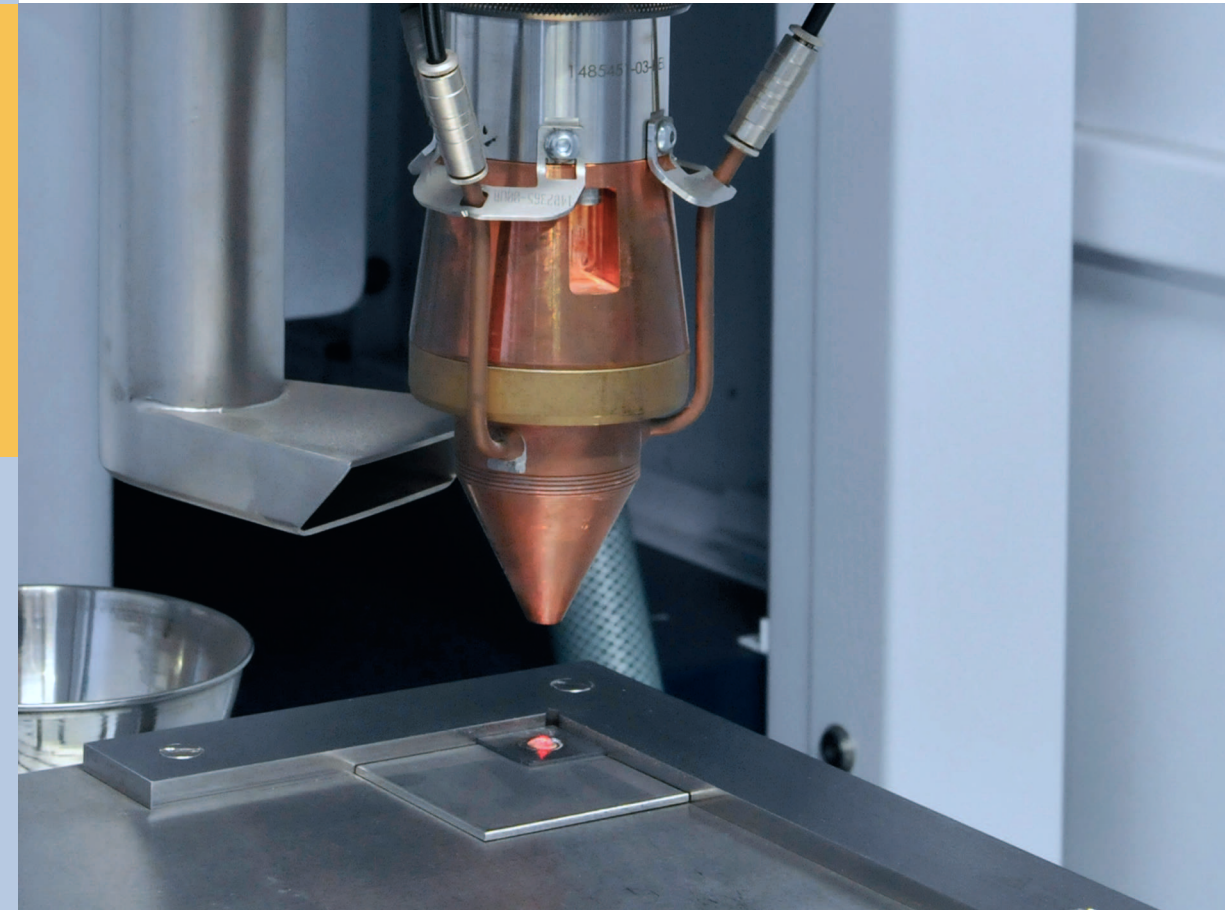


Glaslotfügen von Festoxid-Brennstoffzellen durch Laseraufschmelzung

Malte Willberg

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band/ Volume 329
ISBN 978-3-95806-157-6



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band/ Volume 329
ISBN 978-3-95806-157-6



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Glaslotfügen von Festoxid-Brennstoffzellen durch Laseraufschmelzung

Malte Willberg

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 329

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-157-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2016

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 329

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2015)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-157-6

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Planare Festoxid-Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) werden in der Regel mit Glaslot abgedichtet. Die Anforderungen an das Dichtungsmaterial umfassen elektrische Isolation (da gegenpolige Elektroden verbunden werden), mechanische Stabilität bei Betriebstemperatur (800 °C), sowie während des Aufheizens und Abkühlens auf Raumtemperatur, und in dem Zusammenhang eine Anpassung des Wärmeausdehnungskoeffizienten an den der zu fügenden Materialien (speziell entwickelter Chromhaltiger Stahl, sowie die SOFC). Glaslot hat sich als Dichtungsmaterial durchgesetzt, da es die Anforderungen bisher am besten erfüllt. Die Fügung von SOFCs erfolgt im Ofen, wobei die Fügetemperaturen nicht wesentlich höher als die Betriebstemperatur der SOFC sein dürfen, da sonst die SOFC beschädigt werden würde. Das schränkt die Auswahl an Glasloten ein. Zudem ist die Ofenfügung sehr zeitaufwendig. Im Hinblick auf eine wirtschaftliche Produktion wurde die Anwendung eines Lasers als Wärmequelle für eine erfolgreiche Fügung untersucht. Dies fand mit Hinblick auf eine Industrialisierung der Brennstoffzelle statt, im Rahmen eines EU-Projektes zur Entwicklung von MMLCR=SOFCs (Working towards Mass Manufactured, Low Cost and Robust Solid Oxide Fuel Cell stacks; Entwicklung massengefertigter, billiger und widerstandsfähiger Festoxid-Brennstoffzellen-Stacks). Die Laserfügung kann exklusive Vorbereitung theoretisch in wenigen Minuten erfolgen und hat dadurch das Potential, weitaus billiger zu sein. Im Rahmen der Promotion wurde untersucht, wie eine Fügung mit dem Laser umgesetzt werden kann, sodass die Qualität des Fügeergebnisses der Ofenfügung entspricht. Das dabei eingesetzte Glaslot muss nicht dasselbe sein, wie das bei der klassischen Fügung. So können mit dem Laser höhere Fügetemperaturen erreicht werden, ohne die Bestandteile der Brennstoffzelle thermisch zu belasten. Auf diese Weise können Glaslote mit höheren Transformationstemperaturen verwendet werden. Solche Gläser können bessere Eigenschaften in Bezug auf andere Anforderungen haben. Die Fügung von Glaslot mit Stahl wurde erfolgreich umgesetzt. Die Geometrie des zu fügenden Rahmens einer SOFC stellt jedoch eine große Herausforderung dar, da die Benetzung durch das flüssige Glaslot kaum zu gewährleisten ist. Eine erfolgreiche Fügung mit dem Laser setzt voraus, dass dickere Stahlplatten von mindestens 1 mm verwendet werden, gegenüber den 0.3 mm dicken Platten für die Massenproduktion.

Abstract

Planar Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are usually sealed and joined using glass solder. The sealing material needs to be electrically isolating, mechanically stable at working temperature and during thermal-cycling, and the thermal expansion coefficient needs to be adapted to the materials connected. Glass solder has evolved as the primary sealing material, since it serves the demands best. The sealing of SOFCs is done in a furnace. The sealing and joining temperature must not be significantly higher than the working temperature of the SOFC, otherwise it would get damaged. The choice of glass solders is therefore limited. Furthermore, furnace joining takes a lot of time. Aiming at an economical production, the application of a laser as a heat source for successful joining was examined. This was done to industrialize the SOFC, in the scope of an EU-project for the development of MMLCR=SOFCs (Working towards Mass Manufactured, Low Cost and Robust Solid Oxide Fuel Cell stacks). Without preparation, laser joining can theoretically be done in a few minutes, which bears the potential of cheaper joining. Within this thesis, it was examined how joining with a laser could be done with the same quality of bonds as in furnace joining. The glass solders for laser joining do not need to be the same as those for furnace joining. Thus, higher joining temperatures can be reached with a laser without damaging the SOFC. In this way, glass solders with higher transformation temperatures can be used. Such glass solders can have better properties regarding other demands. Joining of glass solder and steel with a laser was successfully done. The geometry of the steel frames of an SOFC is a big challenge for laser joining, since wetting by glass solder is hardly possible. Successful sealing with a laser also requires thicker steel sheets than those used in mass production.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	1
Abbildungsverzeichnis	2
1 Hintergrund und Zielsetzung der Arbeit	6
2 Grundlagen	8
2.1 Aufbau eines Stacks von Festoxid-Brennstoffzellen	8
2.1.1 Fügung eines Stacks im Ofen	10
2.2 Materialien	11
2.2.1 Glaslote	11
2.2.2 Stahlsorten	15
2.3 Funktion des Nd:YAG-Lasers	18
2.3.1 Faser als laseraktives Medium	20
2.3.2 Spiking	21
3 Laserstrahlcharakterisierung	22
3.1 Lasersystem und Messgerät	23
3.1.1 Grundlagen des Gauß-Strahls	24
3.1.2 Versuchsaufbau	25
3.2 Messergebnisse	26
3.2.1 Vergleich mit Messwerten der Firma Trumpf	28
3.2.2 Untersuchung der Intensitätsverteilung	29
4 Wärmebildkamera	35
5 Versuchsaufbau und -durchführung	39
5.1 Durch Siebdruck aufgetragenes Glaslot	39
5.2 Glaslotlinsen	40
5.2.1 Auslagerungsexperimente	40
5.2.2 Anbindungswinkelmessungen	41
5.3 Scherkraftmessungen	41
5.4 Abdichtungsversuche	44
6 Messergebnisse	45
6.1 Durch Siebdruck aufgetragenes Glaslot	45
6.1.1 Topographie	45
6.1.2 Wärmefluss	47
6.1.3 Beobachtungen	49
6.1.4 Fazit	56
6.2 Glaslotlinsen	57
6.2.1 Mikroskopische Aufnahmen von Querschliffen	57
6.2.2 Auslagerungsexperimente	64
6.2.3 Anbindungswinkelmessungen	67
6.3 Scherkraftmessungen	77
6.4 Abdichtungsversuche	81

7 Zusammenfassung	85
8 Fazit	85
9 Anhang 1	86
10 Anhang 2	89
11 Anhang 3	91
Literaturverzeichnis	97

Tabellenverzeichnis

1	Zusammensetzung der verwendeten Gläser. In dunkelrot und rot sind die Unterschiede zwischen den vom CSIC entwickelten Gläsern hervorgehoben [1], grün sind die Jülicher Glaslote [2, 3]. Die Angaben sind in Molprozent. Zusätzlich sind thermische Eigenschaften der Bestandteile der Glaslote aufgeführt, deren Werte in Grad Celsius angegeben sind.	12
2	Thermische Eigenschaften der Gläser [1, 2, 3]. Sie gelten in beiden Fällen für eine zusammenhängende Glasmasse (im Gegensatz zum Pulver). T_g ist die Transformationstemperatur, T_d die dilatometrische Erweichungstemperatur und $\alpha_{i-j}^{\circ C}$ der Wärmeausdehnungskoeffizient von i bis j °C.	12
3	Partikelgrößenverteilung der verwendeten Glaslotpulver. $D(x)$ bezieht sich auf den Partikeldurchmesser, unterhalb dessen sich der Anteil x der Partikel befindet, die eine kleinere Ausdehnung haben.	13
4	Einige physikalische Eigenschaften der Stähle im Vergleich. α ist der Wärmeausdehnungskoeffizient und R der spezifische elektrische Widerstand. [4, 5, 6]	16
5	Chemische Zusammensetzung von Crofer 22 APU. Eisen stellt den Rest.	16
6	Chemische Zusammensetzung von Crofer 22 H. Eisen stellt den Rest. In rot sind die wesentlichen Unterschiede zu Crofer 22 APU dargestellt.	16
7	Massenverlust in $\left[\frac{mg}{cm^2}\right]$ eines 1 mm dicken Bleches nach 1000 h bei 800 °C in vier verschiedenen Atmosphären [5].	17
8	Massenverlust in $\left[\frac{mg}{cm^2}\right]$ von Blechen beider Stahlsorten nach 1110 h diskontinuierlicher Oxidationsversuche. Die Versuche fanden in Luft statt, bei Zyklen von 100 h, und bei 800 °C. Verschiedene Bleckdicken wurden getestet. [5]	17
9	Typische Werte der Beugungsmaßzahl für Hochleistungslaser [7].	25
10	Einige Werte zur Charakterisierung des Laserstrahls. Mit x und y sind Werte aus den Fits der jeweiligen Richtung gekennzeichnet. Werte ohne x oder y beziehen sich auf die dreidimensionale Verteilung.	28
11	Zum Fit in Abbildung (13) gehörige Parameter.	31
12	Zum Fit in Abbildung (14) gehörige Parameter.	32
13	Zum Fit in Abbildung (15) gehörige Parameter.	33
14	Zum Fit in Abbildung (16) gehörige Parameter.	34
15	Parameter für die Aufschmelzung von Glaslot-Pulverdepots zu Glaslotlinsen.	40
16	Parameter für Scherkraftmessungen.	44
17	Die für die Herstellung der Probe verwendeten Parameter.	58
18	Die für die Herstellung der Probe verwendeten Parameter.	61
19	Die für die Herstellung der Probe verwendeten Parameter.	63
20	Die für die Herstellung der Proben zur Kontaktwinkelmessung verwendeten Parameter.	69

Abbildungsverzeichnis

1	Skizze des Querschnitts eines Brennstoffzellen-Stacks aus drei Ebenen.	9
2	Ein Interkonnektor mit aufgetragener Glaslotpaste. In der Mitte ist ein Nickel- netz zur Kontaktierung der Anode zu sehen.	10
3	Das Temperaturprofil der Fügung eines Stackts von Brennstoffzellen im Ofen. .	11
4	Intensitäten der durch das Glaslot 48GN18 reflektierten und transmittierten Strahlung. Die Summe ist aus den beiden Intensitäten gebildet worden. Die Glaslotschicht war etwa 0.5 mm dick.	13
5	Prinzipielle Darstellung der Transmission von elektromagnetischer Strahlung in Quarzglas. [8]	15
6	Darstellung des 4-Niveau-Systems des Nd:YAG-Lasers (nach [9]).	19
7	Skizze der Leistung des Lasers als Antwort auf zwei Pumppulse. Deutlich her- vorgehoben ist das Spiking.	21
8	Skizze zur Veranschaulichung der Parameter, welche zur Charakterisierung ei- nes Strahls verwendet werden. Der Fokus befindet sich auf der Höhe $z = 0$. Die rote Begrenzungslinie entspricht der 86.5 %-Begrenzung der Intensität. Der Strahl ist idealerweise punktsymmetrisch mit dem Symmetriepunkt an der Stelle $z = 0$ in der Mitte des Strahls. Er propagiert in z -Richtung.	24
9	Das verwendete Lasersystem TruLaser Cell 3008 der Firma Trumpf	26
10	Links ist die Kaustik des Laserstrahls zu sehen. Gemessen wurde die Kaustik anhand von insgesamt 30 Ebenen im Abstand von 0.07 mm. Jede Messung entspricht einer Ebene, die waagerecht in der linken Graphik liegt. Jeweils zwei grüne Punkte auf gleicher Höhe markieren den 13.5 %-Wert der angefitteten Gaußkurve an die Messung in der Ebene. Rechts ist die 22. Ebene (von unten gezählt) zu sehen (die erste Ebene heißt Ebene 0). Sie ist in der linken Graphik durch den waagerechten, schwarzen Strich markiert. Farblich markiert ist die Intensität der Laserstrahlung dieser Ebene auf der rechten Seite. Der kombi- nierte Radius aus zwei zueinander orthogonalen Schnitten durch die Ebene ist angegeben, sowie die Radien im jeweiligen Schnitt in x - und y -Richtung. . . .	27
11	Vergleich zwischen den mit dem MSM gemessenen Strahlradien und den von Trumpf angegebenen Werten. Während die Firma Trumpf nur einen Wert pro Millimeter aufgenommen hat, liegt der kleinste Wert erstaunlich nahe dem Minimum der Messung mit dem MSM. In rot sind die Werte eines zweidimensio- nalen Querschnitts durch die Intensitätsverteilung angegeben. Bei den grünen Werten wurde ein zweiter Querschnitt orthogonal zum ersten mit einbezogen. .	29
12	Darstellung der Intensitätsverteilung um die Fokusposition herum. Die Skalen- werte sind in [mm] angegeben. Die Höhe der Peaks ist nicht skaliert, sodass man sie hier nicht vergleichen kann. Die Verschiebung ist bedingt durch die Software des MSM, welche den Peak bei jeder Messung aufs Neue sucht. . . .	30
13	Querschnitt durch die Intensitätsverteilung 0.859 mm oberhalb des Fokus. Auf der rechten Seite gibt es einen Abbildungsfehler im Strahl, wahrscheinlich durch die optischen Elemente im Strahlengang bedingt. In Abbildung (14) sind die Daten um den Abbildungsfehler korrigiert, sodass der Fit besser an die Messda- ten angepasst werden kann.	31

14	Querschnitt durch die Intensitätsverteilung 0.859 mm oberhalb des Fokus mit korrigiertem Abbildungsfehler. Die gleichmäßige Verteilung der Residuen ist neben dem Bestimmtheitsmaß R^2 aus Tabelle (12) ein Maß für die Güte des Fits und der Korrektur.	32
15	Querschnitt durch die Intensitätsverteilung 0.029 mm oberhalb des Fokus. An den Residuen erkennt man einen Beugungsring um den Peak der Intensitätsverteilung herum. Prinzipiell gleicht die Intensitätsverteilung in der Nähe des Fokus nahezu perfekt einer Gaußverteilung, wie sich auch am Bestimmtheitsmaß R^2 in Tabelle (13) erkennen lässt.	33
16	Querschnitt durch die Intensitätsverteilung 1.141 mm unterhalb des Fokus. Das Bestimmtheitsmaß R^2 in Tabelle (16) zeigt, dass der Fit weniger gut an die Messdaten passt. Eine Korrektur ist nicht durchzuführen, ohne die Daten zu verfälschen. Trotz der Abbildungsfehler kann die Intensitätsverteilung dennoch gut durch eine Gaußverteilung beschrieben werden, da das Bestimmtheitsmaß nicht stark von 1 abweicht.	34
17	Beispiel eines Moments aus dem Wärmebildvideo einer Laserbearbeitung. Die Temperaturen der Legende wurden bereits der Apertur entsprechend umgerechnet.	37
18	Abhängigkeit der direkt gemessenen Sensorintensität von der dargestellten Temperatur.	38
19	Umkehrkurve für die Anpassung einer „Umkehrfunktion“.	38
20	Zeitlicher Temperaturverlauf eines Pixels, welches zum Zeitpunkt $t = 6$ s im Spot des Lasers liegt. Die Laserdüse wurde dabei über dem Substrat verfahren.	39
21	Skizze der Scherkraftmessung.	42
22	Skizze der Scherkraftmessung. Durch den Ansatz kann das Scherelement nicht über die Linse rutschen, sodass die Messung nicht verfälscht wird.	43
23	Höhenprofil einer mit dem Laser bearbeiteten Probe. Die roten Pfeile zeigen für die jeweilige Bahn die Vorschubrichtung der Laserdüse während der Bearbeitung an. Man beachte für das Profil bei 200 W die z -Skala, welche bei 0 der Höhe der Stahloberfläche entspricht, hier jedoch auch negative Werte anzeigt. Das deutet darauf hin, dass der Stahl an dieser Stelle geschmolzen und eine Furche entstanden ist.	46
24	Skizze zur Veranschaulichung zweier Extremfälle, wie sich die durch den Laserstrahl deponierte Wärme in der Probe ausbreiten kann. Die Skizze stellt einen Querschnitt durch die Probe dar. Die durch Siebdruck aufgetragene Glaslotschicht ist in hellgrün abgebildet, das durch Wärmeeintrag geschmolzene Glaslot in dunkelgrün. Das Stahlsubstrat ist grau dargestellt. Der Wärmefluss, welcher direkt durch die Laserstrahlung verursacht wird, ist durch rote Pfeile gekennzeichnet. Orangene Pfeile markieren den sekundären Wärmefluss durch Kontakt mit dem direkt erwärmten Material. Der rote Punkt kennzeichnet jeweils die Position des Laserspots an der Stelle, an der der Laserstrahl absorbiert wird.	48
25	Aufnahme eines Querschliffs mit dem konfokalen Lasermikroskop. Bearbeitungsparameter: $16.88 \mu\text{m}$ Spotradius, 120 W Leistung, $100 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$ Vorschub. Das rote Rechteck markiert die Stelle, die in Abbildung (26) vergrößert dargestellt wird.	49

26	Aufnahme eines Querschliffs mit dem konfokalen Lasermikroskop. Vergrößerung der Grenze zwischen Glaslot und Stahl. Die Position ist in Abbildung (25) durch das rote Rechteck markiert.	50
27	Aufnahme von Querschliffen mit dem konfokalen Lasermikroskop. Bearbeitungsparameter: 16.88 μm Spotradius, 160 W Leistung, 100 $\frac{\text{mm}}{\text{min}}$ Vorschub. Man beachte die individuellen Maßstäbe.	51
28	Aufnahmen eines Querschliffs mit dem konfokalen Lasermikroskop. Die Abbildung ist aus drei Aufnahmen zusammengesetzt worden. Bearbeitungsparameter: 11.94 μm Spotradius, 160 W Leistung, 100 $\frac{\text{mm}}{\text{min}}$ Vorschub.	52
29	Derselbe Querschliff wie in Abbildung (28) aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop.	53
30	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Innenseite einer Furche. Drei energiedispersive Röntgenspektrogramme zeigen die Probenzusammensetzung.	54
31	Linienbreite der geschmolzenen Glasbahnen in Abhängigkeit von der Energie pro Strecke. Der Spotdurchmesser auf der Oberfläche betrug 34 μm	55
32	Eine gepresste, 0.5 mm dicke Glaslotpulverschicht wurde auf einer ebenen Stahloberfläche mit einem fokussierten Laserstrahl abgerastert. Der Linienabstand betrug 1 mm. Auf der Stahloberfläche erkennt man die durch den Laser erzeugten Spuren in Form eines Gitters. Bearbeitungsparameter: 11.94 μm Spotradius, 80 W Leistung, 100 $\frac{\text{mm}}{\text{min}}$ Vorschub, Schichtdicke 1 mm.	56
33	Bearbeitungsparameter: 350 W, 40 s, 4328 μm . 87GJ32 auf Crofer 22 H. Aufnahme mit konfokalem Lasermikroskop.	58
34	Gleiche Probe wie in Abbildung (33). Aufnahme mit konfokalem Lasermikroskop. Das Glasvolumen ist nahezu komplett entgast, abgesehen von einer Gasblase am unteren Rand.	59
35	Aufnahme des Risses.	60
36	Aufnahme der Gasblase mit dem konfokalen Lasermikroskop. Deutlich erkennbar sind die Beugungsringe um die Gasblase herum.	61
37	Bearbeitungsparameter: 300 W, 60 s, 4328 μm . 87GJ32 auf Crofer 22 H. Aufnahme mit konfokalem Lasermikroskop.	62
38	Anbindung vom Glaslot zum Stahl in unterschiedlicher Auflösung. Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop.	62
39	Bearbeitungsparameter: 300 W, 20 s, 4328 μm . 87GJ32 auf Crofer 22 H. Aufnahme mit konfokalem Lasermikroskop.	63
40	Aufnahme mit konfokalem Lasermikroskop.	64
41	Diffraktogramme der Glaslote nach 10-stündiger Auslagerung bei 800 °C.	65
42	Diffraktogramme der Glaslote nach 320-stündiger Auslagerung bei 800 °C.	66
43	Skizze über die Entwicklung des Anbindungswinkels von Glas auf Stahl mit der Zeit bei konstanter Temperatur (oberhalb der Transformationstemperatur), nach [10]. Der Vorgang, bis der Kontaktwinkel sich dem Gleichgewicht (rote, gestrichelte Linie) angenähert hat, kann mehrere Minuten in Anspruch nehmen (abhängig vom Substrat, hier Stahl, und dem Glas).	68
44	Skizze zur Entwicklung der Probertemperatur (basierend auf realen Messwerten) in Abhängigkeit der Zeit. Zusätzlich sind die Transformationstemperaturen der drei verwendeten Glaslote eingetragen.	69
45	40 s Bestrahlungsdauer.	70

46	50 s Bestrahlungsdauer.	70
47	60 s Bestrahlungsdauer.	71
48	70 s Bestrahlungsdauer.	71
49	Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung. Die Fehler auf die Werte bei 50 und 70 s sind kleiner als das Symbol. Auf den Wert bei 60 s wurde kein Fehler angegeben.	72
50	Planck'sche Temperaturentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit.	73
51	Anbindungswinkel in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer. Man beachte die unterschiedlichen Parameter.	74
52	Anbindungswinkel in Abhängigkeit von der Leistung bei 40 s Bestrahlungsdauer.	75
53	Kontaktwinkel des Glaslotes 87GJ32 bei 1000 °C, sowie der verbleibende Anbindungswinkel nach Abkühlung auf Raumtemperatur.	75
54	Kontaktwinkel des Glaslotes 10B(Sr) bei 1000 °C, sowie der verbleibende Anbindungswinkel nach Abkühlung auf Raumtemperatur.	76
55	Aufnahme mit der Wärmebildkamera von einer Glaslinse mit Balken als Ansatz für das Scherelement während der Bearbeitung mit dem Laser.	77
56	Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche von der Bestrahlungsdauer bei 3.5 mm Spotradius und dem Glaslot 10B(Sr).	78
57	Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche vom Spotradius bei 350 W Leistung und 60 s Bestrahlungsdauer.	79
58	Vergleich der drei Glaslote bei 350 W Leistung und 60 s Bestrahlungsdauer.	80
59	Wärmebild aus dem Bearbeitungsvorgang von 10B(Sr) auf Crofer 22 APU durch den Laser. Zwei Profile sind in weiß dargestellt, entlang denen die Temperaturverteilung in Abbildung (60) angegeben ist. Am unteren Bildrand ist die Wärmestrahlung aus der Flanke der Metallplatte zu sehen. Alle dargestellten Temperaturen entsprechen denen eines schwarzen Strahlers und dienen nur dem qualitativen Vergleich.	81
60	Temperaturverteilung der Profile 1 (links) und 2 (rechts) aus Abbildung (59). Alle dargestellten Temperaturen entsprechen denen eines schwarzen Strahlers und dienen nur dem qualitativen Vergleich.	82
61	Aufnahmen einer kontinuierlich aufgeschmolzenen Glaslottraupe. Im Querschliff in Abbildung (61(b)) ist die nahtlose Bindung vom Glaslot zum Stahl zu erkennen.	84
62	Skizze des Querschnitts eines Stahlbleches beim Abkühlvorgang.	85
63	Diffraktogramme der Glaslote nach 40-stündiger Auslagerung bei 800 °C.	89
64	Diffraktogramme der Glaslote nach 100-stündiger Auslagerung bei 800 °C.	90
65	Glaslot 10B(Sr). Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche von der Bestrahlungsdauer.	91
66	Glaslot 7,5B(Ba). Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche von der Bestrahlungsdauer.	92
67	Glaslot 87GJ32. Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche von der Bestrahlungsdauer.	93
68	Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche von der Leistung.	94
69	Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche vom Spotradius.	95
70	Vergleich der drei verwendeten Glaslote untereinander bei 60 s Bestrahlungsdauer.	96

1 Hintergrund und Zielsetzung der Arbeit

Festoxid-Brennstoffzellen sind Energiekonverter, welche chemisch gespeicherte Energie in elektrische Energie umwandeln. Ein Vorteil der Festoxid-Brennstoffzelle besteht darin, dass verschiedene Brenngase verwendet werden können. Der elektrische Strom wird erzeugt, indem ein Brenngas, zum Beispiel H_2 , mit einem Oxidationsmittel, zum Beispiel O_2 , elektrochemisch reagiert. Die Sauerstoffionen wandern dabei, nach Aufnahme von zwei Valenzelektronen an der Kathode, durch Fehlstellentransport durch einen dichten keramischen Elektrolyten. Der Elektrolyt kann beispielsweise mit Yttriumoxid vollstabilisiertes Zirkoniumdioxid (8YSZ) sein, welches bei hohen Temperaturen eine hohe Ionenleitfähigkeit aufweist. Die Elektronen, die durch einen elektrischen Verbraucher geflossen sind, werden an der Anode, an der der Wasserstoff ionisiert wird, abgegeben. Auf ihrem Weg geben sie die zuvor chemisch gespeicherte Energie, die eine Spannung erzeugt, an den Verbraucher ab. An der Anode treffen Sauerstoff- und Wasserstoffionen zusammen und reagieren zu H_2O . [11]

Da es bei der Umwandlung von chemischer zu elektrischer Energie keinen Zwischenschritt über Wärmeenergie gibt, ist der Wirkungsgrad der Energieumwandlung nicht durch den Carnot-Kreisprozess limitiert. Bei der Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff als Brenngas und Oxidationsmittel gibt es zudem kein von der Zelle erzeugtes Abgas außer Wasserdampf (bei der Herstellung und Speicherung von Wasserstoff kann natürlich trotzdem Abgas anfallen) [12]. Ein weiterer Vorteil der Festoxid-Brennstoffzelle besteht darin, dass anstelle von reinem Wasserstoff auch Kohlenwasserstoffe als Brenngas verwendet werden können. Einen solchen Energiewandler könnte man mobil oder stationär einsetzen.

Für das Design von Festoxid-Brennstoffzellen gibt es zwei Ansätze: die tubular angeordnete Zelle, sowie planar angeordnete Zellen. Im Forschungszentrum Jülich werden Stacks von planarer Geometrie entwickelt. Das hat gegenüber den tubularen Zellen den Vorteil einer höheren Leistungsdichte bezogen auf das Volumen des Stacks [13]. Durch den Stackbau ergibt sich jedoch das Problem der Abdichtung der Zellen, sowie die Dichtung nach außen zur Umgebungsluft. Die Abdichtung verhindert, dass das Brenngas und das Oxidationsmittel miteinander vermischt werden, die Dichtung nach außen verhindert die Verdünnung mit Luft, was insbesondere beim Brenngas wichtig ist (das Oxidationsmittel ist häufig Luft). Außerdem muss das Dichtungsmaterial Anode und Kathode gegeneinander elektrisch isolieren, da es in Kontakt zu Stahlplatten ist, die das elektrische Potential der Elektroden aufnehmen. Zwei benachbarte Stahlplatten, die miteinander gefügt werden, weisen das entgegengesetzte Potential der Anode beziehungsweise Kathode auf. Wäre die Fügung nicht isolierend, entstünde ein Kurzschluss zwischen eben jenen Elektroden, der die Funktion des Brennstoffzellen-Stacks stark beeinträchtigen würde. Der Elektrolyt ist ebenfalls in eine Stahlplatte eingebettet, sodass dieser Kontakt abgedichtet werden muss, da sich ober- und unterhalb des Elektrolyten Gaskammern mit unterschiedlichen Gasen befinden.

Eng mit der Entwicklung der Brennstoffzellen ist die Fügung derselben verknüpft, da die Funktion eines Stacks von Brennstoffzellen nur durch eine adäquate Fügung gewährleistet werden kann. Dabei werden an das Fügematerial hohe Ansprüche gestellt. Zum einen muss es chemisch inert gegenüber den eingesetzten Brenngasen sowie Luft sein, zum anderen muss es mechanisch stabil unter den hohen Temperaturen sein, bei denen die Brennstoffzelle betrieben wird. Das schließt auch die wiederholte Aufheizung für den Betrieb und die Abkühlung nach Abschalten der Brennstoffzelle mit ein. In diesem Zusammenhang soll auch der Wärmeausdehnungskoeffizient des Fügematerials in etwa dem des Trägermaterials (den Stahlplatten),

welches die Brennstoffzellen separiert und durch das Fügmaterial miteinander verbunden wird, entsprechen, um thermisch induzierte, mechanische Spannungen zu minimieren.

Die Anforderungen an das Dichtungsmaterial haben zu verschiedenen Ansätzen geführt. So gibt es beispielsweise einen Ansatz, Glimmer als Dichtungsmaterial zu verwenden [14]. Glimmer sind Mineralien aus Schichtsilikaten. Presst man Glimmerschichten parallel zwischen zwei Stahlplatten, so erlauben diese bei Aufheizung der anliegenden Materialien eine gewisse Abweichung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, da die Glimmerschichten sich gegeneinander verschieben können. Der Vorteil der Glimmerdichtung ist die Stabilität, da der Stack zusammengepresst wird. Die direkte Verbindung vom Glimmer zum Stahl, beziehungsweise zum Elektrolyten, ist am wenigsten gasdicht und kann daher zusätzlich durch Glas abgedichtet werden. Doch auch der Glimmerkörper selbst ist nicht vakuumdicht [15, 16, 17, 18, 19], er fungiert als Labyrinthdichtung.

