

Benjamin Sebastian Ehreiser

**EINFLUSS MECHANISCHER LASTEN
AUF DIE HERSTELLUNG VON
STAHL-GLASKERAMIK-VERBUNDEN**

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

BAND 81



Scientific
Publishing

Benjamin Sebastian Ehreiser

**Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung
von Stahl-Glaskeramik-Verbunden**

**Schriftenreihe
des Instituts für Angewandte Materialien
*Band 81***

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände
finden Sie am Ende des Buches.

Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden

von
Benjamin Sebastian Ehreiser

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Angewandte Materialien

Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung
von Stahl-Glaskeramik-Verbunden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Dipl.-Ing. Benjamin Sebastian Ehreiser

Tag der mündlichen Prüfung: 18. März 2019
Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. J. Rödel

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.
Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2019 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-0954-7
DOI 10.5445/KSP/1000097194

Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der KIT-Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation
von

Dipl.-Ing. Benjamin Sebastian Ehreiser

Tag der mündlichen Prüfung:

18. März 2019

Hauptreferent:

Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann

Korreferent:

Prof. Dr.-Ing. J. Rödel

Kurzfassung

Glaskeramische Werkstoffe finden in der Hochtemperaturbrennstoffzelle eine Anwendung als Fügmaterial der metallischen Interkonnektoren. Diese Arbeit beschäftigt sich mit diesem Fügeprozess, insbesondere den beiden Teilprozessen der Verdichtung von Glaskeramiken unter mechanischer Last sowie deren Anhaftungsentwicklung an das Interkonnektormaterial.

Für ersteres wurden bekannte Sintermodelle in ein einziges dimensionsloses Sintermodell überführt und dessen Anwendbarkeit mit Hilfe optischer Dilatometrie demonstriert. Dabei wurde ein dimensionsloser Faktor $F/R\gamma$ gefunden, mit dem die Verdichtungskinetik von Gläsern mittels einer Verdichtungskarte beschrieben werden kann. Einen besonderen Einfluss hat dieser Faktor, wenn im Verlauf einer Verdichtung eine Grenzfläche zwischen den verdichtenden Partikeln bestehen bleibt. In diesem Fall lässt sich die Verdichtungsrate im Anfangsstadium der Verdichtung einstellen. Das Verhältnis von Verdichtungsrate zur Kriechrate bleibt währenddessen nahezu konstant bei eins. Der Verbleib der Grenzfläche zwischen den Partikeln führt weiterhin zu einem zweistufigen Sinterverhalten. Der Übergang zeigt sich in den Verdichtungskurven dadurch, dass die Verdichtung nahezu stoppt. Durch Auflösen der Grenzfläche beginnt die zweite Sinterstufe.

Der Fügeprozess siebgedruckter Schichten wurde an einem eigens für diesen Zweck konstruierten vertikalen Dilatometer untersucht, in dem die Schichten unter beliebigen Lasten gefügt werden konnten. Die Anhaftungsentwicklung der Glaskeramiken an den Stahl wurde im bruchmechanischen Experiment untersucht. Zum Einsatz kam hierbei der Vier-Punkt-Biegeversuch nach Charalambides.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
1 Einleitung.....	1
1.1 Der Inhalt dieser Arbeit	5
2 Kenntnisstand	7
2.1 Die Hochtemperatur Brennstoffzelle	7
2.1.1 Die Fügmaterialien.....	10
2.2 Glas und Glaskeramik	11
2.2.1 Unterscheidung Glas und Glaskeramik.....	11
2.2.2 Der strukturelle Aufbau von Gläsern.....	14
2.2.3 Die Viskosität.....	14
2.2.4 Die Kriechnachgiebigkeit.....	16
2.2.5 Herstellungsprozess einer Glaskeramik	17
2.2.6 Porenbildung durch Kristallisation.....	21
2.3 Der Verdichtungsprozess einer Pulverpackung	23
2.3.1 Das Zweiteilchenmodell.....	24
2.3.2 Der elastische Partikelkontakt	26
2.3.3 Die Verdichtung viskoser Partikel	31
2.3.4 Einfluss keramischer Partikel/Kristalle auf die Viskosität.....	38
2.4 Sintern von Pulverpackungen unter Last	40
2.4.1 Einfluss einachsiger Spannungen auf den Sinterprozess.....	41
2.4.2 Trennung von Verdichtung und Kriechen	42
2.4.3 Constrained Sintering	44
2.5 Bruchmechanische Grundlagen	49
2.5.1 Der Vier-Punkt-Biegeversuch nach Charalambides.....	50
3 Sintermodell	55
3.1 Die Ausgangssituation für einen viskosen Sintervorgang.....	57
3.2 Wechsel des Verdichtungsmechanismus.....	59
3.2.1 Bestimmung der Übergangszeiten	62

3.2.2	Bestimmung des relativen Übergangshalsradius.....	63
3.3	Der Wechsel der Sinterhalsgeometrie	65
3.4	Übergang durch Lasteinfluss	67
3.4.1	Der Übergang vom kohäsiven Verdichten zum mechanischen Verpressen	68
3.4.2	Der Übergang vom mechanischen Verpressen zum klassischen Sintern	71
3.5	Die Verdichtungskarte für Glas.....	72
3.6	Bestimmung des Faktors F/R_y	75
3.6.1	Veränderung des Faktors F/R_y im Verdichtungsprozess	77
3.6.2	Experimentelle Bestimmung des Faktors F/R_y	77
3.6.3	Einfluss der Gewichtskraft auf den Verdichtungsprozess	78
3.7	Bestimmung der Leistungsanteile.....	79
3.8	Das d/h Verhältnis beim Pulverpressling.....	82
4	Experimentelles	87
4.1	Materialien	87
4.2	Probenherstellung.....	88
4.2.1	Herstellung der Pulverpresslinge	88
4.2.2	Siebgedruckte Schichten.....	88
4.3	Sintern unter Last.....	89
4.3.1	Das Optische Dilatometer.....	89
4.3.2	Vertikaldilatometer für siebgedruckte Schichten.....	91
4.4	Bestimmung des Anhaftungsverhaltens.....	93
5	Ergebnisse.....	95
5.1	Einfluss der Anhaftung von Glas an den Stahl.....	95
5.1.1	Einfluss einseitiger Anhaftung auf die Verdichtung.....	95
5.1.2	Haftung zwischen zwei Platten im Zweipartikelsystem.....	97
5.2	Die Verdichtung von Pulverpresslingen.....	99
5.2.1	Der Einfluss der mechanischen Last auf die Form des G018-311	100
5.2.2	Einfluss der Probenhöhe auf den Sinterprozess	102
5.2.3	Einfluss der Heizrate auf den Sinterprozess	103

5.2.4	Verdichtungskinetik des ISC_1	107
5.2.5	Einfluss der Schichthöhe auf die Verdichtung des ISC_1.....	111
5.2.6	Langzeitversuche am ISC_1	112
5.3	Der Einfluss des Faktors F/Ry auf die Sinterkinetik.....	116
5.3.1	Der Einfluss des Parameters F/Ry auf die Verdichtungskinetik des ISC_1	116
5.3.2	Der Einfluss des Parameters F/Ry auf die Verdichtungskinetik des G018-311.....	122
5.4	Energetische Betrachtung von ISC_1 und G018-311.....	128
5.5	Die Verdichtung dünner Schichten.....	132
5.5.1	Messung der Verdichtungskinetik dünner Schichten.....	133
5.5.2	Der Einfluss mechanischer Lasten	135
5.5.3	Die Entwicklung der Anhaftung	141
6	Diskussion	155
6.1	Die Verdichtungskarte von Gläsern	156
6.2	Das Verhalten von Gläsern unter Last.....	157
6.3	Der Sinterfaktor F/Ry	159
6.3.1	Experimentelle Ermittlung des Sinterfaktors.....	163
6.4	Energetische Betrachtung der Sinterexperimente.....	164
6.5	Der Sinterstopp	165
6.6	Die kohäsive Zone $\delta c/R$	166
6.7	Fügung dünner Schichten unter Last	168
6.8	Die Entwicklung der Anhaftung	170
7	Zusammenfassung	173
Anhang		177
	Volumenänderung durch Kristallisation	177
Literaturverzeichnis		179

1 Einleitung

„– Nun, was wird an Stelle der Kohle zum Brennen dienen?

– Das Wasser, antwortete Cyrus Smith.

– Das Wasser! rief Pencroff erstaunt; das Wasser, um Dampfschiffe und Locomotiven zu treiben, Wasser, um damit Wasser zu erhitzen?

– Ja wohl, doch das in seine Elementarbestandtheile zerlegte Wasser, belehrte ihn Cyrus Smith, zerlegt durch Elektrizität, die bis dahin zur mächtigen und leicht verwendbaren Kraft erwachsen sein wird, denn alle großen Erfindungen scheinen in Folge eines unerklärlichen Gesetzes sich zur selbigen Zeit zu ergänzen. Ich bin davon überzeugt, meine Freunde, daß das Wasser dereinst als Brennstoff Verwendung findet, daß Wasserstoff und Sauerstoff, die Bestandtheile desselben, zur unerschöpflichen und bezüglich ihrer Intensität ganz ungeahnten Quelle der Wärme und des Lichtes werden. Der Tag wird nicht ausbleiben, wo die Kohlenkammern der Steamer und die Tender der Locomotiven statt der Kohle diese beiden Gase vielleicht in comprimtem Zustande mitführen werden, welche unter den Kesseln eine enorme Heizkraft entwickeln. Keine Furcht also! So lange diese Erde bewohnt ist, wird sie den Bewohnern das Nöthige liefern, und nie wird es ihnen an Licht und Wärme fehlen, so wenig wie an den Erzeugnissen des Pflanzen-, Stein- und Thierreiches. Ich glaube also, daß man, wenn unsere jetzigen Kohlenschächte einmal erschöpft sein werden, mit Wasser heizen wird. Das Wasser ist die Kohle der Zukunft.“

[Jules Verne, Die geheimnisvolle Insel, 1877]

Mit diesen Worten hat Jules Verne im Jahr 1877 ein Zukunftsszenario niedergeschrieben, welches sich heute als Teil eines größeren Energieerzeugungskonzeptes in Entwicklung befindet [Price, 2015]. Gemeint ist die Energiegewinnung aus der Reaktion von elementarem Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser und elektrischer Energie. Für seine Vision bediente

sich der Mitbegründer der Science-Fiction Literatur an den damaligen aktuellen Forschungsergebnissen.

Denn, bereits 77 Jahre zuvor haben die beiden Wissenschaftler William Nicholson und Anthony Carlisle entdeckt, dass Wasser mit elektrischem Strom in seine beiden elementaren Bestandteile zerlegt werden kann. Als Stromquelle verwendeten sie die im gleichen Jahr vorgestellte Volta-Batterie [Nicholson, et al., 1800].

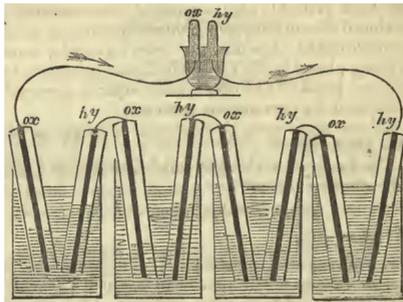


Abbildung 1.1: Aufbau der ersten mehrzelligen Brennstoffzelle [Grove, 1842].

Dass dieser Prozess auch umkehrbar ist, dass aus der Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff ein elektrischer Strom gewonnen werden kann, wurde ca. 40 Jahre später von Christian Friedrich Schönbein entdeckt [Schönbein, 1839]. Dazu tauchte er zwei Platindrähte zur Hälfte in eine verdünnte Schwefelsäure. Die beiden freiliegenden Drahthälften umspülte er jeweils mit reinem Wasserstoff und Sauerstoff. Zwischen den Drähten konnte er nun mit dieser Anordnung einen Stromfluss messen. In seiner Veröffentlichung schrieb er in der Januarausgabe 1839 im Philosophical Magazin,

„The secondary currents produced (...) are due to chemical action, i.e. the union of oxygen with hydrogen, ...“
[Schönbein, 1839]

womit die Umkehrbarkeit der Elektrolyse von Wasser erstmals schriftlich festgehalten wurde. Nur einen Monat später wurde dieses Experiment ebenfalls von Sir William Grove durchgeführt und in der Februarausgabe

veröffentlicht. Er stellte zusätzlich fest, dass die Reaktion beschleunigt werden kann, wenn die Platindrähte an einen Verbraucher angeschlossen werden [Grove, 1839]. Die zeitliche Überschneidung der Experimente von Schönbein und Grove sind heute noch Gegenstand kontroverser Diskussionen darüber, wer als erstes die Reaktion von Wasser und Sauerstoff genutzt hat um daraus elektrische Energie zu gewinnen [Andújar, et al., 2009].

Sicher ist jedoch, dass die erste mehrzellige Brennstoffzelle (heute als „Stack“ bezeichnet), bestehend aus 50 Einzelzellen, bereits wenige Jahre später von [Grove, 1842] entwickelt und aufgebaut wurde. Deren prinzipieller Aufbau ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Diese zeigt vier Gefäße, welche mit stark verdünnter Schwefelsäure gefüllt sind. Eingetaucht darin sind jeweils zwei Glasröhrchen, in denen Platinfolie als Elektroden mit der unteren Hälfte im Elektrolyten eingetaucht sind. Deren obere Hälfte wurde jeweils mit reinem Wasserstoff (hy) und Sauerstoff (ox) befüllt.

