6.20 zeigt das Ergebnis dieses Vergleiches.

In Abbildung 6.20 wird deutlich, dass durch die Zugabe von B_2O_3 die Liquidustemperaturen sinken. Durch Zugabe von B_2O_3 wird das bei Lot A 105 A vorliegende Eutektikum bei den übrigen drei Loten verlassen. Zwischen der Solidustemperatur und der Liquidustemperatur liegt hier ein Schmelzbereich, in dem einzelne Phasen flüssig in der Schmelze und andere in fester Form vorliegen. Das Verständnis des Aufschmelzverhaltens ist für die Auslegung eines evtl. auszulegenden Sinterprozesses von Interesse: Während z.B. bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ das Lot A 105 A noch vollständig in fester Form vorliegt, liegt bei dieser Temperatur der Massenanteil an Schmelze für das Lot A 106 A bei etwa 27 %, für das Lot A 107 A bei etwa 49 % und für das Lot A 108 A bei ungefähr 71 %.

Daneben wurden die mit Factsage berechneten Phasenbestände auch in Hinblick auf die enthaltenen Kristallphasen im thermodynamischen Gleichgewicht ausgewertet. Beispielhaft ist in Ab-

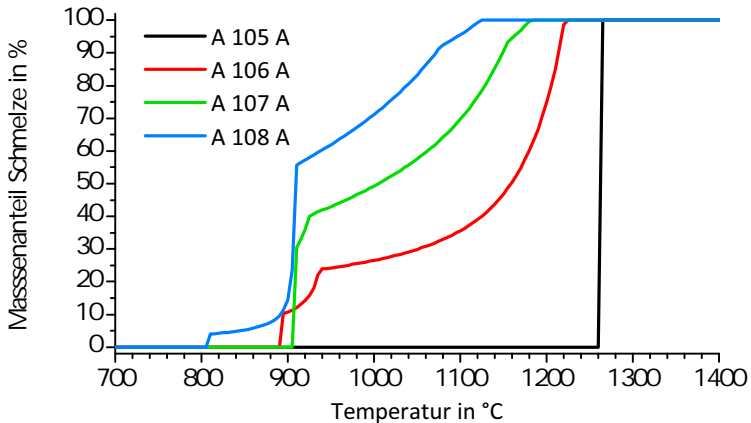


Abbildung 6.20: Massenanteil an flüssiger Phase in Abhängigkeit von der Temperatur; Lote A 105 A bis A 108 A

6 Ergebnisse und Diskussion

bildung 6.21 die Modellierung des Phasenbestandes für das Lot A 107 A gezeigt.

Aus der Modellierung kann der zu erwartende Phasenbestand nach der Sinterung des Lotes abgelesen werden. Im Fall von A 107 A sind dies die Phasen Anorthit (CaSi_2O_7 ; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) und Wollastonit (CaSiO_3 ; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) sowie eine Calciumborosilicatphase (C_2BS_2 ; $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) und eine Calciumboratphase (C_2B ; $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$). Die bei niedrigen Temperaturen auftretenden Phasenumwandlungen wie z.B. zum Grossular (C_3AS_3 ; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) finden nur bei sehr langsamen Abkühlraten statt und sind daher für technische Anwendungen wie die Lotentwicklung nicht relevant.

Mit Hilfe der XRD konnten die Phasen Anorthit und Wollastonit im kristallisierten Lot nachgewiesen werden. Daneben wurde der Danburit gefunden. Bei diesem handelt es sich um ein Calciumborosilicat mit der Formel C_2BS_2 ($2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Es ist

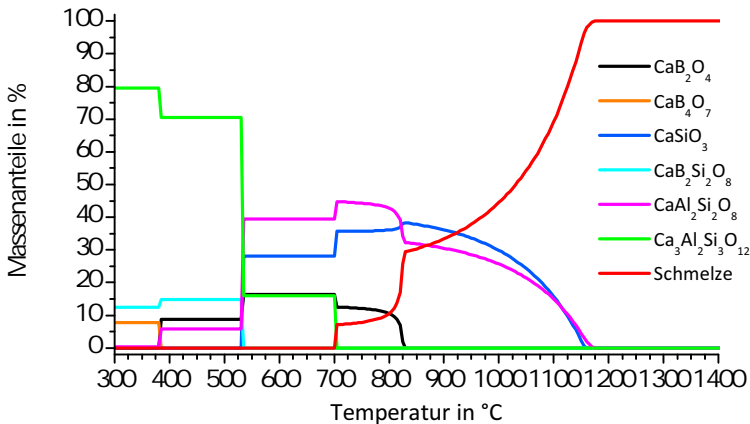


Abbildung 6.21: Phasenbestand (Massenanteile) der im thermodynamischen Gleichgewicht auftretenden Phasen bei der Kristallisation von Lot A 107 A

6.4 Modellierung einzelner Lotzusammensetzungen mit FactSage

zwar nicht identisch mit den von FactSage vorhergesagten Phasen, ähnelt diesen jedoch stark.

In den der Abbildung 6.21 zugrunde liegenden Daten ist die chemische Zusammensetzung der Schmelze an jedem Datenpunkt bekannt. Daher kann diese zur Berechnung der Viskosität η der Schmelze verwendet werden. Da es sich durch die gleichzeitig vorliegenden festen Phasen um ein zweiphasiges System handelt (die Krieger-Dougherty-Gleichung verwendet ein mechanisch-rheologisches Modell, deshalb werden alle festen Phasen als „solid“ zusammengefasst), muss – nach der in Abschnitt 3.4.1 vorgestellten Krieger-Dougherty-Gleichung [52] – zur Berechnung der endgültigen Viskosität η_{eff} des Gesamtsystems noch der Anteil an vorliegender kristalliner Phase einbezogen werden. Dadurch lässt sich die Viskosität der Lotes A 107 A im Grenzfall des vollständigen thermodynamischen Gleichgewichtes berechnen. Im Gegensatz dazu kann nach Lakatos die Viskosität der Schmelze im Falle vollständiger Glasbildung als weiterem Grenzfall berechnet werden. Die errechneten Viskositäten wurden mit experimentell erhaltenen Viskositätswerten des Lotes A 107 A verglichen (Abbildung 6.22).

Es ist deutlich erkennbar, dass die experimentellen Werte gut mit der Berechnung nach Lakatos übereinstimmen. In der Realität kann sich ein Lot nur zwischen den beiden Grenzfällen der vollständigen Glasbildung einerseits und des vollständigen thermodynamischen Gleichgewichtes andererseits bewegen. Das bedeutet, dass die Viskosität des Lotes nur im Bereich zwischen der grünen und der schwarzen Kurve liegen kann.

6 Ergebnisse und Diskussion

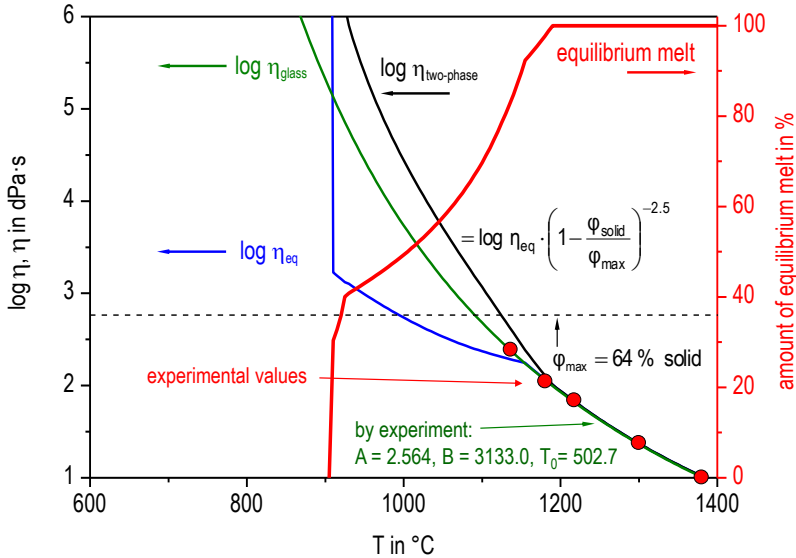


Abbildung 6.22: Massenanteil an Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht sowie berechnete Viskositätswerte in Abhängigkeit von der Temperatur; rote Kurve: Anteil an Schmelze, blaue Kurve: berechnete Viskosität im thermodynamischen Gleichgewicht, schwarze Kurve: aus der blauen Kurve berechnete Viskosität des zweiphasigen Systems, grüne Kurve: Viskosität des Glases nach Lakatos, rote Punkte: experimentelle Werte [4]