Ein anderer Ansatz ist die Entwicklung einer Glaskeramik, deren Ausdehnungskoeffizient an den des Stahls, beziehungsweise des Elektrolyten, angepasst ist. Glaskeramiken werden den Anforderungen an das Dichtungsmaterial gerecht [20]. Sie dichten besser ab als Glimmer, sind aber auch spröder. Keramiken weisen bessere mechanische Eigenschaften auf als amorphes Glas [21]. Damit das Glas zu einer Glaskeramik kristallisiert, muss der Stack für viele Stunden im Ofen ausgelagert werden. Dabei werden alle Komponenten der Festoxid-Brennstoffzelle der Fügtemperatur im Ofen ausgesetzt, das Glas muss also bei Temperaturen kristallisieren, bei denen die Festoxid-Brennstoffzelle nicht beschädigt wird. Damit scheiden chemisch sehr inerte Gläser mit hohem Siliziumanteil aus, da diese zu hohe Transformationstemperaturen aufweisen. Gläser kristallisieren bei Temperaturen, die nahe der Transformationstemperatur liegen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll anhand speziell entwickelter Gläser untersucht werden, ob die Fügung von Interkonnektoren, Rahmen und Elektrolyten der Festoxid-Brennstoffzelle lokal durch einen Laser vorgenommen werden kann. Die Fügung durch einen Laser birgt das Potential einer erheblich schnelleren und kostengünstigeren Fügung, aufgrund der hohen Leistungsdichte der Laserstrahlung. Desweiteren erhitzt der Laser die Fügenaht nur lokal, sodass keine oder nur eine geringe thermische Belastung für die Brennstoffzelle selbst entsteht. Daher könnten chemisch hoch inerte Gläser mit hohem Siliziumanteil zum Einsatz kommen. Ein weiterer Vorteil des Lasers könnte in der Reparatur undichter Brennstoffzellen-Stacks bestehen, was im Ofen nicht möglich ist, da die teils kristallisierte Glaskeramik einen höheren Schmelzpunkt hat, als das amorphe Glas. Bei der entsprechenden Temperatur würden die Brennstoffzellen im Stack beschädigt werden. Die neu entwickelten Gläser für die Laserbearbeitung könnten weiterhin durch die hohen Temperaturen während des Betriebs der Brennstoffzellen auskristallisieren, wodurch sie die positiven Eigenschaften der Glaskeramik erhalten würden.

Im Hinblick auf eine wirtschaftliche Produktion soll die Anwendung des Lasers als Wärmequelle für eine erfolgreiche Fügung untersucht werden. Dies soll mit Hinblick auf eine Industrialisierung der Brennstoffzelle erfolgen und findet im Rahmen eines EU-Projektes zur Entwicklung von MMLCR=SOFC's (Working towards Mass Manufactured, Low Cost and Robust Solid Oxid Fuel Cell stacks; Entwicklung massengefertigter, billiger und widerstandsfähiger Festoxid-Brennstoffzellen-Stacks)¹ statt. Die bisher eingesetzte Ofenfügung ist enorm zeitaufwendig. Die Laserfügung kann exklusive Vorbereitung theoretisch in wenigen Minuten erfolgen und hat dadurch das Potential, weitaus billiger zu sein. Im Rahmen der Promotion soll unter-

¹Projektzeitraum: 01. Januar 2012 - 30. Juni 2015. Projektpartner: University of Birmingham, Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Forschungszentrum Jülich, Firma Bekaert, Firma BORIT, Firma Rohwedder, Firma SOLID POWER, Firma Turbocoating

sucht werden, wie eine Fügung mit dem Laser umgesetzt werden kann, sodass die Qualität des Fügeergebnisses der der Ofenfügung entspricht. Das dabei eingesetzte Glaslot muss nicht dasselbe sein, wie das bei der klassischen Fügung. So können mit dem Laser höhere Fügetemperaturen erreicht werden, ohne die Bestandteile der Brennstoffzelle thermisch zu belasten. Auf diese Weise können Glaslote mit höheren Transformationstemperaturen verwendet werden. Solche Gläser können bessere Eigenschaften in Bezug auf andere Anforderungen haben. Beispielsweise könnten neue Gläser entwickelt werden, die einen höheren SiO_2 -Anteil haben und somit chemisch stabiler sind. Desweiteren werden im CSIC, einem Projektpartner in Spanien, neue Glaslote entwickelt, die auch getestet wurden. Ferner könnten undichte Stacks von Brennstoffzellen mit dem Laser repariert werden; ein Vorteil, den die Ofenfügung nicht bietet.

2 Grundlagen

2.1 Aufbau eines Stacks von Festoxid-Brennstoffzellen

Für einen Stack aus Brennstoffzellen werden häufig planare Zellen verwendet, welche übereinander angeordnet werden. Im Rahmen des MMLCR=SOFC-Projektes kommen anodengestützte Brennstoffzellen zum Einsatz [22]. Diese bestehen aus einem relativ dicken Anodensubstrat (ungefähr 300 μm , grün in Abbildung (1)), welches der Zelle Stabilität verleiht. Darunter befinden sich die Anode (hellgrün), der Elektrolyt (weiß), die Kathode (schwarz) und schließlich die Kathodenkontaktschicht (dunkelgrau). [23, 24]

Im Stack wird die Zelle in einen Stahlrahmen integriert, welcher die Zelle trägt (in Abbildung (1) der graue Bereich zwischen den blauen Glaslotnähten). Die Zelle ist durch Glaslot mit dem Rahmen gefügt, um die obere Gaskammer (Anodenseite) von der unteren Gaskammer (Kathodenseite) voneinander zu trennen. Auf der Anodenseite ist die Zelle über ein Nickelnetz (orange) in Kontakt mit einer Stahlplatte, welche das elektrische Potential der Anode aufnimmt. Diese Stahlplatte bezeichnet man als Interkonnektor. Auf der Kathodenseite ist die Zelle über die Kathodenkontaktschicht (dunkelgrau in Abbildung (1)) mit einem darunter liegenden Interkonnektor in Kontakt. Rahmen und Interkonnektoren bestehen aus demselben Stahl.

Abbildung (1) zeigt drei Ebenen eines Stacks, wobei die mittlere, zweite Ebene farbig hervorgehoben ist. Die Zelle selbst ist grün (Anodensubstrat), hellgrün (Anode), weiß (Elektrolyt) und schwarz (Kathode) dargestellt, das Nickelnetz orange, und die Glaslotnähte blau.

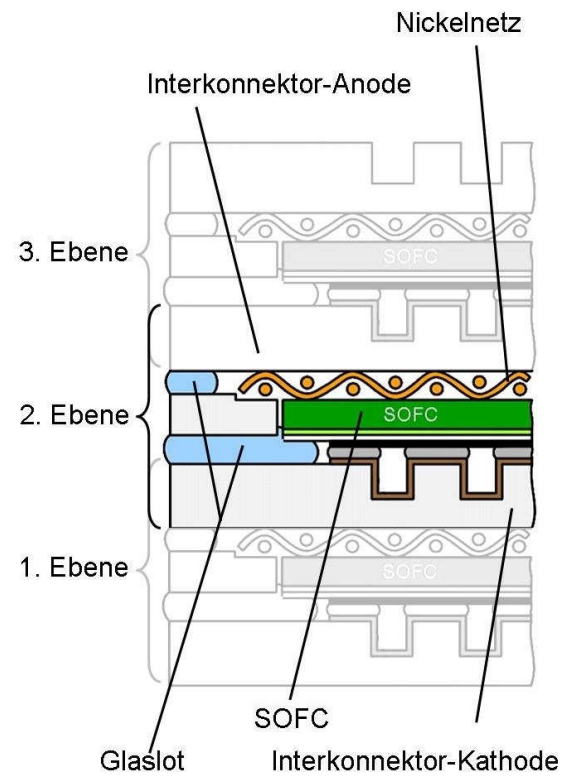


Abbildung 1: [Skizze des Querschnitts eines Brennstoffzellen-Stacks aus drei Ebenen.](#)

In Abbildung (1) ist ersichtlich, dass ein Interkonnektor die darunterbefindliche Anode mit der darüber liegenden Zelle verbindet. Auf diese Weise entsteht eine Reihenschaltung der Zellen. Von außen kann das Potential der Zellen über Kontakt zu den Interkonnektoren abgegriffen werden.

Die Interkonnektoren sind mit den jeweils dazwischen befindlichen Rahmen durch Glaslotnähte miteinander gefügt, sodass sie elektrisch isolierend miteinander verbunden sind, und die dazwischen befindlichen Volumina gasdicht abgeschlossen sind. Abbildung (2) zeigt die Kontur einer Glaslotnaht vor der Fügung. Die Naht wurde durch einen Dispenser aufgebracht, während das Glaslot als Pulver mit einem flüssigen Binder zu einer Paste vermischt war. Der organische Binder brennt aus, während der Stack vor der Fügung im Ofen vorbehandelt wird (siehe Kapitel (2.1.1)). [25]

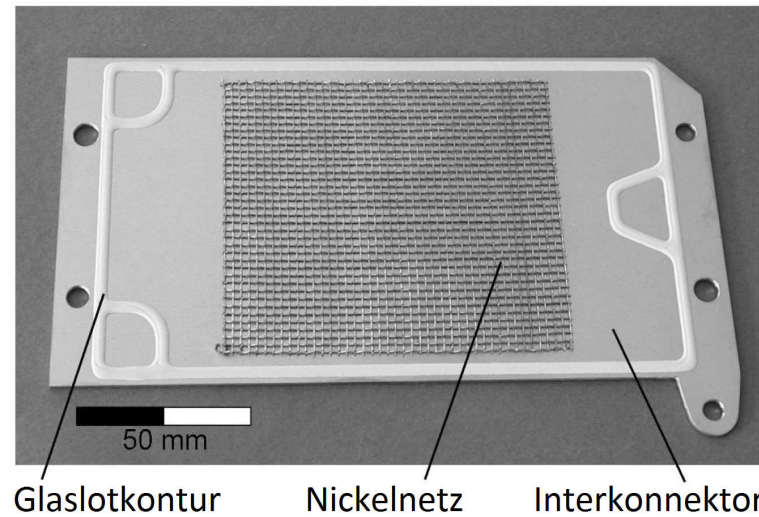


Abbildung 2: Ein Interkonnektor mit aufgetragener Glaslotpaste. In der Mitte ist ein Nickelnetz zur Kontaktierung der Anode zu sehen.

In Stacks, die zu Forschungszwecken hergestellt werden, konnten bisher bis zu sechzig Ebenen gestapelt werden [26].

2.1.1 Fügung eines Stacks im Ofen

Ist der Stack zusammengesetzt, folgt die Fügung desselben im Ofen. Sie dient dem Zweck, das Glaslot aufzuschmelzen, sowie mit den zu fügenden Materialien (Interkonnektor- und Rahmenstahl, sowie Zelle) zu verbinden. Zudem kristallisiert das Glaslot teilweise während einer Nachbehandlung im Ofen, wodurch es an Stabilität gewinnt. Wird auf die Nachbehandlung verzichtet, weist das amorphe Glaslot Leckagen auf [26].

Während die SOFC mit zwei Stahlplatten in Kontakt steht, welche das elektrische Potential der Anode beziehungsweise der Kathode aufnehmen, muss zwischen den Stahlplatten eine elektrisch isolierende sowie gasdichte und mechanisch stabile Verbindung bestehen. Diese Verbindung muss außerdem den Anforderungen durch den Betrieb des Brennstoffzellen-Stacks standhalten, wie beispielsweise der hohen Temperatur von etwa 800 °C sowie den thermischen Spannungen durch das Aufheizen und das Abkühlen nach dem Ein- und Ausschalten der Zelle. Aus den oben genannten Gründen findet Glas als Dichtungsmaterial Anwendung [27]. Abbildung (1) zeigt den Querschnitt durch einen Brennstoffzellen-Stack mit drei Ebenen. An der mittleren Ebene erkennt man, wie sich die dortige Zelle einen Interkonnektor als Potentialabnehmer mit der darüberliegenden Zelle teilt, sowie einen Interkonnektor mit der darunterliegenden Zelle. Während der obere Interkonnektor das Potential der Anode der mittleren Zelle aufnimmt, nimmt er gleichzeitig das Potential der Kathode der oben liegenden Zelle auf. Entsprechend nimmt der Interkonnektor unterhalb der mittleren Zelle das Potential ihrer Kathode auf, sowie der darunterliegenden Anode der untersten Zelle. Diese beiden Interkonnektoren sind über zwei Schichten Glaslot mit einem dazwischen liegenden Stahlrahmen verbunden. Wie die Interkonnektoren besteht auch dieser Rahmen aus einem chromhaltigen Stahl, welcher bei den

Betriebsbedingungen und den aggressiven Atmosphären der Brenngase ein leitfähiges Oxid als Schutzschicht ausbildet, vergleiche dazu Kapitel (2.2.2).

Da das Glaslot in Pulverform hergestellt wird, muss es zunächst zu einer Paste angerührt werden, um vor der Ofenfügung besser an den Stahlplatten zu haften [27]. Dafür wird es mit einer organischen Binderlösung versetzt, die zu etwa 95 % aus Terpeneol und zu etwa 5 % aus Ethylzellulose besteht. Die fertige Paste wird entlang der Kontur der späteren Naht auf die Stahlplatte aufgetragen, welche voroxidiert wurde. Abbildung (2) zeigt einen Interkonnektor mit aufgetragener Glaslotpaste und dem Nickelnetz einer Brennstoffzelle in der Mitte. Die darauf zu fügende Platte wird aufgesetzt. Nach dem Zusammenbau des Stacks wird ein hoher Druck beaufschlagt, welcher die Ebenen zusammenpresst. Unter Beibehaltung des Drucks wird der Stack in einem Ofen erhitzt und trocknet bei 60 °C mehrere Stunden lang, damit die Lösungsmittel aus der Paste entweichen. Darauf folgt die Ofenfügung. Das Temperaturprofil der Fügeprozedur ist schematisch in Abbildung (3) zu sehen.

Abbildung 3: [Das Temperaturprofil der Fügung eines Stacks von Brennstoffzellen im Ofen.](#)

Zunächst wird das Glaslot bei 850 bis 950 °C 10 h lang aufgeschmolzen. Der Stack sinkt dabei durch den beaufschlagten Druck etwas in sich zusammen, wobei das Glaslot etwas in die Breite gedrückt wird. Für den Fall, dass das Glaslot zwischen den Platten hervorgedrückt wird, gibt es keramische Abstandhalter in der Glaslotnaht. Diese verhindern, dass die Stahlplatten miteinander in Kontakt geraten. In der Regel wird das Glaslot jedoch nicht so niedrig viskos, dass die Platten bis auf die Abstandhalter sinken. Danach wird die Zelle über einen langen Zeitraum von etwa 100 h bei 850 °C getempert. Während dieses Zeitraums kristallisiert das Glaslot zu großen Teilen zu einer Glaskeramik. Die Verbindung zwischen Glaslot und Stahl wird dabei durch den Abbau von Spannungen verbessert [28].

2.2 Materialien

2.2.1 Glaslote

Die Zusammensetzung der verwendeten Glaslote ist in Tabelle (1) angegeben. Das Glaslot 87GJ32 wurde im Forschungszentrum Jülich für die Fügung von Brennstoffzellen-Stacks im

Ofen entwickelt. GJ32 bezeichnet die verwendete Charge¹. Das Glaslot 48 (hier die Charge GN18) ist das Vorgängerlot des 87er Glaslotes. Es ist hier aufgeführt, da einige grundlegende Versuche damit vollführt wurden.

Die beiden Glaslote 7,5B(Ba) und 10B(Sr) wurden vom Projektpartner im CSIC in Madrid für die Fügung mit dem Laser entwickelt. Sie unterscheiden sich untereinander vor allem durch die Substitution von Barium- und Strontiumoxid. Moderater Bariumgehalt ermöglicht viskoses Fließen und reduzierte Grenzflächenreaktionen [29]. Hoch bariumhaltige Glaslote zeigen hingegen sehr ausgeprägte Reaktionen mit CFY (Cr5FeY; ein chrombasiertes Interkonnektormaterial der Firma **Plansee**), während bariumfreie Glaslote sehr gute chemische Kompatibilität und Haftung mit chromhaltigen Legierungen zeigen. Die Kristallisationsrate und Haftfestigkeit nach dem Fügen nimmt mit dem Bariumgehalt ab.

Tabelle 1: Zusammensetzung der verwendeten Gläser. In dunkelrot und rot sind die Unterschiede zwischen den vom CSIC entwickelten Gläsern hervorgehoben [1], grün sind die Jülicher Glaslote [2, 3]. Die Angaben sind in Molprozent. Zusätzlich sind thermische Eigenschaften der Bestandteile der Glaslote aufgeführt, deren Werte in Grad Celsius angegeben sind.

Glaslot	SiO ₂	B ₂ O ₃	MgO	BaO	SrO	CaO
48GN18	59.6			18.3		21.6
87GJ32	47.2			29.9		10.4
7,5B(Ba)	47.5	7.5	18	27	-	-
10B(Sr)	45	10	18	-	27	-
Schmelztemp. [°C]	1713	475	2852	1918	2460	2572
Siedetemp. [°C]	2200	2250	~3600	2000	3200	2850

Um Versuchsbeobachtungen zu erklären, ist es wichtig die thermischen Eigenschaften der Bestandteile der Glaslote zu kennen. Einige sind ebenfalls in Tabelle (1) angegeben. Im Glaslot 87GJ32 gibt es zudem einige Zusätze in geringer Konzentration (beispielsweise V₂O₅). Aus diesem Grund summieren sich die angegebenen Bestandteile bei diesem Glaslot nicht zu 100 % auf. Das 48er Glaslot besitzt lediglich Al₂O₃ als Zusatz. Einige thermische Eigenschaften der Glaslote sind in Tabelle (2) angegeben.

Tabelle 2: Thermische Eigenschaften der Gläser [1, 2, 3]. Sie gelten in beiden Fällen für eine zusammenhängende Glasmasse (im Gegensatz zum Pulver). T_g ist die Transformationstemperatur, T_d die dilatometrische Erweichungstemperatur und α_{i-j} der Wärmeausdehnungskoeffizient von i bis j °C.

Glaslot	T _g [°C]	T _d [°C]	α _{200-500 °C} [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	α _{RT-700 °C} [10 ⁻⁶ K ⁻¹]
48GN18	715	760		~9.9
87GJ32	550	714	~8.9	~9.7
7,5B(Ba)	659	687	9.5	
10B(Sr)	670	703	9.5	

Tabelle (3) zeigt die Partikelgrößenverteilung der Glaslote.

¹Versuche mit dem im Stackbau verwendeten 87er Glaslot, welches mit YSZ-Fasern versetzt ist, fanden nicht statt. Die Fasern absorbieren die Laserstrahlung besser als das Glaslot und heizen sich dadurch stark auf. Das Glaslot brennt dann durch Kontakt zu den Fasern aus und ist nicht mehr zur Fügung geeignet.

Tabelle 3: Partikelgrößenverteilung der verwendeten Glaslotpulver. $D(x)$ bezieht sich auf den Partikeldurchmesser, unterhalb dessen sich der Anteil x der Partikel befindet, die eine kleinere Ausdehnung haben.

Glaslot	D(0.1)	D(0.5)	D(0.9)	Mittelwert
48GN18	5.4	13.4	37.9	13.9 ± 2.2
87GJ32	5.3	14.4	73.5	17.3 ± 2.7
7,5B(Ba)	6.9	36.5	87.9	28.8 ± 2.7
10B(Sr)	7.2	40.1	86.0	30.4 ± 2.6

Das Glaslotpulver 48GN18 wurde einer Messung unterzogen, um die Transmission, Absorption und Reflexion zu bestimmen. Dazu wurde das Pulver in gepresster Form zwischen zwei Glasplatten eingespannt, um es in die Versuchsanordnung einzubauen. Zwei leere Glasplatten dienten als Referenz. Die von der Probe reflektierte beziehungsweise transmittierte Strahlung wurde in einer Ulbricht-Kugel gemessen, da aufgrund der Pulverform diffuse Strahlung zu erwarten war. Es wurde ein Bereich von 600 bis 1500 nm Wellenlänge in 5 nm Schritten durchlaufen, um eine große Umgebung um die Wellenlänge der eingesetzten Laserstrahlung zu untersuchen. Der Laser hat eine Wellenlänge von 1064 nm. Die Messergebnisse sind in Abbildung (4) zu sehen. Die Intensitäten der reflektierten und transmittierten Strahlung wurden auf die Maximalintensität der jeweiligen Wellenlänge genormt.

Abbildung 4: Intensitäten der durch das Glaslot 48GN18 reflektierten und transmittierten Strahlung. Die Summe ist aus den beiden Intensitäten gebildet worden. Die Glaslotschicht war etwa 0.5 mm dick.

Die in Abbildung (4) gebildete Summe zeigt, dass ein Teil der Strahlung weder transmittiert

noch reflektiert wird. Dieser Teil, welcher der Summe bis 100 % Intensität fehlt, kann entweder seitlich aus der Probe herausgestreut oder von der Probe absorbiert worden sein. Da die Probe sehr flach war, ist wahrscheinlich der größte Teil absorbiert worden.

Der bei 850 nm vorhandene Knick in den Kurven der reflektierten und absorbierten Strahlung kommt daher, dass bei dieser Wellenlänge der Detektor gewechselt wurde. Der für den Bereich oberhalb von 850 nm geeignete Detektor war für den darunterliegenden Bereich ungeeignet, und umgekehrt. In der Summe gleichen sich die Unstetigkeiten der Kurven wieder aus. Interessant ist das Reflexionsmaximum bei etwa 730 nm. Im Bereich der verwendeten Laserstrahlung von 1064 nm beträgt die transmittierte Strahlung nur etwa 27 %, was an der Schichtdicke liegt. Im Folgenden werden Glaslote in vergleichbaren Schichtdicken mit dem Laser bearbeitet. Dies ist notwendig, da sich das Volumen des schmelzenden Glaslotes während der Bearbeitung verringert, im Vergleich zu dem Glaslotpulver vor der Bearbeitung. Geringere Schichtdicken führen zu einer unvollständigen Benetzung der Stahloberfläche. Wie der Versuch mit dem Glaslot 48GN18 aus Abbildung (4) zeigt, muss das Glaslot jedoch zunächst aufgeschmolzen werden, um Transmission der Laserstrahlung bis zum Stahl zu ermöglichen (Glaslotpulver ähnlicher Partikelgrößen zeigen ein ähnliches Transmissionsverhalten wie das 48er Glaslot). Daraus folgt für folgende Versuche, dass die Bestrahlungsdauer mit dem Laser die Dauer für die komplette Aufschmelzung des Glaslotpulvers übertreffen muss, um eine hinreichende Erwärmung des Stahlsubstrats zu ermöglichen.

Beim Fügen mit dem Laser wird das Glaslot verhältnismäßig schnell aufgeheizt und wieder abgekühlt. Dadurch kristallisiert es nicht, sondern bleibt amorph. Der Wärmeausdehnungskoeffizient des Glaslotes sollte etwas niedriger sein als der des Stahls. Auf diese Weise zieht sich der Stahl beim Abkühlvorgang nach dem Fügen etwas schneller zusammen als das Glaslot, sodass letzteres Druckspannungen aufnimmt. Diese kann das Glaslot besser aufnehmen, ohne dass es zu Rissbildungen und zum Versagen der Verbindung kommt, als Zugspannungen.

Die Reaktionszone zwischen Glaslot und Stahl unterscheidet sich beim erfolgreichen Fügen mit dem Laser nicht von der bei der Ofenfügung [30, 8]. Zu hohe Temperaturen müssen vermieden werden, da sich bei Überhitzung des Stahls dessen Oxidschicht ablöst. Das Chrom-Mangan-Oxid verhindert das Ausdampfen des für die Brennstoffzelle schädlichen Chroms. Beim Fügeprozess muss der Stahl jedoch durch den Laser erhitzt werden, um die Benetzung durch das Glaslot zu ermöglichen. [31]

Für eine gute Erwärmung des Stahls ist es von Vorteil, wenn die Laserstrahlung zu großen Teilen durch das Glaslot transmittiert wird. Das Glaslot wird dann größtenteils durch die Wärmeleitung des Stahls erhitzt. Abbildung (5) zeigt das prinzipielle Transmissionsverhalten von Glas in Abhängigkeit von der Wellenlänge am Beispiel von Quarzglas (SiO_2). Fügeergebnisse mit Diodenlasern von 808 und 940 nm Wellenlänge und einem Nd:YAG-Laser (1064 nm Wellenlänge) sind denen des CO_2 -Lasers überlegen [32]. Letzterer hat eine Wellenlänge von 10600 nm, sodass dessen Strahlung vollständig vom Glaslot absorbiert wird. Der Stahl wird dann nur durch die Wärmeleitung des Glaslotes erwärmt. Da diese gering ist, wird der Stahl nicht ausreichend erwärmt, sodass die Benetzung erschwert wird, sowie keine ausreichende Oxidschicht zwischen Glaslot und Stahl gebildet wird, welche wichtig für die Haftung ist.

Abbildung 5: [Prinzipielle Darstellung der Transmission von elektromagnetischer Strahlung in Quarzglas.](#) [8]

Der Transmissionsbereich der meisten gewöhnlichen, technischen Gläser, welche Glaslote beinhalten, liegt zwischen 300 und 4000 nm. Laser, deren Wellenlänge in diesem Bereich liegt, sind geeignet für die Fügung jener Glaslote mit Interkonnektorstahl.

2.2.2 Stahlsorten

Für das Interkonnektormaterial kommt ein speziell für den Einsatz in Brennstoffzellen-Stacks entwickelter Chromstahl zum Einsatz. Die neueste Entwicklung trägt den Namen Crofer 22 H. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Versuche an Crofer 22 H, als auch an dem zuvor eingesetzten Stahl Crofer 22 APU unternommen. Da die Stähle sehr ähnlich zusammengesetzt sind, gibt es keine relevanten Unterschiede im Bindungsverhalten vom Glaslot zum Stahl, dennoch wurden die meisten Versuche an Crofer 22 H vorgenommen, da dies der Stahl ist, der im Rahmen des MMLCR=SOFC-Projekts zum Einsatz kommt. Im Folgenden werden die Eigenschaften dieser Stähle und ihre Eignung als Interkonnektormaterial beschrieben.

Die Aufgabe des Interkonnektors besteht darin, die Brennstoffzelle aufzunehmen und die Reaktionsräume von Anode und Kathode zu trennen, damit keine Vermischung der jeweiligen Gase entsteht. Die Zuleitungen der Gase und Ableitungen der Abgase verlaufen daher ebenfalls durch die Interkonnektoren. Darüber hinaus nimmt der Interkonnektor das Potential der Anode einer Brennstoffzelle und der Kathode der angrenzenden Brennstoffzelle auf. So ergibt sich eine Reihenschaltung der Zellen [33].

Anforderungen an das Interkonnektormaterial sind eine hohe Korrosionsbeständigkeit bei den hohen Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle und eine hohe elektrische Leitfähigkeit, insbesondere in der Kontaktzone zwischen Elektrode und Interkonnektor. Der Wärmeausdehnungskoeffizient kann seinerseits auf den des Fügematerials und der Brennstoffzellenmaterialien

abgestimmt werden.

Crofer 22 APU kommt als Interkonnektormaterial zum Einsatz [4]. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von 20 bis 800 °C liegt mit $11.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sehr niedrig für Stahl und entspricht in etwa den Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten einer anodengestützten Brennstoffzelle (der Elektrolyt hat etwa einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von 10.6 bis $11.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [11]), wie sie im Rahmen des MMLCR=SOFC-Projekts zum Einsatz kommt. Die Schmelztemperatur des Stahls liegt bei 1510 (Solidus) bis 1530 °C (Liquidus), was deutlich oberhalb der Füge- und Betriebstemperaturen einer Brennstoffzelle liegt. Der spezifische elektrische Widerstand bei 800 °C, also ungefähr der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle, liegt bei $115 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Der Kontaktwiderstand liegt im Bereich von etwa $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, ebenfalls bei 800 °C. Damit ist der Kontaktwiderstand um eine Größenordnung kleiner als bei herkömmlichen ferritischen Hochtemperatur-Edelstählen, deren Kontaktwiderstand durch die Bildung einer schlecht leitenden SiO_2 - oder Al_2O_3 -Zwischenschicht an der Oberfläche erhöht ist. Crofer 22 APU weist eine raumzentrierte, kubische Struktur auf. Tabelle (4) zeigt einige der physikalischen Eigenschaften von Crofer 22 APU im Vergleich zu Crofer 22 H. Da es sich um ähnliche Stähle handelt, sind die Abweichungen untereinander naturgemäß gering. Die Tabellen (5) und (6) zeigen die chemische Zusammensetzung der Stähle.

Tabelle 4: Einige physikalische Eigenschaften der Stähle im Vergleich. α ist der Wärmeausdehnungskoeffizient und R der spezifische elektrische Widerstand. [4, 5, 6]

	$\alpha [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$ 20 bis 800 °C	Schmelztemp. [°C] Solidus	Schmelztemp. [°C] Liquidus	$R [\mu\Omega \cdot \text{cm}]$ bei 800 °C
Crofer 22 APU	11.9	1510	1530	115
Crofer 22 H	11.8	1452	1503	109

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung von Crofer 22 APU. Eisen stellt den Rest.

	Cr	C	S	Mn	Si	Al	Ti	La	P	Cu
min.	20.0			0.30			0.03	0.04		
max.	24.0	0.03	0.020	0.80	0.50	0.50	0.20	0.20	0.050	0.50

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung von Crofer 22 H. Eisen stellt den Rest. In rot sind die wesentlichen Unterschiede zu Crofer 22 APU dargestellt.

	Cr	C	S	Mn	Si	Al	Ti
min.	20.0				0.10		0.02
max.	24.0	0.030	0.006	0.80	0.60	0.10	0.20
	La	P	Cu	N	W	Nb	Ni
min.	0.04				1.0	0.20	
max.	0.20	0.050	0.50	0.04	3.0	1.00	0.50

Der niedrige Kontaktwiderstand der Stähle beruht auf der Bildung einer speziellen, gut leitenden Oxidschicht an deren Oberfläche. Diese besteht aus einem Chrom-Mangan-Oxid von hoher thermodynamischer Stabilität. Im Einzelnen besteht sie aus einer feinkörnigen, inneren

Zunderschicht, die größtenteils aus Cr_2O_3 besteht, und einer äußeren Zunderschicht aus säulenförmigen $(\text{Mn, Cr})_3\text{O}_4$ -Spinellen. Durch die Oxidschicht weist der Stahl bis 900 °C eine hohe Korrosionsbeständigkeit in den Gasatmosphären der Elektroden auf. Die äußere Zunderschicht verhindert zudem sehr effektiv die Verdampfung des für die Elektroden schädlichen Chroms [34].

Crofer 22 APU weist bereits eine hohe Kriechfestigkeit auf. Die Weiterentwicklung Crofer 22 H besitzt eine nochmals erhöhte Kriechfestigkeit, was an der Bildung von Laves-Phasen während einer Glühbehandlung bis 1000 °C liegt [5, 35, 36]. Laves-Phasen sind intermetallische Verbindungen der Art MeMe'_2 mit einem Radienverhältnis der Metallatome von etwa 1.225. Sie sind optimal gepackt und weisen eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit auf. Desweiteren sind sie in der Regel spröde, hart und hochwarmfest [37]. Das verbesserte Kriechverhalten des Crofer 22 H zeigt sich in der Kriechbruchstärke eines lösungsgeglühten, 12 mm dicken Bleches: bei einer Spannung von 10 MPa bricht das Crofer 22 APU-Blech nach ungefähr 111 h, während das Crofer 22 H-Blech erst nach ungefähr 1400 h bricht (in Luft) [5].

Die Korrosionsbeständigkeit des Crofer 22 H übertrifft die des Crofer 22 APU noch. Tabelle (7) zeigt den Vergleich der Massenänderung von Stahlproben beider Sorten und gleicher Abmessungen nach 1000 h und in vier verschiedenen Atmosphären, welche typische Brenn- und Abgase einer Brennstoffzelle enthalten. Crofer 22 H schneidet hierbei in jeder der vier Atmosphären besser ab. Der Massenverlust einer Stahlprobe definierter Abmessungen mit der Zeit ist ein Hinweis auf die Korrosion derselben.

Tabelle 7: Massenverlust in $\left[\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}\right]$ eines 1 mm dicken Bleches nach 1000 h bei 800 °C in vier verschiedenen Atmosphären [5].