Moderne Brennstoffzellensysteme sind deutlich komplexer und kompakter aufgebaut. Meist werden sie in Röhrenform oder als planarer Stapel beliebig vieler einzelner Zellen realisiert. Letzteres erfordert die Wahl eines geeigneten Fügekonzeptes, da sich die Fügung direkt am Rand der Prozesszone befindet, wo Prozesswärme und Prozessgase direkt auf diese einwirken. Die Fügung nimmt zwar bei der Energieerzeugung nur eine passive Rolle ein, ihr Versagen führt jedoch zu einem Leistungsverlust oder einem Gesamtausfall der Zelle. Die Auswahl eines geeigneten Fügematerials sowie die Anwendung geeigneter Fügeparameter sind somit essentiell für die Funktionsfähigkeit planarer Brennstoffzellen [Badwal, et al., 1996].

Die Fügung muss zunächst sicherstellen, dass die beiden Prozessgase die jeweils richtige Elektrode ganzflächig überströmen können. Dazu muss sie die Komponenten der Brennstoffzelle gasdicht miteinander verbinden. Im Betrieb erreicht eine Hochtemperaturbrennstoffzelle („Solid Oxide Fuel Cell“ SOFC) Temperaturen bis zu 900 °C, was für die Fügung eine enorme Belastung darstellt, da sie beidseitig von oxidierend und reduzierend wirkenden Gasen umströmt wird. Die Lebensdauer der Brennstoffzelle hängt somit im großen Maße von der Stabilität der Fügung ab, chemisch sowie mechanisch. Letzteres bezieht sich dabei auf Thermospannungen, die

beim Aufheizen und Abkühlen der verwendeten Materialien entstehen [Singh, 2007; Jiang, et al., 2013].

Die Brennstoffzelle ist heute Teil eines größeren dezentralisierten Energiekonzeptes, welches auf erneuerbaren Energien basiert. Eine vereinfachte Skizze ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Angedacht ist es, dass Wasser, mittels überschüssiger Energie aus regenerativen Energieerzeugern (oben links), in einem Elektrolyseprozess (unten links) in seine beiden Bestandteile zerlegt wird und nun in der Brennstoffzelle (unten rechts) verwendet werden kann um Energie für beliebige Verbraucher (oben rechts) herzustellen. Das Abgas der Brennstoffzelle kann wiederum durch Elektrolyse zerlegt werden. Da elementarer Wasserstoff nur schwer speicherbar ist, kann dieser auch in synthetische Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden, wodurch er für längere Zeiten speicherbar wird und bedarfsweise verwendet werden kann. Einzellösungen für die Energiegewinnung müssen dazu auf die örtlichen Gegebenheiten abgestimmt werden. So kommt Solarenergie eher in Regionen mit vielen Sonnentagen zum Einsatz, Windenergie eher in Küstennähe. Dieses System erlaubt es auch, dass Produktion und Nutzung der Prozessgase an unterschiedlichen Orten erfolgen kann [Price, 2015].

Eine Anwendung findet die Brennstoffzelle in nahezu allen Bereichen des Lebens. Viele davon sind bereits heute realisiert aber noch nicht zur Serienreife hin entwickelt. Stationär sind Brennstoffzellen, insbesondere Hochtemperaturbrennstoffzellen, wegen ihres hohen Wirkungsgrades von bis zu 85% besonders attraktiv. Erreicht wird dieser durch die kombinierte Nutzung der erzeugten elektrischen und thermischen Energie. Auch die Automobilbranche entwickelt Brennstoffzellen für ihre Produkte. In Kombination mit Elektromotoren werden diese auf lange Sicht die heutigen Motoren teilweise oder vollständig ersetzen können [Andújar, et al., 2009]. Demonstriert wird die Einsatzfähigkeit von Brennstoffzellen seit 2013 auch am Karlsruher Institut für Technologie. Dort verbindet ein Wasserstoffbetriebener Shuttlebus den nördlichen mit dem südlichen Campus [KIT, 2013].

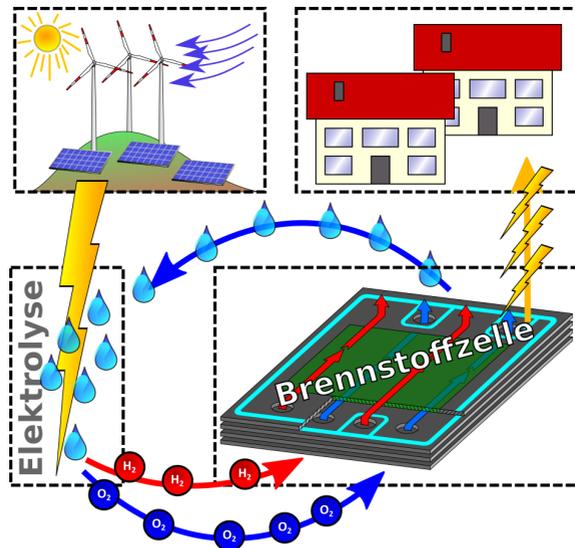


Abbildung 1.2: Energiekonzept unter Einsatz einer Brennstoffzelle.

1.1 Der Inhalt dieser Arbeit

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Fügung von Hochtemperaturbrennstoffzellen. Dazu wird das Verdichtungsverhalten glaskeramischer Materialien unter mechanischer Last sowie deren Anhaftungsentwicklung an das Interkonnektormaterial untersucht. In Kapitel 2 werden dazu die notwendigen Grundlagen geschaffen, die zum Verständnis dieser Arbeit und der durchgeführten Experimente notwendig sind. Diese werden anschließend in Kapitel 3 in ein neues dimensionsloses Verdichtungsmodell überführt mit dem das bisherige Verständnis viskoser Sinterprozesse erweitert wird. Kapitel 4 stellt alle verwendeten Materialien und Anlagen vor, die zur Ermittlung der in Kapitel 5 zusammengetragenen Ergebnisse verwendet wurden. In Kapitel 6 werden diese diskutiert und die wichtigsten Erkenntnisse über den Fügeprozess mit glaskeramischen Werkstoffen zusammengetragen. Kapitel 7 fasst zum Schluss noch einmal die Arbeit zusammen.

2 Kennnisstand

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen vorgestellt, die für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Nach einer kurzen Einführung über die Funktion der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC wird die Aufgabe der Fügung besprochen. Anschließend werden die Werkstoffgruppen Glas und Glaskeramik vorgestellt, die als Fügematerial eingesetzt werden. Die wichtigsten strukturellen und physikalischen Eigenschaften werden dort vorgestellt. Im Anschluss werden anhand des Zweiteilchenmodells bereits bekannte Verdichtungsmodelle vorgestellt, welche die Grundlage für Kapitel 3 bilden. Daran anknüpfend wird der Einfluss zusätzlicher Lasten auf den Sinterprozess von Pulverpackungen besprochen. Abschließend werden noch die notwendigen bruchmechanischen Grundlagen geschaffen, die zum Verständnis der Anhaftung notwendig sind.

2.1 Die Hochtemperatur Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle stellt elektrische Energie auf elektrochemischem Weg her. Ihr Funktionsprinzip ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Auf der Kathodenseite werden Sauerstoffmoleküle, unter Zuführung von Elektronen, in zweifach negativ geladene Sauerstoff-Ionen umgewandelt. Diese werden nun aufgrund einer Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden durch den Elektrolyten zur Anode diffundieren. Dort reagieren die Ionen mit dem Wasserstoff zu Wasserdampf. Dabei werden die mitgeführten Elektronen wieder frei und können einem Stromkreislauf oder einer darunter liegenden Zelle zugeführt werden [Conradt, 2005].

Eine Hochtemperaturbrennstoffzelle kann in drei verschiedenen Designkonzepten realisiert werden. Beispielsweise im röhrenförmigen Design bei dem eines der beiden Prozessgase durch die Röhre geführt wird. Zu den Vorteilen dieses Designs zählt, dass keine hochtemperaturbeständigen Fügematerialien benötigt werden. Nachteilig jedoch sind die im Vergleich zu anderen Designs geringere Energiedichte sowie die hohen Herstellungskosten. Im monolithischen Design kann der Gasfluss analog zu Wärmeüber-

tragen entweder im Gleich-, Gegen- oder im Kreuzstrom realisiert werden. Dieses Design zeichnet sich durch besonders hohe Energiedichten aus [Badwal, et al., 1996].

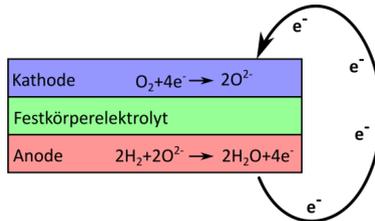


Abbildung 2.1: Energieerzeugung in der Brennstoffzelle nach [Conradt, 2005].

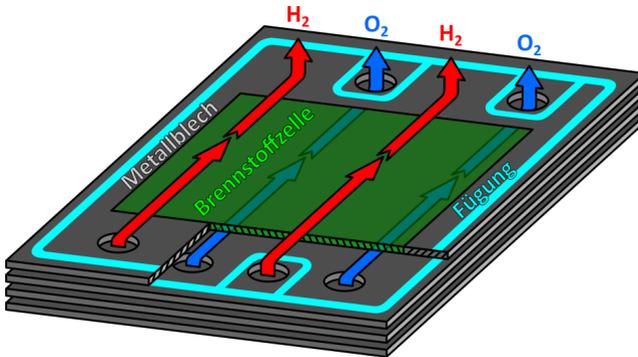


Abbildung 2.2: Prinzipieller Aufbau einer planaren Brennstoffzelle mit Gleichstrom-Gasfluss.

Die wirtschaftlich günstigste Variante ist das planare Design. Der Gasfluss kann wie auch beim monolithischen Design im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom realisiert werden. Die größte Herausforderung bei diesem Design liegt in der Wahl der Materialien für den Interkonnektor und die Fügung [Badwal, et al., 1996]. Abbildung 2.2 zeigt einen prinzipiellen Aufbau einer planaren Brennstoffzelle mit Gleichstrom-Gasfluss. Die Brennstoffzelle mit Anode, Kathode und Elektrolyt wird vereinfacht als ein einzelnes Bauteil in der Mitte in grün dargestellt. Diese ist über ein Fügumaterial direkt mit dem umschließenden Metallrahmen verbunden (siehe auch Abbildung 2.3). Über und unter dieser Ebene befindet sich ein Metallblech, der Interkonnektor.

Durch abwechselndes Stapeln der beiden Schichten entsteht ein typischer Brennstoffzellenstack. Der Gasfluss wird über die beidseitig eingearbeiteten Löcher in den Blechen und der geschickten Platzierung der Fügung realisiert.

Abbildung 2.3 zeigt die Fügung im Schnitt. Die Anordnung der einzelnen Schichten zeigt, dass die Fügung im Betrieb an verschiedenen Stellen beidseitig von unterschiedlichen Prozessgasen umflossen wird. Es ergeben sich die nachfolgenden Kombinationen.

1. Sauerstoff – Sauerstoff
2. Sauerstoff – Wasserstoff & Wasserdampf
3. Sauerstoff – Wasserstoff & Wasserdampf

Bei den Positionen 1 und 2 handelt es sich dabei um eine Fügung von Metallblech und Metallblech, bei Position 3 um eine Fügung von Metall und Elektrolyt. Daraus ergeben sich nun auch Anforderungen, die an ein Füge-material gestellt werden müssen. Wegen der Nähe zu der exotherm arbeitenden Zelle sollte diese für hohe Temperaturen von 800 bis zu 1000 °C ausgelegt sein. Dabei muss eine mechanische und chemische Langzeitstabilität gewährleistet werden. Weiterhin muss die Fügung gasdicht sein, da ansonsten Leistungsverlust oder der Ausfall der Zelle droht. Zusätzlich muss die Fügung die einzelnen Interkonnektoren gegeneinander elektrisch isolieren [Jiang, et al., 2013].

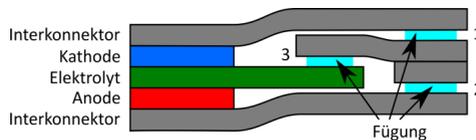


Abbildung 2.3: Seitenansicht einer vereinfachten Hochtemperaturbrennstoffzelle.

Als Interkonnektormaterial werden Keramiken, Cermets oder hochtemperaturbeständige Stähle verwendet. Bei letzterem ist vor allem wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit ein besonderes Augenmerk auf den elektrischen Widerstand der Fügung zu legen [Singh, 2007; Jiang, et al., 2013].

2.1.1 Die Fügемaterialien

Das Anforderungsprofil an die Fügung lässt nur eine beschränkte Auswahl an Materialien zu. Ein guter Vertreter ist beispielsweise Glimmer, der bei Temperaturen von bis zu 1000 °C eine gute chemische Beständigkeit gegenüber einer Vielzahl an Gasen und Flüssigkeiten bietet. Nachteilig ist, dass dieses Material für die nötige Dichtwirkung mit einer hohen Kraft zusammengepresst werden muss [Jiang, et al., 2013].

Ebenfalls in Anwendung sind Metalllote, meist Edelmetalle wie Silber, Gold oder auch Platin, die im Gegensatz zur Glimmerdichtung an den Verbundpartnern anhaften. Hohe Spannungen können von diesen Materialien durch plastisches Fließen abgebaut werden. Problematisch ist jedoch ihre hohe elektrische Leitfähigkeit, weswegen bei deren Verwendung, neben den ohnehin bereits hohen Kosten für die Rohmaterialien, noch eine kostspielige Oberflächenbehandlung der Interkonnektoren erforderlich wird [Jiang, et al., 2013; Kuhn, 2009].