6.5 Modellierung mit SciGlass

6.5.1 Modellierung der Temperatur-Viskositäts-Abhängigkeit

Die experimentell ermittelte Viskosität des Lotes A 107 S wurde weiterhin mit der mit SciGlass berechneten Viskosität für die gleiche Lotzusammensetzung verglichen. Bei dem Lot A 107 S handelte es sich um ein Lot mit der gleichen Zusammensetzung

wie A 107 A, das jedoch im größeren Maßstab bei der Firma Schott (Schott, Deutschland) erschmolzen worden war. Dazu wurden mit dem in SciGlass hinterlegten Modell nach Priven die Temperaturen zu den Viskositätspunkten $\log \eta = 2$, $\log \eta = 4$ und $\log \eta = 6$ berechnet und daraus die Viskositäts-Temperatur-Kurve bestimmt. Der Vergleich der berechneten Kurve mit der aus den experimentellen Daten ermittelten Kurve findet sich in Abbildung 6.23.

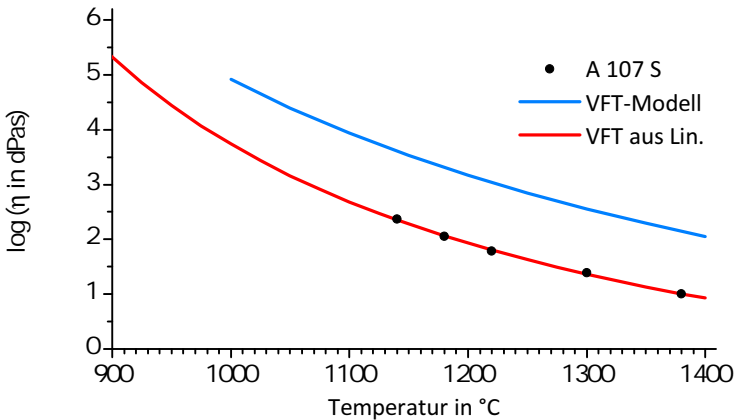


Abbildung 6.23: Vergleich der experimentell ermittelten (rote Kurve) mit der von SciGlass vorhergesagten (blaue Kurve) Viskositäts-Temperatur-Kurve; schwarze Punkte: Messpunkte der statischen Viskositätsmessungen

In Abbildung 6.23 zeigt sich eine deutliche Differenz zwischen der experimentell ermittelten und der mit SciGlass berechneten Kurve.

In der folgenden Tabelle 6.20 sind zum Vergleich mit SciGlass berechnete und mit Hilfe der DTA gemessene Glasübergangstemperaturen T_g für ausgewählte Lote gesammelt.

In Tabelle 6.20 zeigt sich, dass die Genauigkeit der von der Modellierung vorhergesagten Werte für die Glasübergangstemperatur je

Tabelle 6.20: Vergleich mit SciGlass berechneter und gemessener Glasübergangstemperaturen T_g für verschiedene Lote

Lot	T_g (berechnet) in °C	T_g (gemessen, DTA) in °C
A 001 A	607	654
A 002 A	654	661
A 003 A	645	641
A 007 A	636	635
A 008 A	653	656
A 101 A	769	786
A 102 A	680	743
A 103 A	697	720
A 104 A	703	693
A 105 A	745	790
A 106 A	685	745
A 107 A	632	714
A 108 A	631	700

nach der chemischen Zusammensetzung stark schwankt. So ist die Vorhersage für die Lote aus dem System $\text{BaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit Ausnahme der Vorhersage für das Lot A 001 A ziemlich genau. Für das System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ist die Vorhersage dagegen eher ungenau, was in Anbetracht der Tatsache, dass es sich um ein gut untersuchtes und sehr grundlegendes System in der Glasherstellung und -entwicklung handelt, eher überraschend ist.

Insgesamt ist daher eine experimentelle Überprüfung der durch Modellierung erhaltenen Ergebnisse immer notwendig.

6.5.2 Berechnung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Die Berechnung der Ausdehnungskoeffizienten der betrachteten Gläser wurde als Funktion der Zusammensetzung mit Hilfe von SciGlass durchgeführt. Dazu wurde das Berechnungsmodell nach Appen verwendet (siehe Tabelle 6.21).

Die bei der Berechnung erhaltenen Ausdehnungskoeffizienten gelten im Bereich von 20 °C bis 300 °C . Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen begannen jedoch erst bei 40 °C , daher konnten sie auch nur im Bereich 40 °C bis 300 °C ausgewertet werden. Die erwarteten Ungenauigkeiten durch diesen Fehler sind jedoch durch den annähernd linearen Verlauf der Ausdehnungskurve unterhalb von T_g nicht sehr hoch und begründen allenfalls geringe Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Ausdehnungskoeffizienten.

Bei der Messung der Probe des Lotes A 004 A zeigte sich, dass dieses nicht amorph, sondern kristallin vorlag. Dies bestätigte auch die Analyse mittels Röntgenbeugung. Der für das Lot A 004 A gemessene Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist daher nicht zum Vergleich mit dem berechneten Wert geeignet, der ausschließlich für ein Glas gilt. Bei den übrigen Ausdehnungskoeffizienten zeigt sich, dass die Genauigkeit der Berechnung stark von

der chemischen Zusammensetzung abhängt. Wie in Abschnitt 3.4.2 bereits erwähnt, beruht die Berechnung auf empirischen Daten. Daher stoßen die verwendeten Modelle für Spezialgläser mit ihren häufig ungewöhnlichen Zusammensetzungen schnell an ihre Grenzen. Die hier vorliegenden Berechnungen sind für die Lote A 101 A bis A 108 A relativ präzise, was sicherlich am sehr gut untersuchten Grundsystem der Gesteinsschmelzen liegt. Für die Lote A 102 A und A 103 A wurde wie oben beschrieben keine Charakterisierung vorgenommen, da sie sich insgesamt als unbrauchbar erwiesen hatten. Die Lote A 001 A bis A 008 A enthalten zwar auch keine sehr ungewöhnlichen Oxide, stammen jedoch im Vergleich zu gängigen Gläsern aus ungewöhnlichen Zusammensetzungsbereichen (z.B. hoher Anteil an MgO). Daher sind die berechneten Ausdehnungskoeffizienten hier weniger genau, die grundsätzlichen Trends werden jedoch korrekt abgebildet.