Atmosphäre	Luft	Argon 4 % H_2 10 % CO 2 % H_2O	Argon 4 % H_2 20 % H_2O	Argon 4 % H_2 10 % CO
Crofer 22 APU	0.8	0.5	0.3	0.3
Crofer 22 H	0.3	0.25	0.25	0.2

Insbesondere für die Massenproduktion von Festoxid-Brennstoffzellen ist wichtig, dass die Dicke der Bleche bei Crofer 22 H weniger Auswirkung auf das Oxidationsverhalten hat, als bei Crofer 22 APU. So zeigt Tabelle (8) anhand des Massenverlustes von Proben unterschiedlicher Dicke, dass Crofer 22 APU umso stärker korrodiert, je dünner die Bleche sind. Beim Crofer 22 H ist der Massenverlust unabhängig von der Blechdicke. Damit eignet sich Crofer 22 H im Gegensatz zu Crofer 22 APU für die Produktion von besonders leichten, günstig produzierten Brennstoffzellen-Stacks, da dünne Bleche neben weniger Materialaufwand auch leichter zu verformen und verarbeiten sind.

Tabelle 8: Massenverlust in $\left[\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}\right]$ von Blechen beider Stahlsorten nach 1110 h diskontinuierlicher Oxidationsversuche. Die Versuche fanden in Luft statt, bei Zyklen von 100 h, und bei 800 °C. Verschiedene Blechdicken wurden getestet. [5]

Blechdicke [mm]	0.3	0.5	1	2.5
Crofer 22 APU	-	0.95	0.7	0.5
Crofer 22 H	0.4	0.45	0.45	0.4

Crofer 22 APU besitzt gute Eigenschaften als Interkonnektormaterial für Brennstoffzellen-

Stacks. Die neuere Entwicklung Crofer 22 H schneidet in den betrachteten und entscheidenden Punkten nochmals besser ab und trägt somit der Langlebigkeit eines Brennstoffzellen-Stacks bei. Im Rahmen des MMLCR=SOFC-Projekts steht die kostengünstige Massenfertigung im Vordergrund, daher wird Crofer 22 H im Projekt verwendet.

2.3 Funktion des Nd:YAG-Lasers

In dieser Arbeit wurde ausschließlich auf einen Nd:YAG-Laser zurückgegriffen. Andere Laserquellen zur Bearbeitung von Glaslot wurden bereits von Dietrich Faidel untersucht, darunter zwei Diodenlaser mit Wellenlängen von 808 und 940 nm, sowie ein CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10600 nm. Während die Diodenlaser kaum einen Unterschied zum Nd:YAG-Laser aufweisen (alle Wellenlängen liegen im Transmissionsbereich der Glaslote), zeigt der CO₂-Laser ein unterschiedliches Verhalten bei Wechselwirkung mit Glaslot. Dessen Strahlung wird komplett vom Glaslot absorbiert, vergleiche Abbildung (5). Dadurch sind Aufschmelzung und Ausgasung der Glaslot-Pulver effizienter, jedoch transmittiert das Glaslot keine Strahlung in das darunter befindliche Strahlssubstrat (vergleiche Kapitel (5.2)). Dadurch kann der Stahl nur durch Wärmeleitung im Glaslot erhitzt werden. Gute Benetzung und Haftung sind dadurch nicht möglich. [38]

Mit einem Laser wird eingestrahktes Licht durch induzierte Emission von Photonen gleicher Wellenlänge, Ausbreitungsrichtung und Phase in einer Kettenreaktion verstärkt. Dabei steht Laser für **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation: Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung.

Für die zugrundelegenden Versuche dieser Arbeit stand ein Nd:YAG-Laser der Firma **Trumpf** zur Verfügung. Dabei ist ein Trägerkristall, das YAG (Yttrium Aluminium Granat, Y₃Al₅O₁₂) mit dem laseraktiven Neodym-Ion (Nd³⁺) dotiert. Der Nd:YAG-Laser ist ein 4-Niveau-Laser, bei dem ein eingehendes Photon ein Elektron von einem Grundniveau (⁴I_{9/2} in Abbildung (6)) in einen angeregten Zustand (⁴F_{5/2} in Abbildung (6)) „pumpt“. Von diesem sinkt das Elektron nahezu sofort in den niedrigeren Zustand ⁴F_{3/2}, wobei die freigewordene Energie nicht in Form eines Photons emittiert wird, sondern z.B. in Form von Wärmeenergie an den Kristall abgegeben wird. Von diesem Niveau kann das Elektron nun durch spontane Emission oder durch induzierte Emission auf das Niveau ⁴I_{11/2} springen, wobei ein Photon der Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm emittiert wird. Vom ⁴I_{11/2}-Zustand springt das Elektron wiederum in den ⁴I_{9/2}-Zustand, ohne ein Photon zu emittieren, vergleiche Abbildung (6). Die eingehende Strahlung, welche die Elektronen vom ⁴I_{9/2}-Niveau auf das ⁴F_{5/2}-Niveau anhebt, bezeichnet man als Pumpstrahlung. [39]

Abbildung 6: Darstellung des 4-Niveau-Systems des Nd:YAG-Lasers (nach [9]).

Bei einer Zustandsänderung ändert das Elektron seinen Spin ($+\frac{1}{2}$ nach $-\frac{1}{2}$, oder umgekehrt). Daher ist es erstrebenswert, bei einem vollständigen Umlauf zurück in den Grundzustand eine gerade Anzahl an Zustandsänderungen vorzunehmen, da sonst Energie für die Spinumkehrung verloren geht und der Wirkungsgrad geschmälert wird. Ein 2-Niveau-System mit zwei Zustandsänderungen ist jedoch nicht realisierbar, da es unmöglich ist, den sogenannten Inversionszustand aufrecht zu erhalten, bei dem mehr Elektronen auf dem höheren Energieniveau liegen, als auf dem Grundniveau. Das liegt daran, dass die Pumpphotonen die gleiche Wellenlänge haben müssten, wie Emission induzierende Photonen. Es fände also keine Verstärkung statt, da eingestrahelte Photonen genauso absorbiert werden könnten, wie sie Emissionen induzieren.

Die Niveaus der Zustände ${}^4F_{5/2}$ und ${}^4I_{11/2}$ sind instabil und fallen nach kurzer Zeit in den nächstniedrigeren Zustand. Der ${}^4F_{3/2}$ -Zustand hingegen ist metastabil, es findet nur in geringem Maße Spontanemission statt. Das ist Voraussetzung für den Inversionszustand, bei dem sich deutlich mehr Elektronen auf dem energetisch höherwertigem Zustand befinden. Dieser Zustand kann durch im Vergleich zur Pumpstrahlung längerwellige, also niedrigerenergetischere Strahlung zur induzierten Emission angeregt werden, das heißt das induzierende Photon besitzt die gleiche Energie, wie das induzierte Photon, und beide haben die gleiche Phase und Ausbreitungsrichtung.

Wie in Abbildung (6) ersichtlich, gibt es mehrere Möglichkeiten, ein Elektron vom Grundzustand aus anzuregen, da sowohl der Grundzustand, als auch der ${}^4F_{5/2}$ -Zustand mehrere Unterzustände haben. Unter Berücksichtigung der Variation der Pumplichtwellenlänge der Diode können insgesamt vier Übergänge mit hohem Wirkungsgrad gepumpt werden, denen die Wellenlängen, beziehungsweise Energien von Photonen mit 804.4 nm, 808.4 nm, 812.9 nm und 817.3 nm entsprechen. Für den Betrieb des Lasers müssen folgende vier Bedingungen erfüllt sein:

Spontanemission: Das Elektron springt vom ${}^4F_{3/2}$ -Zustand von selbst in den ${}^4I_{11/2}$ -Zustand, wobei es ein Photon entsprechender Energie, aber von zufälliger Phase und Raumrichtung, emittiert. Betrachtet man eine Ausgangszahl von besetzten ${}^4F_{3/2}$ -Zuständen, so fallen diese exponentiell unter Spontanemission in den niedrigeren Zustand ab. Da der Zustand ${}^4F_{3/2}$ metastabil ist, ist die Halbwertszeit für die Spontanemission sehr groß.

Induzierte Emission: Trifft ein Photon aus einer bestimmten Raumrichtung auf ein Elektron im ${}^4F_{3/2}$ -Zustand, und hat es die gleiche Energie, die frei wird, wenn das Elektron in den ${}^4I_{11/2}$ -Zustand fällt, so kann dieses Photon das Elektron zur Emission anregen, und die Emission eines entsprechenden Photons von gleicher Energie induzieren. Dieses hat dann die gleiche Phase und bewegt sich in die gleiche Richtung wie das induzierende Photon. Das führt zu einer Kettenreaktion von induzierten Emissionen im Kristall.

Inversionsbedingung: Man spricht von Inversion der Besetzung durch die Elektronen, wenn sich mehr Elektronen im höheren Niveau befinden, als im Grundniveau. Besetzungsinversion der Zustände ist notwendig, damit mehr Photonen durch induzierte Emission entstehen, als durch Absorption verloren gehen. Die Photonen, die Elektronen in das höhere Niveau pumpen, müssen also eine Mindestintensität haben, damit mehr Elektronen gepumpt werden, als durch Spontanemission verloren gehen. Aus diesem Grund muss ein Laser mehr als zwei Niveaus besitzen, damit das Pumplicht nicht gleichzeitig Emission induziert und damit Besetzungsinversion von vornherein verhindert.

Laserresonatoren: Um die Photonenausbeute möglichst groß zu machen, wird der Laser von Spiegeln, die als Resonatoren dienen, umgeben. Bei einem offenen Resonator sind nur die Stirnseiten von Spiegeln bedeckt, welche auf den Kristall aufgedampft wurden. Der Spiegel an der Austrittsdüse ist teildurchlässig für das Laserlicht, das in diese Richtung abgegeben werden soll.

Die Spiegel dienen dazu, spontan emittierte Photonen in das laseraktive Medium zurückzukoppeln, sodass die Wahrscheinlichkeit für induzierte Emission erhöht wird. Haben die Spiegel den Abstand L , können sich nur solche Wellen im Resonator ausbreiten, deren Feldstärke an beiden Spiegeln verschwindet, das heißt L muss ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge sein: $L = n \cdot \frac{\lambda}{2}$ mit $n \in \mathbb{N}$ und λ der Wellenlänge. Die nächste Mode ist $L = (n + 1) \cdot \frac{\lambda}{2}$. Es passen im Prinzip sehr viele Moden in den Resonator, das Lasermedium verstärkt jedoch nur Moden innerhalb eines begrenzten Bereichs. Die höchste Verstärkung tritt bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$ auf. Das Verstärkungsverhalten ist anfällig gegenüber Schwankungen der Resonatorlänge, wie sie zum Beispiel durch Schall oder starke Temperaturunterschiede auftreten können. Durch die Reflexion an einem Resonatorspiegel wird das Licht gebeugt, wodurch ein Beugungsmuster auf dem gegenüberliegenden Spiegel entsteht, welches größer ist, als der Spiegel. Dadurch geht Licht, beziehungsweise Energie verloren. Weitere Verluste entstehen durch Reflexion, Absorption, Streuung und mangelnde Justierung des Resonators.

2.3.1 Faser als laseraktives Medium

Im verwendeten Laser-System ist das laseraktive Medium (der Nd:YAG-Kristall) in eine Faser integriert. Die Länge l der Faser muss daher ebenfalls ein Vielfaches der Hälfte der Wellenlänge λ sein, damit die Bedingung eines Laserresonators erfüllt ist.

Die Faser selbst dient nicht nur als laseraktives Medium, sondern auch als Lichtleitkabel. Üb-

licherweise besteht die Faser dabei aus mehreren Schichten, die im Querschnitt konzentrisch angeordnet sind. Diese besitzen verschiedene Brechungsindizes, die von innen nach außen abnehmen, sodass das Licht entlang der Faser geführt wird. Der Kern der Faser ist das laseraktive Medium.

Aufgrund der Eigenschaft als Lichtleitkabel ermöglicht der Faserlaser den Einsatz als Laserquelle in schwer zugänglichen Umgebungen. Im vorhandenen System ist das Faserende beispielsweise mitsamt der Fokussieroptik in einen Roboterarm integriert, sodass die Laserdüse per Numerical Control über dem zu bearbeitenden Substrat verfahren werden kann.

2.3.2 Spiking

Kleine Abweichungen von der Besetzungsinversion führen zu gedämpften harmonischen Schwingungen der Dichte angeregter Elektronen. Analog führen kleine Abweichungen der Photonendichte zu gedämpften harmonischen Schwingungen der Photonendichte (bezogen auf das Volumen). Größere Abweichungen verursachen das sogenannte Spiking. Dabei entstehen nicht-harmonische Schwingungen der Ausgangsleistung, durch die große Leistungsspitzen (Spikes) entstehen, vergleiche Abbildung (7). Die erste Leistungsspitze kann den stationären Wert der Ausgangsleistung um Größenordnungen überschreiten und dadurch optische Oberflächen zerstören.

Abbildung 7: Skizze der Leistung des Lasers als Antwort auf zwei Pumppulse. Deutlich hervorgehoben ist das Spiking.

Wird die Photonendichte der Pumpstrahlung als instantan einsetzend angenommen, steigt zunächst die Inversion linear mit der Zeit an, bis die Schwelleninversion, ab der Laseraktivität möglich ist, überschritten wird. Dadurch wächst die Photonendichte der Laserstrahlung und damit die Laseraktivität an, das heißt durch induzierte Emissionen wird die Besetzungsinversion so schnell abgebaut, dass sie unter die Schwelleninversion sinkt. Das Strahlungsfeld bricht zusammen und der Laser geht aus, bis wieder genügend Elektronen in den angeregten Zustand gepumpt worden sind, wodurch die Intensität erneut ansteigt. Da sich der Laser nicht ganz so weit wie beim Einschalten unterhalb der Schwelle befand, ist die erneute Besetzungsinversion weniger stark ausgeprägt als beim ersten Mal. Das spielt sich solange ab, bis die Besetzungsinversion nicht mehr schnell genug abgebaut wird, um den Laser auszuschalten, und er sich in den Gleichgewichtszustand bewegt. Diesen Zustand bezeichnet man als Dauerstrich, da

durchgehend konstante Leistung in Form von Laserstrahlung emittiert wird.

Am Rande erwähnt sei, dass mit dem vorhandenen Lasersystem weder Pulserzeugung durch Gütemodulation, noch durch Modenkopplung möglich war, um den Laser zu pulsen. Aus diesem Grund konnten Pulse nur durch gepulste Pumpstrahlung erzeugt werden, was relativ lange Pulse und lange Pausen zur Folge hat. Für die meisten Experimente waren aufgrund einer starken Defokussierung des Laserstrahls sehr hohe Laserleistungen zum Erwärmen der Proben vonnöten, sodass der Laser vorrangig im Dauerstrich-Modus betrieben wurde. Im Pulsbetrieb ist die mittlere Leistung naturgemäß niedriger, und im Fall des verwendeten Systems insbesondere deshalb nachteilhaft, da die mittlere Leistung eines einzelnen Pulses der des Dauerstrich-Betriebs entspricht.

3 Laserstrahlcharakterisierung

Für eine quantitative Auswertung der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Substrat ist es notwendig, die Intensitätsverteilung des Laserstrahls zu kennen. Durch Kenntnis der Intensitätsverteilung, der Position des Substrats relativ zum Fokus, der thermischen Leitfähigkeit und des Absorptionsverhaltens des Substrats ist es möglich, die Wärmeentwicklung im Substrat zu berechnen. Umgekehrt kann man die notwendige Leistung und Fokussierung berechnen, um ein bestimmtes Volumen des Substrats zu schmelzen. [40]

Die für die Charakterisierung des Lasers notwendigen Parameter, sowie Begriffe zur Beschreibung desselben, sind folgende:

φ [mrad]: Der Divergenz- oder Öffnungswinkel ist in Abbildung (8) veranschaulicht.

Die kreisförmige Fläche, an deren Rand die Intensität auf $\frac{1}{e^2} \approx 13.5\%$ gesunken ist (bei einem dreidimensionalen Gauß-Strahl an Position z), heißt Spotfläche oder Spot in Höhe z . Im Spot ist die Beleuchtung durch den Laserstrahl am intensivsten.

ω_0 [μm]: Der Fokusradius (aus dem Englischen für „waist“: Taille) gibt den geringsten Radius des Laserstrahls transversal zur Ausbreitungsrichtung an. Je nach Fokussierung verringert sich der Radius zunächst, bis zum Fokus, in dem der geringste Radius vorliegt. Danach öffnet sich der Laserstrahl wieder, wobei der Radius wieder ansteigt. Im Idealfall ist der Laserstrahl symmetrisch zu einer Spiegelebene, die transversal zur Ausbreitungsrichtung im Fokus liegt. Der Radius des Strahls ist dabei definiert als der Radius des ($\frac{1}{e^2} \approx 13.5\%$)-fachen Anteils der Intensität. Die Spotfläche ist im Fokus am kleinsten.

SPP [mm·mrad]: Das Strahlparameterprodukt ist das Produkt aus dem Öffnungswinkel und dem Fokusradius. Es ist idealerweise konstant. Bei der Wahl unterschiedlicher Fokussierung kann man also einen gewünschten Fokusradius abhängig vom Öffnungswinkel berechnen, oder umgekehrt. In der Regel ist ein geringer Fokusradius erwünscht. Dies kann durch einen beliebig großen Öffnungswinkel erreicht werden. Dem sind dadurch Grenzen gesetzt, dass die Bearbeitung eines Substrats erschwert wird, je höher der Öffnungswinkel ist, da der Fokus dann sehr präzise positioniert werden muss. Bei hohem Öffnungswinkel bedeutet eine geringe Abweichung von der Fokusposition auch eine große Änderung der Spotfläche.

z_0 [mm]: Die Rayleighlänge beschreibt den Abstand vom Fokus (in, beziehungsweise entgegen, der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls), bei dem die Spotfläche genau doppelt so groß ist, wie im Fokus. Demzufolge beträgt der Spotradius beim Abstand der Rayleighlänge vom Fokus das $\sqrt{2}$ -fache des Fokusradius.

M^2 (dimensionslos): Häufig wird zur Charakterisierung des Laserstrahls die dimensionslose Beugungsmaßzahl anstelle des Strahlparameterproduktes angegeben. Sie hängt direkt vom Strahlparameterprodukt ab (siehe Gleichung (3)), ist jedoch durch die Kopplung mit der Wellenlänge des Laserstrahls umso näher bei einem Wert von 1, je ähnlicher der Laserstrahl einem idealen Gaußstrahl ist. Bei der Beugungsmaßzahl ist also zu beachten, welche Wellenlänge der Laserstrahl hat; verschiedene Laser mit gleicher Wellenlänge können durch die Beugungsmaßzahl miteinander verglichen werden, wobei jene Laser besser sind, deren Beugungsmaßzahl näher bei 1 liegt. Dabei gibt die Abweichung von 1 an, um wieviel stärker sich der Strahl im Vergleich zu einem Gaußstrahl aufweitet.

K (dimensionslos): Manchmal wird die Strahlqualität anstelle der Beugungsmaßzahl angegeben. Die Strahlqualität ist lediglich der Kehrwert der Beugungsmaßzahl. Während sich letztere von oben an 1 annähert, nähert sich die Strahlqualität von unten an 1 an. Auch hier gilt, je näher die Strahlqualität bei 1 liegt, umso besser der Laser.

Fokussymmetrie (dimensionslos): Bei einem realen Strahl ist der Fokus nicht exakt rotationssymmetrisch zu einer Rotationsachse zentral im Strahl in Ausbreitungsrichtung. Die Fokussymmetrie gibt das Verhältnis des maximalen Fokusradius in einer Ebene zum minimalen Fokusradius in einer anderen Ebene wieder.

Astigmatische Differenz [mm]: Auch die Fokusposition ist bei einem realen Strahl nicht rotationssymmetrisch (zu einer entsprechenden Rotationsachse wie oben beschrieben). Die astigmatische Differenz gibt den Abstand des höchsten Fokus (in Ausbreitungsrichtung) in einer Ebene zum niedrigsten Fokus in einer weiteren Ebene an.

Bei dem vorhandenen Lasersystem **TruLaser Cell 3008** der Firma **Trumpf** war lediglich eine starre Fokussieroptik installiert. Diese konnte in der Höhe verschoben werden (der Laserstrahl propagiert senkrecht nach unten), sodass die Spotfläche auf dem zu bearbeitenden Substrat variiert werden konnte, jedoch konnte die Spotfläche im Fokus nicht verändert werden, ebenso wenig wie der Öffnungswinkel des Laserstrahls.

3.1 Lasersystem und Messgerät

Die Intensitätsverteilung des Lasersystems **TruLaser Cell 3008** der Firma **Trumpf** wurde mit dem **MicroSpotMonitor** (MSM) der Firma **Primes** in einem Bereich von 1 mm unterhalb bis 1 mm oberhalb des Fokus gemessen. Es handelt sich bei dem Lasersystem um einen Nd:YAG-Faser-Laser mit 1064 nm Wellenlänge ($\pm$ Stokes-Verschiebung aufgrund von Raman-Streuung im Fasermaterial). Die Leistung ist von 12 bis 400 W (Dauerstrich) einstellbar. Der MSM leitet den Laserstrahl durch ein System aus Linsen und Spiegeln. Dabei wird der

Strahl durch teilweise Abzweigung abgeschwächt. Schließlich wird er aufgefächert und auf einen CCD-Sensor, dessen Pixel die Intensitätsverteilung hochauflösend messen, geleitet. Zusätzlich kann man Filter in den Strahlengang einbringen, falls die Leistung des Laserstrahls zu hoch ist. [41]

3.1.1 Grundlagen des Gauß-Strahls

Laserstrahlen lassen sich annähernd durch Gauß-Strahlen beschreiben. Dabei weist ein Gauß-Strahl eine Gaußförmige Intensitätsverteilung im Querschnitt auf, sowie ein dazu senkrechtes Strahlprofil, wie es in Gleichung (1) angegeben ist [42]:

$$\omega(z) = \omega_0 \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \quad (1)$$

Dabei steht $\omega(z)$ für den Radius an der Position z , wenn der Strahl in z -Richtung propagiert. Der Fokus liegt bei $z = 0$, wobei ω_0 der Fokusradius ist. Die Rayleighlänge lässt sich mit Gleichung (2) berechnen:

$$z_0 = \frac{\pi \cdot \omega_0^2}{\lambda \cdot M^2} \quad (2)$$

Abbildung (8) erklärt die Parameter zur Charakterisierung eines Gauß-Strahls anhand einer Skizze. Die Gleichung für die rote Begrenzungsline ist in Gleichung (1) angegeben. Aus ihr lassen sich direkt der Fokusradius ω_0 und die Rayleighlänge z_0 bestimmen. Für z gegen unendlich lässt sich die 1 unter der Wurzel in Gleichung (1) vernachlässigen. Für große z geht Gleichung (1) also gegen eine Geradengleichung mit der Steigung $\frac{\omega_0}{z_0}$. Daraus lässt sich der Divergenzwinkel φ berechnen.

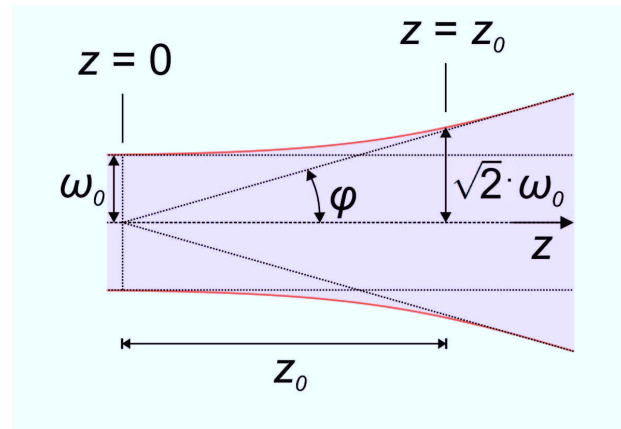


Abbildung 8: Skizze zur Veranschaulichung der Parameter, welche zur Charakterisierung eines Strahls verwendet werden. Der Fokus befindet sich auf der Höhe $z = 0$. Die rote Begrenzungsline entspricht der 86.5 %-Begrenzung der Intensität. Der Strahl ist idealerweise punktsymmetrisch mit dem Symmetriepunkt an der Stelle $z = 0$ in der Mitte des Strahls. Er propagiert in z -Richtung.

Laserstrahlen sind nahezu ideal, das heißt die Abweichung von einem Gauß-Strahl ist gering. Daher lässt sich ein Laserstrahl charakterisieren, indem er als Gauß-Strahl angenähert wird, sodass die entsprechenden Parameter abgeleitet werden können. Zusätzlich gibt man dann die Strahlqualität K , beziehungsweise die Beugungsmaßzahl M^2 an, welche die Abweichung des realen Laserstrahls vom idealen Gauß-Strahl beschreiben (für einen Gauß-Strahl ist $M^2 = 1$). Beide Größen sind dimensionslos. Reale Laserstrahlen weiten sich weit vom Fokus entfernt also etwas mehr auf als Gauß-Strahlen.

Die Beugungsmaßzahl ist über das Strahlparameterprodukt (SPP) definiert, welches in Gleichung (3) angegeben ist:

$$SPP = \varphi \cdot \omega_0 = M^2 \cdot \frac{\lambda}{\pi} \quad (3)$$

Der Divergenzwinkel φ des Laserstrahls und der Fokusradius ω_0 sind in Abbildung (8) angegeben. λ ist die Wellenlänge von 1064 nm bei dem vorliegenden System.

Das SPP eines Strahls wird angegeben, da es die Eigenschaft hat, sich nach Änderung des Öffnungswinkels des Strahls nicht zu verändern. Das bedeutet, dass das SPP nach Durchgang des Strahls durch ein beliebiges Linsensystem konstant bleibt. Damit stehen Öffnungswinkel und Fokusradius im festen Verhältnis zueinander und können an die Aufgabe des Lasers angepasst werden. Im Falle des vorhandenen Lasersystems von **Trumpf** war das Linsensystem zur Fokussierung des Strahls nicht verstellbar. Es konnte lediglich das gesamte Linsensystem relativ zur Strahldüse verschoben werden, sodass der Strahl mit gegebenen Eigenschaften (Öffnungswinkel φ , Fokusradius ω_0) verschoben wurde. Die minimale Spotfläche zur Bearbeitung entspricht also ungefähr einer Kreisfläche mit dem in Tabelle (10) gegebenen Fokusradius. Für die Bearbeitung mit größerer Spotfläche musste außerhalb des Fokus gearbeitet werden. Der richtige Fokusabstand konnte mit Gleichung (2) durch Kenntnis des Fokusradius ω_0 und der Rayleighlänge z_0 berechnet werden. Gleichung (4) ist geeignet für die Berechnung des Radius der Spotfläche $\omega(z)$ (Spotradius) in gegebenem Fokusabstand zum Substrat (oder umgekehrt) für das vorhandene System von **Trumpf**.

Zum Vergleich des vorhandenen Lasersystems mit Systemen aus der Industrie sind typische Werte für die Beugungsmaßzahl in Tabelle (9) angegeben. Es ist zu beachten, dass der Unterschied für verschiedene Lasersysteme auf die Wellenlänge zurückzuführen ist (vergleiche Gleichung (3): Das SPP ist konstant, also hängt M^2 von der Wellenlänge λ ab).

Tabelle 9: Typische Werte der Beugungsmaßzahl für Hochleistungslaser [7].

Beugungsmaßzahl	Faserlaser	Infrarotlaser	Festkörperlaser
M^2	1.05 - 1.20	1.1 - 1.5	1.5 - 20.0

Im Allgemeinen gilt, dass das Lasersystem umso besser ist, je näher die Beugungsmaßzahl bei 1 liegt, denn dann kommt der reale Laserstrahl einem idealen Gauß-Strahl am nächsten. Das bedeutet, dass die Aufweitung des Strahls vor und nach dem Fokus umso geringer ist (im Vergleich zum Gauß-Strahl) je näher die Beugungsmaßzahl bei 1 liegt.

3.1.2 Versuchsaufbau

Der Laserstrahl tritt senkrecht aus der Strahldüse aus und propagiert Richtung Probenstück nach unten. Die Strahleintrittsöffnung des MSM wurde vertikal unter dem Laser in den Strahl-

lengang gebracht. Damit der Strahl auf dem CCD-Sensor weit genug aufgefächert ist, muss der Fokus nahe der Eintrittsöffnung liegen; andernfalls kann der Strahl durch das Linsensystem auf den Sensor fokussiert werden und diesen beschädigen. Von dieser Position ausgehend kann man nun die Optik des MSM in der Höhe verstellen, sodass Messwerte ober- und unterhalb des Fokus aufgenommen werden können. Abbildung (9) zeigt das Lasersystem.



(a) Die Laserdüse ist in einen Roboterarm integriert, welcher über CNC-Programme gesteuert werden kann. Auf dem Probentisch ist zusätzlich eine Wärmebildkamera zu sehen.
(b) Zu sehen ist die senkrechte Laserdüse, unter der sich ein Probentisch samt Probe befinden. Der rote Strahl kommt vom Pilotlaser.

Abbildung 9: Das verwendete Lasersystem **TruLaser Cell 3008** der Firma **Trumpf**.

Die senkrechte Laserdüse ist in Abbildung (9(b)) zu sehen, darunter ist ein Probentisch, der für die Messung mit dem MSM ausgebaut wurde. Auf dem Probentisch ist eine Probe zu sehen, wie sie in Kapitel (5.2) beschrieben wird. Das rote Licht kommt von einem Pilotlaser, der bei der Orientierung der Probe relativ zur Laserdüse hilft.

3.2 Messergebnisse

Abbildung (10) zeigt die Kaustik des Laserstrahls anhand von 30 Messebenen (Kaustik bezeichnet das „Überkreuzen“ und anschließende Aufweiten von Lichtstrahlen. Das Überkreuzen findet im Fokus statt). Zwei grüne Punkte auf gleicher Höhe entsprechen in ihrem Abstand den zwei Punkten, an denen eine Gaußverteilung links und rechts des Maximums auf $\frac{1}{e^2} \approx 13.5\%$ des Maximalwertes abfällt. Die Gaußverteilung wird dabei aus zwei kombinierten, zueinander orthogonalen Gauß-Fits an die gemessene Intensitätsverteilung des Laserstrahls gewonnen. Der Abstand der zwei grünen Punkte auf gleicher Höhe entspricht also dem Durchmesser der Spotfläche an dieser Stelle.

Abbildung 10: Links ist die Kaustik des Laserstrahls zu sehen. Gemessen wurde die Kaustik anhand von insgesamt 30 Ebenen im Abstand von 0.07 mm. Jede Messung entspricht einer Ebene, die waagrecht in der linken Graphik liegt. Jeweils zwei grüne Punkte auf gleicher Höhe markieren den 13.5 %-Wert der angefitteten Gaußkurve an die Messung in der Ebene. Rechts ist die 22. Ebene (von unten gezählt) zu sehen (die erste Ebene heißt Ebene 0). Sie ist in der linken Graphik durch den waagerechten, schwarzen Strich markiert. Farblich markiert ist die Intensität der Laserstrahlung dieser Ebene auf der rechten Seite. Der kombinierte Radius aus zwei zueinander orthogonalen Schnitten durch die Ebene ist angegeben, sowie die Radien im jeweiligen Schnitt in x - und y -Richtung.

Aus dem Fit (rote Linie in Abbildung (10)) können Werte zur Charakterisierung des Laserstrahls bestimmt werden. In Tabelle (10) sind die abgeleiteten Werte angegeben. Die Strahlqualität K ist der Kehrwert der Beugungsmaßzahl M^2 . Letztere hängt mit dem $SP\bar{P}$ und dem Fokusradius ω_0 wie in Gleichung (3) angegeben zusammen. Die Rayleighlänge z_0 und der Divergenzwinkel φ sind in Abbildung (8) angegeben. Die Fokussymmetrie ist der maximale Quotient aus den Fokusradien, gemessen in zwei verschiedenen Ebenen (in Tabelle (10) durch x und y gekennzeichnet). Die astigmatische Differenz beschreibt den maximalen Abstand der Fokuspositionen, gemessen in zwei verschiedenen Ebenen.

Tabelle 10: Einige Werte zur Charakterisierung des Laserstrahls. Mit x und y sind Werte aus den Fits der jeweiligen Richtung gekennzeichnet. Werte ohne x oder y beziehen sich auf die dreidimensionale Verteilung.