Gläser besitzen typischerweise eine sehr geringe thermische Ausdehnung (z.B. SiO₂-Glas < 0,05 K⁻¹), weswegen sie zunächst als Fügемaterial ausscheiden, da immense Thermospannungen entstehen, welche die Fügung zerstören können. Ihr viskoses Verhalten bei hohen Temperaturen erlaubt jedoch den Spannungsabbau in der Fügung sowie die Schließung von vorhandenen Rissen [Jiang, et al., 2013]. Das Problem auftretender Thermospannungen kann minimiert werden indem der Wärmeausdehnungskoeffizient WAK der Gläser durch Zugabe von Oxiden aus beispielsweise Alkali- oder Erdalkalimetallen auf den benötigten Bereich eingestellt wird [Bansal, et al., 1986].

Eine Glaskeramik kann streng genommen als ein Verbundmaterial aus einer gläsernen und einer kristallinen Phase aufgefasst werden. Glaskeramiken bieten im Vergleich zu Gläsern eine höhere Festigkeit und Risszähigkeit. Die Einstellung des WAK erfolgt über den Anteil der keramischen Phasen. [Jiang, et al., 2013].

Gläser sowie die Restglasphase einer Glaskeramik besitzen die Möglichkeit einer Rissheilung, wodurch verursachte Risse bei genügend hohen Temperaturen wieder geschlossen werden können [Liu, et al., 2010]. Ein Teil der

Ausgangsfestigkeit kann auch bei Raumtemperatur wiederhergestellt werden. Die Höhe der dann durch Kohäsion gewonnenen Festigkeit hängt davon ab, wie lange die beiden Rissoberflächen nach der Rissentstehung in Kontakt mit der umgebenden Atmosphäre standen [Wiederhorn, et al., 1970].

2.2 Glas und Glaskeramik

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die beiden Werkstoffgruppen Glas und Glaskeramik. Vorgestellt werden deren Aufbau und Eigenschaften sowie ihr mechanisches Verhalten. Weiterhin wird der Herstellungsprozess von Glaskeramiken besprochen und das Phänomen der Porenbildung durch Kristallisation.

2.2.1 Unterscheidung Glas und Glaskeramik

Ein Glas wird nach [DIN 1259-1, September 2001] als anorganisch nichtmetallisches Material definiert, welches beim Abkühlen aus dem Schmelzzustand einen festen Zustand annimmt, ohne dabei in einen kristallinen oder teilkristallinen Zustand überzugehen.

Ob eine Schmelze in den amorphen Glaszustand übergeht hängt stark von der Zusammensetzung der Schmelze ab und davon, wie schnell diese abgekühlt wird. Langsame Abkühlraten begünstigen die Kristallisation oder Teilkristallisation [Rao, 2002]. Verdeutlichen lässt sich der Unterschied zwischen Glasbildung und Kristallisation anhand der Volumenabnahme aus der Schmelze [Scholze, 1988]. Diese ist in Abbildung 2.4 für beide Varianten dargestellt. Typisch für die Kristallisation ist eine hohe Volumenabnahme bei Unterschreitung der Schmelztemperatur T_s . Die Atome der Schmelze nehmen hierbei einen geordneten kristallinen Zustand an. Bei der Glasbildung hingegen geht die Schmelze zunächst in den Zustand einer unterkühlten Schmelze über. Diese besitzt ein viskoses Verhalten. Eine weitere Erniedrigung der Temperatur verringert monoton das Volumen und die Viskosität erhöht sich kontinuierlich. Die Temperatur bei der die Viskosität den Wert $10^{13,3} \text{ dPas}$ erreicht definiert die Glasübergangstemperatur T_g .

Ein teilweise kristallisierendes Materialsystem wird beim Abkühlen eine Volumenabnahme zeigen die zwischen den beiden Extremen aus Abbildung 2.4 liegt.

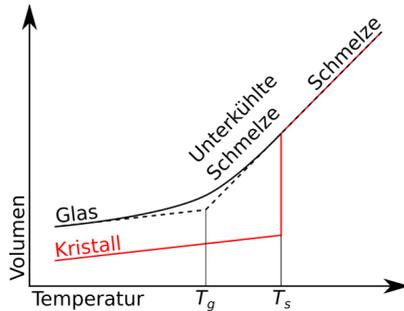


Abbildung 2.4: Volumenabnahme aus der Schmelze für Glas und Kristallisation nach [Scholze, 1988].

Eine Glaskeramik wird typischerweise über eine Wärmebehandlung eines Glases hergestellt. Sie besteht aus mindestens zwei Komponenten, einer Restglasphase und den teilweise auskristallisierten Phasen [DIN 1259-1, September 2001].

Abbildung 2.5 zeigt eine Bariumsilikatprobe (SCHOTT G018-311) im gläsernen (links) und glaskeramischen Zustand (rechts). Die beiden Hälften wurden dazu zunächst gemeinsam bei 710 °C zu einem homogenen Glas verdichtet. Die rechte Hälfte wurde im Anschluss bei 810 °C für zwei Stunden auskristallisiert. Die Unterschiede von Farbe und Form der beiden Materialzustände sind bereits makroskopisch beobachtbar. Die Form der Glashälfte liegt dabei noch sehr nahe an der des verwendeten zylindrischen Pulverpresslings. Für die Kristallisation musste eine höhere Temperatur verwendet werden, wodurch sich die Glasviskosität verringert und damit die Verformbarkeit der Glasschmelze gesteigert wird. Getrieben durch die Oberflächenenergie γ verrunden sich dabei die Kanten. Die Farbänderung ist dabei das Resultat der auskristallisierten Partikel.



Abbildung 2.5: Gesintertes (links) und kristallisiertes (rechts) Bariumsilikat SCHOTT G018-311.

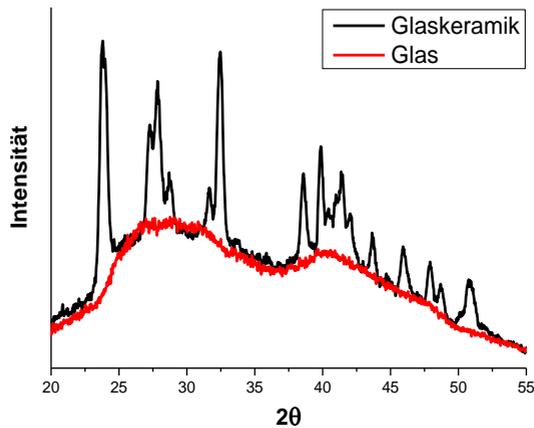


Abbildung 2.6: Röntgenographische Aufnahme des Bariumsilikats G018-311 im Glas- und Glaskeramikzustand.

Für das Auge nicht sichtbar ist der Kristallzustand. Dieser kann mittels Röntgenbeugung untersucht werden. In Abbildung 2.6 sind die Interferenzlinien der beiden Probenhälften aus Abbildung 2.5 dargestellt. Die rote Kurve zeigt einen für Glas typischen sehr breiten Verlauf mit zwei gut erkennbaren Intensitätsbergen. Die schwarze Kurve zeigt die Interferenzlinie der teilkristallisierten Probe, welche im Vergleich zum reinen Glas deutlich ausgeprägte Reflexe zeigt. Diese deuten auf das Vorhandensein von mindestens einer kristallinen Phase hin. Die Reflexe treten analog zu anderen Gläsern vermehrt in den Winkelbereichen der Intensitätsberge des Glases auf [Scholze, 1988].

2.2.2 Der strukturelle Aufbau von Gläsern

Strukturell werden Silikatgläser mit der Netzwerkhypothese von [Zachariasen, 1932] beschrieben. Die kleinste regelmäßige Struktureinheit ist der in Abbildung 2.7 oben dargestellte SiO_4 -Tetraeder mit dem Siliziumatom in der Mitte und dem Sauerstoff an den Tetraederecken. Im Glaszustand sind diese Tetraeder in einem nicht periodischen Netzwerk angeordnete wobei jeweils zwei Tetraeder über einen Sauerstoff miteinander verbunden sind. Im kristallisierten Zustand ordnen sich die Tetraeder periodisch an, die Bindung über den Sauerstoff bleibt dabei erhalten. Daraus folgt auch die Unterscheidung in Nahordnung für Gläser und Fernordnung für Kristalle. Neben SiO_2 existieren noch weitere Oxide wie B_2O_3 oder GeO_2 die ebenfalls die Netzwerkbildung unterstützen, weswegen diese auch als Netzwerkbildner bezeichnet werden. Oxide aus Alkali- oder Erdalkalimetallen fördern hingegen den Abbau von Netzwerkbindungen. Elemente mit dieser Eigenschaft werden auch als Netzwerkwandler bezeichnet [Warren, 1941]. Ob ein Element Netzwerkformer oder Wandler ist hängt von der Bindungsstärke der Kation-Sauerstoff-Bindung ab. Bei Netzwerkformern ist diese in der Regel hoch, bei Wandlern eher niedrig [Warren, et al., 1940]. Technologisch sinnvoll wird die Schwächung des Tetraeder-Netzwerkes um die Viskosität eines Glases abzusenken, damit dieses auch bei tieferen Temperaturen bearbeitbar wird [Scholze, 1988].

2.2.3 Die Viskosität

Die Viskosität ist eine mechanische Materialeigenschaft, welche die Werkstoffgruppe der Gläser von anderen deutlich abgrenzt. Ein Glas erreicht den viskosen Zustand nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur T_g [Scholze, 1988]. Unterhalb T_g ist das mechanische Verhalten elastisch und kann mit dem Hooke'schen Gesetz

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.1)$$

beschrieben werden, welches die Spannung σ linear mit der Dehnung ε verknüpft. Die Materialeigenschaft E wird als Elastizitätsmodul oder auch kurz E-Modul bezeichnet [Hibbeler, 2006].

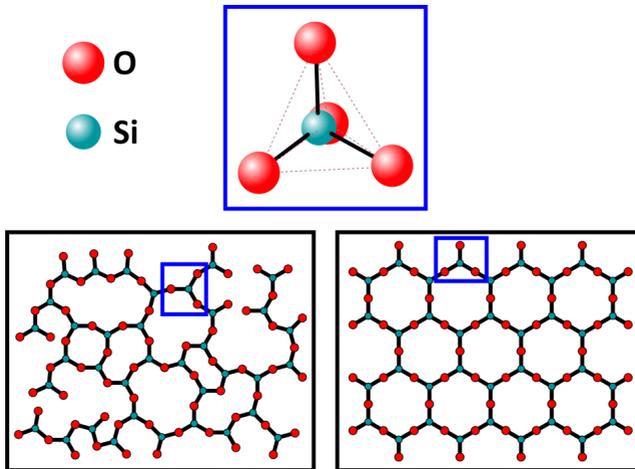


Abbildung 2.7: SiO_4 -Tetraeder (oben) in der Anordnung als Glas (links) und als Kristall (rechts) nach [Zachariasen, 1932].

Wird ein beliebiger linear elastischer Körper gedehnt entsteht im Inneren eine Spannung. Nach Wegnahme der Dehnung nimmt der Körper wieder seinen ursprünglichen spannungsfreien Zustand ein. Eine bleibende Verformung (duktilen Materialien) oder Materialbruch (spröde Materialien) erfolgt nur dann, wenn die Spannung die Streckgrenze R_{eS} (oder auch Fließgrenze) überschreitet [Hibbeler, 2006].

Ein Körper mit viskosem Charakter kann bei einer angelegten konstanten Dehnung viskos fließen und folglich einen spannungsfreien Zustand erreichen, ohne dass die angelegte Verschiebung entfernt werden muss. Analog dem Hook'schen Gesetz wird in einem viskosen Material die Schubspannung τ mit der Scherrate $\dot{\gamma}$ verknüpft.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

Die mechanische Antwort des Systems wird nun nicht mehr mit dem Elastizitätsmodul E sondern über die Viskosität η bestimmt [Scholze, 1988]. Diese ist nach [Einstein, 1905] bestimmt durch die Selbstdiffusion D_s des Materials. Es gilt

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi D_s r} \quad (2.3)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Temperatur T und dem Moleküradius r . Wird ein Glas unterhalb T_g elastisch gedehnt, erhöht sich seine innere Energie [Munz, et al., 1989]. Wird dieses anschließend auf eine Temperatur oberhalb T_g erhitzt, kann das Glas diese nun durch viskoses Fließen minimieren.

Die wichtigsten Zustände von Gläsern werden unabhängig von deren Zusammensetzung über die Viskosität definiert. Bei der Glasübergangstemperatur T_g besitzt ein Glas eine Viskosität von $10^{13,3}$ dPas. Die Erweichungstemperatur liegt bei einer Viskosität von $10^{7,6}$ dPas [Scholze, 1988].

[Eichler, et al., 1999] geben an, dass sich die Anhaftung von Bariumsilikat an einen Stahl am besten bei einer Viskosität von 10^6 dPas vollzieht. Wird dieses in einer Brennstoffzelle verwendet, sollte im Betrieb eine Viskosität von mindestens 10^{10} dPas erreicht werden. Begründungen für diese Angaben werden in der Quelle nicht genannt.