Tabelle 6.21: Vergleich mit SciGlass berechneter und gemessener thermischer Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene Lote

Lot	α (20 °C–300 °C, berechnet) in 10^{-6} K	α (40 °C–300 °C, gemessen) in 10^{-6} K
A 001 A	4.22	6.63 ± 0.08
A 002 A	8.03	7.69 ± 1.44
A 003 A	7.57	8.31 ± 0.02
A 004 A	2.11	(4.96 ± 0.03)
A 007 A	6.5	8.28 ± 0.04
A 008 A	5.24	7.39 ± 0.03
A 101 A	6.16	6.03 ± 0.05
A 102 A	5.90	n.b.
A 103 A	5.82	n.b.
A 104 A	5.41	5.90 ± 0.06
A 105 A	7.96	8.27 ± 0.02
A 106 A	7.80	8.42 ± 0.22
A 107 A	7.57	7.78 ± 0.02
A 108 A	7.38	7.62 ± 0.06

6 Ergebnisse und Diskussion

7 Zusammenfassung

Die Entwicklung von Glasloten für bestimmte Anwendungen und Herstellungsprozesse ist auch heute noch ein aufwändiger Prozess, was die vielen in der Literatur aufgezeigten Versuche, ein geeignetes Lot für z.B. die SOFC zu entwickeln, deutlich zeigen. Die Entwicklung folgt dabei häufig der Trial-and-Error-Methode, wobei das Ergebnis zwar funktionieren mag, jedoch aufgrund der fehlenden Systematik bei der Entwicklung nicht nachzuvollziehen ist, warum es funktioniert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Lote aus den beiden chemischen Systemen $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sowie $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ synthetisiert und charakterisiert. Die betrachteten Lote wurden zum Verbinden von Al_2O_3 -Keramik und ZrO_2 -Keramik in einem Laserlötprozess entwickelt. Die wichtigsten Vorteile der verwendeten Systeme sind ihre chemische Einfachheit sowie die Stabilität der gebildeten kristallinen Phasen. Die Lotauswahl erfolgte anhand von Phasendiagrammen und theoretischen Modellierungen. Die erhaltenen Lote wurden umfassend charakterisiert. Die Glasübergangstemperaturen, die Neigung zur Kristallisation sowie die Kristallisationstemperaturen wurden mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse bestimmt. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der glasigen und der kristallisierten Lote und der dilatometrische Erweichungspunkt wurden mit dem Dilatometer gemessen, wobei die Glasübergangstemperaturen ebenfalls bestimmt wurden. Die bei der Kristallisation entstehenden Phasen wurden mit Röntgenbeugungsanalysen festgestellt und mit vorher angefertigten Modellierungen verglichen.

Basierend auf den hergestellten Loten wurde ein Lot ausgewählt,

das gute Fügeergebnisse zeigte. Dieses wurde im weiteren an die Keramik und den Fügeprozess angepasst.

Ein wichtiger Parameter bei der Lotentwicklung ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des Lotes. Dieser muss eng an den Ausdehnungskoeffizienten der Keramik angepasst werden, um das Auftreten von thermischen Spannungen zu verhindern. Zur Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten wurden dem ausgewählten Lot Zuschlagstoffe zugegeben: Zur Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten wurde Wollastonit verwendet, zum Absenken wurde dem Lot Anorthit zugemischt. Beide Zuschlagstoffe sind koexistierende Phasen des zu optimierenden Lotes. Es konnte gezeigt werden, dass damit eine Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten möglich ist.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Viskosität. Auch diese konnte durch die Wahl geeigneter Zuschlagstoffe verringert werden. Hier wurden niedrigschmelzende kristalline Phasen wie z.B. Bismutborat zugegeben. Damit war es möglich, die als Maß für die Viskosität betrachtete Halbkugeltemperatur des betrachteten Lotes um bis zu 250 °C (bei Zugabe von 25 Massen-% Lithiumvanadat) zu senken.

Basierend auf den vorgestellten Ergebnissen ist es möglich, ein Baukastensystem zur Lotentwicklung zu erstellen. Dabei können einige grundlegend geeignete Lote ausgewählt und dann durch die Auswahl geeigneter Zuschlagstoffe an die Anforderung des gewünschten Herstellprozesses sowie der gewählten Keramik angepasst werden. Dadurch kann die Entwicklung von Lotes für neue Anwendungen zukünftig erheblich vereinfacht werden.

Eine Ausweitung der Untersuchungen auf andere Systeme, wie beispielsweise phosphatbasierte Gläser, wäre geeignet, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Glassysteme sicherzustellen.

Literaturverzeichnis

- [1] DIN ISO 857-2:2007: *Schweißen und verwandte Prozesse-Begriffe- Teil 2: Weichlöten, Hartlöten und verwandte Begriffe*. März 2007
- [2] HULL, Albert W. ; BURGER, E.E.: Glass-to-Metal Seals. In: *Journal of Applied Physics* 5 (1934), Nr. 12, S. 384–405
- [3] DIN 8593-0:2003: *Fertigungsverfahren Fügen - Teil 0: Allgemeines - Einordnung, Unterteilung, Begriffe*. September 2003
- [4] RWTH AACHEN LEHRSTUHL FÜR GLAS UND KERAMISCHE VERBUNDWERKSTOFFE (GHI) UND INSTITUT FÜR WERKSTOFFANWENDUNGEN IM MASCHINENBAU (IWM): Fügen von keramischen Bauteilen durch laserinduziertes Löten - neue Simulationstools erschließen eine innovative Technologie, Verbundprojekt CeraJoin Abschlussbericht Teil I und II. TIB/UB Hannover, 2010. – Abschlussbericht. – Förderkennzeichen 03X0507
- [5] SCHUSSER, A. ; PASCUAL, M.J. ; PRANGE, A. ; DURÁN, A. ; CONRADT, R.: Characterization of a soldering system consisting of a glass from the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and wollastonite. In: *Ceramics International* 39 (2013), Nr. 4, S. 3753–3758
- [6] WUICH, Walter: *Löten kurz und bündig*. Vogel-Verlag, Würzburg, 1972 (Kamprath-Reihe kurz und bündig)
- [7] PHILLIPS, Charles J.: *Glass - Its Industrial Applications*. Reinhold Publishing Corporation, New York, Chapman & Hall, LTD, London, 1960

- [8] KNAPP, Oszkár ; KUNTH, Peter-Olaf (Hrsg.): *Technische Fortschrittsberichte*. Bd. 63: *Glaskeramiken und Schmelzsteine*. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, 1972
- [9] ALTHOF, Walter: *Festigkeitsverhalten von Metallklebungen mit glaskeramischen Klebstoffen im Temperaturbereich von +20 bis +650 °C*. Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt, 1968
- [10] HABENICHT, Gerd: *Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. 6., aktualisierte Auflage. Springer, 2009
- [11] TOMSIA, A.P ; PASK, J.A.: Glass-metal seals. In: NICHOLAS, M.G. (Hrsg.): *Joining of Ceramics*. Chapman and Hall, London, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1990, Kapitel 2, S. 7–30
- [12] VOGEL, Werner: *Glaschemie*. 2., durchgesehene Auflage. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979
- [13] SMEACETTO, Federico ; SALVO, Milena ; FERRARIS, Monica ; CHO, J. ; BOCCACCINI, A.R.: Glass-ceramic seal to join Crofer 22 APU alloy to YSZ ceramic in planar SOFCs. In: *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008), Nr. 1, S. 61–68
- [14] NICHOLAS, M.G.: Overview. In: NICHOLAS, M.G. (Hrsg.): *Joining of Ceramics*. Chapman and Hall, London, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1990, Kapitel 1, S. 1–6
- [15] SINGH, Raj N.: Sealing technology for solid oxide fuel cells (SOFC). In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 4 (2007), Nr. 2, S. 134–144
- [16] PASCUAL, M.J. ; GUILLET, A. ; DURÁN, A.: Optimization of glass-ceramic sealant compositions in the system MgO–BaO–SiO₂ for solid oxide fuel cells (SOFC). In: *Journal of Power Sources* 169 (2007), Nr. 1, S. 40–46
- [17] SMEACETTO, Federico ; SALVO, Milena ; FERRARIS, Monica ; CASALEGNO, Valentina ; ASINARI, Pietro: Glass and composite