Fokusradius ω_0	8.44 μm	Rayleighlänge z_0	0.20 mm
$\omega_{0,x}$	8.87 μm	$z_{0,x}$	0.21 mm
$\omega_{0,y}$	7.59 μm	$z_{0,y}$	0.17 mm
Strahlqualität K	0.93	Strahlparameterprodukt SPP	0.37 mm·mrad
K_x	0.88	SPP_x	0.38 mm·mrad
K_y	1.02	SPP_y	0.33 mm·mrad
Beugungsmaßzahl M^2	1.08	Divergenzwinkel φ	43.3 mrad
M_x^2	1.13	Fokussymmetrie	1.17
M_y^2	0.98	Astigmatische Differenz	0.09 mm ¹
		Qualität des Fit-Algorithmus	0.98

Die ermittelten Werte eingesetzt in Gleichung (1) ergeben Gleichung (4):

$$\omega(z) = 8.44 \mu\text{m} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{z}{0.20 \text{ mm}}\right)^2} \quad (4)$$

Mit obiger Gleichung (4) lässt sich der Spotradius $\omega(z)$ des Laserstrahls berechnen. Das Ergebnis ist umso genauer, je näher am Fokus gearbeitet wird, da der reale Laserstrahl kein idealer Gauß-Strahl ist. Die Beugungsmaßzahl liegt mit 1.08 relativ nahe an 1 und ist auch im Vergleich zu anderen Faserlaser-Systemen (vergleiche Tabelle (9)) von hoher Qualität. Damit ähnelt der Laserstrahl stark einem Gauß-Strahl und die Verwendung von Gleichung (4) ist berechtigt.

3.2.1 Vergleich mit Messwerten der Firma Trumpf

In Abbildung (11) werden Messwerte der Firma **Trumpf** zum Spotradius mit denen des MSM verglichen.

¹Im Programm der Firma **Primes** ist die astigmatische Differenz als dimensionslose Einheit angegeben; nach Kenntnis der Daten ist die Einheit wahrscheinlich [mm].

Abbildung 11: Vergleich zwischen den mit dem MSM gemessenen Strahlradien und den von **Trumpf** angegebenen Werten. Während die Firma **Trumpf** nur einen Wert pro Millimeter aufgenommen hat, liegt der kleinste Wert erstaunlich nahe dem Minimum der Messung mit dem MSM. In rot sind die Werte eines zweidimensionalen Querschnitts durch die Intensitätsverteilung angegeben. Bei den grünen Werten wurde ein zweiter Querschnitt orthogonal zum ersten mit einbezogen.

In dem dargestellten Bereich um den Fokus herum liegen von der Firma **Trumpf** nur fünf Messwerte mit einem Abstand von einem Millimeter zueinander vor. Es zeigt sich, dass der niedrigste Wert nahezu im Minimum der Messung mit dem MSM liegt. Für eine Berechnung des Spotradius nach Gleichung (4) erhält man in 13 mm Abstand zum Fokus eine Abweichung von 6 % zu dem Wert der Firma **Trumpf** 13 mm oberhalb des Fokus. Das deckt sich mit der Beugungsmaßzahl von 1.08 relativ genau.

3.2.2 Untersuchung der Intensitätsverteilung

Die Ebene 21 rechts unten in Abbildung (10) liegt zwischen der Strahlaustrittsdüse und dem Fokus des Laserstrahls. Sie zeigt eine nahezu radialsymmetrische Intensitätsverteilung. Zusätzlich zu dem in rot, grün und blau sichtbaren Peak erkennt man leichte Beugungsringe um den Peak herum. Ebene 21 liegt 0.309 mm oberhalb des Fokus. Links oben in Abbildung (12) ist Ebene 29 zu sehen, die letzte Messebene, die oberhalb des Fokus am weitesten von diesem entfernt ist. Auch hier erkennt man Beugungsringe, je weiter man sich allerdings dem Fokus nähert, desto geringer werden die Abweichungen von einer perfekten Gaußverteilung. Dies lässt sich an den Bildern oben in der Mitte und rechts in Abbildung (12) erkennen. Unterhalb des

Fokus divergiert der Laserstrahl wieder, wobei sich Fehler im Strahlengang mit zunehmendem Abstand immer stärker auswirken. Die unterste Messebene (Ebene 0), unten rechts in Abbildung (12) zu sehen, weist schließlich sehr starke Abbildungsfehler auf. Wünscht man eine größere Spotfläche des Laserstrahls auf dem Substrat als im Fokus, sollte man demzufolge oberhalb des Fokus arbeiten, wo die Intensitätsverteilung mathematisch mit einer Gaußkurve approximiert werden kann. Ist das nicht möglich, da die Spotfläche unmittelbar unterhalb der Austrittsdüse noch zu klein ist, muss man unterhalb des Fokus arbeiten.

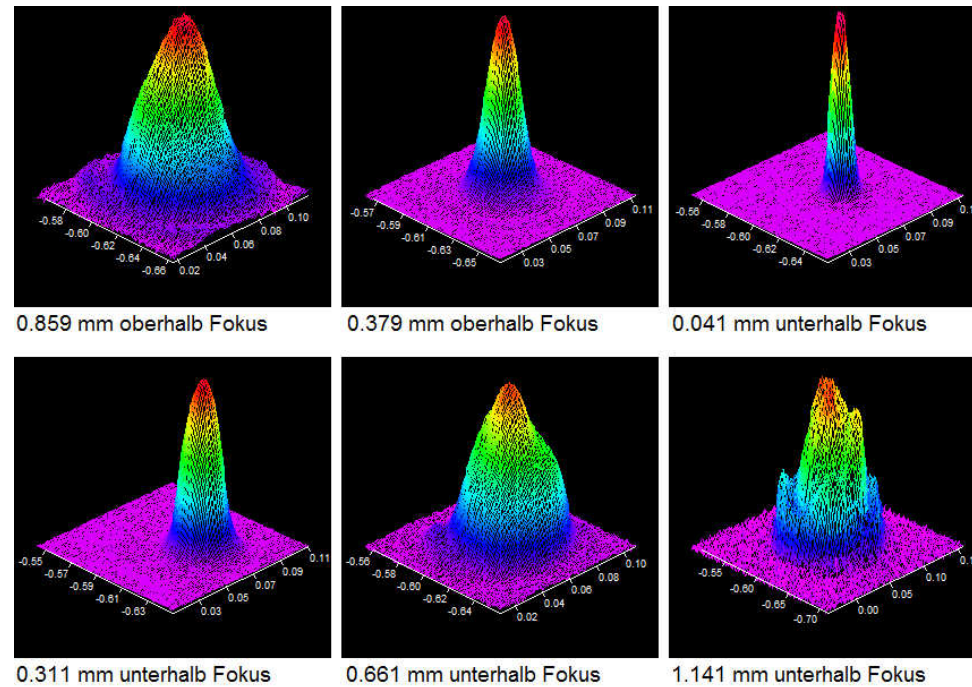


Abbildung 12: Darstellung der Intensitätsverteilung um die Fokusposition herum. Die Skalenergebnisse sind in [mm] angegeben. Die Höhe der Peaks ist nicht skaliert, sodass man sie hier nicht vergleichen kann. Die Verschiebung ist bedingt durch die Software des MSM, welche den Peak bei jeder Messung aufs Neue sucht.

Die folgenden Abbildungen (13) bis (16) zeigen Fits der Dichtefunktion einer Gaußverteilung an die Messdaten oberhalb, im und unterhalb des Fokus. Die Funktion der Gaußkurve ist in Gleichung (5) angegeben.

$$f(x) = y_0 + A \cdot e^{-\frac{(x-x_C)^2}{2w^2}} \quad (5)$$

Dabei sind y_0 (y -Achsenabschnitt), A (abhängig von w^2), w^2 (Varianz) und x_C (Median) Parameter, während x die abhängige Variable ist.

Bei einer idealen Gaußverteilung der Messwerte sind die Residuen möglichst gleichverteilt um die Abszisse. Durch abweichende, aber regelmäßige Strukturen, wie Beugungsringe, entstehen Muster in der Verteilung der Residuen.

Abbildung 13: Querschnitt durch die Intensitätsverteilung 0.859 mm oberhalb des Fokus. Auf der rechten Seite gibt es einen Abbildungsfehler im Strahl, wahrscheinlich durch die optischen Elemente im Strahlengang bedingt. In Abbildung (14) sind die Daten um den Abbildungsfehler korrigiert, sodass der Fit besser an die Messdaten angepasst werden kann.

Tabelle 11: Zum Fit in Abbildung (13) gehörige Parameter.

y_0	349 ± 32
x_C	60.9 ± 0.3
w	20.0 ± 0.4
A	2949 ± 40
R^2	0.978

Abbildung 14: Querschnitt durch die Intensitätsverteilung 0.859 mm oberhalb des Fokus mit korrigiertem Abbildungsfehler. Die gleichmäßige Verteilung der Residuen ist neben dem Bestimmtheitsmaß R^2 aus Tabelle (12) ein Maß für die Güte des Fits und der Korrektur.

Tabelle 12: Zum Fit in Abbildung (14) gehörige Parameter.

y_0	193 ± 14
x_C	60.3 ± 0.1
w	20.1 ± 0.1
A	3137 ± 17
R^2	0.997

Abbildung 15: Querschnitt durch die Intensitätsverteilung 0.029 mm oberhalb des Fokus. An den Residuen erkennt man einen Beugungsring um den Peak der Intensitätsverteilung herum. Prinzipiell gleicht die Intensitätsverteilung in der Nähe des Fokus nahezu perfekt einer Gaußverteilung, wie sich auch am Bestimmtheitsmaß R^2 in Tabelle (13) erkennen lässt.

Tabelle 13: Zum Fit in Abbildung (15) gehörige Parameter.

y_0	100 ± 5
x_C	67.01 ± 0.3
w	6.17 ± 0.3
A	4018 ± 18
R^2	0.998

Abbildung 16: Querschnitt durch die Intensitätsverteilung 1.141 mm unterhalb des Fokus. Das Bestimmtheitsmaß R^2 in Tabelle (16) zeigt, dass der Fit weniger gut an die Messdaten passt. Eine Korrektur ist nicht durchzuführen, ohne die Daten zu verfälschen. Trotz der Abbildungsfehler kann die Intensitätsverteilung dennoch gut durch eine Gaußverteilung beschrieben werden, da das Bestimmtheitsmaß nicht stark von 1 abweicht.

Tabelle 14: Zum Fit in Abbildung (16) gehörige Parameter.

y_0	-60 ± 48
x_C	64.3 ± 0.3
w	20.2 ± 0.5
A	3450 ± 59
R^2	0.966

Es bestätigt sich, dass nahe dem Fokus eine Gaußkurve gut an die Intensitätsverteilung angepasst werden kann. Oberhalb vom Fokus sind Abbildungsfehler sichtbar, die wahrscheinlich auf Fehler in den optischen Elementen zurückzuführen sind. Dennoch ist die Intensität dort weitestgehend Gaußförmig verteilt. Abbildung (13) und (14) stellen trotz des Abbildungsfehlers sehr gute Anpassungen an eine Gaußkurve dar. Das bestätigt sich auch in den sehr niedrigen Residuen, die in Abbildung (13) von etwa -200 bis $400 \frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$ reichen. In der korrigierten Abbildung (14) sind gerade die Werte entfernt worden, denen der Abbildungsfehler zuzuordnen ist. Diesen Werten entsprechen auch die höchsten Residuen, da hier die größte Abweichung von der Gaußkurve besteht. Aus diesem Grund sind hier nur noch die Residuen von etwa -200 bis $200 \frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$ übrig.

In Abbildung (15) sieht man trotz der guten Anpassung, dass sich konzentrisch um den Peak der Intensitätsverteilung ein Beugungsring befindet. Dieser ist insbesondere an den äußeren Minima der Residuen zu erkennen. Dennoch ist die Anpassung einer Gaußkurve so nah am Fokus sehr gut, wie sich sowohl an der Qualität des Fit-Algorithmus, als auch an den sehr niedrigen Residuen von etwa -150 bis $150 \frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$ erkennen lässt.

Der durch Beugung bedingte Fehler wirkt sich aber erst unterhalb des Fokus stärker aus, wo Abbildungsfehler und Beugungsringe divergieren, sodass keine saubere Gaußverteilung mehr vorliegt, wie man in Abbildung (16) sieht. Damit ist der Laserstrahl nicht symmetrisch wie ein idealer Gauß-Strahl. Wünscht man eine größere Spotfläche des Laserstrahls auf dem zu bearbeitenden Substrat als im Fokus, und ist eine exakte, Gaußförmige Intensitätsverteilung wichtig, sollte man demzufolge oberhalb des Fokus arbeiten, wo die Intensitätsverteilung mathematisch mit einer Gaußkurve approximiert werden kann. In diesem Bereich lassen sich die Intensitätsverteilung und der Spotradius hinreichend genau mit gegebenen Formeln berechnen. An den gleichmäßig um die Abszisse verteilten Residuen in Abbildung (16) erkennt man jedoch, dass auch unterhalb des Fokus noch annähernd mit einer Gaußverteilung gerechnet werden kann. Es sind zwar stärkere Abweichungen vorhanden (vergleiche die Residuenhöhe von etwa -500 bis $500 \frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$), diese sind jedoch unregelmäßiger und deuten damit nicht auf eine andersartige Verteilung hin.

4 Wärmebildkamera

Bei vielen Experimenten wurde die Bearbeitung mit dem Laser mit einer Wärmebildkamera gefilmt. Dabei misst die Kamera die mittlere Infrarot-Strahlung der Probe in einem Spektralbereich von 7.5 bis $13 \mu\text{m}$, sodass die Strahlung des Lasers bei 1064 nm das Messergebnis nicht verfälscht. Da die Kamera der Firma **optris** für einen Temperaturbereich bis maximal $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgelegt ist, jedoch höhere Strahlungstemperaturen zu erwarten sind, wurde eine Blende vor die Linse gesetzt. Auf diese Weise übersteigt die Strahlungsintensität höherer Temperaturen nicht die Zerstörungsschwelle des Kamerasensors. Die von der Kamera zugeordnete Temperatur liegt dann aufgrund der geringeren Strahlungsintensität niedriger, als die einem schwarzen Strahler zuzuordnende Temperatur. Zur Berechnung der Strahlungstemperatur (im Folgenden ist damit die Temperatur eines schwarzen Strahlers mit gleicher Strahlungsintensität wie die Probe gemeint) muss die Fläche der Blendenöffnung ins Verhältnis zur Linsenfläche gesetzt werden. Die gemessene Temperatur wird ihrer Strahlungsintensität zugeordnet und diese dann mit dem Verhältnis der Flächen multipliziert. Dem Ergebnis lässt sich dann die Strahlungstemperatur zuordnen. Grundlage ist hierfür eine Tabelle des Herstellers, die Temperaturen ihren von der Kamera gemessenen Strahlungsintensitäten zuordnet. Es gilt:

$$I_{real} = I_{gemessen} \cdot \frac{\left(\frac{\varnothing_{Linse}}{2}\right)^2 \cdot \pi}{\left(\frac{\varnothing_{Blende}}{2}\right)^2 \cdot \pi} = I_{gemessen} \cdot \frac{\varnothing_{Linse}^2}{\varnothing_{Blende}^2} \quad (6)$$

wobei I_i die jeweilige Strahlungsintensität und $\varnothing_i$ den jeweiligen Durchmesser beschreibt. Das Verhältnis der Intensitäten lässt sich aus Gleichung (7) herleiten.

$$dq = I \cdot d\delta \cdot \cos \Theta \cdot dA \quad (7)$$

Dabei ist dq der infinitesimale Hitzeübertrag aus dem infinitesimalen Flächenelement dA . $d\delta$ ist der Raumwinkel und Θ der Winkel zwischen dem Normalenvektor der Fläche der Hitzequelle und der Sichtlinie von der Quelle zur Linse. Abgesehen von der Fläche und der Strahlungsintensität I sind alle Variablen aus Gleichung (7) bei Einführung einer Blende konstant, woraus direkt Gleichung (6) folgt, indem der Zustand vorher und nachher ins Verhältnis zueinander gesetzt wird. Der Linsendurchmesser wurde im Folgenden auf 12 mm gesetzt, wodurch die Berechnung der Temperatur nach Messung und Vergleich mit den Temperaturen eines realen schwarzen Strahlers richtige Ergebnisse liefert.

Abbildung (17) zeigt einen Moment aus der Aufnahme einer Laserbearbeitung. Die Temperaturen sind dabei bereits nach Gleichung (6) umgerechnet und geben somit die theoretische Temperatur wieder, wäre die Probe ein schwarzer Strahler. Die wahre Temperatur kann nicht bestimmt werden, da der Emissionskoeffizient der Probe unbekannt ist (aber kleiner als 1 sein wird). Zudem muss zur Berechnung der wahren Temperatur der Beobachtungswinkel berücksichtigt werden, von dem die Strahlungsintensität abhängt. Dieser Winkel wurde für alle Messungen konstant gehalten, sodass die gemessenen Werte relativ zueinander vergleichbar sind, jedoch keiner wahren Temperatur entsprechen.

Abbildung 17: [Beispiel eines Moments aus dem Wärmebildvideo einer Laserbearbeitung](#). Die [Temperaturen der Legende wurden bereits der Apertur entsprechend umgerechnet](#).

Die Berechnung der Strahlungstemperaturen erfolgte über die Anpassung einer ganzrationalen Funktion an die Verteilung der Strahlungsintensität abhängig von der Temperatur. Die Temperatur konnte dabei aus der Wärmebildaufnahme abgelesen werden. Abbildung (18) zeigt die angepasste Funktion.

Abbildung 18: [Abhängigkeit der direkt gemessenen Sensorintensität von der dargestellten Temperatur.](#)

Nachdem dann die Strahlungsintensität mit dem Verhältnis der Flächen multipliziert wurde, wurde die Strahlungstemperatur nach einer an die Umkehrkurve angepassten Funktion berechnet. Die Umkehrkurve ist samt angepasster Funktion in Abbildung (19) angegeben.

Abbildung 19: [Umkehrkurve für die Anpassung einer „Umkehrfunktion“.](#)

In Abbildung (20) ist der zeitliche Temperaturverlauf eines Pixels aus dem Video aus Abbildung (17) zu sehen. Der Spot des Lasers fährt nach etwa 6 s über das Pixel, danach ist die exponentielle Abkühlung dieses Punktes auf der Probe zu sehen.

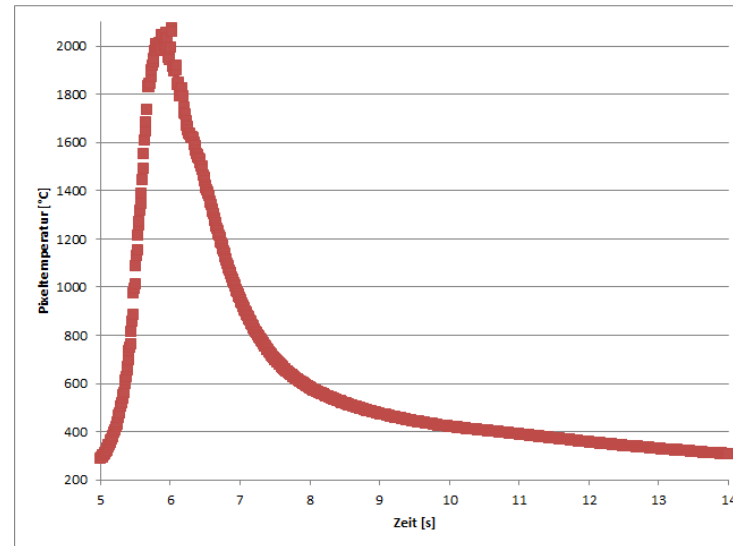


Abbildung 20: Zeitlicher Temperaturverlauf eines Pixels, welches zum Zeitpunkt $t = 6$ s im Spot des Lasers liegt. Die Laserdüse wurde dabei über dem Substrat verfahren.

Für die Experimente, bei denen die Wärmebildkamera verwendet wurde, wurde darauf geachtet, dass die Kamera sich stets im gleichen Abstand und in gleicher Höhe zur Probe befand. So wurde sichergestellt, dass der Blickwinkel der Kamera auf die Probe immer der gleiche war. Dies ist notwendig, um die gemessenen Temperaturen qualitativ miteinander vergleichen zu können. Um die wahre Temperatur zu messen, müssten sowohl die Emissionskoeffizienten der Materialien bekannt sein, als auch der Beobachtungswinkel der Kamera zur Probenoberfläche berücksichtigt werden.

5 Versuchsaufbau und -durchführung

5.1 Durch Siebdruck aufgetragenes Glaslot

Um reproduzierbare Schichtdicken aus Glaslot zu erhalten, wurde eine Paste aus Glaslotpulver hergestellt. Dazu wurde der gleiche Binder verwendet, der auch für die Fügung von Festoxid-Brennstoffzellen-Stacks im Ofen verwendet wird, aus Terpeneol mit 5 Vol.-% Ethylzellulose. Es wurden 80 Gew.-% Glaslotpulver und 20 Gew.-% Binder verwendet, um eine geeignete Viskosität für das Siebdruckverfahren zu erhalten. Das verwendete Glaslot ist das in Jülich entwickelte 87er Glas der Charge GJ32 (vergleiche Tabelle (1)).

Die Glaspaste wurde auf 2 mm dicke Stahlplättchen mit einer Kantenlänge von jeweils 20 mm aufgedruckt. Bei dem Stahl handelt es sich um Crofer 22 H, welcher für die Interkonnektoren und Rahmen im MMLCR=SOFC-Projekt zum Einsatz kommt.

Die fertig bedruckten Stahlplättchen wurden senkrecht von oben mit dem Laser bestrahlt, welcher auf die Probenoberfläche oder knapp darunter fokussiert wurde, sodass der Laserspot auf der Probenoberfläche von relativ hoher Energiedichte und geringen Abmessungen war. Der

Laser wurde über eine Strecke von 16 mm auf der Probenoberfläche verfahren. Die Verfahrensgeschwindigkeit wurde von Probe zu Probe variiert. Da die durch Wärme beeinflusste Zone einen relativ schmalen Bereich ausgemacht hat, konnte der Laser auf bis zu drei Bahnen nebeneinander auf einer Probe verfahren werden, wodurch drei Experimente auf eine Probe möglich waren.

5.2 Glaslotlinsen

Zur Untersuchung verschiedener Eigenschaften der Bindung zwischen Glaslot und Stahl wurden Proben aus Glaslotlinsen auf Stahlsubstraten hergestellt. Dazu wurde ein Glaslot-Pulverdepot auf einem Stahlsubstrat angeordnet. Die Proben wurden alle gleich präpariert; das Glaslot-Pulverdepot wurde auf dem Stahlsubstrat mittig aufgetragen. Die Depotabmessungen wurden konstant gehalten.

Das Stahlsubstrat war ein rechtwinkliges Plättchen aus Crofer 22 APU oder Crofer 22 H mit einer Länge und Breite von 20x20 mm². Die Höhe betrug 0.3 oder 2 mm (jeweils für Crofer 22 H) oder 1 mm (für Crofer 22 APU). Das Pulverdepot wurde aus einer Glaslotmenge von 0.10 g hergestellt. Die zylindrischen Depotabmessungen betrugen 6 mm im Durchmesser und 2 mm in der Höhe. Es wurde mittig auf dem Stahlsubstrat angeordnet. Es kamen die Glaslote 48GN18, 87GJ32, 10B(Sr) und 7,5B(Ba) zum Einsatz.

Auf Crofer 22 H als Stahlsubstrat wurden die in Tabelle (15) angegebenen Laserparameter angewandt, wobei der Laser die Probe senkrecht von oben und mittig bestrahlte.

Tabelle 15: [Parameter für die Aufschmelzung von Glaslot-Pulverdepots zu Glaslotlinsen.](#)

Glaslot	Leistung [W] (Schrittgröße)	Bestrahlungsdauer [s] (Schrittgröße)	Spotradius [µm] (Schrittgröße)
87GJ32 10B(Sr) 7,5B(Ba)	200 bis 400 ⁽⁵⁰⁾	20 bis 100 ⁽²⁰⁾	1730 bis 4330 ⁽⁸⁶⁶⁾

Zudem wurden Versuche unternommen, bei denen der Laserstrahl nicht statisch auf die Mitte der Probe ausgerichtet wurde, sondern in einem Kreis mehrmals um die Mitte herum verfahren wurde. Dies sollte bezwecken, bei gleicher Leistung eine größere Fläche zu bestrahlen und zu erwärmen. Für solche Proben wurde eine Glaslotmenge von 0.20 g verwendet. Das Pulverdepot wies einen Durchmesser von 7 mm auf.

5.2.1 Auslagerungsexperimente

An einigen Proben wurden Auslagerungsexperimente im Ofen durchgeführt, nachdem das Glaslot-Pulverdepot mit dem Laser zu einer Linse geschmolzen wurde. So sollten Betriebsbedingungen einer Festoxid-Brennstoffzelle simuliert werden, um das Kristallisationsverhalten der Glaslote bei Betrieb zu untersuchen, nachdem das Glaslot mit dem Laser gefügt wurde (und entsprechend Kapitel (2.2.1) amorph blieb).

Die Glaslote 87GJ32, 10B(Sr) und 7,5B(Ba) kamen zum Einsatz. Es wurden Proben für 10 h, 40 h, 100 h, sowie 320 h bei jeweils 800 °C (Festoxid-Brennstoffzellen-Betriebstemperatur) ausgelagert. Zur Untersuchung der Kristallisation wurden die Linsen anschließend vom Stahlsubstrat abgesichert und im Mörser pulverisiert. Das Pulver wurde auf doppelseitiges Klebeband

aufgetragen und in einem Probenhalter im Röntgendiffraktometer auf Reflexe hin untersucht, welche auf Kristallisation hindeuten.

Die Proben wurden auf Crofer 22 APU-Stahlsubstraten von $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$ Abmessungen hergestellt. Die Laserleistung betrug 300 W und die Verfahrensgeschwindigkeit $100 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$, wobei der Laser in fünf Kreisen von 3 mm Durchmesser über der Mitte der Probe verfahren wurde. Die Bestrahlungsdauer betrug somit 56.55 s, der Spotradius 2990 μm .

5.2.2 Anbindungswinkelmessungen

An den hergestellten Proben wurden deren Anbindungswinkel (zwischen Glas- und Stahloberfläche) nach Abkühlung auf Raumtemperatur gemessen. Die Proben bestanden aus einem Glaslot-Pulverdepot (dessen Form, räumliche Ausdehnung und Gewicht von 0.1 g konstant gehalten wurden), das wie in Kapitel (5.2) auf einem Crofer 22 H-Stahlsubstrat von 2 mm Dicke aufgetragen wurde. Das Glaslot-Pulverdepot wurde durch den statischen, defokussierten Laserstrahl aufgeschmolzen und an das Stahlsubstrat gefügt. Daraufhin konnten die Anbindungswinkel abhängig von den Bearbeitungsparametern gemessen werden. Die Messung erfolgte mit einer Kamera (Typ: OCA 20) der Firma **DataPhysics Instruments GmbH**, sowie deren Software zur Messung des Winkels. Die Proben wurden dabei zwischen einer Kamera und einer Lampe zur Beleuchtung platziert.

Desweiteren wurden die Glaslote 7,5B(Ba) und 87GJ32 als Pulver in eine Pelletform gepresst und anschließend auf einem Stahlplättchen, wie sie für die Glaslotlinsen-Proben verwendet wurden, in einen röhrenförmigen Ofen eingebracht. Der Ofen konnte zwischen Kamera und Lampe platziert werden, sodass das Aufschmelzverhalten der Glaslote in situ beobachtet werden konnte. Die Proben wurden mit $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf 1000 °C erhitzt, und dann für 60 min bei 1000 °C belassen. Anschließend wurden sie mit $0.1 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ auf Raumtemperatur abgekühlt (das wurde anfangs durch aktives Heizen ermöglicht; später kühlte sich die Probe naturgemäß langsamer ab). Mit diesem Versuch wurde der reale Kontaktwinkel des Glaslotes auf dem Stahlplättchen gemessen. Daraufhin konnte dieser mit dem Anbindungswinkel nach Abkühlen und Erstarren des Glaslotes verglichen werden.

5.3 Scherkraftmessungen

Ein wesentliches Kriterium für die Anbindung vom Glaslot zum Stahlsubstrat ist die Stärke der Haftung. Diese würde optimalerweise durch einen Zugtest bestimmt werden, bei dem das Glaslot senkrecht zur Stahloberfläche vom Substrat gezogen wird. Die dafür nötige Kraft würde gemessen werden. Ein solcher Versuch bringt jedoch einige Probleme mit sich: Zum einen ist es schwierig, das Glaslot mit dem Kraftmessgerät zu verbinden. Abhilfe würde hier eine Sandwich-Probe aus Stahlsubstrat-Glaslot-Stahlsubstrat schaffen, doch ist dabei keine direkte Einkopplung des Laserstrahls in das Glaslot möglich, und somit keine maximale Haftung [38]. Bei direkter Einkopplung des Laserstrahls in das Glaslot gestaltet es sich schwierig, eine Probengeometrie zu erzielen, die für Zugbelastungstests geeignet ist.

Um Proben, die mit unterschiedlichen Parametern hergestellt wurden, qualitativ miteinander zu vergleichen, wurden stattdessen Scherkraftversuche vorgenommen. Diese bieten die Möglichkeit, präzise die Haftung vom Glaslot verschiedener Proben miteinander zu vergleichen.

Die Probenpräparation wurde nach und nach an die Scherkraftmessung angepasst. Zunächst

wurden Proben wie folgt präpariert: Auf das Stahlsubstrat wurde das Glaslot-Pulverdepot mittig aufgetragen. Pulvermenge (Gewicht) und Depotabmessungen wurden dabei konstant gehalten. Das Pulverdepot wurde senkrecht von oben mit einem defokussierten Laserstrahl bestrahlt. Variierende Parameter waren dabei die Spotfläche (Defokussierung), Bestrahlungsdauer, sowie die Laserleistung. Um maximal mögliche Leistungen über den gesamten Zeitraum der Bestrahlung zu erzielen, wurde der Laser im Dauerstrich-Modus betrieben. Das Resultat war eine Probe aus einer auf dem Stahlsubstrat haftenden Glaslotlinse. Die so präparierten Proben konnten nun der Scherkraftmessung unterzogen werden. Abbildung (21) zeigt eine Skizze der Versuchsdurchführung.

Abbildung 21: [Skizze der Scherkraftmessung.](#)

Der Erfolg dieser Messungen hängt vom Anbindungswinkel des Glaslotes zum Stahl ab. Wie im Kapitel (6.2.3) beschrieben, variiert dieser je nach Bestrahlungsdauer und Leistung. Bei einem großen Anbindungswinkel kann die Glaslotlinse komplett vom Scherelement abgesichert werden, wobei die dafür notwendige Kraft gemessen wird. Auf dem Stahlsubstrat bleiben dann keine Glaslotreste zurück. Dieser Messung kann dann vertraut werden. Ist der Anbindungswinkel jedoch zu gering, kann das Scherelement über den Rand der Glaslotlinse rutschen. In diesem Fall wird die Messung verfälscht, da die Linse nicht mehr vom Stahlsubstrat gesichert wird, sondern im Glasvolumen bricht. Es bleibt also nach der Messung eine Glasschicht auf dem Stahlsubstrat zurück. Das kann daran liegen, dass das Scherelement beim Rutschen über die Linse Risse im Glas verursacht, wodurch das Glas bricht. Im Allgemeinen ist aber auch bei Proben mit optimalen Parametersätzen die Verbindung vom Glaslot zum Stahlsubstrat so stabil, dass bei einem erhöhten Ansatzpunkt des Scherelementes (durch das Aufrutschen) die Linse dort bricht, wo sie am schwächsten ist, also im Glasvolumen.

Das Aufrutschen des Scherelementes auf die Glaslotlinse tritt vor allem bei Bearbeitungsparametern auf, wie einer hohen Bestrahlungsdauer oder hoher Laserleistung (bei diesen Parametern ist der Anbindungswinkel gering, vergleiche Kapitel (6.2.3)). Um das Aufrutschen zu verhindern, kann nach [38] ein Stahlbalken als Ansatzpunkt für das Scherelement verwendet werden. In diesem Fall wird die Probe bei Präparation also um einen Stahlbalken ergänzt, welcher neben dem Pulverdepot auf das Stahlsubstrat gelegt wird. Für eine erfolgreiche Scherkraftmessung sind drei Dinge wichtig: Der Stahlbalken darf nicht zu nah am Pulverdepot liegen, da er dann zu intensiv vom Rand des Laserspots bestrahlt wird. Infolgedessen schmilzt der Balken. Ist er zu weit entfernt vom Pulverdepot, fließt das Glaslot nach Aufschmelzung nicht nah genug an den Stahlbalken heran, um diesen zu benetzen. Demnach kann er nicht als Ansatz für das Scherelement dienen, da kein Kraftschluss zur Glaslinse besteht. Abbildung (22) zeigt eine Skizze der Scherkraftmessung mit Stahlbalken als Ansatz und benetzender Glaslinse.