2.2.4 Die Kriechnachgiebigkeit

Die Nachgiebigkeit C („Compliance“) beschreibt die mechanische Antwort eines Materials auf eine Kraft F . Für ein linear elastisches Material wird diese mit

$$C = \frac{V}{F} \quad (2.4)$$

beschrieben [Munz, et al., 1989]. Darin ist V die mechanisch hervorgerufene Verschiebung. Während sich die Beschreibung der Nachgiebigkeit bei Materialien mit elastischem Verhalten wegen ihrer Linearität recht einfach gestaltet, muss die Kriechnachgiebigkeit bei viskosen Materialien zeitabhängig und meist über integrale Formulierungen beschrieben werden. Zur Veranschaulichung werden meist einfache Feder-Dämpfer Systeme aufgestellt [Lakes, 2009]. In einfacher Näherung kann die Kriechnachgiebigkeit („Creep Compliance“) für viskoelastische Materialien mit einem Potenzgesetz beschrieben werden.

$$C(t) = C_0 + C_1 t^m \quad (2.5)$$

Darin ist C_0 die unmittelbare Nachgiebigkeit, C_1 ist eine Materialeigenschaft. Der Exponent m nimmt einen Wert zwischen 0 und 1 an. Für Materialien wie Glas die ein Maxwell-Verhalten besitzen wird $m = 1$ [Schapery, 1989; Lin, et al., 2001]. Die Materialkonstante C_1 kann für den Fall des ebenen Dehnungszustandes als

$$C_1 = \frac{1 - \nu^2}{E} \quad (2.6)$$

geschrieben werden [Bordia, et al., 1988a]. Für ein inkompressibles Glas nimmt die Poissonzahl dabei den Wert $\nu = 0,5$ an, die einachsige Viskosität wird zu $E = 3\eta$. Damit kann die Kriechnachgiebigkeit für rein viskoses Materialverhalten ($C_0 = 0$) mit Maxwell Charakter vereinfachend mit

$$C(t) = \frac{t}{4\eta} \quad (2.7)$$

angenommen werden [Rumpf, et al., 1976; Bordia, et al., 1988a und b; Schapery, 1989; Lin, et al., 2001].

2.2.5 Herstellungsprozess einer Glaskeramik

Viele Zusammensetzungen lassen keine vollständige Glasbildung zu. Bei diesen kommt es während des Abkühlens zur Entglasung bzw. Kristallisation. Es entsteht eine Glaskeramik [Scholze, 1988].

Der Kristallisation geht die Embryonenbildung voraus, bei der, statistisch verteilt, lokale Gebiete erhöhter Symmetrie entstehen. Überschreiten diese eine kritische Größe so werden sie zu wachstumsfähigen Keimen und in Folge zu Kristallen. Dabei wird unterschieden ob diese homogen in einer Schmelze, oder heterogen an einer Grenzfläche wachsen. Ein homogen entstandener Keim wird dann wachstumsfähig, wenn die Änderung seiner freien Enthalpie ΔG mit zunehmendem Keimradius r geringer wird. Für einen stabilen Keim gilt

$$\frac{d\Delta G}{dr} < 0. \quad (2.8)$$

Die freie Enthalpie eines Keimes setzt sich aus zwei Termen zusammen, die der Oberfläche und die des Volumens.

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \gamma_{LV} \quad (2.9)$$

Darin ist Δg_V die volumenspezifische Änderung der Enthalpie durch den Aggregatwechsel und γ_{LV} die Grenzflächenenergie des Keims zur umgebenden Flüssigkeit. Für die Schaffung neuer Oberfläche muss zunächst Energie aufgewendet werden. Diese ist proportional zum Quadrat des Keimradius (Abbildung 2.8). Gleichzeitig verringert der Keim seine Energie durch den Aggregatwechsel proportional zu r^3 . Der Keim wird dann wachsen, wenn seine Energieabnahme durch Volumenbildung (periodische Anordnung von Atomen oder Molekülen) größer wird als zur Schaffung neuer Oberfläche aufgewendet werden muss. Der kritische Keimradius r_c ab dem homogenes Keimwachstum stattfindet wird durch Anwendung von (2.8) auf Gleichung (2.9) erhalten. [McMillan, 1979].

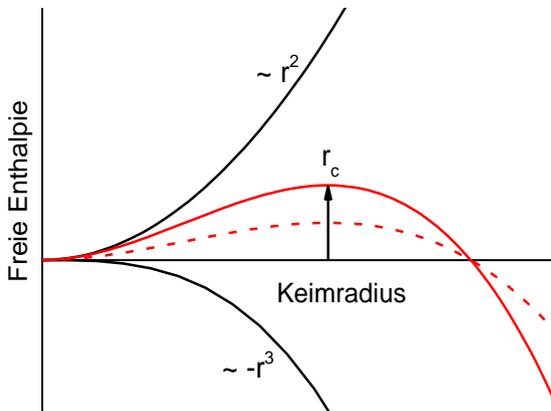


Abbildung 2.8: Freie Enthalpie für einen Keim.

Bei heterogenem Kristallwachstum wird eine bereits vorhandene Oberfläche als Keimstelle verwendet. Die bereits vorhandene Oberfläche erniedrigt die für das Wachstum notwendige Energie in Abhängigkeit des Kontaktwinkels θ , wenn dieser kleiner als 180° ist [Scholze, 1988].

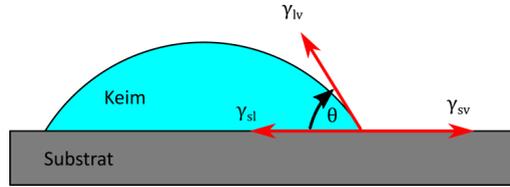


Abbildung 2.9: Bestimmung des Kontaktwinkels eines heterogen wachsenden Kristalls.

Die Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgt mit der Young'schen Gleichung

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) = \gamma_{SV} \quad (2.10)$$

mit der Grenzflächenenergie γ_{SL} zwischen Substrat und Keim, γ_{SV} zwischen Substrat und umgebender Flüssigkeit und γ_{LV} zwischen Keim und Flüssigphase. Es bleibt zu erwähnen, dass der kritische Keimradius bzw. seine Krümmung nicht verändert wird wenn dieser heterogen wächst. Jedoch wird die Energiebarriere für die Kristallisation verringert [McMillan, 1979]. Die Young'sche Gleichung kann analog für die Benetzung einer Flüssigkeit auf einem Substrat angewendet werden. Erfolgt am Substrat zuerst ein Benetzungs- dann ein Kristallisationsprozess, wird die Grenzflächenenergie zum Substrat hin somit zweimal erniedrigt.

Durch die Tangentialspannungen am Umfang einer gekrümmten Oberfläche einer Flüssigkeit, z.B. eines Wassertropfens oder eines viskosen Glaspartikels, wird ein Druck auf das Innere des Mediums ausgeübt, welcher mit der Young-Laplace-Gleichung

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.11)$$

beschrieben werden kann. Darin sind r_1 und r_2 die beiden orthogonal zueinander stehenden Krümmungsradien in einem beliebigen Punkt der betrachteten Oberfläche und γ die Oberflächenenergie des Mediums. Für ebene Oberflächen wird $r_1 = r_2 \rightarrow \infty$. Von diesen Flächen geht somit keine Spannung auf das Innere aus. Für sphärische Flüssigkeit wird $r_1 = r_2 = R$ und der Innendruck somit

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R}. \quad (2.12)$$

Die Anzahl der Keime ist abhängig von der Unterkühlung. Ist diese hoch, z.B. bei rascher Abkühlung aus einer Schmelze entstehen viele Keime. Ist die Unterkühlung gering wachsen nur wenige Keime und das entstehende Gefüge wird grobkörnig [McMillan, 1979].

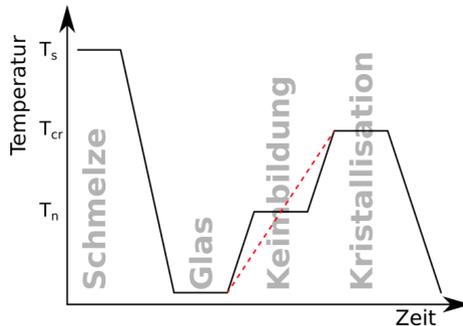


Abbildung 2.10: Temperaturführung zur Herstellung einer Glaskeramik.

Eine typische Temperaturführung zur Herstellung einer Glaskeramik ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Eine Schmelze wird zunächst durch Abkühlen in den Glaszustand überführt, meist in einer endkonturnahen Gussform. Der Kristallisationsprozess erfolgt im Anschluss durch eine weitere Wärmebehandlung. Dazu wird die Temperatur zunächst über die Glasübergangstemperatur erhöht und bei einer Temperatur genügend hoher Keimbildungsrate gehalten bis die gewünschte Anzahl an Keimen erreicht ist. Anschließend wird die Temperatur ein weiteres Mal erhöht um die Kristallisation abzuschließen. Über die gewählte Temperaturführung kann somit der Kristallzustand eingestellt werden. In vielen Fällen genügt es auch, wenn das Gebiet der Keimbildung bei einer kontinuierlichen Heizrate durchlaufen wird [McMillan, 1979]. In dieser Arbeit werden Glaskeramiken im Siebdruckverfahren in eine endkonturnahe Form gebracht. Diese liegen dann in einer dünnen Schicht in Partikelform vor. Verdichtet wird das Glas über einen Sinterprozess. Dabei kann eine zusätzliche mechanische Last aufgebracht werden. Abschnitt 2.3 wird sich eingehender mit der Verdichtung von Partikelpackungen beschäftigen.

2.2.6 Porenbildung durch Kristallisation

Die kristalline Phase einer Glaskeramik besitzt in der Regel eine höhere Dichte wie die Glasphase. Bei einer Glaskeramik kommt es deswegen bei fortschreitender Kristallisation zu einer Volumenverringerng des Ausgangsglaskörpers. Die dadurch resultierende Volumenänderung lässt sich unter Annahme der Massekonstanz mit

$$\frac{V_2}{V_1} = \left[1 - f_{cr} \left(1 - \frac{\rho_{cr}}{\rho_{gl}} \right) \right]^{-1} \quad (2.13)$$

abschätzen. Darin ist V_1 das Anfangs- und V_2 das Endvolumen eines Glaskörpers, ρ_{gl} und ρ_{cr} die Dichten von Glas und Kristallphase und f_{cr} der Volumenanteil der Kristallphase. Die Herleitung von Gleichung (2.13) ist im Anhang festgehalten. Abbildung 2.11 zeigt die zu erwartende Volumenänderung bei gegebenem Dichteverhältnis von Glas und Kristallphase in Abhängigkeit des kristallinen Phasenanteils.

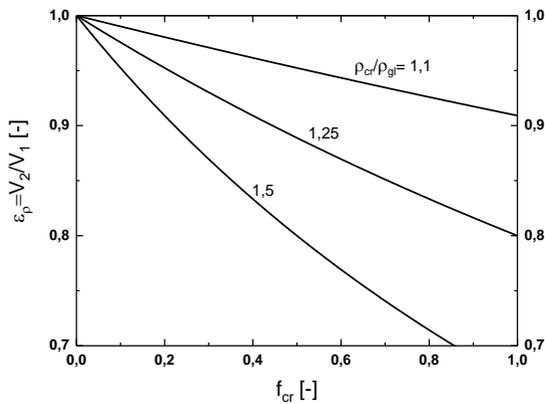


Abbildung 2.11: Volumenänderung durch Kristallisation.

Bekannte Dichteunterschiede für Glas und Kristallphasen gleicher Zusammensetzungen sind in [Karamanov, et al., 1999] zusammengetragen. Diese erreicht im Falle von Hämatit und Diopsid ein Verhältnis von 1,25 was bei vollständiger Kristallisation zu einer Volumendehnung von 20 % führen

würde. Für Wollastonit mit einem Verhältnis von 1,017 sind nur etwa 1,5 % zu erwarten.

Abbildung 2.12 zeigt die Volumenabnahme am Beispiel homogener Kristallisation. Die Kontur bleibt erhalten, das Gesamtvolumen verringert sich.

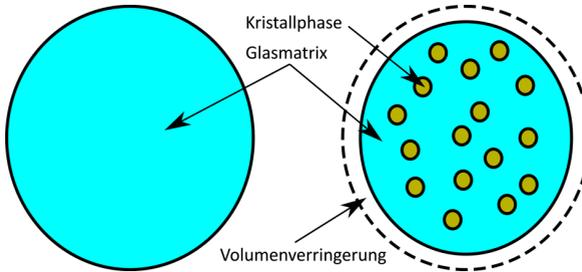


Abbildung 2.12: Volumenabnahme durch Teilkristallisation der Glasphase. Links: Ausgangsglaskörper, rechts: teilkristallisiertes Glas.

Durch die Kristallisation entstehen lokal Spannungen die, wie oben beschrieben, durch zusätzliche Volumenverringering abgebaut werden. Die abzubauenende Volumendehnung

$$\varepsilon_p = \frac{V_2}{V_1} - 1 \quad (2.14)$$

lässt sich mit Hilfe von Gleichung (2.13) abschätzen.

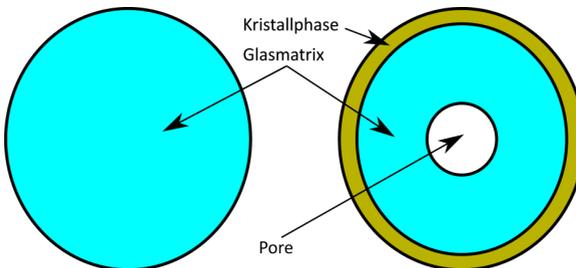


Abbildung 2.13: Porenbildung durch Randkristallisation der Glasphase. Links: Ausgangsglaskörper, rechts: teilkristallisiertes Glas mit Randkristallisation.

Wird die Glasphase während der Kristallisation am Fließen und folglich am Spannungsabbau gehindert, entsteht im Inneren eine Zugspannung, die einen Kristallisationsstillstand hervorrufen kann [Abyzov, et al., 2010]. Wird dabei in der Glasmatrix eine kritische Spannung überschritten, kommt es zur spontanen Porenbildung. Bereits vorhandene Poren können dadurch vergrößert werden. Beispielhaft wird dies in Abbildung 2.13 am Beispiel einer vollständigen Randkristallisation dargestellt. Der steife Kristallrand verhindert den Spannungsabbau im Inneren. Bei fortschreitender Randkristallisation steigt damit die Zugspannung im Inneren. Erreicht diese eine kritische Höhe entsteht eine Pore. Der Porenbildung voraus gehen kann auch ein Wechsel der wachsenden Kristallstruktur zu einer solchen mit niedrigerer Dichte [Abyzov, et al., 2011]. In der Arbeit von [Karamanov, et al., 2008] wird experimentell an zwei Glaskeramiken gezeigt, dass Porenwachstum durch Kristallisation zu einer Erhöhung der geschlossenen Porosität führen kann.