- seals for the joining of YSZ to metallic interconnect in solid oxide fuel cells. In: *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008), Nr. 3, S. 611–616
- [18] BASU, Rajendra N.: Materials for Solid Oxide Fuel Cells. In: BASU, Rajendra N. (Hrsg.): *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. Springer, New York, 2007, Kapitel 12, S. 286–331
- [19] ZINCKE, Alfred ; SEWIG, Rudolf (Hrsg.): *Technisch-Physikalische Monographien*. Bd. 12: *Technologie der Glasverschmelzungen*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1961
- [20] SINGH, Raj N.: Self-repairable glass seals for solid oxide fuel cells. In: *Journal of Materials Research* 27 (2012), Nr. 15, S. 2055–2061
- [21] HSU, Jen-Hsien ; KIM, Cheol-Woon ; BROW, Richard K. ; SZABO, Joe ; CROUCH, Ray ; BAIRD, Rob: An alkali-free barium borosilicate viscous sealing glass for solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 270 (2014), S. 14–20
- [22] SINGH, Raj N. ; PARIHAR, Shailendra S.: Performance of Self-Healing Seals for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). In: BANSAL, Narottam P. (Hrsg.): *Advances in Solid Oxide Fuel Cells II*, 2006, S. 287–296
- [23] CHOU, Yeong-Shyung ; THOMSEN, Edwin C. ; WILLIAMS, Riley T. ; CHOI, J.-P. ; CANFIELD, Nathan L. ; BONNETT, Jeff F. ; STEVENSON, Jeffrey W. ; SHYAM, Amit ; LARA-CURZIO, Edgar: Compliant alkali silicate sealing glass for solid oxide fuel cell applications: thermal cycle stability and chemical compatibility. In: *Journal of Power Sources* 221 (2011), Nr. 5, S. 2709–2716
- [24] DONALD, I.W.: Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses. In: *Journal of materials science* 24 (1989), Nr. 12, S. 4177–4208

- [25] DEV, Bodhayan ; WALTER, Mark E. ; ARKENBERG, Gene B. ; SWARTZ, Scott L.: Mechanical and thermal characterization of a ceramic/glass composite seal for solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 245 (2014), S. 958–966
- [26] SCHWICKERT, T. ; SIEVERING, R. ; GEASEE, P. ; CONRADT, R.: Glass-ceramic materials as sealants for SOFC applications. In: *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik* 33 (2002), Nr. 6, S. 363–366
- [27] CHANG, Hsiu-Tao ; LIN, Chih-Kuang ; LIU, Chien-Kuo: Effects of crystallization on the high-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), Nr. 10, S. 3159–3165
- [28] RAPP, J.E.: Thermal Expansion Coefficient-Crystallinity Relations in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass Ceramics. In: *American Ceramic Society Bulletin* 52 (1973), Nr. 6, S. 499
- [29] FERGUS, Jeffrey W.: Sealants for solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 147 (2005), Nr. 1, S. 46–57
- [30] ZHANG, Teng ; TANG, Dian ; YANG, Hiswen: Can crystalline phases be self-healing sealants for solid oxide fuel cells? In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), Nr. 3, S. 1321–1323
- [31] ZHANG, Teng ; ZOU, Qi ; ZHANG, Jing ; TANG, Dian ; YANG, Hiswen: Development of ceramic sealant for solid oxide fuel cell application: Self-healing property, mechanical stability and thermal stability. In: *Journal of Power Sources* 204 (2012), S. 122–126
- [32] LIU, Wenning N. ; SUN, Xin ; KOEPEL, Brian ; KHALEEL, Mohammad: Experimental Study of the Aging and Self-Healing of the Glass/Ceramic Sealant Used in SOFCs. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 7 (2010), Nr. 1, S. 22–29
- [33] SOBOYEJO, Winston O. ; MERCER, Christopher ; SCHYMANSKI, Jason ; LAAN, Sieger R.: Investigation of Thermal Shock in a

- High-Temperature Refractory Ceramic: A Fracture Mechanics Approach. In: *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001), Nr. 6, S. 1309–1314
- [34] BOCCACCINI, D.N. ; CANNIO, M. ; VOLKOV-HUSOVIÆ, T.D. ; KAMSEU, E. ; ROMAGNOLI, M. ; VERONESI, P. ; LEONELLI, C. ; DLOUHY, I. ; BOCCACCINI, A.R.: Service life prediction for refractory materials. In: *Journal of materials science* 43 (2008), Nr. 12, S. 4079–4090
- [35] BOCCACCINI, D.N. ; CANNIO, M. ; VOLKOV-HUSOVIÆ, T.D. ; DLOUHY, I. ; ROMAGNOLI, M. ; VERONESI, P. ; LEONELLI, C.: Assessment of viscoelastic crack bridging toughening in refractory materials. In: *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008), Nr. 10, S. 1941–1951
- [36] WANKO, Eric: *Entwicklung eines neuen Konzepts zur Steuerung der thermischen Ausdehnung von glaskeramischen Verbundwerkstoffen mit angepasster Fließfähigkeit am Beispiel der Hochtemperatur-Brennstoffzelle*. Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, 2011
- [37] BUCHKREMER, H.P. ; CONRADT, R.: Durable sealing concepts with glass sealants or compression seals. In: VIELSTICH, M. (Hrsg.) ; YOKOKAWA, H. (Hrsg.) ; GASTEIGER, H.A. (Hrsg.): *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications* Bd. 5: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability. John Wiley & Sons Ltd., 2009, S. 579–590
- [38] KINGERY, W.D.: Note on Thermal Expansion and Microstresses in Two-Phase Compositions. In: *Journal of the American Ceramic Society* 40 (1957), Nr. 10, S. 351–352
- [39] NIELSEN, K.A. ; SOLVANG, M. ; NIELSEN, S.B.L. ; DINESEN, A.R. ; BEEAFF, D. ; LARSEN, P.H.: Glass composite seals for SOFC application. In: *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), Nr. 2, S. 1817–1822

- [40] SAKURAGI, Satomi ; FUNAHASHI, Yoshihiro ; SUZUKI, Toshio ; FUJISHIRO, Yoshinobu ; AWANO, Masanobu: Non-alkaline glass–MgO composites for SOFC sealant. In: *Journal of Power Sources* 185 (2008), Nr. 2, S. 1311–1314
- [41] WANG, Sea-Fue ; WANG, Yuh-Ruey ; HSU, Yung-Fu ; CHUANG, Ching-Chin: Effect of additives on the thermal properties and sealing characteristic of BaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramic for solid oxide fuel cell application. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), Nr. 19, S. 8235–8244
- [42] SEABAUGH, Matthew M. ; SABOLSKY, Kathy ; ARKENBERG, Gene B. ; JAYJOHN, Jerry L.: Composite Seal Development and Evaluation. In: BANSAL, Narottam P. (Hrsg.): *Advances in Solid Oxide Fuel Cells II*, 2006, S. 265–272
- [43] BOCCACCINI, A.R.: Sintering of glass matrix composites containing Al₂O₃ platelet inclusions. In: *Journal of materials science* 29 (1994), Nr. 16, S. 4273–4278
- [44] WEIL, K. S.: The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells. In: *JOM* 58 (2006), Nr. 8, S. 37–44
- [45] SUDWORTH, J.L.: The cell. In: SUDWORTH, J.L. (Hrsg.) ; TILLEY, A.R. (Hrsg.): *The Sodium Sulfur Battery*. Chapman and Hall, London, New York, 1985, Kapitel 1, S. 5–18
- [46] TILLEY, A.R. ; BONES, R.J. ; STACKPOOL, F.M.: Cell construction. In: SUDWORTH, J.L. (Hrsg.) ; TILLEY, A.R. (Hrsg.): *The Sodium Sulfur Battery*. Chapman and Hall, London, New York, 1985, Kapitel 8, S. 257–298
- [47] WEN, Zhaoyin ; GU, Zhonghua ; XU, Xiaohe ; CAO, Jiadi ; ZHANG, Fuli ; LIN, Zuxiang: Research activities in Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences on the solid electrolytes for sodium sulfur batteries. In: *Journal of Power Sources* 184 (2008), Nr. 2, S. 641–645
- [48] SONG, Shufeng ; WEN, Zhaoyin ; ZHANG, Qunxi ; LIU, Yu: A novel Bi-doped borosilicate glass as sealant for sodium sulfur