Abbildung 22: [Skizze der Scherkraftmessung](#). [Durch den Ansatz kann das Scherelement nicht über die Linse rutschen, sodass die Messung nicht verfälscht wird.](#)

Schließlich kann es passieren, dass bei hoher Laserleistung und Bestrahlungsdauer das Stahlsubstrat so heiß wird, dass der Stahlbalken an das Substrat angeschweißt wird. Aus diesem Grund wurden Proben für entsprechende Parameter in der Präparation wie folgt modifiziert: Auf den Rand des Stahlsubstrats wurde ein Stück Keramik aufgelegt. Darauf wurde der Stahlbalken als Ansatz für das Scherelement gelegt. Beim Aufschmelzen des Glaslotes musste beachtet werden, dass sich die Spotfläche des Laserstrahls im richtigen Abstand zum Stahlbalken befand. Dadurch konnte der Stahlbalken teils erhitzt werden (ohne zu schmelzen), um so eine Benetzung durch das flüssige Glaslot zu ermöglichen. Dieses konnte daraufhin nach Erstarren erfolgreich abgesichert werden. Diese Probenpräparation hat sich als zuverlässig erwiesen, da

durch Ergänzung mit dem Keramik-Abstandhalter verhindert werden konnte, dass der Stahlbalken durch das Stahlsubstrat erhitzt und angeschweißt wurde.

Die Probenabmessungen wurden für alle Scherkraftversuche konstant gehalten. Das Stahlsubstrat war ein rechtwinkliges Plättchen aus Crofer 22 H mit einer Länge, Breite und Höhe von $20 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$. Das Pulverdepot wurde aus einer Glaslotmenge von 0.10 g hergestellt. Die zylindrischen Depotabmessungen betrugen 6 mm im Durchmesser und 2 mm in der Höhe. Es wurde mittig auf dem Stahlsubstrat angeordnet. Es kamen die Glaslote 87GJ32, 10B(Sr) und 7,5B(Ba) zum Einsatz.

Der Stahlbalken, wenn vorhanden, bestand aus Crofer 22 APU und hatte Abmessungen von $1 \times 1.5 \times 19 \text{ mm}^3$. Der Abstandhalter aus Keramik, wenn vorhanden, bestand aus 8YSZ und hatte eine Dicke von 0.15 mm. Die Parameter der Laserstrahlung sind in Tabelle (16) angegeben:

Tabelle 16: [Parameter für Scherkraftmessungen.](#)

Glaslot	Leistung [W] (Schrittgröße)	Bestrahlungsdauer [s] (Schrittgröße)	Spotradius [μm] (Schrittgröße)
87GJ32 10B(Sr) 7,5B(Ba)	250 bis 400 ⁽⁵⁰⁾	20 bis 100 ⁽²⁰⁾	2590 bis 4330 ⁽⁸⁶⁶⁾

Bei einer erfolgreichen Scherkraftmessung wurde die Glaslinse vollständig abgesichert. Im Rahmen der Messgenauigkeit spielte es dabei keine Rolle, ob ein Stahlbalken als Ansatz vorhanden war, oder nicht. Proben, bei denen der Stahlbalken angeschweißt wurde, konnten aufgrund der vielfach erhöhten Scherkraft, die zum Abscheren der Glaslinse notwendig war, aussortiert werden. Aus diesem Grund können alle Ergebnisse von erfolgreichen Scherkraftmessungen miteinander verglichen werden, unabhängig von den unterschiedlichen Probenpräparationen.

5.4 Abdichtungsversuche

Über die vorhergegangenen Versuche bezüglich der grundsätzlichen Anbindung von Glaslot an Stahl wurden auch verschiedene Versuche unternommen, mit Hinblick auf eine Fügung von Bauteilen. Zu diesem Zweck wurde der Laserstrahl über einer Kontur aus Glaslot verfahren. Zunächst wurde lediglich eine Linienkontur auf einer Stahlplatte aufgeschmolzen, um nachzuweisen, dass mit diesem Verfahren Glaslot an Stahl gebunden werden kann. Dazu wurden Glaslot-Pulverdepots von 5 mm Breite und 2 mm Höhe auf Stahlplatten von 20 mm Breite und 2 mm Höhe, sowie 200 mm Länge angeordnet. Die Stahlplatten bestanden aus Crofer 22 APU. Die Laserdüse wurde dann über einem Ende des Glaslot-Pulverdepots positioniert. Mit Aktivierung des Lasers wurde die Düse entlang des Pulverdepots bis zum anderen Ende verfahren. Anschließend wurden zwei Stahlplatten in definiertem Abstand nebeneinander gelegt, wobei das Glaslotpulver über dem Schlitz zwischen beiden Platten angeordnet wurde. Dabei wurde untersucht, ob das Glaslot nach Aufschmelzung den Schlitz gasdicht abdichten konnte. Durch den definierten Abstand beider Platten wurde elektrische Isolation zwischen diesen gewährleistet. Vereinfachte und stabilere Proben wurden aus einer einzigen Platte hergestellt, in die ein Schlitz hineingeschnitten wurde.

6 Messergebnisse

6.1 Durch Siebdruck aufgetragenes Glaslot

6.1.1 Topographie

Die fertig bedruckten Proben wurden mit einem Weißlichttopographen untersucht, um die Schichtdicke zu bestimmen. Die Trockenschichtdicke betrug demnach $371 \pm 78 \mu\text{m}$. Der sehr große Fehler kommt dadurch zustande, dass die Flanken der aufgedruckten Schicht höher waren als die relativ ebene, innere Fläche. Abbildung (23) zeigt das mit dem Weißlichttopographen erstellte Höhenprofil einer Probe, nachdem diese mit dem Laser bearbeitet wurde.

(a) Dreidimensionale Abbildung einer per Sieb- (b) Aufsicht auf dieselbe Probe nach Bearbei-
druck hergestellten Probe nach Bearbeitung mit tung. Die Farbe codiert die Höhe auf der Pro-
dem Laser. benoberfläche. Die blauen, gestrichelten Linien
zeigen an, wo die Querschnitte aus den Abbildun-
gen (23(c)) bis (23(f)) liegen.

(c) Querschnitt längs des obersten Profils in Ab- (d) Querschnitt längs des untersten Profils in Ab-
bildung (23(a)) und (23(b)). bildung (23(a)) und (23(b)).

(e) Querschnitt längs des mittleren Profils in Ab- (f) Querschnitt quer zu den drei Profilen in Ab-
bildung (23(a)) und (23(b)). bildung (23(a)) und (23(b)), entlang der senk-
rechten, blauen, gestrichelten Linie in Abbil-
dung (23(b)).

Abbildung 23: Höhenprofil einer mit dem Laser bearbeiteten Probe. Die roten Pfeile zeigen für die jeweilige Bahn die Vorschubrichtung der Laserdüse während der Bearbeitung an. Man beachte für das Profil bei 200 W die z -Skala, welche bei 0 der Höhe der Stahloberfläche entspricht, hier jedoch auch negative Werte anzeigt. Das deutet darauf hin, dass der Stahl an dieser Stelle geschmolzen und eine Furche entstanden ist.

Die Bearbeitungsparameter sind in Abbildung (23) angegeben und wurden, abgesehen von der Leistung, konstant gehalten. An der Stelle, an der der Laserstrahl zuerst einkoppelt, bevor er eine Bahn entlangfährt, ist für jede der Bahnen ein der Leistung entsprechender mehr oder weniger stark ausgeprägter Hügel zu erkennen. Der Laser wurde im Dauerstrich-Modus betrieben, jedoch kommt es aufgrund von Spiking zu einer Leistungsüberhöhung unmittelbar nach dem Einschalten. Diese ist der Grund für den Hügel, indem das Glas an dieser Stelle oberflächlich schmilzt und sich dann aufgrund seiner Oberflächenspannung zu einem Tropfen zusammenzieht. Nach der Leistungsüberhöhung pendelt sich die Leistung auf den vorgegebenen Wert ein, wobei die Schwingungsamplitude vernachlässigbar klein wird. Der Vorgang, bei dem sich

die Laserleistung einpendelt, läuft im Allgemeinen sehr schnell ab.

Für die obere Bahn bei 200 W sieht man den Hügel bei $x = 15$ mm, wobei er sich im Höhenprofil kaum von der Siebdruckschicht abhebt. Im weiteren Verlauf ist die aufgeraute Oberfläche der Stahlplatte im Höhenprofil zu erkennen, die, wie Querschliffe im folgenden Kapitel (6.1.3) zeigen, nur teilweise von Glastropfen bedeckt ist. Mit bloßem Auge und unter dem Mikroskop war sichtbar, dass sich das geschmolzene Glas an den Rändern der Bahn befindet. Kurz vor Ende der Bahn ist schließlich ein Wulst zu erkennen, der mit den Rändern der Bahn verschmolzen ist. An der Stelle, an der der Laser deaktiviert wurde, ist anhand der z -Skala ein Loch in der Glaslotschicht vorhanden. Auf mögliche Gründe für die Form der Bahn wird im folgenden Kapitel (6.1.3) eingegangen.

Das Profil für die untere Bahn bei 160 W zeigt im vorderen bis mittleren Bereich eine geschmolzene Glasschicht. Diese ist etwas niedriger als die Siebdruckschicht, da das Glaspulver beim Schmelzen an Volumen verliert und der Binder ausbrennt. Das letzte Drittel dieser Bahn ähnelt in seiner Form der Bahn bei 200 W. Das lässt darauf schließen, dass die Wärmeleitung in der Probe schneller vonstattengeht als die Laserdüse verfährt. Auf diese Weise wurde das letzte Drittel der Bahn nicht nur vom Laser erhitzt, sondern auch durch die umgebende Probe erwärmt, was makroskopisch den gleichen Effekt hatte, wie die höhere Laserleistung. Ein Wulst am Ende der Bahn lässt sich allenfalls erahnen.

Die mittlere Bahn bei 120 W zeigt nach dem anfänglichen Hügel eine relativ gleichmäßige Bahn aus geschmolzenem Glas. Am Ende der Bahn ist auch hier ein Loch zu erkennen.

6.1.2 Wärmefluss

Es gibt zwei Extremfälle, wie sich die Wärme innerhalb der Probe ausbreiten kann. Abbildung (24) veranschaulicht diese anhand einer Skizze.

(a) Die Laserstrahlung wird an der Oberfläche der Glaslotschicht absorbiert. In Folge dessen breitet sich die Wärme radial von der Glaslotoberfläche aus. Der Stahl wird indirekt durch das Glaslot erwärmt.

(b) Die Laserstrahlung wird an der Stahloberfläche absorbiert. Die Wärme breitet sich im Stahl aus, welcher das Glaslot erwärmt und zum Schmelzen bringt.

Abbildung 24: Skizze zur Veranschaulichung zweier Extremfälle, wie sich die durch den Laserstrahl deponierte Wärme in der Probe ausbreiten kann. Die Skizze stellt einen Querschnitt durch die Probe dar. Die durch Siebdruck aufgetragene Glaslotschicht ist in hellgrün abgebildet, das durch Wärmeeintrag geschmolzene Glaslot in dunkelgrün. Das Stahlsubstrat ist grau dargestellt. Der Wärmefluss, welcher direkt durch die Laserstrahlung verursacht wird, ist durch rote Pfeile gekennzeichnet. Orangene Pfeile markieren den sekundären Wärmefluss durch Kontakt mit dem direkt erwärmten Material. Der rote Punkt kennzeichnet jeweils die Position des Laserspots an der Stelle, an der der Laserstrahl absorbiert wird.

Abbildung (24(a)) zeigt dabei den Fall, dass die Energie des Laserstrahls vollständig an der Oberfläche der Glaslotschicht absorbiert wird (von reflektierter Strahlung abgesehen), das heißt es wird keine Strahlung transmittiert. In dem Fall fließt die Wärme ausgehend vom Laserspot an der Glaslotoberfläche radial durch das Glaslot (von geringfügigen Abweichungen durch die endliche Ausdehnung und Intensitätsverteilung des Laserspots abgesehen). Das Stahlsubstrat wird dann passiv durch das Glaslot erwärmt.

Das zweite Extrem wird in Abbildung (24(b)) veranschaulicht. Der Laserstrahl wird (von reflektierter Strahlung abgesehen) vollständig durch das Glaslot transmittiert, ohne Energie im Glaslot zu deponieren. An der Stahloberfläche wird der Laserstrahl absorbiert. Dementsprechend fließt die Wärme ausgehend vom Laserspot auf der Stahloberfläche radial durch das Stahlsubstrat. Das Glaslot wird auf breiter Fläche (ebenfalls radial, doch so als läge der Ursprung des Wärmeflusses tiefer als die Stahloberfläche) durch den Stahl erwärmt und schmilzt anschließend.

In der realen Bearbeitung mit dem Laserstrahl wird die Energie teilweise entlang des transmittierten Strahls im Glaslot absorbiert. Die restliche Intensität an Laserstrahlung wird an der Stahloberfläche absorbiert. Wird die Laserdüse über der Probe nicht verfahren, schmilzt das Glaslot nach und nach und wird transparenter für die Laserstrahlung, da Strahlfallen im Pulver

durch die Aufschmelzung verschwinden. Auf diese Weise verschiebt sich dann die Wärmeverteilung vom Fall in Abbildung (24(a)) zu dem Fall in Abbildung (24(b)).

Bei einem verfahrenen Laserstrahl hängt das Verhältnis von den Bearbeitungsparametern ab. An einem Querschliff der Probe lässt sich anhand der Form des geschmolzenen Glaslotes erkennen, welcher der beiden Fälle während der Bearbeitung vorwiegend eingetreten ist. Wie in der Skizze in Abbildung (24) dargestellt, schmilzt das Glaslot im ersten Fall auf breiter Fläche an der Oberfläche, wobei sich der geschmolzene Bereich zur Stahloberfläche hin verjüngt (entsprechend der Wärmeeinflusszone). Im zweiten Fall hat der Bereich des geschmolzenen Glaslotes seine größte Ausdehnung an der Stahloberfläche, da von dort die Wärme ausgeht. In diesem Fall verjüngt er sich nach oben zur Glaslotoberfläche hin. Auf diese Form des geschmolzenen Bereichs hin werden die nachfolgenden Querschliffe unter anderem untersucht.

6.1.3 Beobachtungen

In Abbildung (25) ist eine Aufnahme mit dem konfokalen Lasermikroskop des Querschliffs einer Bahn mit gegebenen Parametern zu sehen.

Abbildung 25: Aufnahme eines Querschliffs mit dem konfokalen Lasermikroskop. Bearbeitungsparameter: $16.88\ \mu\text{m}$ Spotradius, 120 W Leistung, $100\ \frac{\text{mm}}{\text{min}}$ Vorschub. Das rote Rechteck markiert die Stelle, die in Abbildung (26) vergrößert dargestellt wird.

In der Mitte der Bahn ist ein Bereich von geschmolzenem Glaslot zu sehen, welcher kaum Gaseinschlüsse zeigt. Am rechten und linken Rand des geschmolzenen Glaslotes sind sehr viele, große Gaseinschlüsse sichtbar. Außerhalb der Gaseinschlüsse gibt es auf beiden Seiten weitere Bereiche aus geschmolzenem Glas, die jedoch eine andere Helligkeit aufweisen als der mittlere Bereich (darauf wird später eingegangen). Kleine Gaseinschlüsse sind in diesem Bereich ebenfalls erkennbar. Am Rand ist das ungeschmolzene Glaspulver zu sehen, welches vor der Laserbearbeitung aufgedruckt wurde. Die Wärmeeinflusszone des Laserstrahls reicht bis an den Bereich des ungeschmolzenen Glaspulvers. Der äußere Bereich, in dem geschmolzenes Glas von dunkler Helligkeit sichtbar ist, reicht an der Glasoberfläche etwas weiter nach außen als an der Stahloberfläche. Mit Hinblick auf Kapitel (6.1.2) wurde die Wärme sowohl durch Wärmefluss innerhalb der Glasschicht geleitet, als auch durch den Stahl, wobei die Leitung durch die Glasschicht geringfügig überwog. Die großen Gaseinschlüsse schränken den inneren, hellen Glasbereich jedoch umgekehrt ein; der innere Bereich reicht an der Stahloberfläche weiter nach außen als an der Glasoberfläche. Hier könnte die Wärmeleitung also hauptsächlich durch den Stahl erfolgt sein, wenn sich die Bildung von Gaseinschlüssen einer festen Temperatur zuordnen lässt.

Der in Abbildung (25) durch das rote Rechteck markierte Bereich ist in Abbildung (26) vergrößert zu sehen.

Abbildung 26: Aufnahme eines Querschliffs mit dem konfokalen Lasermikroskop. Vergrößerung der Grenze zwischen Glaslot und Stahl. Die Position ist in Abbildung (25) durch das rote Rechteck markiert.

Es sind viele kleine Kristalle innerhalb des Glasvolumens zu erkennen. Auch in dieser hohen Auflösung ist die Verbindung zwischen Glaslot und Stahloberfläche schlüssig, was auf eine gelungene Fügung in diesem Bereich hindeuten kann.

Abbildung (27) zeigt drei Querschliffe von Bahnen, die mit den gleichen Bearbeitungsparametern hergestellt wurden. Hierbei wurde untersucht, inwiefern die Struktur des Querschliffs von der Position innerhalb der Bahn abhängt. In Abbildung (27(a)) ist dabei ein Querschliff aus dem vorderen Bereich der Bahn zwischen dem Startpunkt der Laserbearbeitung und der Mitte der Bahn sichtbar. Abbildung (27(b)) zeigt einen Querschliff des mittleren Bereichs und Abbildung (27(c)) den Bereich kurz vor Ende der Bahn.

(a) Querschnitt des vorderen bis mittleren Bereichs einer Bahn.

(b) Querschnitt des mittleren Bereichs einer Bahn. Senkrecht durch das geschmolzene und erstarrte Glaslot verläuft ein Riss.

(c) Querschnitt kurz vor Ende einer Bahn. Durch den unteren Bereich des Glaslotes verläuft ein Riss.

Abbildung 27: Aufnahme von Querschliffen mit dem konfokalen Lasermikroskop. Bearbeitungsparameter: $16.88\text{ }\mu\text{m}$ Spotradius, 160 W Leistung, $100\frac{\text{mm}}{\text{min}}$ Vorschub. Man beachte die individuellen Maßstäbe.

Die Form der Querschliffe unterscheidet sich nur gering, es ist jedoch ersichtlich, dass das Volumen an geschmolzenem Glaslot zunimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die gesamte Probe während der Bearbeitung kontinuierlich erwärmt wird, sodass die Bahn gegen Ende nicht nur vom Laserspot, sondern auch von der Restwärme der vorherigen Strecke erwärmt wird. Zudem ist an der Form des geschmolzenen Lotbereichs ersichtlich, dass die Wärmelei-

tung zu Beginn der Bahn (Abbildung (27(a))) nahezu ausschließlich durch das Glaslot selbst erfolgt; diese gleicht exakt der in Abbildung (24(a)) skizzierten Glaslotform nach Aufschmelzung. Am Ende der Bahn (Abbildung (27(c))) kommt ein Anteil an Erwärmung durch den Stahl hinzu. Dass die Erwärmung durch den Stahl erst gegen Ende der Bahn auftritt, liegt an der Wärmekapazität des Stahlplättchens.

Bei erhöhter Leistung und höherer Leistungsdichte durch einen geringeren Spotradius in Abbildung (28) ist schließlich eine nahezu glaslose Furche von etwa 370 μm Ausdehnung entstanden.

Abbildung 28: [Aufnahmen eines Querschliffs mit dem konfokalen Lasermikroskop. Die Abbildung ist aus drei Aufnahmen zusammengesetzt worden. Bearbeitungsparameter: 11.94 \$\mu\text{m}\$ Spotradius, 160 W Leistung, 100 \$\frac{\text{mm}}{\text{min}}\$ Vorschub.](#)

Am Rand der Furche ist geschmolzenes Glaslot zu finden, welches ebenfalls wieder einen inneren, hellen Bereich aufweist, der nahezu frei von Gaseinschlüssen ist. Daneben gibt es einen äußeren, dunklen Bereich. Zur Untersuchung der Ursache für die unterschiedliche Färbung wurde der gleiche Probenausschnitt mit einem Rasterelektronenmikroskop abgebildet. Der Ausschnitt ist in Abbildung (29) zu sehen. Es ist ein Rückstreu-Bild, sodass in diesem Fall die Helligkeit Aufschluss über die relative, chemische Zusammensetzung der Bereiche gibt. Käme die unterschiedliche Helligkeit in Abbildung (28) durch das Ausbrennen von Bestandteilen des Glaslotes zustande (vergleiche die Verdampfungstemperaturen in Tabelle (1)), so müsste auch Abbildung (29) eine unterschiedliche Helligkeit der jeweiligen Bereiche zeigen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Daraus lässt sich schließen, dass der mittlere Bereich durch eine besonders effektive Ausgasung durch die direkte Erwärmung frei von Gasbläschen ist. Am Rand sind große, aber auch viele kleine Gasbläschen zu sehen. Die dunkle Färbung kann daher durch viele kleine Gaseinschlüsse bedingt sein.

Abbildung 29: Derselbe Querschliff wie in Abbildung (28) aufgenommen mit einem Raster-elektronenmikroskop.

In der Mitte zeigt die Probe eine Furche, die abgesehen von kleinen Tropfen auf der Stahloberfläche frei von Glaslot ist. Ausgehend von der Mitte an den Rändern ist der Stahl schlüssig mit geschmolzenem und entgasten Glaslot benetzt. Dies ist ein Hinweis auf eine erfolgreiche Fügung von Glaslot und Stahl an dieser Stelle. Da der Laserspot sehr klein gegenüber der Furche ist (etwa 34 µm Spotdurchmesser gegenüber 370 µm Furchenbreite), muss das Glaslot an dieser Stelle massiv vom Stahl erhitzt worden sein, da die Aufschmelzung in diesem Bereich vollständig ist. An der Oberfläche zur Luft hin zeigt das Glaslot kristalline Strukturen, so wie die Probe in Abbildung (26) an der Stahloberfläche.

Außen am Rand benetzt das geschmolzene Glas von geringerer Helligkeit nicht mehr den Stahl, was darauf hindeutet, dass die Wärmeleitung, wie schon bei den vorangegangenen Proben, durch das Glas stärker war als durch den Stahl. Da der Wärmefluss im Stahl größer ist als im Glas, bedeutet dies, dass das Glas wesentlich wärmer war als der Stahl. In der Lücke zwischen geschmolzenem Glas und Stahl ist kein Glaspulver übrig. Das liegt daran, dass das Pulver geschmolzen ist, das Glas sich dann durch seine Oberflächenspannung zusammengezogen hat und zum wärmeren Bereich geflossen ist, bevor es dann erstarrt ist.

Ferner zeigt Abbildung (30) ein Röntgendiffraktogramm der Probe aus Abbildung (29). Dabei zeigt sich, dass die Zusammensetzung des Glaslotes an der Oberfläche und im Inneren nahezu die gleiche ist (Spektrum 1 und 3). Lediglich der Chromanteil ist im Inneren des Glaslotes etwas höher, was damit zusammenhängt, dass Chrom aus dem erhitzten Stahl im Glaslot gelöst wurde (vergleiche die stark chromhaltige Stahlzusammensetzung, Tabelle (6)). Die Chromkonzentration im Glaslot ist nahe der Stahloberfläche höher. In den kristallinen Strukturen nahe der Oberfläche vom Glaslot (Spektrum 2) zeigt sich, dass Vanadium gebunden ist. Vanadium ist in Spuren im Glaslot enthalten. V_2O_5 ist mit einer Siedetemperatur von 1750 °C vollständig aus dem geschmolzenem, amorphem Glaslot verdampft. Die Bindung des Vanadiums innerhalb der Kristalle scheint jedoch bei höheren Temperaturen stabil zu sein.

Abbildung 30: [Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Innenseite einer Furche. Drei energiedispersive Röntgenspektrogramme zeigen die Probenzusammensetzung.](#)

Die bearbeiteten Bahnen wurden auf ihre Breite hin untersucht. Die gemessene Linienbreite wurde abhängig von der eingetragenen Laserenergie pro Strecke in Abbildung (31) aufgetragen.

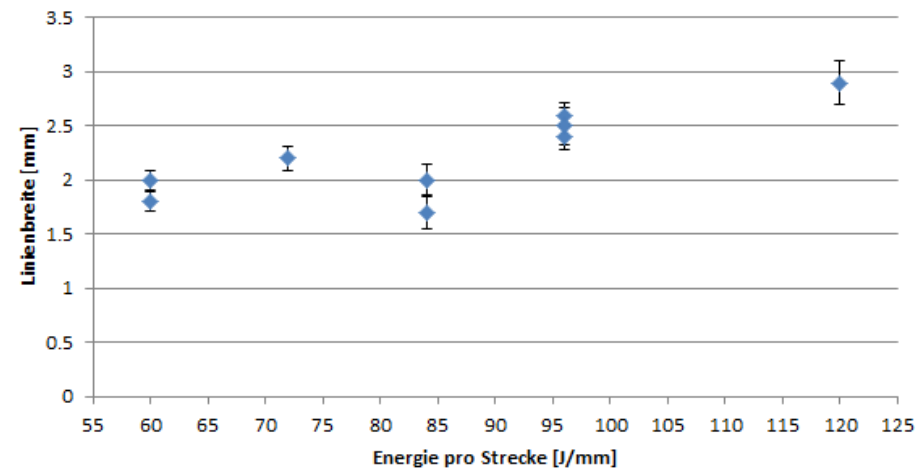


Abbildung 31: Linienbreite der geschmolzenen Glasbahnen in Abhängigkeit von der Energie pro Strecke. Der Spotdurchmesser auf der Oberfläche betrug $34\ \mu\text{m}$.

Die Linienbreite steigt mit der pro Streckeneinheit deponierten Energie an. Eine Verdopplung der Energie führt zu einer Zunahme der Linienbreite von etwa 2 mm auf knapp 3 mm um den Faktor 1.5. Dies kann mit der Verteilung der Wärmeenergie auf ein größeres Volumen erklärt werden. Die Linienbreite stieg um den Faktor 1.5 an, während die Energie verdoppelt wurde. Folglich wird auch mehr Wärme in die Tiefe geleitet. Geht man in erster Näherung von einem halbkreisförmigen Querschnitt aus, bedeutet der Anstieg des Radius um $1.5 \approx \pi$ einen Flächenanstieg des Querschnitts von ungefähr 2. Da die Querschliffe flachere Profile als Halbkreise aufweisen (eine Verdopplung der Energie sollte zu einem Anstieg der Fläche um den Faktor 2 führen, bei gleichen Absorptionsverhältnissen), ist die Verbreiterung der Linien schlüssig.

Abbildung (32) zeigt eine Schicht gepressten Glaslotpulvers, deren Oberfläche zum Zweck einer flächenhaften Fügung von Glaslot auf dem Stahlsubstrat vom Laserstrahl in einem Gitternetz aus Linien abgerastert wurde.

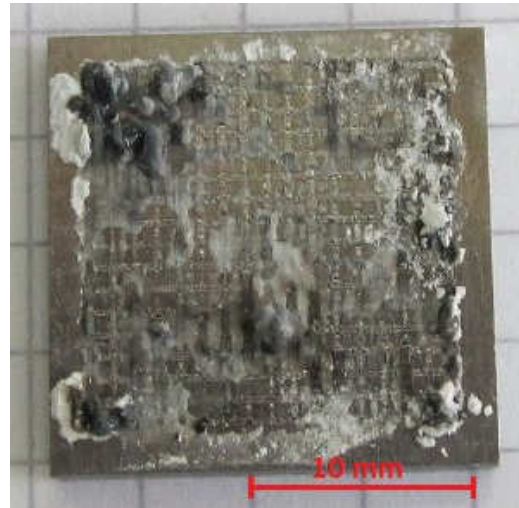


Abbildung 32: Eine gepresste, 0.5 mm dicke Glaslotpulverschicht wurde auf einer ebenen Stahloberfläche mit einem fokussierten Laserstrahl abgerastert. Der Linienabstand betrug 1 mm. Auf der Stahloberfläche erkennt man die durch den Laser erzeugten Spuren in Form eines Gitters. Bearbeitungsparameter: 11.94 μm Spotradius, 80 W Leistung, 100 $\frac{\text{mm}}{\text{min}}$ Vorschub, Schichtdicke 1 mm.

Die Leistung ist zu gering für eine ausreichende Erwärmung des Stahls. Nichtsdestotrotz zeigt sich, dass einmal geschmolzenes Glaslot durch erneute Behandlung mit dem Laserstrahl zerspringt. Dies ist auf mechanische Spannungen zurückzuführen, die zwischen dem erneut erwärmten Bereich und der kühleren Umgebung des erstarrten Glaslotes entstehen. In weiteren Versuchen hat sich gezeigt, dass einmal erfolgreich gefügte Glaslotbahnen bei defokussiertem Laserstrahl von der Stahloberfläche abplatzen, sobald sie ein weiteres Mal durch den Laserstrahl erwärmt werden.

6.1.4 Fazit

Im Sinne einer erfolgreichen Fügung von Glaslot und Stahl ist die Bearbeitung mit einem fokussierten Laserstrahl aus folgenden Gründen ungeeignet:

In den Querschliffen ist anhand der Form des geschmolzenen Bereichs zu erkennen, dass der Wärmefluss überwiegend durch das Glaslot stattfand (wünschenswert wäre ein hauptsächlich durch den Stahl geleiteter Wärmefluss, wie er in Kapitel (6.1.2) beschrieben wird). Ein Grund dafür besteht in der relativ kurzen Bearbeitungszeit. Bei 100 $\frac{\text{mm}}{\text{min}}$ und einem Spotdurchmesser von 16.88 μm , beziehungsweise 23.87 μm , beträgt die Bearbeitungszeit an einem Punkt auf der Probenoberfläche nur ungefähr 10 bis 14 ms. Dadurch bleibt trotz der hohen Energiedichte im Spot kaum Zeit das Glaslot schnell genug aufzuschmelzen, um Strahlfallen aufzulösen. Damit wird der Stahl selbst nicht ausreichend erwärmt, um das Glaslot durch Wärmefluss zu erhitzen und zu binden. Wird die Leistung jedoch weiter erhöht, verdampfen Bestandteile des Glaslotes und verdrängen das flüssige Lot vom Zentrum des Laserstrahls. Der Stahl wird dann zwar direkt vom Laserstrahl erwärmt, es ist lokal jedoch kein Glaslot mehr vorhanden, um an

den Stahl gebunden zu werden. Lediglich am Rand wird das Glaslot durch den heißen Stahl aufgeschmolzen und gebunden. Für eine Abdichtung mit Lot ist das jedoch nicht ausreichend. Ein weiterer Grund, warum der fokussierte Laserstrahl ungeeignet für die Fügung ist, besteht in den schmalen Linien, die im Glaslot aufgeschmolzen werden, in Kombination mit der Sprödigkeit von einmal gebundenem Glaslot. Wird dieses nochmals erwärmt, um Glaslot auf breiterer Fläche durch mehrere parallele Linien zu fügen, platzt es aufgrund von Spannungen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten ab. Damit ist auch die Fügung einer in sich geschlossenen Kontur nicht möglich.

6.2 Glaslotlinsen

Wie in Tabelle (15) anhand des Spotradius ersichtlich, traf der Laserstrahl im stark defokussierten Bereich auf das Stahlsubstrat auf. Dies war notwendig, um Glaslotlinsen mit Durchmessern im Bereich weniger Millimeter zu erzeugen. Wie in Kapitel (6.1.3) beschrieben, ist es im untersuchten Parameterbereich nicht möglich, eine große Fläche von Glaslot aufzuschmelzen, indem ein fokussierter Laserstrahl die Fläche abrastert, da zuvor geschmolzenes und an das Stahlsubstrat gefügtes Glaslot bei erneuter Erwärmung abplatzt. Eine gleichzeitige Erwärmung der gesamten Fläche war also notwendig, was durch die Defokussierung erreicht wird.

Es hat sich herausgestellt, dass bereits gefügte Glaslotlinsen nach erneuter Erwärmung mit dem Laserstrahl aufgrund von Spannungen ebenfalls abplatzen. Daher sind die nachfolgenden Proben alle nur einmal erwärmt worden. Mit Hinblick auf das eingangs erwähnte Reparaturkonzept ist dies allerdings nachteilig.

6.2.1 Mikroskopische Aufnahmen von Querschliffen

Um einen Überblick über die zum Fügen von Glaslot und Stahl geeigneten Parameter zu gewinnen, wurde die in Tabelle (15) angegebene Parametermatrix in Versuchen abgearbeitet. Dabei musste pro Glaslot nicht jeder Parametersatz verwendet werden, da eine Fügung bei 200 W Leistung und 20 s Bestrahlungsdauer nicht erfolgreich sein kann, wenn schon bei 40 s Bestrahlungsdauer keine Bindung zwischen Glaslot und Stahl besteht. Einige mikroskopische Aufnahmen von Querschliffen der bearbeiteten Proben werden im Folgenden vorgestellt.