2.3 Der Verdichtungsprozess einer Pulverpackung

Die Fügungen, die in dieser Arbeit untersucht werden, werden im Siebdruckverfahren auf den Interkonnektor aufgedruckt. Die Grünschlicht liegt dann als Verbundmaterial aus Glaspartikeln und Binder vor. Letzterer wird vor dem Fügeprozess ausgebrannt. Damit die Fügung ihre Dicht- und Leitungsaufgabe erfüllen kann, muss die verbleibende Pulverschicht verdichtet werden. Dies geschieht unter Einwirkung einer zusätzlichen flächig aufgebrachten mechanischen Last, orthogonal zur Substratoberfläche.

Um diesen lastunterstützten Verdichtungsprozess besser verstehen zu können wird dazu zunächst das Zweiteilchenmodell vorgestellt, welches als Grundlage zur Beschreibung von Sinterprozessen dient. Der Verdichtung voraus geht immer ein elastisch kohäsiver Partikelkontakt. Der Verdichtungsprozess der Glaspartikel erfolgt dann oberhalb der Glasübergangstemperatur. Beeinflussend wirken dabei die freie Energie der Oberfläche der Partikel, deren Partikelform und Größe sowie die angelegte mechanische Last. Die notwendigen Modelle, die zum Verständnis beitragen sollen, werden nachfolgend vorgestellt.

2.3.1 Das Zweiteilchenmodell

Das Zweiteilchenmodell ist ein einfaches anschauliches Modell zur Beschreibung von Sintervorgängen. Dabei beschränkt es sich auf den Kontakt und die Annäherung von zwei Teilchen in sphärischer Form [Exner, 1978]. Der Ursprung dieses Modells geht auf die Arbeit von [Frenkel, 1945] zurück. Mit seinen Überlegungen über die Verdichtung viskoser Partikelpackungen legte er den Grundstein für das heutige Verständnis des Sinterns. Dazu verwendete er einen energetischen Ansatz, welcher besagt, dass die im Inneren der Partikel, während der Verdichtung dissipierte Energie, dieselbe sein muss wie die durch Oberflächenminimierung dS gewonnene Energie dU_s . Es gilt der Zusammenhang für die Triebkraft der Oberfläche

$$dU_s = \gamma dS \quad (2.15)$$

mit der Oberflächenenergie γ . Die Triebkraft für einen Sinterprozess kommt somit aus der höheren Energie der Oberfläche. Ein Sinterprozess verringert die Gesamtenergie zweier Teilchen durch Oberflächenminimierung. Die Teilchen können entweder zwischen ihnen eine Grenzfläche ausbilden oder zu einem einzelnen homogenen Körper verschmelzen. Ersteres trifft dabei auf keramische und metallische Werkstoffe zu, letzteres wird bei Gläsern beobachtet.

Abbildung 2.14 zeigt zwei sich berührende sphärische Teilchen mit gleichem Radius R . Beide Teilchen sind aus demselben Material mit Viskosität η und Oberflächenenergie γ . Der Radius der Kontaktfläche (Sinterhals) wird mit a bezeichnet.

Beim Sintern von Gläsern muss berücksichtigt werden, dass sich das mechanische Verhalten beim Überschreiten der Glasübergangstemperatur T_g verändert. Unterhalb T_g besitzen die Kugeln ein elastisches Verhalten. Zur Beschreibung werden mindestens zwei elastische Konstanten, wie beispielsweise der Elastizitätsmodul E und die Querkontraktionszahl ν benötigt [Hibbeler, 2006]. Oberhalb T_g bestimmt die Viskosität η die mechanische Antwort. Im viskosen Zustand verhält sich das Glas inkompressibel und ν nimmt den Wert 0,5 an (Bordia, et al., 1988a und b). Die Verdichtung erfolgt im viskosen Zustand. Im elastischen Zustand werden jedoch die Anfangsbedingungen für den Sinterprozess festgelegt.

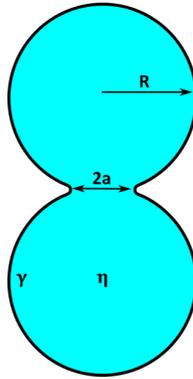


Abbildung 2.14: Das Zweiteilchenmodell.

Die Verdichtung erfolgt durch mindestens einen Verdichtungsmechanismus. Diese Mechanismen lassen sich zunächst in „freies“ und „lastunterstütztes“ Sintern unterteilen. Die Triebkraft beim „freien“ Sintern kommt dabei rein aus der Oberflächenenergie γ . Beim „lastunterstützten“ Sintern wirkt die angelegte mechanische Kraft F als zusätzliche Triebkraft [Bordia, et al., 1988a]. Der Sinterfortschritt lässt sich allgemein für sphärische Partikel mit

$$\left(\frac{a}{R}\right)^m = \frac{H}{R^n} t \quad (2.16)$$

beschreiben. Darin ist t die Zeit und H ein Faktor, der die für den jeweiligen Verdichtungsmechanismus spezifischen Triebkräfte sowie geometrischen und kinetischen Größen enthält. Die beiden Exponenten m und n sind ganzzahlig und hängen ebenfalls vom wirkenden Mechanismus ab [Rahaman, 2008]. Die in (2.16) dargestellte Form wird auch in dieser Arbeit für die Beschreibung von Sintervorgängen verwendet.

Für kristalline Materialien ist bereits eine große Anzahl Verdichtungsmechanismen bekannt und untersucht [Exner, 1978; Rahaman, 2008]. Diese können zur Beschreibung der Verdichtung beispielsweise in Verdichtungskarten angewendet werden [Ashby, 1974].

Die Beschreibung der Verdichtung von Gläsern und Glaskeramiken erfolgt meist nur mit der von [Frenkel, 1945] vorgestellten Lösung des viskosen Sinterns. Beim lastunterstützten Sintern kann diese jedoch nicht verwendet

werden, da die zusätzliche mechanische Triebkraft F nicht berücksichtigt wird. Nachfolgend werden Kontakt und Verdichtungsmodelle vorgestellt, in denen die beiden Triebkräfte γ und F entweder allein oder gemeinsam berücksichtigt werden.

2.3.2 Der elastische Partikelkontakt

Bevor eine Verdichtung stattfinden kann, müssen die Partikel in Kontakt gebracht werden. Dabei bildet sich eine Partikelkontaktfläche aus, deren Größe von den elastischen Eigenschaften, der Partikelgeometrie und den Triebkräften γ und F abhängt.

2.3.2.1 Die kohäsive Anziehungskraft

In Experimenten mit Glaskugeln konnte [Tomlinson, 1928] zeigen, dass die kohäsive Anziehungskraft zwischen zwei Kugeln linear mit deren Radius ansteigt. Die Experimente zeigten weiterhin, dass die kohäsiven Anziehungskräfte auch dann wirken, wenn die Kugeln sich nicht berühren. Dass die Anziehungskraft linear mit der Oberflächenenergie korreliert wurde von [Bradley, 1932] gezeigt. Dieser gab weiterhin an, dass die Anziehungskraft proportional zum Faktor $R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ ist, wobei R_1 und R_2 die Radien zweier sphärischer Kugeln sind. Für zwei beliebige in Kontakt befindliche kugelförmige Partikel kann die wirkende Anziehungskraft F_a mit der nachfolgenden Formel bestimmt werden [Bradley, 1932; Derjaguin, et al., 1975].

$$F_a = 4\pi\gamma \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.17)$$

Bei gleichen Kugelradien ($R_1 = R_2 = R$) vereinfacht sich Gleichung (2.17) zu

$$F_a = 2\pi\gamma R. \quad (2.18)$$

Im Hinblick auf spätere Erläuterungen (Kapitel 3) wird bereits hier darauf verwiesen, dass Gleichung (2.18) in die nachfolgende Form überführt werden kann

$$\frac{F_a}{R\gamma} = 2\pi \quad (2.19)$$

womit eine dimensionslose Beschreibung der Haftung möglich ist.

2.3.2.2 Hertz'sche Pressung

Elastische Kugelteilchen können auch auf mechanischem Weg in Kontakt gebracht werden. Das klassische Modell für diese Art Kontakt stammt von Heinrich Hertz. Er machte den Kontaktradius a abhängig von den elastischen Konstanten (E, ν) der Kugeln und der angelegten mechanischen Kraft F . Der relative Kontaktradius lässt sich dann mit

$$\left(\frac{a}{R}\right)^3 = \frac{3}{2} \frac{F}{R^2} * \left(\frac{1 - \nu^2}{E}\right) \quad (2.20)$$

bestimmen [Hertz, 1881].

2.3.2.3 Kontakt nach Johnson Kendall und Roberts (JKR)

Die Hertz'sche Lösung stellt eine einfache analytische Möglichkeit zur Bestimmung des Kontaktradius bei einer hohen Last dar. Fehlerbehaftet ist diese jedoch bei kleinen Kräften da in diesem Bereich die Oberflächenenergie den Hauptteil an der Kontaktausbildung trägt [Johnson, et al., 1971]. Beide Kräfte γ und F , erzeugen im Inneren der Kugeln einen Spannungszustand der in Abbildung 2.15 qualitativ dargestellt ist. Im Bereich des Kontaktradius wirken dabei Druckspannungen [Hertz, 1881], außerhalb wirken kohäsive Zugspannungen [Derjaguin, et al., 1975], deren Form und Wirkung vom materialspezifischen Potential abhängig ist [Israelachvili, 1992]. Hier wurde als Beispiel das Lennard-Jones-Potential verwendet [Lennard-Jones, 1931], welches in Abbildung 2.16 links für den äußeren Bereich dargestellt ist. Aufgetragen ist darin die Arbeit W über dem Abstand der anziehenden Fläche δ . Ein häufig zur Vereinfachung angenommenes Potential kommt aus den Arbeiten von [Barenblatt, 1959] und [Dugdale, 1960]. Dieses geht von einer konstanten Anziehungskraft über einer Länge δ_c aus, welche als „Cut-Off-Distance“ bezeichnet wird. Außerhalb δ_c wirken keine Anziehungskräfte [Lin, et al., 2001].

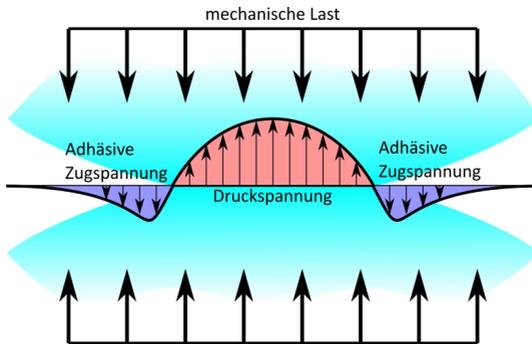


Abbildung 2.15: Qualitative Spannungsverteilung im adhäsiven Kontakt zweier sphärischer Partikel. Im Inneren wirken Druckspannungen außen Zugspannungen. Mechanische Lasten überlagern diesen Zustand.

Mit Erhöhung der mechanischen Last vergrößert sich der Kontaktradius. Dieser erhöht die Fläche in denen Druckspannungen wirken. Die kohäsive Zone verschiebt sich dabei hin zu höheren Radien. Die exakte Form der Spannungsverteilung ist von vielen Faktoren wie beispielsweise der Oberflächenrauheit und der Geometrie der Partikel abhängig [Johnson, et al., 1971].

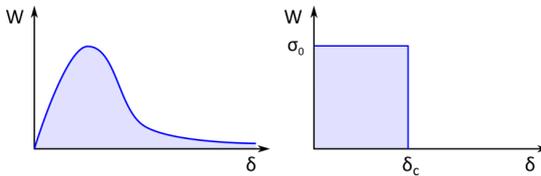


Abbildung 2.16: Oberflächenanziehung nach [Lennard-Jones, 1931] (links) und den Annahmen einer finiten konstanten Anziehung nach [Barenblatt, 1959] oder [Dugdale, 1960].

Der Einfluss der Oberflächenenergie bei mechanisch zusammengedrückten elastischen Körpern wurde zuerst von Johnson, Kendal und Roberts untersucht. Das von ihnen erstellte Modell ist in der Literatur als JKR-Modell bekannt [Johnson, et al., 1971]. Es geht davon aus, dass sich die Gesamtenergie

$$U_T = U_E + U_M + U_S \tag{2.21}$$

aus drei Teilen zusammensetzt. Der in den Kugeln gespeicherten elastischen Energie U_E , der durch Partikelverschiebung eingebrachten mechanischen Energie U_M und der durch den Kontakt verringerten Oberflächenenergie U_S . Dabei liefern U_M und U_S einen negativen Beitrag, die elastisch gespeicherte Energie erhöht die Gesamtenergie und ist demnach positiv. Aus dem Zusammenspiel von γ und F stellt sich nun ein Gleichgewichtskontaktradius ein der mit der Beziehung

$$\frac{dU_T}{da} = 0 \quad (2.22)$$

bestimmt werden kann. Daraus ergibt sich ein relativer Kontaktradius der mit der nachfolgenden Gleichung beschrieben werden kann.

$$\left(\frac{a}{R}\right)^3 = \frac{3}{2} \frac{1}{R^2} \left(\frac{1-\nu^2}{E}\right) \left(F + 3\pi\gamma R + \sqrt{6\pi\gamma R F + (3\pi\gamma R)^2}\right) \quad (2.23)$$

Wird darin die Oberflächenenergie γ vernachlässigt, erhält man den Hertz'schen Fall aus Gleichung (2.20). Liegt keine mechanische Kraft an ($F = 0$) wirkt nur die Oberflächenenergie und die Gleichung vereinfacht sich zu

$$\left(\frac{a}{R}\right)^3 = 9\pi \left(\frac{\gamma}{R}\right) \left(\frac{1-\nu^2}{E}\right). \quad (2.24)$$

Wird eine negative Kraft in Gleichung (2.23) angenommen, so kann die für die Trennung der Kugeln notwendige Kraft zu

$$F_a = \frac{3}{2} \pi \gamma R \quad (2.25)$$

bestimmt werden, die sich mit der in Gleichung (2.18) vorgestellten Lösung nur im Vorfaktor unterscheidet [Johnson, et al., 1971]. Gleiches gilt für die umgestellte dimensionslose Form

$$\frac{F_a}{R\gamma} = \frac{3}{2} \pi. \quad (2.26)$$

Die vorgestellten Formeln für die Anziehungskraft F_a gelten für ideal glatte Oberflächen. Mit zunehmender Oberflächenrauheit wird weniger Kraft benötigt um die Kugeln voneinander zu trennen, die Anziehungskraft verringert sich. Mit steigendem E-Modul erhöht sich dieser Einfluss zusätzlich,

da bei gleicher Last weniger elastische Verformung einstellt und damit weniger zu trennende Kontaktfläche vorhanden ist [Fuller, et al., 1975].