- battery. Part 1: Thermophysical characteristics and structure. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), Nr. 1, S. 384–388
- [49] JUNG, Keeyoung ; LEE, Solki ; KIM, Goun ; KIM, Chang-Soo: Stress analyses for the glass joints of contemporary sodium sulfur batteries. In: *Journal of Power Sources* 269 (2014), S. 773–782
- [50] BÖRNER, Floriana-Dana ; LIPPMANN, Wolfgang ; HURTADO, Antonio ; SCHÖN, Bastian: Glasses for laser joining of zirconia ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014), Nr. 3, S. 765–772
- [51] LAKATOS, T.: Viscosity-temperature relations in glasses composed of $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--Li}_2\text{O--CaO--MgO--BaO--ZnO--PbO--B}_2\text{O}_3$. In: *Glasteknisk Tidskrift* 31 (1976), Nr. 3, S. 51–54
- [52] KRIEGER, Irvin M. ; DOUGHERTY, Thomas J.: A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. In: *Transactions of The Society of Rheology (1957-1977)* 3 (1959), Nr. 1, S. 137–152
- [53] VOLF, Milos B.: *Glass Science and Technology*. Bd. 9: *Mathematical approach to glass*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1988
- [54] APPEN, A.A.: *Chemie des Glases*. 2. Auflage. Verlag Chemie, Leningrad, 1974. – zitiert nach: H. Scholze: *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*. Dritte, neu bearbeitete Auflage. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, 1988, S. 177
- [55] DONALD, I.W. ; MALLINSON, P.M. ; METCALFE, B.L. ; GERRARD, L.A. ; FERNIE, J.A.: Recent developments in the preparation, characterization and applications of glass-and glass-ceramic-to-metal seals and coatings. In: *Journal of materials science* 46 (2011), Nr. 7, S. 1975–2000

- [56] ZHANG, Teng ; ZOU, Qi: Tuning the thermal properties of borosilicate glass ceramic seals for solid oxide fuel cells. In: *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012), Nr. 16, S. 4009–4013
- [57] RIGBY, G.R. ; GREEN, A.T.: The thermal expansion characteristics of some calcareous and magnesian minerals. In: *Transactions of the British Ceramic Society* 41 (1942), S. 123–143
- [58] OSBORN, E.F. ; MUAN, A.: *Private Communication*. 1960. – Bilder und Daten entnommen aus: Phase Equilibria Diagrams Version 2.1 (The American Ceramic Society)
- [59] DONALD, I.W.: Preparation, properties and chemistry of glass-and glass-ceramic-to-metal seals and coatings. In: *Journal of materials science* 28 (1993), Nr. 11, S. 2841–2886
- [60] SALMANG, Hermann ; SCHOLZE, Horst ; TELLE, Rainer (Hrsg.): *Keramik*. Bd. 7., vollständig Neubearbeitete und erweiterte Auflage. Springer, 2007
- [61] MENZLER, N.H. ; BRAM, M. ; BUCHKREMER, H.P. ; STÖVER, D.: Development of a gastight sealing material for ceramic components. In: *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003), Nr. 3, S. 445–454
- [62] OKRUSCH, Martin ; MATTHES, Siegfried: *Mineralogie*. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 2010
- [63] KARGIN, Yu F. ; EGORYSHEVA, A.V.: Synthesis and Structure of the $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ Sillenite. In: *Inorganic Materials* 34 (1998), Nr. 7, S. 714–718. – Bilder und Daten entnommen aus: Phase Equilibria Diagrams Version 3.4.0 (ACerS-NIST)
- [64] ZARGAROVA, M.I. ; MUSTAFAEV, N.M. ; SHUSTER, N.S.: $\text{CuO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system. In: *Inorganic materials* 32 (1996), Nr. 1, S. 65–70

- [65] LEVIN, Ernest M. ; MCDANIEL, Clyde L.: The System $\text{Bi}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. In: *Journal of the American Ceramic Society* 45 (1962), Nr. 8, S. 355–360. – Daten entnommen aus: Phase Equilibria Diagrams Version 3.4.0 (ACerS-NIST)
- [66] CHANG, Luke L. ; SACHDEV, Suresh: Alkali Tungstates: Stability Relations in the Systems $\text{A}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3-\text{WO}_3$. In: *Journal of the American Ceramic Society* 58 (1975), Nr. 7–8, S. 267–270. – Daten entnommen aus: Phase Equilibria Diagrams Version 3.4.0 (ACerS-NIST)
- [67] PARMENTIER, M ; REAU, JM ; FOUASSIE, C ; GLEITZER, C: Lithium Polymolybdates and Polytungstates. In: *Bulletin de la Société Chimique de France* 5 (1972), S. 1743–1746. – Daten entnommen aus: Phase Equilibria Diagrams Version 3.4.0 (ACerS-NIST)
- [68] HOERMANN, Fritz: Beitrag zur Kenntnis der Molybdate und Wolframate. Die binären Systeme: $\text{Li}_3\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$, $\text{K}_3\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$, $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$, $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{K}_2\text{MoO}_4$. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 177 (1928), Nr. 2-3, S. 145–186. – Daten entnommen aus: Phase Equilibria Diagrams Version 3.4.0 (ACerS-NIST)
- [69] FOTIEV, A.A. ; GLAZYRIN, M.P ; BAUSOVA, N.V.: System $\text{V}_2\text{O}_5-\text{LiVO}_3$. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 13 (1968), Nr. 7, S. 1007–1010. – Bilder und Daten entnommen aus: Phase Equilibria Diagrams Version 2.1 (The American Ceramic Society)
- [70] WICKHAM, D.G.: A study of the solid solutions $\text{Li}_{1+\chi}\text{V}_3\text{O}_{8\pm\lambda}$ and the preparation of LiVO_3 and Li_3VO_4 . In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 27 (1965), Nr. 9, S. 1939–1946. – Bilder und Daten entnommen aus: Phase Equilibria Diagrams Version 2.1 (The American Ceramic Society)

- [71] REISMAN, Arnold ; MINEO, Joan: Compound repetition in oxide-oxide interactions: the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$. In: *The Journal of Physical Chemistry* 66 (1962), Nr. 6, S. 1181–1185. – Bilder und Daten entnommen aus: Phase Equilibria Diagrams Version 2.1 (The American Ceramic Society)
- [72] S.F. Solodovnikov ; BAZAROV, B.G. ; PYL'NEVA, N.A. ; BAZAROVA, Z.G. ; ZOLOTOVA, E.S. ; VASIL'EV, A.D.: $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$ Phase Diagram and Crystal Structure of $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 44 (1999), Nr. 6, S. 954–961. – Daten entnommen aus: Phase Equilibria Diagrams Version 3.4.0 (ACerS-NIST)
- [73] DIN 51004:1984: *Bestimmung der Schmelztemperaturen kristalliner Stoffe mit der Differenzthermoanalyse (DTA)*. Juni 1994
- [74] DIN 51730:1984: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens*. Mai 1984
- [75] DIN 51730:2007: *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens*. September 2007
- [76] SCHOLZE, H.: Der Einfluß von Viskosität und Oberflächenspannung auf erhitzungsmikroskopische Messungen an Gläsern. In: *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 39 (1962), Nr. 1, S. 63–68
- [77] PASCUAL, M.J. ; PASCUAL, L. ; DURÁN, A.: Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy. In: *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B* 42 (2001), Nr. 1, S. 61–66
- [78] PASCUAL, M.J. ; DURÁN, A. ; PRADO, M.O.: A new method for determining fixed viscosity points of glasses. In: *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B* 46 (2005), Nr. 5, S. 512–520

- [79] KUZEL, H.J.: Untersuchung des Dreistoffsystems $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. In: *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen* 100 (1963), Nr. 3, S. 322–338. – Daten entnommen aus: Phase Equilibria Diagrams Version 2.1 (The American Ceramic Society)
- [80] BÖRNER, Floriana-Dana / Technische Universität Dresden. 2008. – Projektinterne Kommunikation. – CeraJoin
- [81] CONRADT, Reinhard: Continuous Glass Fibers - Thermodynamics of Glass Melting Process. In: FREDERICK T. WALLENBERGER, Paul A. B. (Hrsg.): *Fiberglass and Glass Technology - Energy-Friendly Compositions and Applications*. Springer US, 2010