Abbildung (33) zeigt die seitlichen Begrenzungen der Glaslotlinse im Querschnitt einer Probe, die bei den in Tabelle (17) angegebenen Parametern bearbeitet wurde. Die Aufnahme wurde mit einem konfokalen Lasermikroskop erstellt. Am rechten Rand der Linse (Abbildung (33(b))) ist einer von zwei im Querschliff erkennbaren Rissen zu sehen. Dieser beginnt am Ansatz der Linse und endet innerhalb des Glasvolumens (in der Abbildung nicht sichtbar).

Tabelle 17: Die für die Herstellung der Probe verwendeten Parameter.

Leistung [W]	350
Laser Modus	cw
Spotradius [μm]	4328
Bestrahlungsdauer [s]	40
Glaslot	87GJ32
Menge an Glaslot [g]	0.10
Durchmesser des Glaslot-Pulverdepots [mm]	6
Stahlart	Crofer 22 H
Dicke des Stahlsubstrats [mm]	2

(a) Linker Rand der Glaslotlinse.

(b) Rechter Rand der Glaslotlinse.

Abbildung 33: [Bearbeitungsparameter: 350 W, 40 s, 4328 \$\mu\text{m}\$. 87GJ32 auf Crofer 22 H. Aufnahme mit konfokalem Lasermikroskop.](#)

Der zweite Riss ist in Abbildung (34) am unteren Rand im Glasvolumen zu sehen. Wie Abbildung (34) zeigt, ist die Glaslinse fast vollständig entgast. Lediglich eine Blase ist im Glasvolumen des Querschliffs in Abbildung (34) erkennbar, aus der sich der zweite Riss in beide Richtungen erstreckt.

Abbildung 34: Gleiche Probe wie in Abbildung (33). Aufnahme mit konfokalem Lasermikroskop. Das Glasvolumen ist nahezu komplett entgast, abgesehen von einer Gasblase am unteren Rand.

In den hochauflösenden Aufnahmen aus Abbildung (35) lässt sich erkennen, dass der Riss im Glasvolumen endet und nicht bis an den Rand der Linse reicht. Das kann auf eine Volumenausdehnung von Bestandteilen des Glaslotes hinweisen, die während der Bearbeitung verdampft und als gasförmiger Stoff zurückgeblieben sind. Beim Abkühlen der Glaslinse kann die Gasblase so Spannungen im Glasvolumen verursacht haben. Damit wäre die Gasblase Ursprung dieses Risses.

(a) Linke Begrenzung des Risses, aufgenommen mit einem konfokalen Lasermikroskop. (b) Rechte Begrenzung des Risses, aufgenommen mit einem konfokalen Lasermikroskop.

(c) Linke Begrenzung des Risses, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop. (d) Rechte Begrenzung des Risses, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop.

Abbildung 35: [Aufnahme des Risses](#).

Die Begrenzung des Risses lässt sich besser mit einem Rasterelektronenmikroskop in Abbildung (35(c)) und (35(d)) erkennen, als mit dem konfokalen Lasermikroskop in Abbildung (35(a)) und (35(b)). Darüber hinaus gibt es offenbar einen Beugungseffekt mit der Laserstrahlung des Mikroskops nahe der Gasblase, vergleiche auch Abbildung (36). Dieser ist in der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme aufgrund der sehr viel geringeren Wellenlänge der Elektronen nicht sichtbar (Abbildung (35(d))).

Abbildung 36: Aufnahme der Gasblase mit dem konfokalen Lasermikroskop. Deutlich erkennbar sind die Beugungsringe um die Gasblase herum.

Eine weitere Probe mit den in Tabelle (18) angegebenen Parametern weist sehr viel mehr Risse auf als die vorherige Probe. Vergleiche dazu Abbildung (37) mit den Rändern der Glaslinse.

Tabelle 18: Die für die Herstellung der Probe verwendeten Parameter.

Leistung [W]	300
Laser Modus	cw
Spotradius [μm]	4328
Bestrahlungsdauer [s]	60
Glaslot	87GJ32
Menge an Glaslot [g]	0.10
Durchmesser des Glaslot-Pulverdepots [mm]	6
Stahlart	Crofer 22 H
Dicke des Stahlsubstrats [mm]	2

(a) Linker Rand der Glaslotlinse.

(b) Rechter Rand der Glaslotlinse.

Abbildung 37: [Bearbeitungsparameter: 300 W, 60 s, 4328 \$\mu\text{m}\$. 87GJ32 auf Crofer 22 H. Aufnahme mit konfokalem Lasermikroskop.](#)

Mit dem Rasterelektronenmikroskop in Abbildung (38) lässt sich die lückenlose Anbindung vom Glaslot zum Stahl erkennen.

(a) Tausendfache Vergrößerung.

(b) Fünftausendfache Vergrößerung.

Abbildung 38: [Anbindung vom Glaslot zum Stahl in unterschiedlicher Auflösung. Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop.](#)

Abbildung (38(b)) zeigt einige Einschlüsse im Glaslot nahe dem Stahlsubstrat.

Eine weitere Probe mit den in Tabelle (19) angegebenen Parametern weist eine geringe Anzahl von Rissen auf. Die Entstehung der Risse in den Glaslinsen konnte nicht eindeutig bestimmten Parametersätzen zugeordnet werden. Möglicherweise entstehen einige Risse nicht während des Abkühlens der Probe nach der Bearbeitung, sondern beim Präparieren der Querschliffe, beispielsweise während des Schleifens der Proben.

Tabelle 19: Die für die Herstellung der Probe verwendeten Parameter.

Leistung [W]	300
Laser Modus	cw
Spotradius [μm]	4328
Bestrahlungsdauer [s]	20
Glaslot	87GJ32
Menge an Glaslot [g]	0.10
Durchmesser des Glaslot-Pulverdepots [mm]	6
Stahlart	Crofer 22 H
Dicke des Stahlsubstrats [mm]	2

Bemerkenswert bei dieser Probe ist das Vorhandensein von Gaseinschlüssen im Glas von etwa der gleichen Größe und in gleichem Abstand vom Stahlsubstrat. Diese sind am unteren Rand des Glasvolumens in Abbildung (39) zu sehen.

Abbildung 39: Bearbeitungsparameter: 300 W, 20 s, 4328 μm . 87GJ32 auf Crofer 22 H. Aufnahme mit konfokalem Lasermikroskop.

In höherer Auflösung sind kleinere Gaseinschlüsse erkennbar, Abbildung (40).

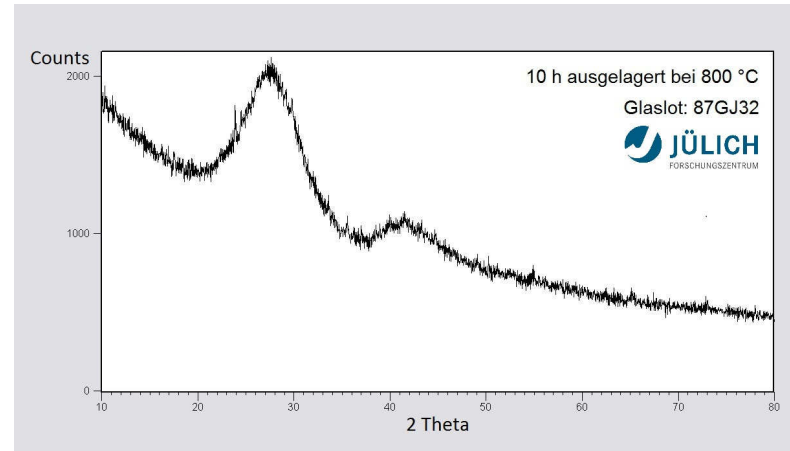
(a) Gaseinschlüsse im Glaslot nahe dem Stahl- (b) Gaseinschlüsse im Glaslot nahe dem Stahl-
substrat. substrat an einer weiteren Stelle.

Abbildung 40: [Aufnahme mit konfokalem Lasermikroskop.](#)

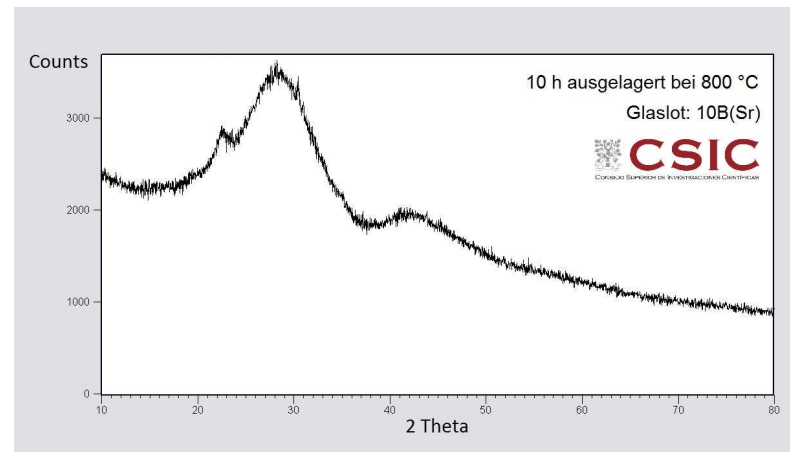
Es könnte sich dabei um aufsteigende Gasbläschen handeln, die durch die Hitze an der Oberfläche des Stahlsubstrats entstehen. Das Glas lässt einen Großteil der Laserstrahlung transmittieren, während der Stahl diese an der Oberfläche absorbiert. Bei den dabei entstehenden hohen Temperaturen verdampfen Bestandteile des Glaslotes und könnten die Gaseinschlüsse bilden. Durch die kurze Bearbeitungsdauer der Probe von nur 20 s kann die Glaslinse nicht entgasen, sodass die Gaseinschlüsse alle in ungefähr der gleichen Maximalhöhe über dem Stahlsubstrat eingeschlossen werden, sobald das Glaslot erstarrt.

6.2.2 Auslagerungsexperimente

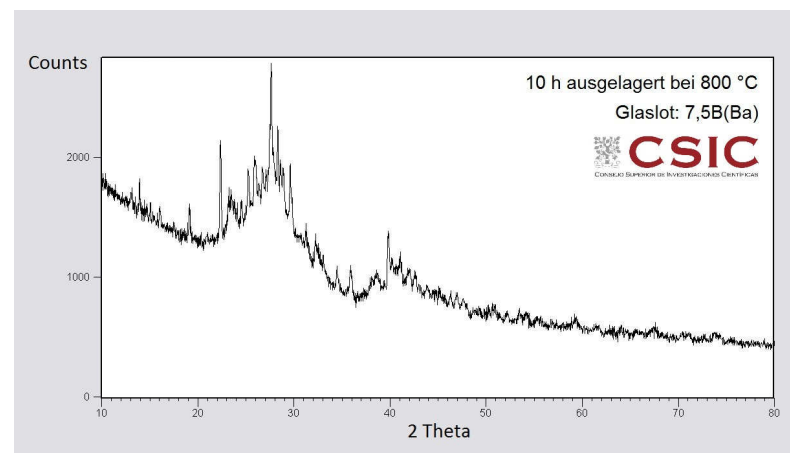
Durch die Wärmebehandlung wurden alle Proben bereits nach 10 h Auslagerung matt und bekamen eine hellgrüne Färbung, welche auf aus dem Stahl gelöstes, oxidiertes Chrom hindeutet. Abbildung (41) und (42) zeigen die Röntgendiffraktogramme für die drei Glaslote (für weitere Diffraktogramme siehe Anhang (10)).



(a) Diffraktogramm des Glaslotes 87GJ32 nach 10-stündiger Auslagerung bei 800 °C.

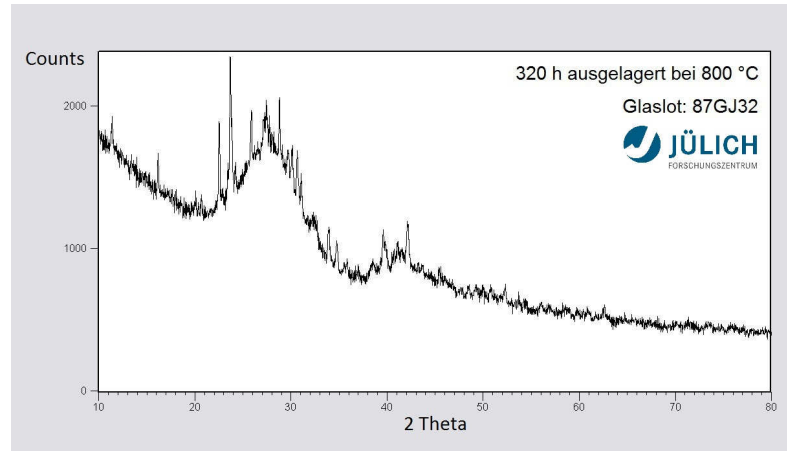


(b) Diffraktogramm des Glaslotes 10B(Sr) nach 10-stündiger Auslagerung bei 800 °C.

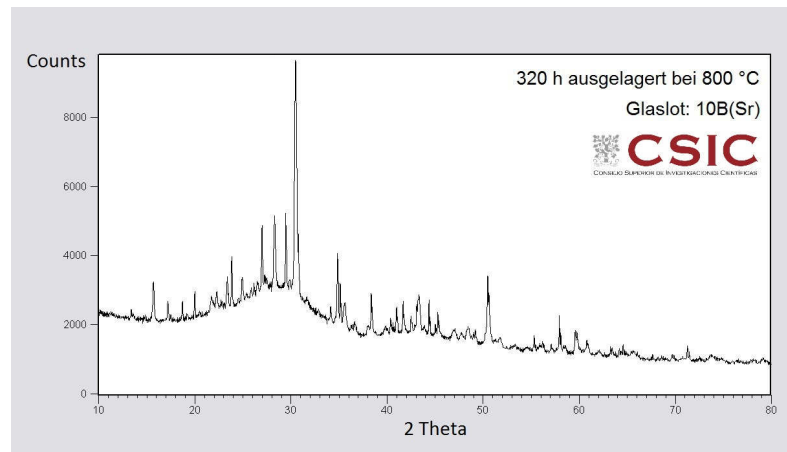


(c) Diffraktogramm des Glaslotes 7,5B(Ba) nach 10-stündiger Auslagerung bei 800 °C.

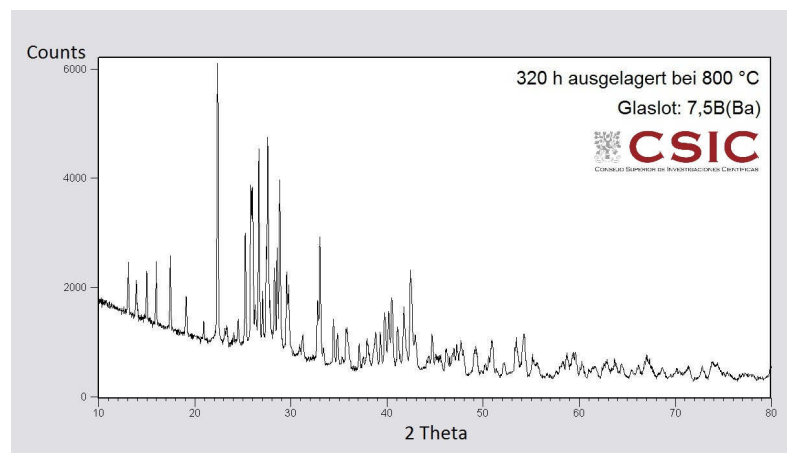
Abbildung 41: [Diffraktogramme der Glaslote nach 10-stündiger Auslagerung bei 800 °C.](#)



(a) Diffraktogramm des Glaslotes 87GJ32 nach 320-stündiger Auslagerung bei 800 °C.



(b) Diffraktogramm des Glaslotes 10B(Sr) nach 320-stündiger Auslagerung bei 800 °C.



(c) Diffraktogramm des Glaslotes 7,5B(Ba) nach 320-stündiger Auslagerung bei 800 °C.

Abbildung 42: [Diffraktogramme der Glaslote nach 320-stündiger Auslagerung bei 800 °C.](#)

Die Diffraktogramme bei 40 und 100 h Auslagerungsdauer finden sich im Anhang (10). Das Glaslot 87GJ32 wird für die Fügung von Festoxid-Brennstoffzellen-Ebenen im Ofen verwendet, welche 100 h bei 850 °C in Anspruch nimmt. Es zeigt sich, dass der amorphe Anteil im Glaslot 87GJ32 auch nach 320 h Auslagerung noch überwiegt. Das Glaslot kristallisiert also während des Betriebs der Festoxid-Brennstoffzelle langsam aus und ist auch nach langem Betrieb noch teilweise amorph.

Tatsächlich gibt es Reflexe, denen man Chromverbindungen zuordnen kann. Aufgrund der vielfältigen verschiedenen Reflexe kann man jedoch keine quantitative Analyse betreiben. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass alle Glaslote unterschiedlich stark sukzessive auskristallisieren. Für das 87er Glaslot ist bekannt, dass es bei der Ofenfügung etwa 100 h lang bei 800 °C getempert werden muss, um eine gasdichte Naht zu erzeugen [22]. Während dieser Zeit kristallisiert es offenbar nicht vollständig aus. Die für das Fügen mit dem Laser entwickelten Glaslote des CSIC würden (nach Laserfügung im amorphem Zustand) bei Betrieb deutlich schneller auskristallisieren.

6.2.3 Anbindungswinkelmessungen

Bei gleichen Bearbeitungsparametern der Proben wurden unterschiedliche Anbindungswinkel der drei verwendeten Glaslote beobachtet. Unter der Annahme, dass sich der Anbindungswinkel für einen bestimmten Parametersatz bei beliebig langer Bestrahlungsdauer dem Kontaktwinkel des Glaslotes auf dem Stahlsubstrat annähert, lässt sich diese Beobachtung anhand der Transformationstemperaturen der Gläser erklären. Der Kontaktwinkel θ ist eine Funktion der Oberflächenenergie des benetzenden Stoffes (σ_L ; L für *liquid*), der Oberflächenenergie des Substrates (σ_S ; S für *solid*), sowie der Grenzflächenenergie zwischen dem benetzenden Stoff und dem Substrat (σ_{LS}), vergleiche die Youngsche Gleichung:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \quad (8)$$

Da die Zusammensetzung der Glaslote 87GJ32 und 7,5B(Ba) sehr ähnlich ist, ist bei gleichem Substrat kein großer Unterschied im Kontaktwinkel zu erwarten.

Es wurde eine These aufgestellt, wie die unterschiedlichen Kontaktwinkel der drei verwendeten Glaslote dennoch zustande kommen (das Glaslot 87GJ32 weist bei gleicher Behandlung einen wesentlich niedrigeren Kontaktwinkel auf).

Im Allgemeinen gilt für den Kontaktwinkel eines Glases auf einem Stahlsubstrat die in der Skizze in Abbildung (43) angegebene Beziehung. Dabei kann es mehrere Minuten bis hin zu Stunden (je nach Glasart und Stahloberfläche) dauern, bis der Kontaktwinkel im Gleichgewicht (rote, gestrichelte Linie) erreicht wird.

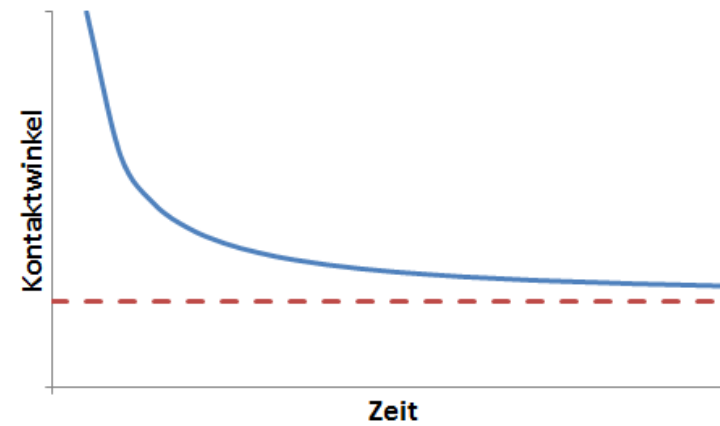


Abbildung 43: Skizze über die Entwicklung des Anbindungswinkels von Glas auf Stahl mit der Zeit bei konstanter Temperatur (oberhalb der Transformationstemperatur), nach [10]. Der Vorgang, bis der Kontaktwinkel sich dem Gleichgewicht (rote, gestrichelte Linie) angenähert hat, kann mehrere Minuten in Anspruch nehmen (abhängig vom Substrat, hier Stahl, und dem Glas).

Damit eine Benetzung überhaupt stattfinden kann, muss das Glas eine gewisse Viskosität unterschreiten. Im Allgemeinen muss seine Temperatur oberhalb der Transformationstemperatur (Viskosität von ungefähr 13 dPa·s) liegen. Je höher die Temperatur, desto niedriger die Viskosität, und umso schneller wird der Kontaktwinkel im Gleichgewichtszustand erreicht.

Die Transformationstemperaturen der vom CSIC entwickelten Gläser liegen mit 659 °C beziehungsweise 670 °C nah beieinander, während das Jülicher Glaslot mit 550 °C eine wesentlich niedrigere Transformationstemperatur aufweist. Unter der Annahme, dass die Adsorption von Laserstrahlung bei allen drei Glasloten ungefähr gleich ist (aufgrund der Partikelgröße der Glaslotpulver berechtigt), kann man davon ausgehen (alle anderen Versuchsparameter sind identisch), dass das Temperaturprofil für die Bearbeitung aller drei Glaslote ungefähr gleich ist. Unter dieser Voraussetzung, und unter der Voraussetzung, dass alle drei Gläser einen ähnlichen Kontaktwinkel auf Stahl im Gleichgewicht ausbilden, befände sich das Jülicher Glaslot über einen längeren Zeitraum in einem Temperaturbereich oberhalb seiner Transformationstemperatur als die Gläser vom CSIC (vergleiche Abbildung (44)). Damit bliebe nach der Skizze in Abbildung (43) mehr Zeit, sich dem Kontaktwinkel im Gleichgewicht anzunähern, womit beim erstarrten Glaslot ein niedrigerer Anbindungswinkel vorzufinden ist als bei den Glasloten des CSIC.

Abbildung 44: Skizze zur Entwicklung der Probertemperatur (basierend auf realen Messwerten) in Abhängigkeit der Zeit. Zusätzlich sind die Transformationstemperaturen der drei verwendeten Glaslote eingetragen.

Der in diesem Kapitel als Anbindungswinkel bezeichnete Winkel ist also kein Kontaktwinkel im eigentlichen Sinne, da die beobachteten Glaslinsen bereits erstarrt sind, sowie in der flüssigen Phase nicht notwendigerweise den finalen Kontaktwinkel der Benetzung eines festen Substrats durch eine Flüssigkeit erreicht haben.

Die im Folgenden beschriebenen Proben wurden bei gleichen Parametern hergestellt, nur die Bestrahlungsdauer wurde variiert. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle (20) aufgelistet. Das verwendete Glaslot war das Jülicher Glaslot 87GJ32.

Tabelle 20: Die für die Herstellung der Proben zur Kontaktwinkelmessung verwendeten Parameter.

Leistung [W]	400
Laser Modus	cw
Spotradius [mm]	3.5
Glaslot	87GJ32
Menge an Glaslot [g]	0.20
Durchmesser des Glaslot-Pulverdepots [mm]	7
Stahlart	Crofer 22 APU
Dicke des Stahlsubstrats [mm]	1

Die Bestrahlungsdauer betrug dabei jeweils 40, 50, 60 und 70 s. Die Messungen der Kontaktwinkel sind in den Abbildungen (45) bis (48) zu sehen. Dabei ist zu erwähnen, dass die Glaslinse der Probe in Abbildung (47) unmittelbar nach dem Abkühlen abgeplatzt ist. Die Glaslinse der Probe in Abbildung (45) ist zwei Tage nach der Herstellung abgebrochen. Für die Kontaktwinkelmessungen wurden die Linsen wieder auf die Fügeposition gesetzt, sodass die noch haftenden Glasränder an die Linsen passten. Bei beiden Proben erkennt man am linken

Rand der Glaslinse, dass die Kante des Glaslotes abgeplatzt ist. Die Kontaktwinkel der Proben in Abbildung (45), (46) und (48) wurden durch Anlegen einer Tangente bestimmt. Im Fall der Probe von Abbildung (47) konnte die Glaslotlinse zusätzlich durch einen Kreis angenähert werden, wodurch sich der Kontaktwinkel bestimmen ließ. Dies führte zum gleichen Ergebnis wie das Anlegen einer Tangente. Bei den übrigen Proben war es nicht sinnvoll, die Glaslotlinsen durch Kreise oder Ellipsen anzunähern, da diese am Rand eine konkave Krümmung aufwiesen. Dieser Umstand muss noch weiter diskutiert werden, da es darauf hinweist, dass der gemessene Kontaktwinkel auch von der Probengeometrie abhängen könnte, beispielsweise Spotradius, Glaslotmenge und Pulverdepot-Durchmesser. Dabei verbleibt in der Mitte des Laserspots ein großes Volumen an Glaslot, das die konvexe Krümmung der Linse erzeugt, während es zum Rand hin wegfließt, sodass dort die konkave Krümmung entsteht.

(a) Aufnahme der Glaslotlinse. (b) Messung des Kontaktwinkels durch Anlegen einer Tangente.

Abbildung 45: 40 s Bestrahlungsdauer.

(a) Aufnahme der Glaslotlinse. (b) Messung des Kontaktwinkels durch Anlegen einer Tangente.

Abbildung 46: 50 s Bestrahlungsdauer.

- (a) Aufnahme der Glaslotlinse. (b) Messung des Kontaktwinkels durch Annähern eines Kreises an die Glaslotlinse.

Abbildung 47: 60 s Bestrahlungsdauer.

- (a) Aufnahme der Glaslotlinse. (b) Messung des Kontaktwinkels durch Anlegen einer Tangente.

Abbildung 48: 70 s Bestrahlungsdauer.

Wie in diesem Kapitel beschrieben, verringert sich der Kontaktwinkel mit der Bestrahlungsdauer. Die Probe in Abbildung (47) bildet hier eine Ausnahme. Dass die Glaslinse dieser Probe unmittelbar nach der Bearbeitung abgeplatzt ist, lässt darauf schließen, dass während der Fügung etwas schief gegangen ist, sodass diese Probe einen Ausreißer darstellt. Das könnte daran liegen, dass sich kein ausreichender Kontakt zwischen flüssigem Glaslot und dem Stahl ausgebildet hat, beispielsweise durch Luftbläschen unter dem Glaslot. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung sind in Abbildung (49) dargestellt.

Abbildung 49: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung. Die Fehler auf die Werte bei 50 und 70 s sind kleiner als das Symbol. Auf den Wert bei 60 s wurde kein Fehler angegeben.

Die Temperaturen der Proben sind in Abbildung (50) dargestellt. Diese entsprechen den Planck'schen Temperaturen, also denen eines schwarzen Strahlers.

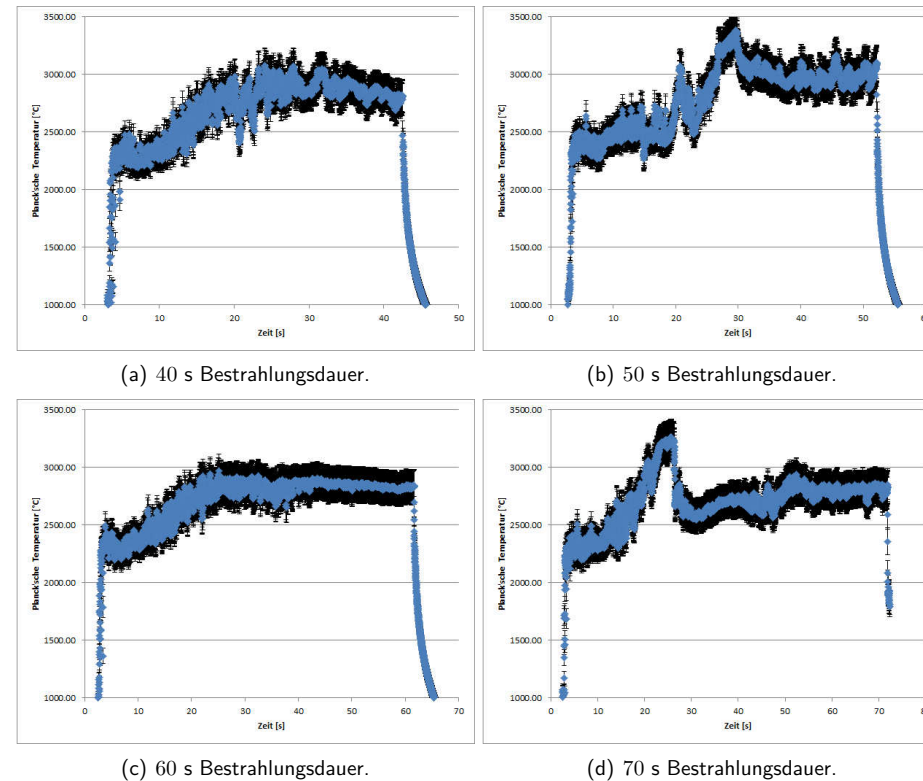


Abbildung 50: Planck'sche Temperaturentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit.

Es ist aus Abbildung (50) zu erkennen, dass die Temperatur bei knapp 3000 °C nahezu konstant bleibt, trotz unterschiedlicher Bestrahlungsdauer. Die teilweise großen Schwankungen der Temperatur sind darauf zurückzuführen, dass jeweils nur ein Pixel im Fokus betrachtet wurde. Die tatsächliche Temperatur wird dadurch unterschätzt, dass mit einem Emissionskoeffizienten von 1 gerechnet wurde (schwarzer Strahler), jedoch überschätzt, da die Wärmebildkamera nicht exakt senkrecht über der Probe platziert werden konnte (dort befand sich die Laserdüse). Die Temperaturwerte dienen also nur dem qualitativen Vergleich und weisen nach, dass die betrachteten Proben die gleichen Maximaltemperaturen erreicht haben.

Weiterhin zeigt Abbildung (51) Messergebnisse bei Leistungen von $P = 300$ und 350 W (im Gegensatz zu den 400 W in Abbildung (49)), sowie einem Spotradius von $r = 4.3$ mm.

(a) Anbindungswinkelentwicklung mit der Bestrahlungsdauer bei 300 W.

(b) Anbindungswinkelentwicklung mit der Bestrahlungsdauer bei 350 W.

Abbildung 51: [Anbindungswinkel in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer](#). Man beachte die [unterschiedlichen Parameter](#).

Im Vergleich zu Abbildung (49) zeigt sich, dass der Anbindungswinkel mit der Bestrahlungsdauer umso niedriger wird, je höher die Leistung ist (zudem ist die Energiedichte bezogen auf die Fläche in Abbildung (49) höher, da der Spotradius dort 3.5 mm beträgt).

Abbildung (52) zeigt schließlich den Anbindungswinkel in Abhängigkeit von der Leistung. Da das Glaslot bei sehr hohen Leistungen und langen Bestrahlungsdauern zum Teil ausbrennt, sowie der Stahl zu schmelzen beginnt, wurde eine konstante Bestrahlungsdauer von nur $t = 40$ s gewählt.

Abbildung 52: [Anbindungswinkel in Abhängigkeit von der Leistung bei 40 s Bestrahlungsdauer.](#)

Der minimal erreichbare Anbindungswinkel liegt bei hoher Leistung ($P = 400 \text{ W}$), relativ niedrigem Spotradius ($r = 3.5 \text{ mm}$) und langer Bestrahlungsdauer ($t = 70$ bis 100 s) unterhalb von 20° . Der Kontaktwinkel der Gläser 87GJ32 und 10B(Sr) liegt bei 1000°C (Glaslotpellets aufgeschmolzen im Ofen, vergleiche Kapitel (5.2.2)) nach Abbildung (53) und (54) jedoch bei etwa 57° , beziehungsweise 59° .

(a) Kontaktwinkel bei 1000°C .

(b) Anbindungswinkel nach Abkühlen auf Raumtemperatur.

Abbildung 53: [Kontaktwinkel des Glaslotes 87GJ32 bei \$1000^\circ\text{C}\$, sowie der verbleibende Anbindungswinkel nach Abkühlung auf Raumtemperatur.](#)

(a) Kontaktwinkel bei 1000 °C.

(b) Anbindungswinkel nach Abkühlen auf Raumtemperatur.

Abbildung 54: Kontaktwinkel des Glaslotes 10B(Sr) bei 1000 °C, sowie der verbleibende Anbindungswinkel nach Abkühlung auf Raumtemperatur.