Abbildung 2.17 zeigt den relativen Kontaktradius aus Gleichung (2.23) in Abhängigkeit der aufgebracht mechanischen Last für die zwei Partikelradien 1 und 10 μm , jeweils mit Einfluss der Oberflächenenergie (JKR) sowie rein mechanisch (Hertz'scher Fall). Für die elastischen Konstanten E und ν wurden die Werte 70 GPa und 0,35 verwendet. Aufgetragen ist der relative Kontaktradius über der angelegten Karft F . Im Hertz'schen Fall zeigt sich der Partikelgrößenunterschied nur dahingehend, dass sich bei gleicher Last beim kleineren Partikelradius ein höheres a/R -Verhältnis einstellt. Gleiches lässt sich auch feststellen wenn die Oberflächenenergie berücksichtigt wird, jedoch bildet sich bereits im mechanisch unbelasteten Fall ein beachtlicher Kontakt aus. Die Abbildung verdeutlicht auch, dass der Partikelkontakt auch bis zu einer vom Partikelradius abhängigen Grenzlast auf Zug belastet werden kann. Wird diese überschritten bricht der Kontakt ab.

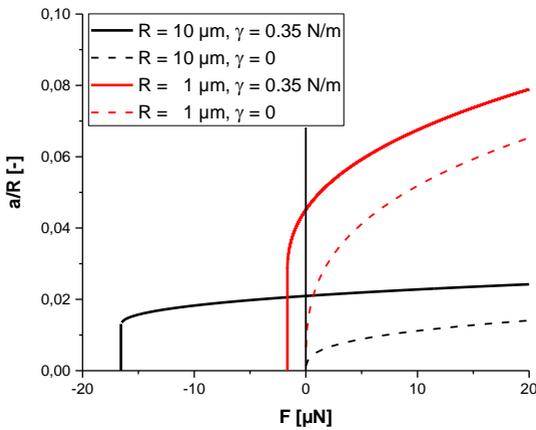


Abbildung 2.17: Relativer Kontaktradius in Abhängigkeit der angelegten mechanischen Last für die Partikelradien 1 und 10 μm jeweils mit und ohne Einfluss der Oberflächenenergie.

2.3.2.4 Zusammenfassung des elastischen Partikelkontaktes

Allein durch die Oberflächenenergie bildet sich zwischen zwei berührenden Partikeln eine Kontaktfläche aus. Innerhalb der Kontaktfläche wirken dabei Druckspannungen, außerhalb Zugspannungen. Die Haftkraft steigt dabei linear mit der Oberflächenenergie und dem Partikelradius. Die von der Oberflächenenergie ausgeübte Anziehungskraft ist gleich der abstoßenden Kraft in der Kontaktfläche. Energetisch betrachtet gilt somit, dass die elastische Energieänderung ΔU_E gleich der durch Verringerung der Oberfläche gewonnenen Energie ΔU_S ist.

$$|\Delta U_E| = |\Delta U_S| \quad (2.27)$$

Eine zusätzlich angelegte Drucklast vergrößert die Kontaktfläche und damit auch die elastisch gespeicherte Energie. Es gilt dann

$$|\Delta U_E| = |\Delta U_M + \Delta U_S| \quad (2.28)$$

mit der mechanischen Energieänderung ΔU_M . Die elastisch gespeicherte Energie kann durch Entfernen des Partikelkontaktes wieder freigesetzt werden. In beiden Fällen, unbelastet oder belastet, entsteht ein elastisch vorgespannter Partikelkontakt. Dieser stellt den Ausgangszustand für jeden Sinterprozess dar.

2.3.3 Die Verdichtung viskoser Partikel

Erreicht ein Glaskörper eine Temperatur oberhalb seiner Glasübergangstemperatur T_g , können mechanisch aufgebrachte Spannungen durch Materialfluss abgebaut werden. Partikelpackungen beginnen oberhalb T_g mit der Verdichtung. Dabei kommt es zum Auflösen der Grenzfläche zwischen den Partikeln. Aus ehemals zwei Oberflächen wird eine. Löst sich die Grenzfläche nicht auf, legen sich die beiden Partikeloberflächen aneinander.

Das Wissen um die Anziehungskraft zweier Oberflächen haben [Jagota, et al., 1998] dazu gebracht den bis dahin bekannten viskosen Sinterprozess neu zu überdenken. Dieser wird nicht als rein krümmungsradiusgetrieben angenommen, sondern in drei Bereiche eingeteilt,

1. den elastischen Partikelkontakt,
2. den wachsenden „zipping“ Kontakt (Reißverschlusskontakt) und
3. den wachsenden „stretching“ Kontakt (krümmungsradiusgetrieben).

Der Übergang vom elastischen Kontakt zum „zipping“ Kontakt erfolgt direkt durch Überschreiten der Glasübergangstemperatur. Der Übergang vom „zipping“ Kontakt zum „stretching“ Kontakt erfolgt im Laufe der Verdichtung. Der elastische Kontakt wurde bereits behandelt. Nachfolgend werden die Bereiche 2 und 3 behandelt. Zusätzlich werden Modelle vorgestellt, welche die Verdichtung unter mechanischer Last berücksichtigen.

2.3.3.1 Halswachstum durch Kohäsivkräfte

Zwei linear elastische sphärische Partikel befinden sich in Kontakt, zusammengehalten über anziehende Kohäsivkräfte. In der Kontaktfläche sind die Partikel in diesem Zustand auf Druck belastet. Ringförmig (vgl. [Derjaguin, et al., 1975]) um den Kontakt ziehen sich die Oberflächen der beiden Kugeln über eine Länge der kohäsiven Zone δ gegenseitig an. Als Resultat liegt im Inneren der Partikel ein inhomogener Spannungszustand vor. Wird das mechanische Verhalten der Kugeln nun von linear elastisch zu viskos verändert (überschreiten von T_g) können die Partikel durch Materialfluss den Spannungszustand homogenisieren. Dabei erfolgt der Materialfluss vom inneren druckbelasteten Bereich in den äußeren zugbelasteten Bereich. Dadurch vergrößert sich der Kontaktradius. Gleichzeitig verschiebt sich die kohäsive Zone hin zu größeren Radien [Lin, et al., 2001].

Zur Beschreibung der Verdichtung durch Kohäsivkräfte können Modelle aus der Bruchmechanik herangezogen werden. Anstatt einer Rissöffnung wird jedoch der umgekehrte Fall der Risschließung betrachtet. [Schapery, 1989] entwickelte eine solche Theorie für die Risschließung in viskoelastischen Materialien. Er nahm dafür an, dass sich die gegenüberliegenden Oberflächen vor der Risspitze gegenseitig anziehen. Das daraus resultierende Spannungsfeld, welches die Risschließung bewirkt, kann nun analog zur Rissöffnung mit einem zeitabhängigen Spannungsintensitätsfaktor $K_I(t)$ beschrieben werden. Eine Lösung für $K_I(t)$ für einen kohäsive Kugelkontakt

wurde von [Hui, et al., 1998] vorgestellt. Diese wurde von [Lin, et al., 2001] verwendet, um den durch Kohäsivkräfte anwachsenden relativen Kontakthals zu bestimmen. Dieser kann in Abhängigkeit der Kriechnachgiebigkeit $C(t)$ mit

$$\left(\frac{a}{R}\right)^7 = 14\pi^3 \frac{\gamma}{R} \left(\frac{\delta_c}{R}\right)^2 C(t) \quad (2.29)$$

angegeben werden. Mit Gleichung (2.7) erhält man für ein Material mit Maxwell-Verhalten die nachfolgende analytische Gleichung.

$$\left(\frac{a}{R}\right)^7 = \frac{7\pi^3 \gamma}{2 R} \left(\frac{\delta_c}{R}\right)^2 \frac{t}{\eta} \quad (2.30)$$

Aus Gründen der Einfachheit wurde für diese Herleitung der Ansatz nach [Barenblatt, 1959; Dugdale, 1960] verwendet (siehe Abbildung 2.16 rechts). Dieser nimmt an, dass die Anziehungskraft der gegenüberliegenden Oberflächen über eine definierte Länge δ_c (Cut-Off-Distance) konstant bleibt. Die Höhe der Anziehungskraft ist dabei abhängig von der Oberflächenenergie γ des verwendeten Materials. Aus der Gleichung geht ebenfalls hervor, dass durch Kohäsivkräfte getriebenes Sinterhalswachstum stoppt, wenn δ_c zu Null wird.

2.3.3.2 Freies Sintern nach Frenkel

Die klassische Beschreibung viskoser Verdichtungsprozesse erfolgt meist allein mit dem Modell von [Frenkel, 1945]. Dieses geht davon aus, dass jedes nicht durch externe Kräfte belastete System bestrebt ist, seine Gesamtenergie zu verringern. Damit dies geschehen kann, muss die Energie ΔU_D aufgebracht werden, mit der die Partikel verformt werden. Der Energiegewinn durch Minimierung der Oberfläche ΔU_S ermöglicht dies. Mit der Energieerhaltung

$$\Delta U_S = \Delta U_D \quad (2.31)$$

leitete [Frenkel, 1945] nun eine analytische Gleichung für das Kontakthalswachstum zweier sphärischer Partikel her.

$$\left(\frac{a}{R}\right)^2 = \frac{3 \gamma t}{2 R \eta} \quad (2.32)$$

Wird für diesen Sintermechanismus eine gekrümmte Sinterhalsgeometrie angenommen, so kann der Übergang vom „zipping“ zum „stretching“ nun mit einem Wechsel des Verdichtungsmechanismus (von Gleichungen (2.30) zu Gleichung (2.32)) beschrieben werden. Hauptunterschied ist neben der zeitlichen Komponente durch Wechsel des Exponenten von 7 nach 2 auch das Wegfallen der geometrischen Größe δ_c und damit dem Verschwinden der kohäsiven Anziehung. Alle übrigen Komponenten, sowie deren Verhältnis bleiben erhalten.

Tabelle 2.1: Werte für den Übergang „zipping“ nach „stretching“ in Abbildung 2.18.

Variable	Wert
Radius R	$5 \mu\text{m}$
Viskosität η	10^{10} Pa s
Oberflächenenergie γ	$0,35 \text{ N/m}$
Cut-Off-Distance δ_c	2 nm

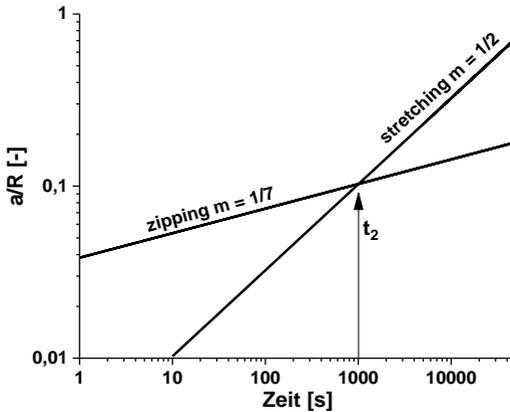


Abbildung 2.18: Übergang vom „zipping“ zum „stretching“ Sintermodus.

Der Wechsel wird in Abbildung 2.18 verdeutlicht. Dort sind die Gleichungen (2.30) und (2.32) in einem doppeltlogarithmischen Plot unter Nutzung der Daten aus Tabelle 2.1 dargestellt. Gleichung (2.30) liefert zu Beginn des Kontaktwachstums höhere Werte für den relativen Halsradius. Die Verdichtung erfolgt somit anfangs hauptsächlich über den „zipping“ Mode. Bei der

Zeit t_2 erfolgt der Wechsel des Sintermodus. Das Modell von Frenkel liefert nun höhere Werte für den relativen Sinterhals. Der Wechsel kann auch als kontinuierlicher Übergang von einem spitzen zu einem gekrümmten Sinterhals betrachtet werden. Es muss dabei jedoch beachtet werden, dass im Modell von [Frenkel, 1945] keine Halsgeometrie berücksichtigt wird.