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

2.1	Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf Feststoffen; Beispiele	9
2.2	Ausbildung einer chemischen Reaktionsschicht beim Fügen zwischen Fügepartner (AISI 430: Interkonnektor für SOFC) und Lot, entnommen aus [17]	10
2.3	Funktionsprinzip einer SOFC	15
2.4	Prinzipieller Aufbau einer planaren (anodengestützten) SOFC-Zelle, entnommen aus [39]	16
2.5	Funktionsprinzip des Natrium-Schwefel-Akkumulators	18
2.6	Schnittzeichnung eines Natrium-Schwefel-Akkus, entnommen aus [47]	19
4.1	Ausschnitt aus dem Phasendiagramm $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (modifiziert nach [58])	35
4.2	Phasendiagramm $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ nach [63]	39
5.1	Schematisches Dilatogramm eines Glases; α_{Glas} : technischer Ausdehnungskoeffizient des Glases, α_{Schmelze} : technischer Ausdehnungskoeffizient der Schmelze, T_g : Glasübergangstemperatur, T_D : dilatometrischer Erweichungspunkt	43
5.2	Schematisches Ergebnis der DTA eines kristallisierenden Glases; T_g : Glasübergangstemperatur, T_x : Kristallisationstemperatur, T^m : Schmelztemperatur	45
5.3	Fixpunkte bei der erhaltungsmikroskopischen Untersuchung nach DIN 51730-1984	47
5.4	Quaternäres System $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; schattierte Bereiche: Mischungslücken (nach: [37])	53

5.5	Ternäres System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; grüner Punkt: Zusammensetzung A 101 A, roter Punkt: Zusammensetzung A 105 A (modifiziert nach [58])	54
6.1	DTA-Ergebnis der Messung von Lot A 001 A	66
6.2	Ergebnis der DTA-Messung von Lot A 007 A	70
6.3	Ergebnis der DTA-Messung von Lot A 107 A	77
6.4	Abhängigkeit der Mittelwerte der gemessenen technischen Ausdehnungskoeffizienten von Mischungen des Lotes A 107 A mit Wollastonit vom Massenanteil Wollastonit	83
6.5	Vergleich der Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse der kristallisierten Mischungen von Lot A 107 A mit Wollastonit	84
6.6	Ausschnitt aus dem Phasendiagramm $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, grünes Dreieck: Koexistenzdreieck von A 107 A; gestricheltes rotes Dreieck: metastabiles Koexistenzdreieck (modifiziert nach [58])	85
6.7	Abhängigkeit der Mittelwerte der gemessenen technischen Ausdehnungskoeffizienten von Mischungen des Lotes A 107 A mit Anorthit vom Massenanteil Anorthit	89
6.8	Halbkugeltemperaturen in Abhängigkeit vom Anorthitgehalt in der Probe	91
6.9	Halbkugeltemperaturen verschiedener Mischungen von A 001 A mit Bismutborat	93
6.10	Vergleich der Veränderung von Halbkugel- und Erweichungstemperaturen verschiedener Mischungen von A 001 A mit Bismutborat	94
6.11	Halbkugeltemperaturen verschiedener Mischungen von A 107 A mit Bismutborat	96
6.12	Vergleich der Veränderung von Halbkugel- und Erweichungstemperaturen verschiedener Mischungen von A 001 A mit Bismutborat	97

6.13	REM-Aufnahme des Lötspaltes zwischen zwei ZrO_2 - Stäbchen, Lot: reines A 107 A	98
6.14	REM-Aufnahme des Lötspaltes zwischen zwei ZrO_2 - Stäbchen, Lot: A 107 A mit 10 Ma.-% Bismutborat . . .	99
6.15	Ausschnitt aus dem Phasendiagramm $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (modifiziert nach [58]); die Glaszusammensetzung im Eutektikum ist durch einen blauen Punkt markiert, die roten Pfeile zeigen die entstehenden Phasen, nämlich Anorthit (kristallin) sowie eine glasige Restglasphase entsprechend den Phasen Wollastonit - Gehlenit im Verhältnis 2:1	100
6.16	Phasenbestand des Lotes A 001 A im thermodynami- schen Gleichgewicht, FactSage-Modellierung	105
6.17	Phasendiagramm des Systems $MgO-B_2O_3-SiO_2$, die Lage des Lotes A 001 A ist durch einen roten Punkt gekennzeichnet, generiert mit FactSage, modifiziert . .	107
6.18	Beispiele für quasibinäre Schnitte, generiert mit FactSage	108
6.19	Phasendiagramm des Systems $MgO-B_2O_3-SiO_2$ mit den aus den quasibinären Schnitten abgeleiteten In- formationen über eutektische Temperaturen (blaue Punkte) und Mischungslücken (hellblaue Linien), ge- neriert mit FactSage, modifiziert	110
6.20	Massenanteil an flüssiger Phase in Abhängigkeit von der Temperatur; Lote A 105 A bis A 108 A	111
6.21	Phasenbestand (Massenanteile) der im thermodyna- mischen Gleichgewicht auftretenden Phasen bei der Kristallisation von Lot A 107 A	112

6.22	Massenanteil an Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht sowie berechnete Viskositätswerte in Abhängigkeit von der Temperatur; rote Kurve: Anteil an Schmelze, blaue Kurve: berechnete Viskosität im thermodynamischen Gleichgewicht, schwarze Kurve: aus der blauen Kurve berechnete Viskosität des zwei-phasigen Systems, grüne Kurve: Viskosität des Glases nach Lakatos, rote Punkte: experimentelle Werte [4] .	114
6.23	Vergleich der experimentell ermittelten (rote Kurve) mit der von SciGlass vorhergesagten (blaue Kurve) Viskositäts-Temperatur-Kurve; schwarze Punkte: Messpunkte der statischen Viskositätsmessungen	115
A.1	Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$, aus [69] . .	147
A.2	Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$, aus [70]; die charakteristischen Temperaturen basieren auf [71] .	148
A.3	Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$, aus [71] . .	148
A.4	Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse von reinem gesintertem Wollastonit.	150
A.5	Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse von reinem Anorthit	150

Tabellenverzeichnis

2.1	Ausdehnungskoeffizienten verschiedener gängiger Werkstoffe	7
2.2	Thermische Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Keramiken	20
3.1	Appen-Faktoren einiger wichtiger Oxide aus [54] . . .	30
4.1	Thermische Ausdehnungskoeffizienten für Wollastonit	34
4.2	Thermische Ausdehnungskoeffizienten für Anorthit . .	36
4.3	Verwendete Flussmittel	38
4.4	Schmelzpunkte der verwendeten Flussmittel	40
5.1	Charakteristische Punkte sowie zugeordnete Viskositäten (nach [76] und [78])	48
5.2	Verwendete Rohstoffe und deren chemische Reinheiten	51
5.3	Lotzusammensetzungen im System BaO–MgO–B ₂ O ₃ –SiO ₂ (alle Angaben in Massen-%)	53
5.4	Theoretische Zusammensetzungen der Lote A 101 A bis A 108 A (alle Angaben in Massen-%)	55
5.5	Mischungen für die Lote A 007 A und A 008 A (angegeben sind jeweils die Massenanteile in %)	56
5.6	Maximaltemperaturen und Haltezeiten der Lote aus dem System BaO–MgO–B ₂ O ₃ –SiO ₂	57
5.7	Maximaltemperaturen und Haltezeiten der Lote aus dem System CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂	58
5.8	Gemengezusammensetzung für die Herstellung von Bismutborat	61