Dabei zeigt die Messung des Kontaktwinkels im Ofen, dass sich der Winkel nach Abkühlen auf Raumtemperatur und dem damit verbundenen Erstarren der Glaslotlinsen kaum verändert. Die obigen Messwerte entsprechen also in etwa dem Anbindungswinkel während der Bearbeitung mit dem Laser. Dennoch sind die erhaltenen Anbindungswinkel deutlich niedriger, als die Kontaktwinkel bei 1000 °C im Ofen. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass eine Abhängigkeit des Kontaktwinkels der verwendeten Glaslote auf dem Stahlsubstrat (Crofer 22 H) von der Temperatur besteht. Die Temperatur bei Bearbeitung mit dem Laser ist zwar nicht genau bekannt, liegt jedoch wesentlich höher als die im Ofen erreichbaren 1000 °C. Darüber hinaus könnte sich die Oberflächenstruktur des Stahls bei entsprechenden Temperaturen durch partielles Schmelzen ändern, wodurch sich σ_{LS} in Gleichung (8) ändern würde. Damit käme ein anderer Kontaktwinkel zustande.

Zur Abschätzung der Temperatur kann folgende Rechnung benutzt werden:

$$\Delta T = \frac{Q}{m \cdot c} \quad (9)$$

Mit der spezifischen Wärmekapazität $c = 674 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ für Crofer 22 H [5], der thermischen Energie $Q = P \cdot t$ und der Masse $m = 6.33 \text{ g}$ für die $20 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ großen Stahlplättchen ergibt sich ein Temperaturunterschied ΔT von:

$$\Delta T = \frac{400 \text{ W} \cdot 40 \text{ s} \cdot \text{kg} \cdot \text{K}}{6.33 \text{ g} \cdot 674 \text{ J}} \approx 3750 \text{ °C} \quad (10)$$

Damit läge die Probertemperatur bei ungefähr 3770 °C für 400 W Leistung, unter der Voraussetzung, dass der Stahl die Laserstrahlung vollständig absorbiert und keine Wärmeenergie durch Wärmeleitung verliert (die tatsächliche Temperatur liegt also weitaus niedriger; zudem absorbiert das Glaslot thermische Energie. Der Stahl ist nicht geschmolzen, vergleiche die Schmelztemperatur in Tabelle (4)). Bei einer so hohen Temperatur ist es wahrscheinlich, dass sich ein anderer Kontaktwinkel ausbildet.

6.3 Scherkraftmessungen

Die Scherkraftmesswerte für die in Tabelle (16) aufgeführten Parametervariationen sind insgesamt in Anhang (11) graphisch dargestellt. Dabei zeigen die Abbildungen (65) bis (67) die Scherkraft pro Haftfläche für die drei Glaslote in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer. In jeweils unterschiedlicher Zusammenstellung der Daten wurden daraus die Abbildungen (68) bis (70) gewonnen, in denen die Scherkraft pro Haftfläche in Abhängigkeit von der Leistung (Abbildung (68)), dem Spotradius (Abbildung (69)) und den Glasloten (Abbildung (70)) dargestellt ist.

Abbildung (55) zeigt eine Momentaufnahme mit der Wärmebildkamera einer Probe während der Herstellung mit dem Laser.

Abbildung 55: Aufnahme mit der Wärmebildkamera von einer Glaslinse mit Balken als Ansatz für das Scherelement während der Bearbeitung mit dem Laser.

Es ist die flüssige Glaslinse zu sehen, welche den Balken und das Stahlsubstrat benetzt. Die der Kamera zugewandte Flanke des Balkens strahlt ebenfalls sichtbar Infrarotstrahlung ab; die Erwärmung des Balkens ist eine Voraussetzung zur Benetzung durch das Glaslot. Die Flanke des Stahlsubstrats unterhalb der Glaslinse und des Balkens strahlt ebenfalls geringfügig aufgrund ihrer Erwärmung. Der keramische Abstandhalter zwischen Balken und Stahlsubstrat ist nicht zu sehen.

In Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer zeigen die Werte eine zu weite Streuung, als dass

zwischen 40 bis 80 s Bestrahlungsdauer ein Maximum der Haftung gefunden werden könnte, jedoch tendieren die Messwerte dazu, bei 20 und 100 s Bestrahlungsdauer abzufallen (Abbildung (56)). Insbesondere bei 400 W Leistung und 100 s Bestrahlungsdauer kommt es bei allen drei Glasloten zu einem deutlichen Abfall der Scherkraft. Die einzige Ausnahme bildet hier das Glaslot 10B(Sr) bei 4.3 mm Spotradius. Der Grund für die niedrigere Scherkraft bis zum Abscheren der Glaslinse kann darin liegen, dass die Oxidschicht zwischen Glaslot und Stahl überhitzt wird und sich dadurch ablöst. Dieser Effekt ist am geringsten bei 4.3 mm Spotradius, da die Leistungsdichte pro Fläche des Laserstrahls geringer ist.

(a) 300 W Leistung.

(b) 350 W Leistung.

(c) 400 W Leistung.

Abbildung 56: Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche von der Bestrahlungsdauer bei 3.5 mm Spotradius und dem Glaslot 10B(Sr).

Abbildung (68) zeigt die Abhängigkeit von der Leistung bei 60 s Bestrahlungsdauer; man könnte erwarten, dass mit geringer Leistung (300 W), beziehungsweise zu hoher Leistung (400 W) die Stabilität der Verbindung abnimmt, jedoch lässt sich im Rahmen dieser Messwerte kein eindeutiges Maximum bei 350 W Leistung feststellen. 400 W Leistung ist das Maximum der verwendeten Laseranlage. Unterhalb von 300 W Leistung ist die Anbindung des Glaslotes an den Stahl zu schlecht, als dass sich sinnvolle Messwerte durch Scherkraftmessungen aufnehmen ließen. Im Rahmen der großzügig abgeschätzten Fehler gibt es also kaum eine Änderung der Haftung mit der Leistung. Dennoch ist es auffällig, dass häufig der Wert bei 350 W Leistung am höchsten liegt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die optimale Leistung zum Fügen der Proben zwischen 300 und 400 W liegt.

Ähnlich sieht es bei der Fokussierung in Abbildung (57) aus, wobei sich dies wie folgt erklären lässt: Der Laserspot auf dem Glaslot-Pulverdepot ist groß genug, um dieses vollständig zu erwärmen. Die dann im Stahlsubstrat absorbierte Energie ist in diesem Bereich nahezu

unabhängig von der Spotgröße, da der Spot groß genug ist, um nicht nur das Zentrum des Stahlsubstrats zu erwärmen. Auf diese Weise ist die Wärmebehandlung im Bereich der variierten Spotgröße sehr ähnlich, demzufolge sind auch ähnliche Ergebnisse bei der Haftung zu erwarten.

(a) Glaslot 10B(Sr).

(b) Glaslot 7.5B(Ba).

(c) Glaslot 87GJ32.

Abbildung 57: Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche vom Spotradius bei 350 W Leistung und 60 s Bestrahlungsdauer.

Die Messung auf größere oder geringere Spotgrößen auszudehnen macht jedoch keinen Sinn, da eine geringere Spotgröße dazu führt, dass das Glaslotpulver am Rand nicht mehr bestrahlt wird und somit nicht vollständig aufschmilzt. Eine größere Spotgröße führt jedoch dazu, dass die Energiedichte zu gering ist, um das Glaslotpulver vollständig aufzuschmelzen. Offenbar haftet das Glaslot 10B(Sr) in Abbildung (70(i)) bei 60 s Bestrahlungsdauer, 400 W Leistung und 4.3 mm Spotradius weniger gut als die anderen beiden Glaslote. Der Eindruck könnte jedoch auch durch eine Schwankung der Messwerte entstehen, denn bei anderen Bestrahlungsdauern und Spotradien ist dieser Trend nicht mehr eindeutig feststellbar. In Anhang (11) sind die Glaslote im Vergleich nur bei 60 s Bestrahlungsdauer angegeben, da bei 40 und 80 s keine Messwerte für das Glaslot 7,5B(Ba) aufgenommen wurden. Ansonsten sind die Glaslote des CSIC im Rahmen der Messfehler geringfügig stabiler als das 87er Glaslot. Trotz der unterschiedlichen Transformationstemperaturen der Gläser lässt sich keine eindeutige Tendenz zu einem stabileren Glaslot hin feststellen. Zieht man auch Werte bei anderen Bestrahlungsdauern als 60 s heran, erscheinen die Messwerte der Gläser des CSIC ebenfalls insgesamt etwas höher als die des 87er Glaslotes, Abbildung (58).

(a) 2.6 mm Spotradius.

(b) 3.5 mm Spotradius.

(c) 4.3 mm Spotradius.

Abbildung 58: Vergleich der drei Glaslote bei 350 W Leistung und 60 s Bestrahlungsdauer.

Eine große Streuung der Werte kommt beispielsweise zustande durch die nicht exakt kontrollierbaren Prozesse während der Fügung, wie die Wärmeleitung in den Probestisch. Dieser Einfluss ließe sich minimieren, indem man Keramikscheiben unter die Proben legt, welche eine geringe Wärmekapazität und -leitung haben. Leichte Schwankungen bei der Anordnung des Glaslot-Pulverdepots könnten ebenfalls dazu führen, dass unterschiedlich viel Laserstrahlung reflektiert, beziehungsweise absorbiert wird, sodass gleiche Bearbeitungsparameter zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können.

Die Versuche zeigen, dass das Bearbeitungsfenster relativ groß ist. Während kaum Daten bei 250 W Leistung vorliegen, weil die Glaslinsen nicht haften, gibt es kaum Haftungsunterschiede von 300 bis 400 W über das gesamte Intervall an Bestrahlungsdauer. Dies deutet auf ein wenig empfindliches System bei der verwendeten Versuchsanordnung hin, wobei insbesondere die Dicke des Stahlsubstrats von 2 mm wichtig ist. Nach [20] haftet Glaslot aufgrund von aus dem Stahl diffundierendem Chrom in die unteren Glaslotschichten, wodurch schädliche Chromatphasen unterdrückt werden. Das diffundierte Chrom formt dendritartige Strukturen, die zusätzlich wie eine mechanische Verklammerung wirken. Vor diesem Hintergrund hängt die maximal mögliche Haftung von dem pro Fläche diffundierten Chrom ab. Ist Chrom über die gesamte Haftungsfläche ausreichend diffundiert, führen weiterhin erhöhte Leistung und Bestrahlungsdauer nicht mehr zu einer Steigerung der Haftung. Abbildung (56(c)) deutet schließlich darauf hin, dass zu hohe Leistung von 400 W und zu lange Bestrahlungsdauer von 100 s zum Ablösen der haftenden Chromschicht führen.

6.4 Abdichtungsversuche

Zunächst wurde nachgewiesen, dass Glaslotraupen mit dem Laserstrahl hergestellt werden können. Die Versuchsanordnung ist in Kapitel (5.4) beschrieben.

Um die Bedingungen zu untersuchen, bei denen sich eine optimale Glasnaht ergibt, wurde Glaslotpulver auf etwa 2 mm dicke Crofer 22 APU-Platten entlang einer Linie aufgetragen. Dieses wurde daraufhin mit dem Laser entlang der Linie geschmolzen. Der Vorgang wurde mit einer Wärmebildkamera aufgenommen.

Alle drei Glaslote wurden verwendet. Für die Glaslote des CSIC war ein reduzierter Vorschub vonnöten, da die Transformationstemperaturen höher sind als beim 87er Glaslot. Die Leistung des Laserstrahls lag dabei bereits am Maximum von 400 W (der Radius der Spotfläche betrug 3.5 mm), das mit der verwendeten Anlage möglich ist.

Der sehr breite Spot ermöglicht das Schmelzen und Benetzen einer breiten Fläche auf dem Stahl mit nur einem Bearbeitungsschritt, sowie die vollständige Bestrahlung und Aufschmelzung des Glaslot-Pulverdepots in der Breite.

Insbesondere an einer Probe aus 10B(Sr) lässt sich im Wärmebild eine Struktur in der Temperaturverteilung erkennen, die einen Hitzepeak zeigt, welcher von einem kühleren Ring umgeben wird. Um den kühleren Ring herum steigt die Temperatur wiederum an. Der Hitzepeak liegt in Abbildung (59) im Schnittpunkt der Profile 1 und 2.

Abbildung 59: Wärmebild aus dem Bearbeitungsvorgang von 10B(Sr) auf Crofer 22 APU durch den Laser. Zwei Profile sind in weiß dargestellt, entlang denen die Temperaturverteilung in Abbildung (60) angegeben ist. Am unteren Bildrand ist die Wärmestrahlung aus der Flanke der Metallplatte zu sehen. Alle dargestellten Temperaturen entsprechen denen eines schwarzen Strahlers und dienen nur dem qualitativen Vergleich.

Die Temperaturverteilung der Profile 1 und 2 ist in Abbildung (60) dargestellt.

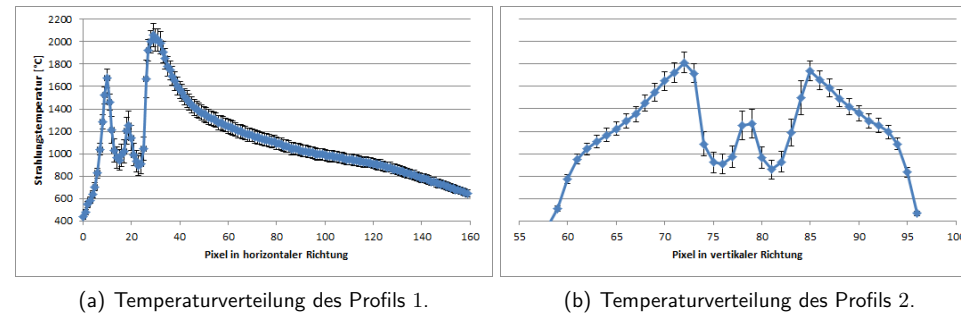


Abbildung 60: Temperaturverteilung der Profile 1 (links) und 2 (rechts) aus Abbildung (59). Alle dargestellten Temperaturen entsprechen denen eines schwarzen Strahlers und dienen nur dem qualitativen Vergleich.

Pro Pixel des Kamerasensors gibt es naturgemäß einen Messpunkt. Die einzelnen Messpunkte sind in Abbildung (60) mit geraden Linien verbunden, um das Vorhandensein des Wärmepeaks hervorzuheben. Es ist weiterhin zu erkennen, dass in Bewegungsrichtung der Laserdüse (Vorschubrichtung) vor dem Peak eine geringere Maximaltemperatur vorherrscht als dahinter, während auf gleicher Höhe (Profil 2) eine mittlere Maximaltemperatur um den Peak herum gemessen wurde.

Die Beobachtungen deuten darauf hin, dass an dem Punkt, an dem sich der Laserstrahl auf der Stahloberfläche befindet, einige Bestandteile des Glaslotes verdampfen (vergleiche Kapitel (6.1.3)). Aufgrund der damit verbundenen Volumenausdehnung wird das umgebende, flüssige und heiße Glaslot zur Seite gedrückt. Der Hitzepeak zeigt dann die genaue Position des Laserstrahls auf der Stahloberfläche an. Der umgebende, kühlere Ring zeigt die Stahloberfläche, auf der sich kaum noch flüssiges Glaslot befindet. Dieser Ring wird umgeben vom flüssigen Glaslot, welches entsprechend heiß ist, da es aus der Mitte herausfloss. In Vorschubrichtung hinter dem Peak ist das Glaslot heißer, da dieser Bereich unmittelbar zuvor vom Laserstrahl erhitzt wurde. Hinter dem Laserstrahl fließt das Glaslot also wieder ineinander und es bleibt keine Furche im erstarrten Glaslot zurück. Die Beobachtungen decken sich mit denen aus Kapitel (6.1.4). Bei jenen Siebdruckexperimenten wurde ein relativ stark fokussierter Laserstrahl in eine per Siebdruck aufgetragene Glaslotschicht eingekoppelt. Querschliffe haben gezeigt, dass eine Furche in der Mitte des geschmolzenen und wieder erstarrten Glaslotes zurückgeblieben war. In diesem Fall gab es also nicht genügend Wärmeenergie im Glaslot, um das Glaslot hinter dem Laserstrahl wieder ineinanderfließen zu lassen, da es zuvor an den Rändern erstarrt ist. Die Furchenbildung wurde ebenfalls auf expandierende Dämpfe aus dem Glaslot zurückgeführt. Während sich Vorschub und Leistung in der gleichen Größenordnung befanden (Vorschub = 100 mm/min gegenüber 60 mm/min bei dieser Probe und Leistung = 160, beziehungsweise 200 W gegenüber 400 W bei dieser Probe) war die Spotfläche um fünf Größenordnungen kleiner. Damit ist auch die pro Fläche und Strecke deponierte Energie um fünf Größenordnungen höher (Energie pro Fläche und Strecke = Energiedichte ≈ 0.1 bis $0.2 \frac{\text{MJ}}{\text{mm}^3}$ gegenüber aktuell $8 \frac{\text{J}}{\text{mm}^3}$ bei dieser Probe). Die Breite der Furche in Kapitel (6.1.3) war dennoch kleiner (ungefähr $350 \mu\text{m}$), da die erwärmte Fläche kleiner war. Letzteres war vermutlich auch der Grund, warum das flüssige Glaslot am Rand erstarrt ist, bevor es zurück in die Furche

fließen konnte; der Rand der Furche konnte nicht mehr durch den kleinen Laserspot erhitzt werden, trotz der im Vergleich enorm hohen Energiedichte. Zudem könnte die höhere Energiedichte zum Verdampfen von deutlich mehr Bestandteilen geführt haben, sodass mehr Druck bestand.

Das beobachtete Phänomen könnte also in beiden Fällen die gleiche Ursache haben. Die Fügung der Proben in diesem Kapitel war dennoch über die gesamte Länge erfolgreich. Die dazu optimalen Parameter waren eine Leistung von 400 W, ein Vorschub von $80 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$ für das 87er Glaslot und jeweils $60 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$ für die beiden Glaslote des CSIC, sowie ein Spotradius von 3.5 mm.

Mit Hinblick auf die im Projekt verwendeten Bleche aus Crofer 22 H mit einer Blechdicke von 0.3 mm wurden die vorangegangenen Versuche ebenfalls vorgenommen. Crofer 22 H zeigt bei dieser geringen Dicke keine erhöhte Korrosion, im Gegensatz zu Crofer 22 APU (vergleiche Kapitel (2.2.2)). Durch die geringe Blechdicke ist die Wärmekapazität des Stahls jedoch zu gering, um den Leistungen standzuhalten, die zum Schmelzen der erforderlichen Glaslotmenge nötig sind. Bei gegebener Leistung wird das Stahlblech vom Laserstrahl zerschnitten, während eine Absenkung der Leistung auf Werte, denen das Blech standhalten kann, dazu führt, dass das Glaslotpulver nicht mehr aufgeschmolzen wird.

Bisherige Fügeversuche haben gezeigt, dass es möglich ist, zwei Stahlbleche auf elektrisch isolierende Art und Weise miteinander zu fügen. Durch Risse im Glaslot, die durch mechanische Spannungen (vermutlich durch thermische Ausdehnung des Glaslotes und des Stahls) unmittelbar nach dem Fügevorgang auftreten, sowie durch eine nicht vollständige Ausfüllung des Fügespalts mit Glaslot, konnte keine gasdichte Verbindung der Bleche erzeugt werden. Da es schwierig ist, alle drei Anforderungen an die Fügung (mechanisch stabile Fügung, elektrische Isolation und gasdichte Abdichtung) in einem Experiment zu kombinieren, wurden zunächst vereinfachte Proben hergestellt; mit diesen sollte nur die Möglichkeit der gasdichten Abdichtung überprüft werden. Die mechanische Stabilität wird durch das Verschweißen der zu fügenden Bleche miteinander gewährleistet, sodass auch keine elektrische Isolation mehr besteht. So ist es jedoch möglich, Schlitzte mit definierter Breite (Vielfache eines Abstandhalters von 150 μm Dicke) herzustellen. Diese Proben wurden mit Glaslotpulver bedeckt, welches dann mit dem Laser geschmolzen wird. Daraufhin kann die Gasdichtigkeit über den Schlitz gemessen werden.

Bei den Versuchen hat sich gezeigt, dass sich bereits das Vorhandensein eines schmalen Schlitzes (150 μm Breite) negativ auf die Verbindung vom Glas zum Stahl ausgewirkt hat, trotz gleicher Bearbeitungsparameter, mit denen gut haftende Glaslotraupen auf Stahlblechen ohne Schlitz erzeugt werden konnten, siehe Abbildung (61). Die Glaslotraupen auf den Schlitzten sind abgeplatzt.

(a) Topographie einer kontinuierlich aufgeschmolzenen Linie aus (b) Aufnahme des Querschnitts einer Glaslotraupe, aufgenommen mit einem Weißlichttopographen. Die Glaslotraupe mit dem konfokalen Lasermikroskop.

Abbildung 61: [Aufnahmen einer kontinuierlich aufgeschmolzenen Glaslotraupe. Im Querschliff in Abbildung \(61\(b\)\) ist die nahtlose Bindung vom Glaslot zum Stahl zu erkennen.](#)

Es wurde abgeschätzt, ob dies daran liegt, dass der Laserstrahl zentral über dem Schlitz verfahren wurde. So wurde im Bereich des Schlitzes keine Strahlung vom Stahl absorbiert, woraus eine geringere Stahltemperatur resultieren könnte, siehe Anhang (9). Wird der Stahl nicht ausreichend erhitzt, entsteht keine stabile Verbindung zum Glaslot, da sich keine Oxidschicht zwischen Glaslot und Stahl ausbildet.

Eine Variation der Schlitzbreite wurde vorgenommen, ohne das Problem zu lösen. Die richtige Erwärmung vom Stahl ist dabei wichtig für die Verbindung zum Glaslot, die Schlitzbreite kann beeinflussen, ob flüssiges Glaslot während des Bearbeitungsvorganges durch Kapillarität in den Schlitz gezogen wird. Letzteres ist wünschenswert, da Glaslot im Schlitz die Gasdichtigkeit, sowie die mechanische Stabilität bei gefügten Blechen erhöhen kann.

Aus Anhang (9) geht hervor, dass der Anteil der von der Stahlplatte absorbierten Leistung ca. 96.5 % beträgt. Im Umkehrschluss dürfte also eine Glaslotraupe, die auf einer Stahlplatte ohne Schlitz in der Mitte geschmolzen wird, nicht haften, wenn die Leistung des Laserstrahls auf 96.5 % reduziert wird (das entspricht 386 W. Bei 100 % Leistung, also 400 W, findet eine gute Benetzung und stabile Haftung statt). Das ist aber nicht der Fall. Tatsächlich ist das Ergebnis kaum von dem bei 100 % Leistung zu unterscheiden. Für das Abplatzen der Glaslotraupe über dem Schlitz muss also ein anderer Mechanismus verantwortlich sein. Dieser könnte mit der unterschiedlichen Art von thermischer Ausdehnung der Stahlplatte mit Schlitz in der Mitte zusammenhängen, veranschaulicht in der Skizze in Abbildung (62).

(a) Ein Blech ohne Schlitz in der Mitte zieht sich beim Abkühlen zusammen.

(b) Befindet sich ein Schlitz in der Mitte des Bleches, ziehen sich die Teile links und rechts vom Schlitz zusammen. In der Folge dehnt sich der Schlitz aus.

Abbildung 62: [Skizze des Querschnitts eines Stahlbleches beim Abkühlvorgang.](#)

Während sich eine schlitzfreie Stahlplatte beim Erwärmen von innen nach außen ausdehnt (und beim Abkühlen entsprechend umgekehrt zusammenzieht, vergleiche Abbildung (62(a))), werden sich die Kanten vom Schlitz nach innen ausdehnen, da der außen liegende Stahl sich in alle Richtungen ausdehnt (und beim Abkühlen entsprechend zusammenzieht, vergleiche Abbildung (62(b))). So muss das Glaslot beim Abkühlen, wenn sich der Schlitz wieder in der Breite weitet, Zugspannungen aufnehmen, im Gegensatz zu Druckspannungen im Fall ohne Schlitz. Zugspannungen kann das Glaslot schlechter aufnehmen als Druckspannungen [38]. Außerdem könnte das Glaslot dadurch im hochviskosen bis zum erstarrten Zustand unmittelbar nach der Bearbeitung gegen die Stahloberfläche geschert werden.

7 Zusammenfassung

Es wurde das verwendete Lasersystem charakterisiert und die Anbindung von Glaslot auf Stahl bei verschiedenen Bedingungen untersucht. Dazu wurde ein fokussierter Laserstrahl über siebgedruckten Glaslotschichten verfahren, sowie Glaslotpulverdepots mit defokussierten Laserstrahlen geschmolzen. Letztere Versuchsanordnung hat sich als erfolgreicher herausgestellt, was durch umfangreiche Messungen der Anbindung von Glaslot und Stahl bestätigt wurde. Der Prozess ist bei geeigneten Herstellungsparametern sehr unempfindlich und stabil. Ausgehend von diesen Proben wurde untersucht, ob eine Abdichtung durch mit dem Laser geschmolzenes Glaslot möglich ist. Aufgrund von Spannungen, die im Volumen des Glaslotes entstehen, ist es jedoch sehr wahrscheinlich, dass das Glaslot von abzudichtenden Flächen abplatzt.

8 Fazit

Die Fügeversuche haben gezeigt, dass es möglich ist, Glaslot und Stahl mit dem Laser zu fügen. Die Stabilität der Verbindung ist dabei relativ hoch. Voraussetzung für eine erfolgrei-

che Fügung einer ausreichend breiten Menge Glaslot (einige Millimeter Breite) ist ein stark defokussierter Laserstrahl von hoher Leistung. Um diesem standzuhalten, muss das zu fügende Stahlsubstrat eine Dicke von über 1 mm aufweisen, um nicht beschädigt zu werden. Damit entfällt der Vorteil der Neuentwicklung Crofer 22 H, welche bei geringen Dicken keine erhöhte Korrosion aufweist. Mit Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit ist ebenfalls von Nachteil, dass keine dünnen Bleche verwendet werden können, welche leicht zu formen sind.

Darüber hinaus muss für eine erfolgreiche Fügung die Wärmeverteilung in einem bestimmten Bereich liegen. Entlang einer Fügenaht auf einem Interkonnektor muss berücksichtigt werden, dass je nach Position auf der Naht unterschiedliche Wärmeleitungsverhältnisse vorliegen. Die Parameter des Lasers müssten dementsprechend an die jeweilige Position auf der Naht angepasst werden, um eine erfolgreiche Fügung entlang der gesamten Naht zu ermöglichen. Dies ist nur durch sehr komplizierte Kontrollmechanismen der Proben temperatur zu ermöglichen, die der Wirtschaftlichkeit im Wege stehen.

Ein weiterer Aspekt ist die Tatsache, dass einmal gefügte Bereiche bei erneuter Aufwärmung durch den Laser aufgrund von Spannungen im erstarrten Glaslot abplatzen. Damit ist es nicht möglich, mit nur einem Laserstrahl eine in sich geschlossene Naht zu fügen, da der Laserstrahl von seinem Startpunkt aus auf der Naht entlang verfahren würde; am Startpunkt erstarrt das Glaslot, während der Laser um die Naht verfährt, bis dieser wieder zum Startpunkt gelangt und das dort erstarrte Glaslot abplatzt. Für eine Fügung rund um eine in sich geschlossene Naht müsste also entweder die gesamte Naht erhitzt werden (beispielsweise durch den Einsatz von Laserscannern [38]), oder es müssten mindestens zwei Laserstrahlen (beispielsweise durch den Einsatz eines Strahlteilers) gleichzeitig vom selben Startpunkt aus in entgegengesetzter Richtung entlang der Naht fügen, um sich auf halber Strecke wieder zu vereinen. Damit könnte verhindert werden, dass einmal erstarrtes Glaslot erneut bestrahlt wird.

Zudem muss das 87er Glaslot 100 h lang getempert werden, um eine gasdichte Naht zu erzeugen. Dies ist durch Laserfügung nicht möglich. Tatsächlich konnten mit den Glasloten keine gasdichten Nähte hergestellt werden.

Mit dem Nachteil einer aufwendigen Anpassung der Stackgeometrie, bietet die Fügung mit dem Laser keine signifikanten Vorteile gegenüber der Ofenfügung.

9 Anhang 1

Die auf 100 % normierte Gesamtleistung P_0 des Laserstrahls ist durch folgende Formel gegeben, welche eine Gaußverteilung über einer Ebene, die von den x - und y -Achsen aufgespannt wird, darstellt:

$$1 = P_0 = \int dA \cdot I(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \cdot e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}} \quad (11)$$

Der Strahlmittelpunkt liegt im Koordinatenursprung. I ist die durch eine Normalverteilung gegebene Intensität des Laserstrahls, repräsentiert durch die z -Achse. A ist die orthogonal vom Laser bestrahlte Fläche. σ entspricht der Streuung des Laserstrahls, die abhängig vom Abstand zum Fokus ist. Zum Beweis, dass die Leistung 100 % beträgt, werden Polarkoordinaten verwendet:

$$P_0 = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \cdot \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty dr \cdot r \cdot e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \quad (12)$$

$$= -\frac{1}{2\pi} \cdot \int_0^{2\pi} d\phi \left[e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \right]_{r=0}^\infty \quad (13)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \cdot \int_0^{2\pi} d\phi \quad (14)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \cdot [\phi]_{\phi=0}^{2\pi} = 1 \quad (15)$$

Der Schlitz sei parallel zur x -Achse angeordnet. Wird dessen Breite als d bezeichnet, so bestrahlt der Laserstrahl die Stahlplatte von $-\infty$ bis $-\frac{d}{2}$ und dann von $\frac{d}{2}$ bis ∞ . Dass die Stahlplatte begrenzte Außenabmessungen hat, kann vernachlässigt werden, da die Intensität des Laserstrahls an den äußeren Rändern der Stahlplatte bereits vernachlässigbar klein ist. Die beiden bestrahlten Bereiche der Stahlplatte sind symmetrisch, sodass man bloß einen Bereich berechnen und verdoppeln kann:

$$\frac{P(d)}{P_0} = P(d) = \frac{1}{\pi\sigma^2} \cdot \int_{-\infty}^\infty dx \int_{\frac{d}{2}}^\infty dy \cdot e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}} \quad (16)$$

$P(d)$ ist dabei der Anteil an Leistung bezogen auf die Gesamtleistung, welche die Stahlplatte bestrahlt. Ausgedrückt in Polarkoordinaten folgt:

$$P(d) = \frac{1}{\pi\sigma^2} \cdot \int_0^\pi d\phi \int dr \cdot r \cdot e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \quad (17)$$

$$= -\frac{1}{\pi} \cdot \int_0^\pi d\phi \left[e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \right]_{r=\frac{d}{2\sin\phi}}^\infty \quad (18)$$

$$= \frac{1}{\pi} \cdot \int_0^\pi d\phi \cdot e^{-\frac{d^2}{8\sigma^2 \sin^2\phi}} \quad (19)$$

Letzterer Ausdruck in Gleichung (19) lässt sich nicht analytisch lösen. Daher muss dieser Ausdruck mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfunktion numerisch gelöst werden.