2.3.3.3 Lastunterstütztes Verdichten

Das Modell von [Lee und Radok, 1960] kann für das rein mechanische Aneinanderdrücken zweier Partikel ohne Einfluss der Oberflächenenergie angewendet werden. Für die Lösung dieses Verdichtungsprozesses wurde der Hertz'sche Ansatz verwendet und für viskose Materialien erweitert. Das Kontakthalswachstum wird, in Abhängigkeit der Kriechnachgiebigkeit $C(t)$, mit

$$\left(\frac{a}{R}\right)^3 = \frac{3}{16} \frac{F}{R^2} C(t) \quad (2.33)$$

angegeben. Unter der Annahme dass $C(t)$ mit einem Potenzgesetz (siehe Abschnitt 2.2.4) beschreibbar ist und ein Maxwell-Materialverhalten vorliegt, kann das Halswachstum in analytischer Form mit

$$\left(\frac{a}{R}\right)^3 = \frac{3}{64} \frac{F}{R^2} \frac{t}{\eta} \quad (2.34)$$

angegeben werden. Die Triebkraft kommt in diesem Fall allein aus der Kraft F .

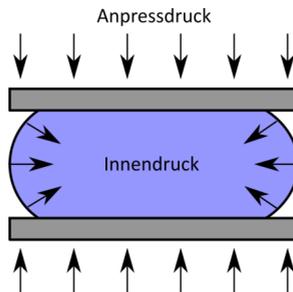


Abbildung 2.19: Mechanische Gleichgewicht beim viskosen Verformen einer Kugel.

Da [Lee und Radok, 1960] mit Gleichung (2.34) die Oberflächenspannung nicht berücksichtigen, erlaubt dieses Modell unendliches Halswachstum. Wird diese berücksichtigt, kann der Gleichgewichtszustand mit dem Modell nach [Charles, et al., 1960] bestimmt werden. Wird beispielsweise eine viskose Kugel zwischen zwei steifen Platten mit einer einachsigen konstanten Kraft belastet, wird deren Oberfläche in den Kontaktpunkten abgeplattet. Dies führt zu einer Höhenabnahme in Kraftwirkrichtung und einer gleichzeitigen Erhöhung des Krümmungsradius der freien Kugeloberfläche. Dargestellt wird dies in Abbildung 2.19. Die Spannung σ , welche an der Kontaktfläche anliegt lässt sich mit

$$\sigma = \frac{F}{\pi a^2} \quad (2.35)$$

bestimmen. An der freien Oberfläche wirkt der mechanischen Spannung nun der von der Oberflächenspannung induzierte Innendruck Δp entgegen, welche mit der Laplace Gleichung zu

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.36)$$

bestimmt werden kann. Das mechanische Gleichgewicht wird erreicht, wenn σ und Δp gleich sind

$$\sigma = \Delta p \quad (2.37)$$

Unter der Annahme kleiner Verformungen haben [Charles, et al., 1960] bestimmt, dass dieses für geringe Verformungen bei der Kraft

$$F = 2\pi a^2 \left(\frac{\gamma}{R} \right) \quad (2.38)$$

erreicht wird. Eine Umstellung von Gleichung (2.38) liefert den maximal möglichen relativen Sinterhals, der durch rein mechanisches Verformen erreicht werden kann.

$$\left(\frac{a}{R} \right)^2 = \frac{1}{2\pi} \frac{F}{R\gamma} \quad (2.39)$$

Dieser ist abhängig vom dimensionslosen Faktor $F/R\gamma$, der uns bereits bei der Beschreibung des elastischen Kontaktes in den Gleichungen (2.19) sowie (2.26) begegnet ist.

2.3.3.4 Lastunterstütztes Sintern nach Rumpf

Aufbauend auf Frenkels Arbeit veröffentlichte [Rumpf, et al., 1976] ein weiteres Modell zum Sintern. Darin berücksichtigte er sowohl die Oberflächenenergie γ als auch eine angelegte äußere Kraft F . Er erweiterte dazu den Frenkel'schen Energieansatz aus Gleichung (2.22) zu

$$P_F + P_S = P_{D,K} + P_{D,H} + P_{O,S} \quad (2.40)$$

Dabei sind P_F und P_S die für die an einem Sinterhals dissipierte Leistung der Kraft F und der Oberfläche S . $P_{D,K}$ ist die dissipierte Leistung in der Kugel, $P_{D,H}$ im neugeschaffenen Sinterhals. $P_{O,S}$ ist die Leistung, die erbracht werden muss, um die wachsende Sinterhalsoberfläche zu schaffen. Für den relativen Sinterhalsradius gibt er unter Vernachlässigung höherer Terme

$$\left(\frac{a}{R}\right)^2 = \left(\frac{8\gamma}{5R} + \frac{2F}{5\pi R^2}\right) \frac{t}{\eta} \quad (2.41)$$

an. Das Sinterhalswachstum erfolgt somit als Superposition der beiden Triebkräfte γ und F . Beim direkten Vergleich von Gleichung (2.32) mit (2.41) ohne äußere Krafteinwirkung ($F = 0$) lässt sich bereits erkennen, dass die oberflächengetriebene Verdichtung nach Rumpf wegen des Vorfaktors geringfügig schneller abläuft. Zusätzliche mechanische Kräfte ($F > 0$) führen zu einer weiteren Beschleunigung des Sinterhalswachstums.

In [Rumpf, et al., 1976] wurde nur eine vereinfachte Gleichung angegeben. Werden alle Terme berücksichtigt, erhält man eine rekursive Gleichung die über entsprechende Näherungsverfahren gelöst werden kann.

$$\frac{4}{3}\left(\frac{a}{R}\right)^3 + \frac{5}{3}\left(\frac{a}{R}\right)^2 = \left[\frac{\gamma}{R}\left(2 - 3\left(\frac{a}{R}\right)\right) + \frac{F}{\pi R^2}\right] \frac{t}{\eta} \quad (2.42)$$

Die erweiterte Gleichung zeigt, dass der Einfluss der Oberflächenenergie als Triebkraft mit zunehmender Halsgröße abnimmt, der Einfluss der mechanischen Last jedoch konstant bleibt. Ein direkter Vergleich der beiden Terme in der Klammer der vereinfachten Lösung liefert die Kraft

$$F = 4\pi\gamma R \quad (2.43)$$

die notwendig ist, um in einem Zweipartikelsystem gleichviel Triebkraft auf mechanischem Wege zuzuführen wie von der Oberfläche bereitgestellt wird. Alternativ auch in dimensionsloser Form

$$\frac{F}{R\gamma} = 4\pi. \quad (2.44)$$

2.3.4 Einfluss keramischer Partikel/Kristalle auf die Viskosität

Die Geschwindigkeit aller vorgestellten Verdichtungsmodelle ist von der Viskosität abhängig. Wird diese erhöht, verlangsamen sich die Prozesse, bei einer Verringerung laufen diese schneller ab. Die Verdichtungsgeschwindigkeit kann somit über die Viskosität eingestellt werden. Dies kann zum einen über die Glaszusammensetzung geschehen oder über die Zugabe keramischer Partikel. Die Kristallisation eines Glases vereint beide Effekte. Die Zusammensetzung des Restglases verändert sich und es entstehen keramische Partikel im Glas.

Wird ein Glas mit festen Partikeln versetzt, erhöht sich messbar seine Viskosität [Boccaccini, 1998]. Diese Erhöhung resultiert aus der zusätzlichen Kraft, die benötigt wird, die Glasphase um die Partikel herum zu bewegen. Nach [Stokes, 1856] ist die Viskosität

$$\eta = \frac{F}{6\pi Rv} \quad (2.45)$$

eines Mediums bestimmt über die Kraft F , die benötigt wird, um eine feste Kugel mit Radius R mit einer Geschwindigkeit v durch dieses hindurchzubewegen. Größere Partikel benötigen somit eine höhere Kraft, um sie mit gleicher Geschwindigkeit durch das viskose Medium zu bewegen.

Abbildung 2.20 verdeutlicht die Beeinflussung der Viskosität anhand der Veränderung einer Viskositätskurve. Aufgetragen ist der Logarithmus der Viskosität über der Temperatur. Die Kurven zeigen die Viskositätsverläufe von reinem Quarzglas, einem Kalk-Natron-Glas und demselben Kalk-Natron-Glas mit Zusatz von 50 % steifen und nichtinteragierenden sphärischen Partikeln. Die Daten für die Gläser wurde aus [Nascimento, et al., 2007] entnommen, die Veränderung durch Partikel wurde mit dem analytischen Verfahren nach [Boccaccini, 1998] berechnet. Dieses definiert die Viskosität η mit

$$\eta = \eta_0(1 + f)^m \quad (2.46)$$

wobei η_0 die Viskosität der Glasmatrix ist, f der Phasenanteil der Partikel und m eine Funktion, die deren Form beschreibt. Für sphärische Partikel wird $m = 1/3$.

Die Glasübergangstemperatur von Quarzglas liegt bei ca. 1170 °C. Durch Zugabe von Na_2O und CaO kann diese wie in Abbildung 2.20 auf etwa 550 °C abgesenkt werden. Gibt man dem Glas nun Partikel hinzu erhöht sich die Viskosität des dadurch entstehenden Verbundes um mehrere Größenordnungen. Wie bereits erwähnt, kann die Viskositäts-erhöhung auch durch Kristallisation des Glases erfolgen. Dabei kann die Kristallisationskinetik durch Veränderung der Zusammensetzung eingestellt werden.

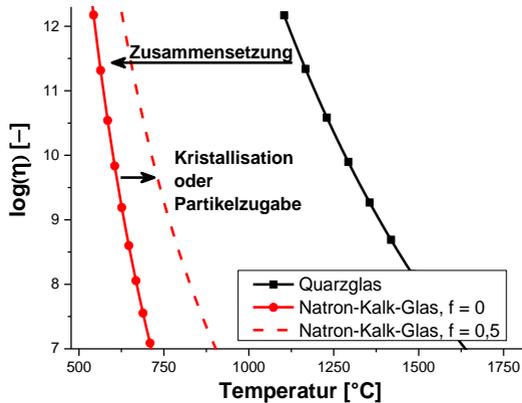


Abbildung 2.20: Veränderung der Viskosität durch Veränderung der Zusammensetzung und Kristallisation oder Partikelzugabe.

[Eichler, et al., 1999] haben gezeigt, dass durch Zugabe von feinkörnigem MgO zu einem Bariumsilikat, dessen Kristallisationsbeginn zu tieferen Temperaturen verschoben werden kann. Pulverpresslinge blieben dadurch bei gleicher Temperatur formstabiler. Neben der Zusammensetzung spielt auch die Partikelgröße eine entscheidende Rolle. [Reis, et al., 2010] haben in DTA Messungen gezeigt, dass die Kristallisationstemperatur mit zunehmender Partikelgröße zu höheren Temperaturen verschoben wird, die Glasübergangstemperatur hingegen bleibt unverändert. [Lara, et al., 2004]

geben an, das für die Herstellung einer guten und möglichst dichten Fügung, die Verdichtung vor der Kristallisation stattfinden muss.

2.4 Sintern von Pulverpackungen unter Last

In einem real sinternden System sind mehr als zwei Partikel anzutreffen. Die kontinuumsmechanische Beschreibung der Verdichtung erfolgt dabei häufig anhand zylinderförmiger Presskörper. Wirken keine äußeren Kräfte oder Felder spricht man von einem „freien“ Sinterprozess. Die Verdichtung erfolgt dann typischerweise hydrostatisch, in alle Raumrichtungen gleich. Werden zusätzliche Kräfte oder Felder angelegt, verändert sich der innere Spannungszustand und in Folge die Geometrie des resultierenden Sinterkörpers [Bordia, et al., 1988a].

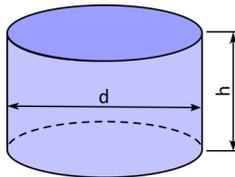


Abbildung 2.21: Geometrie Sintern unter Last.

Der hydrostatische Spannungszustand kann nun mit nur einer Spannung Σ beschrieben werden, die in alle Raumrichtungen gleichermaßen wirkt. Σ wird auch als Sinterspannung oder Sinterpotential bezeichnet [Bordia, et al., 1988a]. Das Sinterpotential kann näherungsweise mit der Young-Laplace Gleichung (2.11) bestimmt werden. Für eine Pulverpackung gleich großer sphärischen Kugeln wird diese zu

$$\Sigma = \frac{2\gamma}{R} \quad (2.47)$$

und entspricht somit der Druckdifferenz in einem sphärischen Flüssigkeitstropfen zur Umgebung. Darin ist γ die Oberflächenenergie und R der Tropfenradius. In tensorieller Schreibweise lässt sich der Sinterspannungszustand σ_{ij} folgendermaßen darstellen.

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \Sigma & 0 & 0 \\ 0 & \Sigma & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma \end{bmatrix} \quad (2.48)$$

Das Sinterpotential Σ ist keine konstante Größe, sondern verändert sich mit fortschreitender Verdichtung [Gregg, et al., 1973]. Zu Beginn des Sinterprozesses steigt dieses bis zu einem Maximalwert an, gegen Ende der Verdichtung sinkt sie dann wieder auf null ab. Die Sinterspannung und damit auch der Spannungstensor werden somit zeitabhängig.

2.4.1 Einfluss einachsiger Spannungen auf den Sinterprozess

Wird ein Pulverpressling mit einem Durchmesser d während der Verdichtung axial und einachsig mit einer Spannung

$$\sigma_z = F/\pi(d/2)^2 \quad (2.49)$$

belastet, verändert sich der Gesamtspannungszustand im Sinterkörper. Im Spannungstensor eingetragen verändert dies die z-Komponente, wodurch sich leicht erkennen lässt, dass kein hydrostatischer Spannungszustand mehr vorliegt.