6.1	Verschiedene Bezeichnungen der auftretenden kristallinen Phasen	64
6.2	Analysen und Synthesen der Lote A 001 A bis A 004 A, Angaben in Ma.-%	65
6.3	Ergebnisse der Charakterisierung der Lote A 001 A bis A 004 A	68
6.4	Analysen und Synthesen für die Lote A 007 A und A 008 A; Angaben in Ma.-%	70
6.5	Ergebnisse der Charakterisierung der Lote A 007 A und A 008 A	71
6.6	Analysen und Synthesen der Lote A 101 A bis A 104 A	73
6.7	Ergebnisse der Charakterisierung der Lote A 101 A bis A 104 A	74
6.8	Analysen und Synthesen der Lote A 105 A bis A 108 A	75
6.9	Ergebnisse der Charakterisierung der Lote A 105 A bis A 108 A	76
6.10	Ergebnisse der Charakterisierung der kristallisierten Lote A 105 A bis A 108 A	78
6.11	Technische Ausdehnungskoeffizienten der gesinterten Mischungen von A 107 A mit Wollastonit im Temperaturbereich 40 °C–800 °C	82
6.12	Berechnung der Gibbs-Energie der beiden Koexistenzdreiecke CS–CAS ₂ –C ₂ AS (I) und CS–CAS ₂ –C ₂ S (II)	87
6.13	Technische Ausdehnungskoeffizienten der gesinterten Mischungen von A 107 A mit Anorthit im Temperaturbereich 100 °C–800 °C	88
6.14	Halbkugeltemperaturen der Mischungen von A 107 A mit Anorthit	90
6.15	Erweichungs- und Halbkugeltemperaturen verschiedener Mischungen Lot A 001 A mit Bismutborat	93
6.16	Erweichungs- und Halbkugeltemperaturen verschiedener Mischungen von Lot A 107 A mit Bismutborat .	95

6.17	Temperaturen der charakteristischen Punkte für verschiedene Mischungen von A 107 A mit Lithiumwolframat	102
6.18	Temperaturen der charakteristischen Punkte für verschiedene Mischungen von A 107 A mit Lithiumvanadat	103
6.19	Temperaturen der charakteristischen Punkte für verschiedene Mischungen von A 107 A mit Lithiummolybdat	104
6.20	Vergleich mit SciGlass berechneter und gemessener Glasübergangstemperaturen T_g für verschiedene Lote .	116
6.21	Vergleich mit SciGlass berechneter und gemessener thermischer Ausdehnungskoeffizienten für verschiedene Lote	119
A.1	Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) von reinem Wollastonit im Vergleich mit den theoretisch erwarteten Werten	149
A.2	Technische Ausdehnungskoeffizienten der Mischungen von A 107 A mit Wollastonit, Einzelergebnisse	151
A.3	Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) von natürlichem Anorthit im Vergleich mit den theoretisch erwarteten Werten	152
A.4	Technische Ausdehnungskoeffizienten der Mischungen von A 107 A mit Anorthit, 1. Probe	153
A.5	Technische Ausdehnungskoeffizienten der Mischungen von A 107 A mit Anorthit, 2. Probe	154
A.6	Halbkugeltemperatur der Mischungen von A 107 A mit Lithiummolybdat	155
A.7	Fließtemperatur der Mischungen von A 107 A mit Lithiummolybdat	155

Abkürzungsverzeichnis

AISI 430	Interkonnektor für SOFC
CAS ₂	Anorthit
CS	Wollastonit
DTA	Differenzthermoanalyse
EDX	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis (Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse)
HSM	Hot Stage Microscopy (Erhitzungsmikroskop)
p.a.	<i>pro analysi</i> , analysenrein
Reag. PhEur	Reagenz, das entsprechend den Methoden der europäischen Arzneibuchanalytik spezifiziert ist
REM	Rasterelektronenmikroskop
SOFC	Solide Oxide Fuel Cell (Festoxidbrennstoffzelle)
TG	Thermogravimetrie
VFT-Gleichung	Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung
XRD	X-Ray Diffraction Analysis (Röntgenbeugungsanalyse)
XRF	X-Ray Fluorescence Analysis (Röntgenfluoreszenzanalyse)

Symbolverzeichnis

α	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient
α_{Glas}	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient des Glases
α_{Schmelze}	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Schmelze
α_i	thermischer Ausdehnungskoeffizient der Phase i
α_{20-300}	Technischer thermischer Ausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich 20 °C bis 300 °C
α_{phys}	Physikalischer Ausdehnungskoeffizient
α_v	Volumenausdehnungskoeffizient
$a(j)$	Appenfaktor für ein bestimmtes Oxid
A	Parameter der VFT-Gleichung
B	Parameter der VFT-Gleichung
ΔG	Änderung der Gibbs-Energie bei einer chemischen Reaktion
ρ_i	Dichte der Phase i
d	Abstand zwischen den Gitterlinien eines Kristalls
η	Viskosität
η_{eff}	Effektive Viskosität der Suspension
η_{fluid}	Viskosität des umgebenden Mediums
G^0	Gibbs-Energie unter Standardbedingungen
H^0	Standardbildungsenthalpie
j	Oxid

K_i	Kompressionsmodul der Phase i
λ	Wellenlänge
L	Probenlänge
L_0	Ausgangslänge der Probe
y_i	Massenanteil der Phase i
n	Beugungsordnung
n_k	Stoffmengenanteil der Phase k
ϕ	Volumenanteil der kristallinen Phase
ϕ_{\max}	Maximaler Anteil an kristalliner Phase
S^0	Standardentropie
σ_{LG}	Oberflächenspannung Flüssigkeit / Luft
σ_{SG}	Oberflächenenergie Festkörper / Luft
σ_{SL}	Grenzflächenenergie Festkörper / Flüssigkeit
θ	Winkel
T	Temperatur
T^m	Schmelztemperatur
T_D	Dilatometrischer Erweichungspunkt
T_x	Kristallisationstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_{liq}	Liquidustemperatur
T_{sol}	Solidustemperatur
T_0	Parameter der VFT-Gleichung
$x(j)$	Molarer Anteil des Oxids j

A Anhang

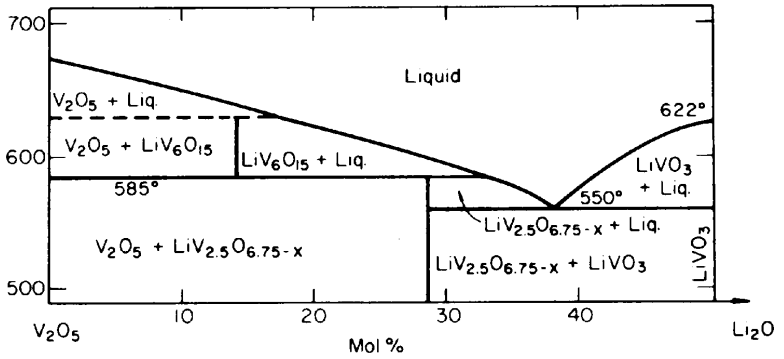


Abbildung A.1: Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$, aus [69]

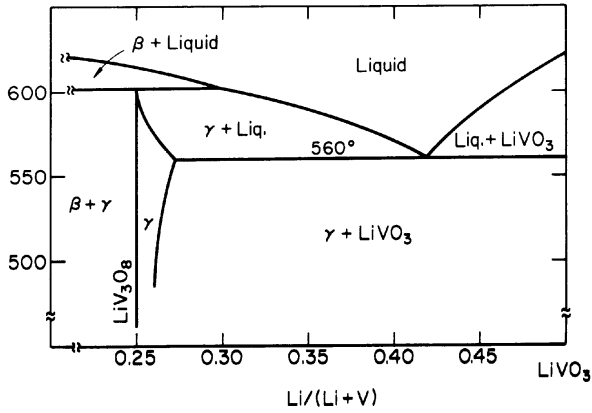


Abbildung A.2: Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$, aus [70]; die charakteristischen Temperaturen basieren auf [71]