Die Streuung σ des Laserstrahls lässt sich aus dem gegebenen Spotradius r_L berechnen, welcher dadurch definiert ist, dass die Intensität auf den $\frac{1}{e^2}$ -fachen Anteil der Maximalintensität $I(x = 0, y = 0)$ abgesunken ist:

$$I(x, y) = \frac{e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}}}{2\pi\sigma^2} \quad (20)$$

$$I(x = 0, y = r_L) = \frac{1}{e^2} \cdot I(x = 0, y = 0) \quad (21)$$

$$\Rightarrow e^{-\frac{r_L^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{e^2} \quad (22)$$

$$\Rightarrow e^{-\frac{r_L^2}{2\sigma^2} + 2} = 1 \quad (23)$$

$$\Rightarrow -\frac{r_L^2}{2\sigma^2} + 2 = \ln 1 = 0 \quad (24)$$

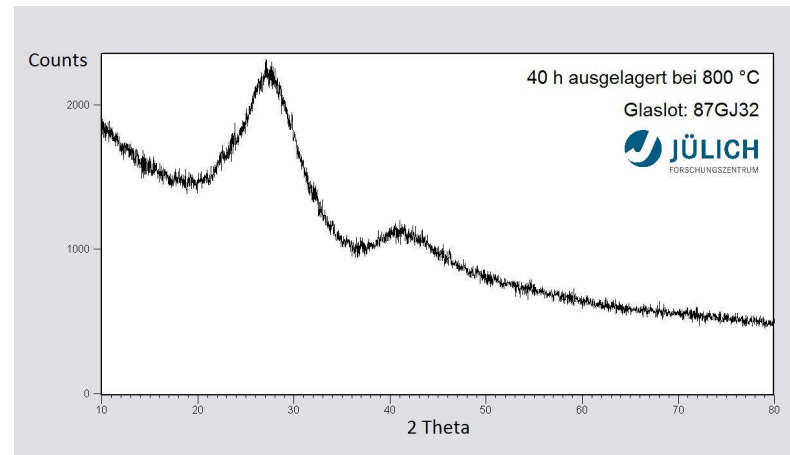
$$\Rightarrow \sigma = \frac{r_L}{2} \quad (25)$$

Mit einer Schlitzbreite von 150 μm und einem Spotradius von 3.5 mm ergibt sich für den Anteil an auf die Stahlplatte treffender Leistung nach Gleichung (19):

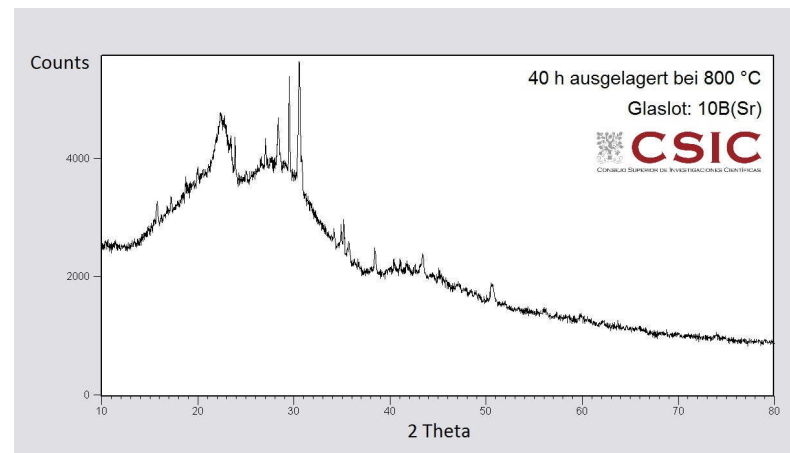
$$P(d = 150 \mu\text{m}) = 96.544 \% \quad (26)$$

Der Anteil ist also relevant niedriger als bei einer Stahlplatte ohne Schlitz. Dennoch ist der Verlust an Leistung nicht Erklärung genug, um die schlechte Anbindung des Glaslotes auf einer Stahlplatte mit Schlitz zu erklären, da eine Leistungsminderung um 3.5 % auf einer Stahlplatte ohne Schlitz nicht zum unmittelbaren Abplatzen der Glaslotraupe führt. Es muss also noch ein weiterer Mechanismus identifiziert werden, der das Abplatzen der Glaslotraupe durch Vorhandensein eines Schlitzes zur Folge hat.

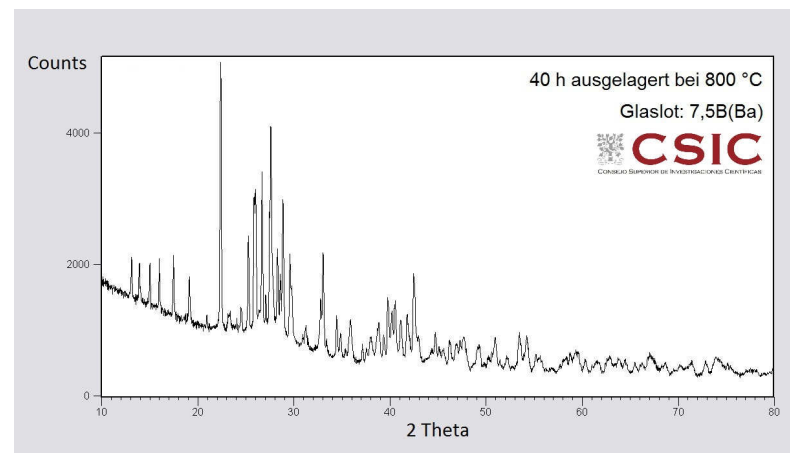
10 Anhang 2



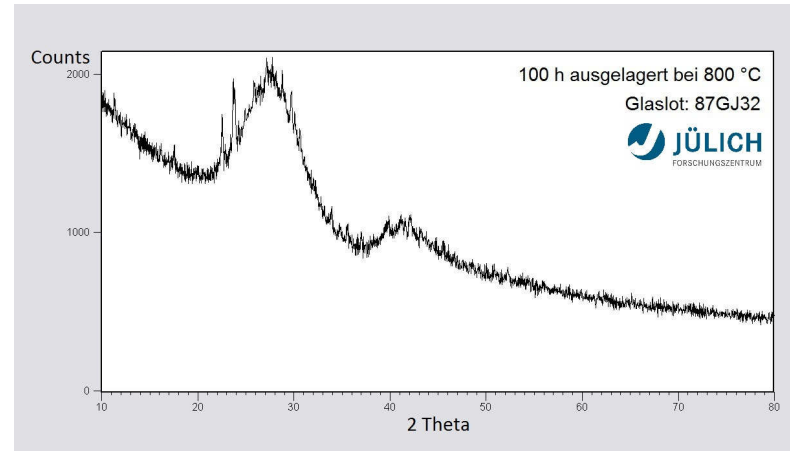
(a) Diffraktogramm des Glaslotes 87GJ32 nach 40-stündiger Auslagerung bei 800 °C.



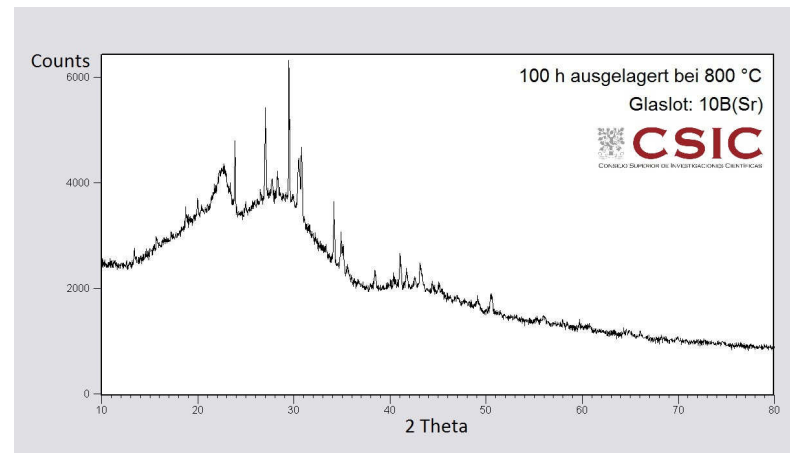
(b) Diffraktogramm des Glaslotes 10B(Sr) nach 40-stündiger Auslagerung bei 800 °C.



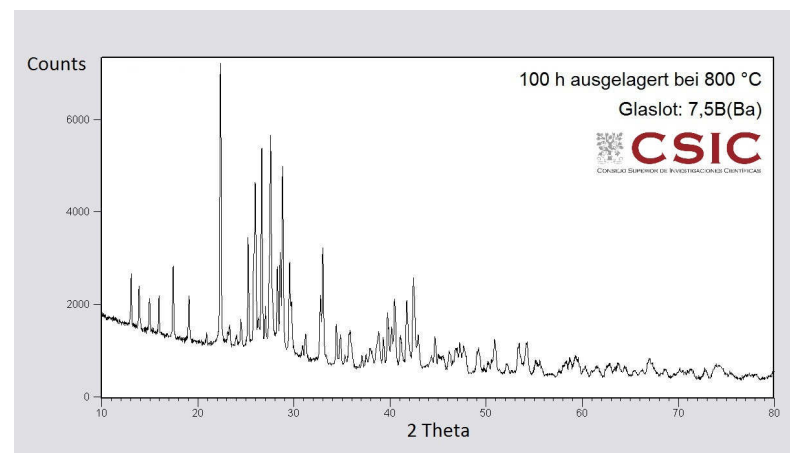
(c) Diffraktogramm des Glaslotes 7,5B(Ba) nach 40-stündiger Auslagerung bei 800 °C.



(a) Diffraktogramm des Glaslotes 87GJ32 nach 100-stündiger Auslagerung bei 800 °C.



(b) Diffraktogramm des Glaslotes 10B(Sr) nach 100-stündiger Auslagerung bei 800 °C.



(c) Diffraktogramm des Glaslotes 7,5B(Ba) nach 100-stündiger Auslagerung bei 800 °C.

Abbildung 64: Diffraktogramme der Glaslote nach 100-stündiger Auslagerung bei 800 °C.

11 Anhang 3

(a) Bearbeitungsparameter: 300 W Leistung, 2.6 mm Spotradius. (b) Bearbeitungsparameter: 300 W Leistung, 3.5 mm Spotradius. (c) Bearbeitungsparameter: 300 W Leistung, 4.3 mm Spotradius.

(d) Bearbeitungsparameter: 350 W Leistung, 2.6 mm Spotradius. (e) Bearbeitungsparameter: 350 W Leistung, 3.5 mm Spotradius. (f) Bearbeitungsparameter: 350 W Leistung, 4.3 mm Spotradius.

(g) Bearbeitungsparameter: 400 W Leistung, 2.6 mm Spotradius. (h) Bearbeitungsparameter: 400 W Leistung, 3.5 mm Spotradius. (i) Bearbeitungsparameter: 400 W Leistung, 4.3 mm Spotradius.

Abbildung 65: Glaslot 10B(Sr). Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche von der Bestrahlungsdauer.

(a) Bearbeitungsparameter: 300 W Leistung, 2.6 mm Spotradius. (b) Bearbeitungsparameter: 300 W Leistung, 3.5 mm Spotradius. (c) Bearbeitungsparameter: 300 W Leistung, 4.3 mm Spotradius.

(d) Bearbeitungsparameter: 350 W Leistung, 2.6 mm Spotradius. (e) Bearbeitungsparameter: 350 W Leistung, 3.5 mm Spotradius. (f) Bearbeitungsparameter: 350 W Leistung, 4.3 mm Spotradius.

(g) Bearbeitungsparameter: 400 W Leistung, 2.6 mm Spotradius. (h) Bearbeitungsparameter: 400 W Leistung, 3.5 mm Spotradius. (i) Bearbeitungsparameter: 400 W Leistung, 4.3 mm Spotradius.

Abbildung 66: [Glaslot 7,5B\(Ba\)](#). Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche von der Bestrahlungsdauer.

(a) Bearbeitungsparameter: 300 W Leistung, 2.6 mm Spotradius. (b) Bearbeitungsparameter: 300 W Leistung, 3.5 mm Spotradius. (c) Bearbeitungsparameter: 300 W Leistung, 4.3 mm Spotradius.

(d) Bearbeitungsparameter: 350 W Leistung, 2.6 mm Spotradius. (e) Bearbeitungsparameter: 350 W Leistung, 3.5 mm Spotradius. (f) Bearbeitungsparameter: 350 W Leistung, 4.3 mm Spotradius.

(g) Bearbeitungsparameter: 400 W Leistung, 2.6 mm Spotradius. (h) Bearbeitungsparameter: 400 W Leistung, 3.5 mm Spotradius. (i) Bearbeitungsparameter: 400 W Leistung, 4.3 mm Spotradius.

Abbildung 67: [Glaslot 87GJ32. Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche von der Bestrahlungsdauer.](#)

(a) Glaslot 10B(Sr). Bearbeitungs- (b) Glaslot 10B(Sr). Bearbeitungs- (c) Glaslot 10B(Sr). Bearbeitungs-
parameter: 2.6 mm Spotradius, parameter: 3.5 mm Spotradius, parameter: 4.3 mm Spotradius,
60 s Bestrahlungsdauer. 60 s Bestrahlungsdauer. 60 s Bestrahlungsdauer.

(d) Glaslot 7,5B(Ba). Bearbei- (e) Glaslot 7,5B(Ba). Bearbei- (f) Glaslot 7,5B(Ba). Bearbei-
tungsparameter: 2.6 mm Spotradi- tungsparameter: 3.5 mm Spotradi- tungsparameter: 4.3 mm Spotradi-
us, 60 s Bestrahlungsdauer. us, 60 s Bestrahlungsdauer. us, 60 s Bestrahlungsdauer.

(g) Glaslot 87GJ32. Bearbeitungs- (h) Glaslot 87GJ32. Bearbeitungs- (i) Glaslot 87GJ32. Bearbeitungs-
parameter: 2.6 mm Spotradius, parameter: 3.5 mm Spotradius, parameter: 4.3 mm Spotradius,
60 s Bestrahlungsdauer. 60 s Bestrahlungsdauer. 60 s Bestrahlungsdauer.

Abbildung 68: [Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche von der Leistung.](#)

(a) Glaslot 10B(Sr). Bearbeitungs- (b) Glaslot 10B(Sr). Bearbeitungs- (c) Glaslot 10B(Sr). Bearbeitungs-
parameter: 300 W Leistung, 60 s parameter: 350 W Leistung, 60 s parameter: 400 W Leistung, 60 s
Bestrahlungsdauer. Bestrahlungsdauer. Bestrahlungsdauer.

(d) Glaslot 7,5B(Ba). Bearbei- (e) Glaslot 7,5B(Ba). Bearbei- (f) Glaslot 7,5B(Ba). Bearbei-
tungsparameter: 300 W Leistung, tungparameter: 350 W Leistung, tungparameter: 400 W Leistung,
60 s Bestrahlungsdauer. 60 s Bestrahlungsdauer. 60 s Bestrahlungsdauer.

(g) Glaslot 87GJ32. Bearbeitungs- (h) Glaslot 87GJ32. Bearbeitungs- (i) Glaslot 87GJ32. Bearbeitungs-
parameter: 300 W Leistung, 60 s parameter: 350 W Leistung, 60 s parameter: 400 W Leistung, 60 s
Bestrahlungsdauer. Bestrahlungsdauer. Bestrahlungsdauer.

Abbildung 69: [Abhängigkeit der Scherkraft pro Fläche vom Spotradius.](#)

(a) Bearbeitungsparameter: 300 W Leistung, 2.6 mm Spotradius, 60 s Bestrahlungsdauer. (b) Bearbeitungsparameter: 300 W Leistung, 3.5 mm Spotradius, 60 s Bestrahlungsdauer. (c) Bearbeitungsparameter: 300 W Leistung, 4.3 mm Spotradius, 60 s Bestrahlungsdauer.

(d) Bearbeitungsparameter: 350 W Leistung, 2.6 mm Spotradius, 60 s Bestrahlungsdauer. (e) Bearbeitungsparameter: 350 W Leistung, 3.5 mm Spotradius, 60 s Bestrahlungsdauer. (f) Bearbeitungsparameter: 350 W Leistung, 4.3 mm Spotradius, 60 s Bestrahlungsdauer.

(g) Bearbeitungsparameter: 400 W Leistung, 2.6 mm Spotradius, 60 s Bestrahlungsdauer. (h) Bearbeitungsparameter: 400 W Leistung, 3.5 mm Spotradius, 60 s Bestrahlungsdauer. (i) Bearbeitungsparameter: 400 W Leistung, 4.3 mm Spotradius, 60 s Bestrahlungsdauer.

Abbildung 70: Vergleich der drei verwendeten Glaslote untereinander bei 60 s Bestrahlungsdauer.

Literatur

- [1] M.J. Pascual; A. Guillet; A. Durán. Optimization of glass-ceramic sealant compositions in the system MgO-BaO-SiO₂ for solid oxide fuel cells (SOFC). *Journal of Power Sources*, 169:40–46, 2007.
- [2] S.M. Groß; T. Koppitz; J. Remmel; U. Reisgen. Glass-ceramic materials of the system BaO-CaO-SiO₂ as sealants for SOFC applications. In *Advances in Solid Oxide Fuel Cells: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2005.
- [3] S.M. Groß; T. Koppitz; J. Remmel; J.-B. Bouche; U. Reisgen. Joining properties of a composite glass-ceramic sealant. *Fuel Cells Bulletin*, pages 12–15, 2006.
- [4] Crofer 22 APU Material Data Sheet No. 4146, Januar 2010 Edition.
- [5] Crofer 22 H Material Data Sheet No. 4050, June 2010 Edition.
- [6] G. Köhler; S. Kasch; H. Müller; J. Pfeifer. Die Anwendung des Laserstrahlötens in der Mikrotechnologie unter Verwendung von Glaslot. *Schweißen und Schneiden*, 55:276, 2003.
- [7] Beugungsmaßzahl. <http://de.wikipedia.org/wiki/Beugungsmaßzahl> Stand 2014.
- [8] D. Faidel; W. Behr; S.M. Groß; U. Reisgen. Glass sealing materials and laser joining process development for fuel cell stack manufacturing. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 41:914–924, 2010.
- [9] Nd:YAG - Laser. not published. Physikpraktikumsversuchsbeschreibung RWTH.
- [10] N. EUSTATHOPOULOS; M.G. NICHOLAS; B. DREVET, editor. *Wettability at High Temperatures*, page 342. Pergamon Materials Series, 1999.
- [11] M. Ettler from FZJ. *Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen*, volume 36. Schriften des Forschungszentrums Jülich, available in german only, 2008.
- [12] N.Q. Minh. Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 76:563–588, 1993.
- [13] M. Iwata; T. Hikosaka; M. Morita; T. Iwanan; K. Ito; K. Onada; Y. Esaki; Y. Sakaki; S. Nagata. Performance analysis of planar-type unit SOFC considering current and temperature distributions. *Solid State Ionics*, 132:297–308, 2000.
- [14] S.P. Simner; J.W. Stevenson. Compressive mica seals for SOFC applications. *Journal of Power Sources*, 102:310–316, 2001.
- [15] Y.-S. Chou; J.W. Stevenson; L.A. Chick. Ultra-low leak rate of hybrid compressive mica seals for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 112:130–136, 2002.
- [16] Y.-S. Chou; J.W. Stevenson. Thermal cycling and degradation mechanisms of compressive mica-based seals for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 112:376–383, 2002.

- [17] Y.-S. Chou; J.W. Stevenson; L.A. Chick. Novel Compressive Mica Seals with Metallic Interlayers for Solid Oxide Fuel Cell Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 86:1003–1007, 2003.
- [18] Y.-S. Chou; J.W. Stevenson. Mid-term stability of novel mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 115:274–278, 2003.
- [19] Y.-S. Chou; J.W. Stevenson. Novel infiltrated Phlogopite mica compressive seals for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 135:72–78, 2004.
- [20] J. Remmel I. Kreutzer; P. Geasee; U. Reisgen; R. Conradt; T. Schwickert. Interface reactions between barium base sealant glasses and high chrom steel for SOFCs application. In *6th ESG Conference Montpellier*, 2002.
- [21] T. Yamamoto; H. Itoh; M. Mori; N. Mori; T. Watanabe. Compatibility of Mica Glass-ceramics as Gas-sealing Materials for SOFC. *Denki Kagaku*, 64:575–581, 1996.
- [22] N.H. Menzler; L. Blum; H.P. Buchkremer; S.M. Groß; L.G.J. de Haart; J. Malzbender; R. Mücke; W.J. Quadackers; M. Peksen; R. Peters; J. Remmel; R Steinberger-Wilckens; F. Tietz; S. Uhlenbruck; R. Vaßen. Status of Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Jülich. *Procedia Engineering*, 44:407–408, 2012.
- [23] W. Schafbauer; N.H. Menzler; H.P. Buchkremer. Tape Casting of Anode Supports for Solid Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Jülich. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 11:125–135, 2014.
- [24] L. Blum; L.G.J. de Haart; J. Malzbender; N.H. Menzler; J. Remmel; R Steinberger-Wilckens. Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development. *Journal of Power Sources*, 241:477–485, 2013.
- [25] W. Schafbauer. *Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen*, volume 66. Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2010.
- [26] L. Blum; S.M. Groß; J. Malzbender; U. Pabst; M. Peksen; R. Peters; I.C. Vinke. Investigation of solid oxide fuel cell sealing behavior under stack relevant conditions at Forschungszentrum Jülich. *Journal of Power Sources*, 196(17):7175–7181, 2011.
- [27] R. Conradt. Glaskeramische Werkstoffe für Fügeschichten dargestellt am Beispiel des Jülicher Konzeptes für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle.
- [28] D. Gödeke; U. Dahlmann. Study on the crystallization behaviour and thermal stability of glass-ceramics used as solid oxide fuel cell-sealing. *Journal of Power Sources*, 196:9046–9050, 2011.
- [29] J. Suffner; A. Rost. Glaskeramische Werkstoffe zum Fügen von hoch-chromhaltigen Metallen, 2013.
- [30] Sung-En Lin; Yi-Ru Cheng; W.C.J. Wei. Synthesis and long-term test of borosilicate-based sealing glass for solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*, 31:1975–1985, 2011.

- [31] K.J. Matthes. *Fügetechnik: Überblick, Löten, Kleben, Fügen durch Umformen*. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2003.
- [32] D. Faidel; W. Behr; S.M. Groß; U. Reisgen. New Laser-Based Glass Sealant Applications For Fuel Cell Stack Manufacturing. In *European Fuel Cell Forum*, 2011.
- [33] Verantwortlich: R. Steinberger-Wilckens. Wissenschaftlicher Ergebnisbericht, 2006.
- [34] Verantwortlich: D. Stolten. Wissenschaftlicher Ergebnisbericht, 2008.
- [35] R. Sachitanand; M. Sattari; J.E. Svensson; J. Froitzheim. Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35):15328–15334, 2013.
- [36] C. Asensio-Jimenez; L. Niewolak; H. Hattendorf; B. Kuhn; P. Huczowski; L. Singheiser; W.J. Quadakkers. Effect of Specimen Thickness on the Oxidation Rate of High Chromium Ferritic Steels: The Significance of Intrinsic Alloy Creep Strength. *Oxidation of Metals*, 79(1-2):15–28, 2013.
- [37] C. Röhr, editor. *Vorlesung Intermetallische Phasen, für den Vortrag bei der DGK 2001 in Bayreuth*, chapter 7.2, pages 10–252. Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, 1. Fassung vom WS 98/99, überarbeitet im März 2001, weitere Aktualisierungen im WS 03/04.
- [38] D. Faidel. *Laserstrahllöten mit glas-keramischen Zusatzwerkstoffen*. PhD thesis, available in german only, RWTH Aachen, 2012.
- [39] t. Taira. Recent advances in crystal optics/Avancées récentes en optique cristalline Ceramic YAG lasers. *ScienceDirect*, 8:138–152, 2007.
- [40] *Spotsize measurements of a focused CW Nd:YAG laser*, volume 2375, 1995.
- [41] PRIMES MicroSpotMonitor. Benutzerhandbuch und Dokumentation, 2007.
- [42] D.M. Keicher. Laser Beam Characterization Results for a High Power CW Nd:YAG Laser. *SPIE*, 2375:162–171, 1995.

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei allen Kollegen für die tolle Atmosphäre während meiner Zeit am IEK-1.

Insbesondere bedanke ich mich bei Prof. Dr. Robert Vaßen für die Übernahme des Erstgutachtens und die hilfreichen Gespräche zum Thema. Prof. Dr. Detlev Stöver danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, und Prof. Dr. Andreas Ostendorf danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Norbert H. Menzler für die Themenstellung der Arbeit und die Betreuung derselben, sowie für die vielen guten Ideen.

Dr. María J. Pascual Francisco und Sonia Rodriguez danke ich für die Bereitstellung des Glaslotpulvers. Dr. Sonja M. Groß-Barsnick danke ich für die Unterstützung bei der Charakterisierung des Glaslotes.

Dr. Dietrich Faidel danke ich für seine Hilfsbereitschaft, konstruktive Gespräche und die Unterstützung bei den Scherkraftmessungen. Karl-Heinz Rauwald danke ich für die Betreuung der verwendeten Laseranlage und die cleveren technischen Lösungen. Yanli Zhang und Dr. Daniel E. Mack danke ich für interessante Gespräche zum Thema und abseits des Themas, sowie die Unterstützung beim Umgang mit der Infrarotkamera. Mark Kappertz danke ich für die professionelle Hilfe bei der Probenpräparation und die humorvollen Gespräche. Sigrid Schwarzlückge danke ich für die Messung der Glaspartikeldurchmesser. Hiltrud Moitroux danke ich für die professionellen und gelungenen Fotografien meiner Proben. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen danke ich Dr. Doris Sebold und Dr. Yoo Jung Sohn. Dr. Karsten Bittkau danke ich für die Unterstützung bei der Messung der Absorptionseigenschaften. Bugra Turan und Dr. Stefan Haas danke ich für die Unterstützung bei der Messung der Laserintensität. Dr. Daniel Röhrens danke ich für die Unterstützung bei den Kontaktwinkelmessungen. Kai Wilkner danke ich für seine herausragende Hilfsbereitschaft bei lichtmikroskopischen und weißlichttopographischen Untersuchungen. Roxana Pohl danke ich für ihre Hilfe bei der Pastenpräparation. Volker Bader danke ich für die Wärmebehandlungen der Proben. Dr. Robert Mücke danke ich für seine Unterstützung bei lichtmikroskopischen Untersuchungen. Thorsten Albrecht danke ich für seine Hilfe der Erstellung elektronenmikroskopischer Abbildungen. Cornelius Berger danke ich für die Hilfe bei der Probenpräparation für Auslagerungsexperimente. Für ihre Geduld und präzise Arbeit bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der Werkstatt, insbesondere bei Gerd Mattonet, Fred Oellers, Erhan Sucuoglu und Tobias Offermanns.

Für ihre administrative Unterstützung danke ich Vicky Rostin, Marianne Meyer, Marlene Pionke und Stefan Weitz. Rainer Kriescher danke ich für die Unterstützung im IT-Bereich.

Für die gemeinsame Zeit und entstandene Freundschaften danke ich: Dr. Manuel Krott (dem auch großes Lob für seine Backkünste gilt), Adam Kot, Peter Orzessek, Philipp Terberger, Thomas Keuter, Dr. Stefan Rezanka, Werner Herzhof, Ralf Kauert, Dr. Nadin Schlegel, Dr. Emine Bakan, Jan Bergholz, Dr. Wendelin Deibert, Jesus Gonzalez, Nikolas Grünwald, Marie Guin, Wenting He, Denise Koch, Diana Marcano, Markus Mutter, Sahir Naqash, Dr. Reeti, Singh, Georg Teucher, Dr. Chih-Long Tsai, David Udomsilp.

Schließlich danke ich Prof. Dr. Robert Steinberger-Wilckens für die Leitung des Projekts.

Mein Dank gilt weiterhin meiner Frau Melanie Willberg und meiner Familie für die Unterstützung während meiner Promotion.

Band / Volume 316

**Oxidation Mechanisms of Metallic Carrier Materials
for Gas Separation Membranes**

M. Schiek (2016), 148 pp

ISBN: 978-3-95806-138-5

Band / Volume 317

**Thermoschockverhalten und temperaturabhängige Eigenschaften
kohlenstoffarmer und -freier Feuerfestwerkstoffe**

A. Böhm (2016), VI, 153 pp

ISBN: 978-3-95806-139-2

Band / Volume 318

**Theoretical and experimental studies of runaway electrons
in the TEXTOR tokamak**

S.S. Abdullaev, K.H. Finken, K. Wongrach, O. Willi (2016), X, 109 pp

ISBN: 978-3-95806-140-8

Band / Volume 319

**Modelling Thermodynamic Properties of Intercalation Compounds
for Lithium Ion Batteries**

S. O. Dang (2016), x, 133 pp

ISBN: 978-3-95806-141-5

Band / Volume 320

Atmospheric Mixing in a Lagrangian Framework

M. Tao (2016), 146 pp

ISBN: 978-3-95806-142-2

Band / Volume 321

**Statistical analysis and combination of active and passive
microwave remote sensing methods for soil moisture retrieval**

K. Rötzer (2016), XIV, 112 pp

ISBN: 978-3-95806-143-9

Band / Volume 322

**Langzeitstabilität der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse
bei reduziertem Iridiumgehalt**

C. G. Rakousky (2016), VIII, 199 pp

ISBN: 978-3-95806-147-7

Band / Volume 323

**Light induced water splitting using multijunction thin film
silicon solar cells**

F. Urbain (2016), xi, 173, XLVI pp

ISBN: 978-3-95806-148-4

Band / Volume 324

Properties of convective gravity waves derived by combining global modeling and satellite observations

Q. T. Trinh (2016), III, 140 pp

ISBN: 978-3-95806-150-7

Band / Volume 325

Feasible and Reliable Ab initio Atomistic Modeling for Nuclear Waste Management

G. Beridze (2016), xix, 128 pp

ISBN: 978-3-95806-151-4

Band / Volume 326

Sauerstoffspeicher für die oxidkeramische Batterie: Herstellung, Charakterisierung und Betriebsverhalten

C. M. Berger (2016), XV, 128 pp

ISBN: 978-3-95806-154-5

Band / Volume 327

Institute of Energy and Climate Research IEK-6: Nuclear Waste Management Report 2013 / 2014

Material Science for Nuclear Waste Management

S. Neumeier, M. Klinkenberg, D. Bosbach (Eds.) (2016), 219 pp

ISBN: 978-3-95806-155-2

Band / Volume 328

Conductivity and Structure of Sputtered ZnO:Al on Flat and Textured Substrates for Thin-Film Solar Cells

N. Sommer (2016), vii, 195, XIV pp

ISBN: 978-3-95806-156-9

Band / Volume 329

Glaslotfügen von Festoxid-Brennstoffzellen durch Laseraufschmelzung

M. Willberg (2016), 99 pp

ISBN: 978-3-95806-157-6

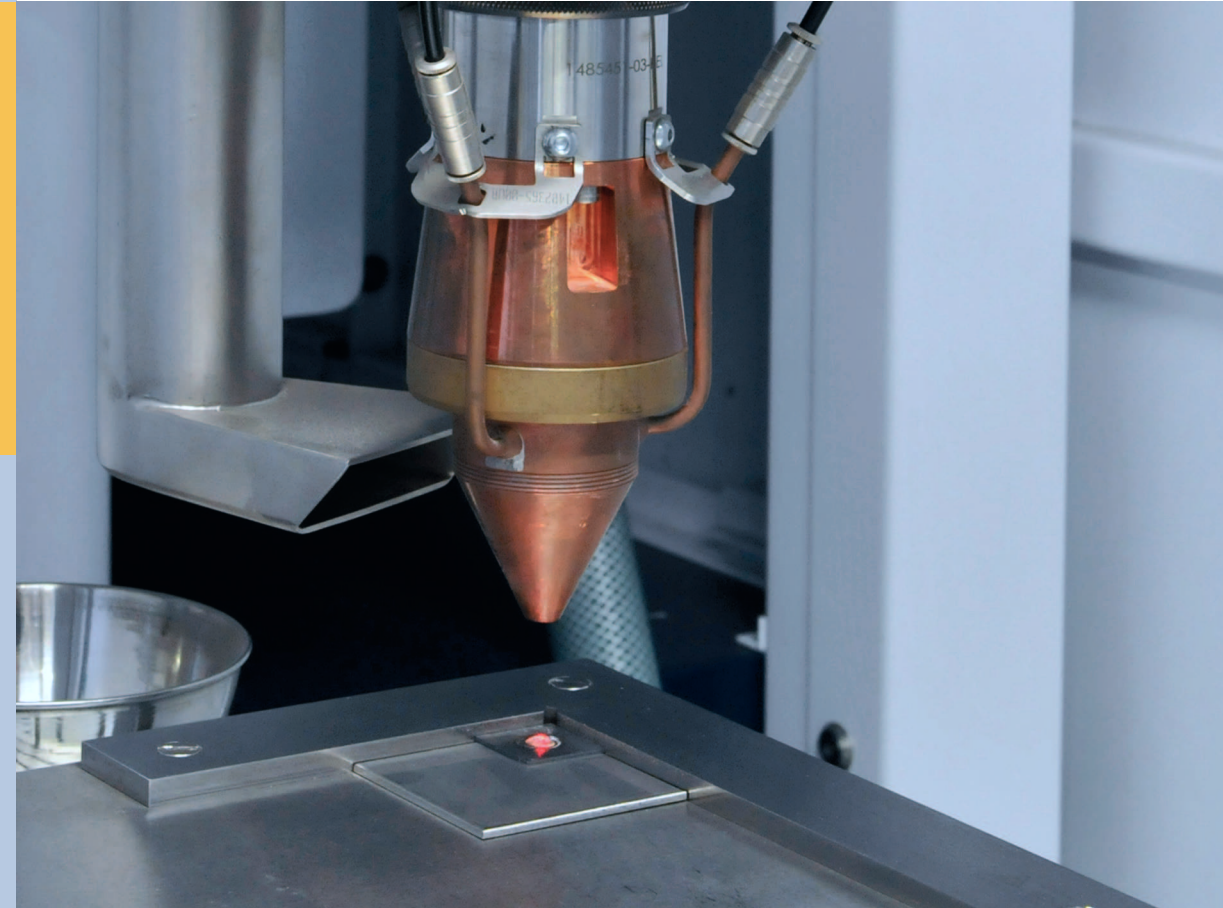
Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Glaslotfügen von Festoxid-Brennstoffzellen durch Laseraufschmelzung

Malte Willberg

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band/ Volume 329
ISBN 978-3-95806-157-6



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band/ Volume 329
ISBN 978-3-95806-157-6