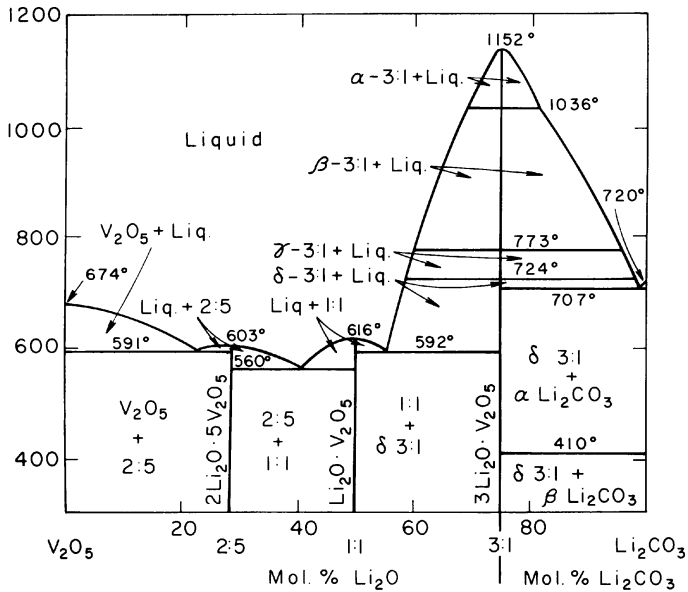


Abbildung A.3: Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$, aus [71]

Tabelle A.1: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) von reinem Wollastonit im Vergleich mit den theoretisch erwarteten Werten

Oxid	Massenanteil in %	
	XRF	Theorie
SiO ₂	50.65	51.73
Al ₂ O ₃	0.08	0.00
Fe ₂ O ₃	0.67	0.00
TiO ₂	0.02	0.00
CaO	48.23	48.27
MgO	0.01	0.00
K ₂ O	0.01	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00
MnO	0.32	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.01	0.00
ZrO ₂	0.00	0.00
SO ₃	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00

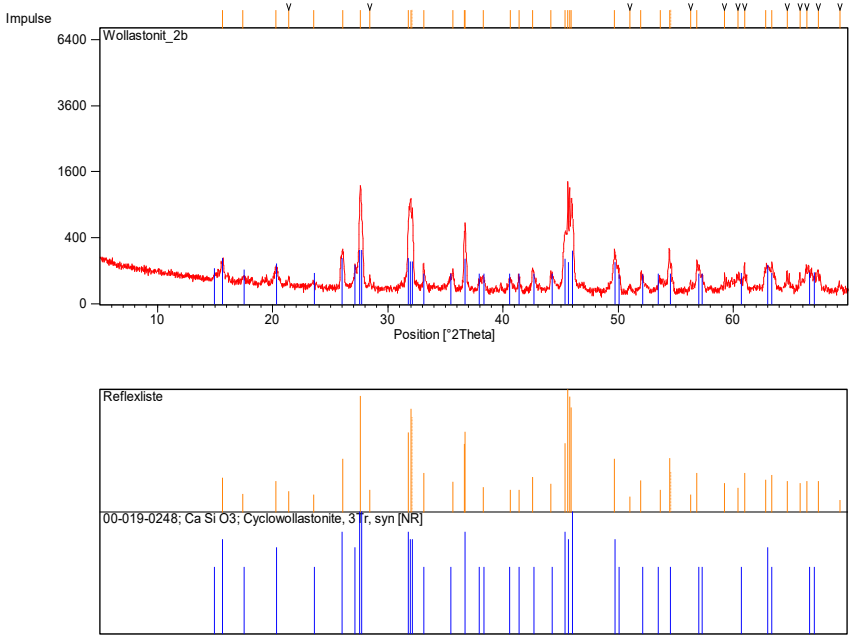


Abbildung A.4: Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse von reinem gesintertem Wollastonit.

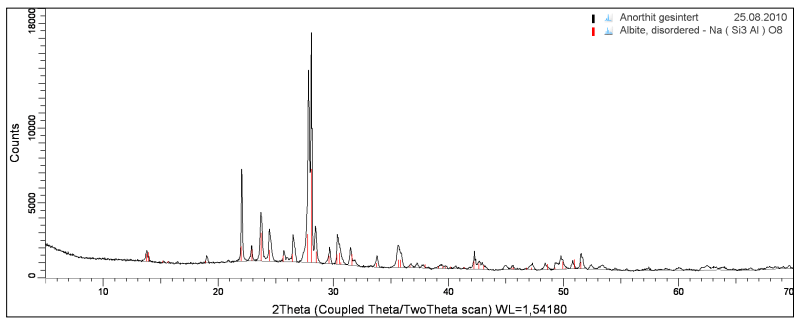


Abbildung A.5: Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse von reinem Anorthit

Tabelle A.2: Technische Ausdehnungskoeffizienten der Mischungen von A 107 A mit Wollastonit, Einzelergebnisse

Massenanteil Wollastonit in %	α_{40-800} in 10^{-6} K^{-1}		
	1. Probe	1. Probe (Wdh.)	2. Probe
0	8.4166	8.3291	8.3640
10	8.5737	8.4246	8.6167
20	8.5026	8.6501	8.7606
30	8.8389	8.7554	8.8377
40	9.1861	9.2106	9.1102
50	9.2742	9.2686	9.2842
60	9.4025	9.4277	9.4058
70	9.5243	9.5128	9.5968
80	9.7045	9.6085	9.5470
90	10.2754	9.9803	10.1842
100	11.2629	11.2357	11.1799

Tabelle A.3: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) von natürlichem Anorthit im Vergleich mit den theoretisch erwarteten Werten

Oxid	Massenanteil in %	
	XRF	Theorie
SiO ₂	59.02	43.20
Al ₂ O ₃	26.28	36.64
Fe ₂ O ₃	0.52	0.00
TiO ₂	0.16	0.00
CaO	7.60	20.16
MgO	0.19	0.00
K ₂ O	1.29	0.00
Na ₂ O	4.88	0.00
P ₂ O ₅	0.03	0.00
BaO	0.02	0.00

Tabelle A.4: Technische Ausdehnungskoeffizienten der Mischungen von A 107 A mit Anorthit, 1. Probe

Massenanteil Anorthit in %	α_{40-800} in 10^{-6} K^{-1}			
	1. Mes- sung	2. Mes- sung	3. Mes- sung	4. Mes- sung
0	8.8523	8.8573	-	-
10	8.7111	8.6455	-	-
20	8.4588	8.5837	8.5200	-
30	8.5194	8.5269	8.5100	8.5129
40	8.4635	8.5792	-	-
50	8.2912	8.3478	-	-
60	8.1566	8.2187	-	-
70	7.9466	7.9732	-	-
80	7.6785	7.6373	7.6717	-
90	7.1908	7.4281	7.3127	-
100	6.3216	6.5914	6.5850	-

Tabelle A.5: Technische Ausdehnungskoeffizienten der Mischungen von A 107 A mit Anorthit, 2. Probe

Massenanteil Anorthit in %	α_{40-800} in 10^{-6} K^{-1}			
	1. Mes- sung	2. Mes- sung	3. Mes- sung	4. Mes- sung
0	8.8783	8.9313	-	-
10	8.7182	8.7434	-	-
20	8.5259	8.5223	8.2143	-
30	8.4244	8.4497	-	-
40	8.5035	8.6432	8.5503	8.5788
50	8.2655	8.3487	-	-
60	8.0868	8.1976	8.1864	-
70	7.8102	7.9627	8.9343	-
80	7.6104	7.4624	-	-
90	7.2816	7.4184	7.2417	-
100	6.3131	6.4955	6.6180	-

Tabelle A.6: Halbkugeltemperatur der Mischungen von A 107 A mit Lithiummolybdat

Massenanteil LiMoO ₄ in %	Halbkugeltemperatur in °C		
	1. Messung	2. Messung	3. Messung
0	1152	-	-
2	1134	-	-
5	1120	-	-
10	1088	1092	-
15	1066	1082	-
20	1086	1089	1083
25	1127	1137	1123

Tabelle A.7: Fließtemperatur der Mischungen von A 107 A mit Lithiummolybdat

Massenanteil LiMoO ₄ in %	Fließtemperatur in °C		
	1. Messung	2. Messung	3. Messung
0	1161	-	-
2	1149	-	-
5	1124	-	-
10	1105	1102	-
15	1165	1119	-
20	1190	1213	1126
25	1198	1229	1212