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \Sigma & 0 & 0 \\ 0 & \Sigma & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma + \sigma_z \end{bmatrix} \quad (2.50)$$

Ungeachtet dessen lässt sich jeder Spannungstensor in einen hydrostatischen σ_{ij}^H und in einen deviatorischen Anteil σ_{ij}^D zerlegen [Kienzler, et al., 2009]. Es gilt

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^H + \sigma_{ij}^D \quad (2.51)$$

mit

$$\sigma_{ij}^H = \frac{1}{3} \sigma_{kk} \delta_{ij} \quad \text{und} \quad \sigma_{ij}^D = \sigma_{ij} - \frac{1}{3} \sigma_{kk} \delta_{ij}. \quad (2.52)$$

Darin ist δ_{ij} das Kronecker Symbol. Bei einem rein hydrostatischen Spannungszustand werden alle Komponenten des Deviators zu Null und es erfolgt eine reine Verdichtung. Dies wäre auch der Fall, wenn der Sinterkörper in alle drei Raumrichtungen mit der gleichen Spannung beaufschlagt wird (z.B. beim Heißisostatischen Pressen). Wird der deviatorische Anteil ungleich null, wird der Sinterkörper zusätzlich nicht-verdichtend verformt

(Kriechdehnung). Der hydrostatische Spannungstensor beschreibt damit die Verdichtungsspannungen, der deviatorische die Verformungsspannungen [Raj, 1982].

Der Verlauf der Sinterspannung kann über indirekte Verfahren bestimmt werden. Beispielsweise durch Anlegen einer Gegenkraft, die der Sinterspannung entgegenwirkt [Gregg, et al., 1973] oder durch lineare Extrapolation der Verdichtungsraten bei verschiedenen hohen angelegten mechanischen Spannungen [Venkatachari, et al., 1986; Zuo, et al., 2003].

2.4.2 Trennung von Verdichtung und Kriechen

Neben der Spannung kann auch die Dehnung für die Beschreibung des Verdichtungsverhaltens herangezogen werden. Dehnungen können im Vergleich zu der auftretenden Sinterspannung direkt gemessen werden. Deren Messung erfolgt dann beispielsweise an Proben aus Abbruchversuchen oder in situ über angelegte Lineardehnungsaufnehmer [Venkatachari, et al., 1986] oder mittels geeigneter Lasermesstechnik [Zuo, et al., 2003]. Alternativ kann, wie in dieser Arbeit, die Messung der Dehnung über optische Dilatometrie erfolgen.

Analog zum Spannungstensor kann der Verzerrungstensor ε_{ij} definiert und in einen hydrostatischen ε_{ij}^H (Volumendehnung) und einen deviatorischen ε_{ij}^D (Kriechdehnung) Anteil zerlegt werden [Kienzler, et al., 2009]. Es gilt

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^H + \varepsilon_{ij}^D \quad (2.53)$$

mit

$$\varepsilon_{ij}^H = \frac{1}{3} \varepsilon_{kk} \delta_{ij} \quad \text{und} \quad \varepsilon_{ij}^D = \varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \varepsilon_{kk} \delta_{ij}. \quad (2.54)$$

Zur einfacheren Bewertung ist es zweckmäßig, die beiden Tensoren in eine skalare Form zu überführen. Unter Verwendung der drei Hauptdehnungen $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ und ε_3 kann nach [Raj, 1982] für die Volumendehnung

$$\varepsilon_\rho = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (2.55)$$

und für die Kriechdehnung

$$\varepsilon_c = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{1}{2} [(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)^2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)^2]} \quad (2.56)$$

verwendet werden.

Für zylindrische Probenkörper können die Hauptdehnungen direkt mit der Radial- ε_r und Axialdehnung ε_z ausgedrückt werden. Wegen der Symmetrie gilt $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_r$ und $\varepsilon_3 = \varepsilon_z$. Die Gleichungen (2.55) und (2.56) können dadurch auf zwei messbare Dehnungen vereinfacht werden.

$$\varepsilon_\rho = \varepsilon_z + 2\varepsilon_r \quad (2.57)$$

$$\varepsilon_c = \frac{2}{3} |\varepsilon_z - \varepsilon_r| = \frac{1}{3} |3\varepsilon_z - \varepsilon_\rho| \quad (2.58)$$

Gleichung (2.56) unterscheidet sich von der in der Kontinuumsmechanik angegebenen Oktaederscherverzerrung. Diese wird mit

$$\frac{1}{2} \gamma_{okt} = \frac{1}{3} \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)^2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)^2} \quad (2.59)$$

angegeben [Kienzler, et al., 2009], wodurch sich die Formulierung der Kriechdehnung zu

$$\varepsilon_c = \frac{\sqrt{2}}{6} |3\varepsilon_z - \varepsilon_\rho| \quad (2.60)$$

verändert. Die Volumendehnung bleibt gleich. Die beiden Lösungen (2.58) und (2.60) unterscheiden sich dabei um einen konstanten Faktor $1/\sqrt{2}$. Für rein vergleichende Untersuchungen können beide Gleichungen angewendet werden. In dieser Arbeit werden zur Bestimmung der Verdichtungs- und Kriechdehnung die Gleichungen (2.57) und (2.60) verwendet. Durch zeitliche Ableitung der Verdichtungs- und Kriechdehnung erhält man die Verdichtungs- und Kriechdehnrate.

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon}_\rho &= \frac{d}{dt} \varepsilon_\rho \\ \dot{\varepsilon}_c &= \frac{d}{dt} \varepsilon_c \end{aligned} \quad (2.61)$$

Wenn die deviatorische Komponente des Dehnratentensors vernachlässigbar klein ist, können die Verdichtungs- und die Kriechrate mit der Sinter-
spannung Σ und der axial aufgebrauchten Spannung σ_z bestimmt werden

[Rahaman, 2008]. Dazu müssen jedoch weitere Parameter bekannt sein. Es gilt dann

$$\dot{\varepsilon}_\rho = \frac{1}{\eta_\rho} \Sigma \phi \quad (2.62)$$

und

$$\dot{\varepsilon}_c = \frac{1}{\eta_c} \sigma_z \phi. \quad (2.63)$$

Darin sind η_ρ und η_c die Volumen- und Kriechviskosität. ϕ ist der Spannungsintensivierungsfaktor, welcher das Verhältnis der wahren im Inneren vorliegenden Spannung σ (2.35) zur äußeren theoretischen aufgelegten Spannung darstellt.

$$\phi = \frac{\sigma}{\sigma_z}. \quad (2.64)$$

Dieser verringert sich mit zunehmender Sinterhalsgröße kontinuierlich [Rahaman, 2008]. Das Verhältnis aus Verdichtungs- und Kriechrate lässt sich nun unter der Annahme von $\eta_\rho \approx \eta_c$ mit

$$\frac{\dot{\varepsilon}_\rho}{\dot{\varepsilon}_c} = \frac{\Sigma}{\sigma_z} \quad (2.65)$$

angeben [Rahaman, 2008]. Das Verhältnis der Dehnraten, gemessen an verschiedenen Materialien nimmt dabei im mittleren Bereich der Verdichtung einen nahezu konstanten Wert an. Dargestellt ist dies anhand verschiedener Keramiken und Glas in Abbildung 2.22 [Chu, et al., 1989; Rahaman, 2008]. Im Verlaufe dieser Arbeit wird gezeigt, dass dies nicht für den Anfangs- und Endbereich des Sinterprozesses gilt. Ebenso weicht das Verhältnis von einem konstanten Wert ab, wenn ein Kristallisationsprozess stattfindet.

2.4.3 Constrained Sintering

Unter dem Begriff „Constrained Sintering“ werden Sinterprozesse zusammengefasst, die nicht „frei“ und damit nichthydrostatisch verdichten. Volumendehnung und Kriechdehnung treten hierbei gemeinsam auf. Ein Sinterprozess erfolgt nicht immer unter optimalen Bedingungen. In vielen Fällen führen äußere und/oder innere Einflüsse zu einer Veränderung des

Verdichtungsablaufes. Beispiele dafür sind in Abbildung 2.23 dargestellt (Anm.: Nicht dargestellt ist die Verdichtung von Partikelpackungen mit unterschiedlichen Partikelgrößen, da diese äußerlich betrachtet meist hydrostatisch verdichten). Beispiel A zeigt eine inhomogen verdichtende Probe, die wegen der nichthomogenen Partikelpackung im oberen linken und unteren rechten Bereich mit unterschiedlichen Raten verdichtet wird. Beispiel B zeigt den Einfluss von steifen nicht sinterfähigen Partikeln. Auch die Kristallisation eines Glases während der Verdichtung fällt in diese Kategorie. Beispiel C zeigt den Einfluss äußerer Beschränkungen. Dabei haftet der Sinterkörper an zwei steifen Platten wodurch der horizontale Sinterprozess in Plattennähe verhindert wird. Findet keine Anhaftung statt, muss mindestens die Reibung zwischen den beiden Materialien mit überwunden werden. Beispiel D zeigt den Einfluss äußerer Lasten, die, wenn nicht hydrostatisch aufgebracht, ebenfalls zu einem eingeschränkten Verdichtungsverhalten führen. Die Fälle C und D kommen häufig gemeinsam vor und werden im Folgenden noch einmal genauer untersucht [Bordia, et al., 1988a ,b und c].

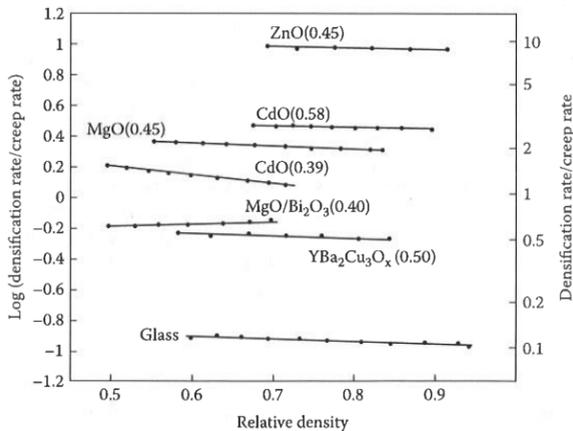


Abbildung 2.22: Das Verhältnis von Verdichtungs- zur Kriechrate im Mittleren Stadium der Verdichtung für verschiedene Materialien. Entnommen aus [Rahaman, 2008].

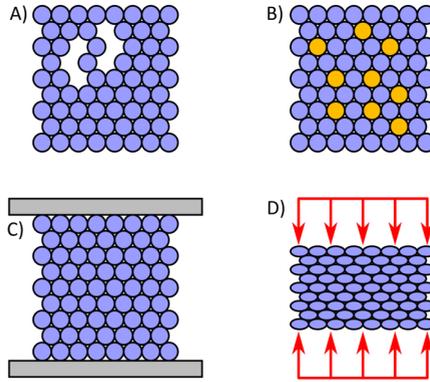


Abbildung 2.23: Constrained Sintering, A) Inhomogene Packungsdichte, B) Steife Partikel oder Kristallisation, C) Reibung oder Anhaftung an dichten steifen Oberflächen, D) nicht hydrostatisch aufgebrauchte äußere Lasten.

Beim freien Sintern erfolgt die Verdichtung in alle Raumrichtungen x , y und z gleichermaßen. Für die Dehnraten lässt sich dann die Beziehung

$$\dot{\epsilon}_x = \dot{\epsilon}_y = \dot{\epsilon}_z = \dot{\epsilon}_f \quad (2.66)$$

festhalten wobei $\dot{\epsilon}_f$ als freie Dehnrade bezeichnet wird. Die Verdichtungsdehnrade $\dot{\epsilon}_p$ ergibt sich somit zu

$$\dot{\epsilon}_p = 3\dot{\epsilon}_f \quad (2.67)$$

Unter Einfluss einer mechanischen Spannung stellen sich in x , y und z -Richtung unterschiedliche Dehnraten ein. Es gelten die folgenden Grundgleichungen [Bordia, et al., 1988a].

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_x &= \dot{\epsilon}_f + \frac{1}{E_p} [\sigma_x - \nu_p(\sigma_y + \sigma_z)] \\ \dot{\epsilon}_y &= \dot{\epsilon}_f + \frac{1}{E_p} [\sigma_y - \nu_p(\sigma_x + \sigma_z)] \\ \dot{\epsilon}_z &= \dot{\epsilon}_f + \frac{1}{E_p} [\sigma_z - \nu_p(\sigma_x + \sigma_y)] \end{aligned} \quad (2.68)$$

Darin sind E_p und ν_p die porositätsabhängige einachsige Viskosität und die ebenfalls porositätsabhängige viskose Querkontraktionszahl. Wird am Sinterkörper ein hydrostatischer Zugspannungszustand ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = -\Sigma$)

angelegt, kann aus den Gleichungen (2.68) die Sinterspannung, bzw. das Sinterpotential Σ zu

$$\Sigma = 3K_p \dot{\epsilon}_f \quad (2.69)$$

bestimmt werden. Darin ist K_p der porositätsabhängige viskose Bulkmodul [Bordia, et al., 1988a und b]. Für ein dichtes Glas nehmen die viskosen Konstanten die Werte $E_0 = 3\eta$, $\nu_0 = 0,5$, $G_0 = \eta$ und $K_0 = \infty$ an. Bei porösen Körpern sind diese Materialkennwerte vom relativen Dichtezustand des Materials abhängig. Diese können anhand eines geometrischen Modells [Scherer, 1979] mit

$$\frac{E_p}{\eta} = \frac{3\rho}{3 - 2\rho} \quad (2.70)$$

$$\nu_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\rho}{3 - 2\rho} \right)^{0,5} \quad (2.71)$$

$$\frac{G_p}{\eta} = \frac{3\rho}{6 - 4\rho + (3\rho - 2\rho^2)^{0,5}} \quad (2.72)$$

$$\frac{K_p}{\eta} = \frac{\rho}{3 - 2\rho - (3\rho - 2\rho^2)^{0,5}} \quad (2.73)$$

bestimmt werden. Darin ist ρ die relative Dichte des Sinterkörpers. Aus den Gleichungen wird ersichtlich, dass alle viskosen Konstanten monoton mit der Dichte bis zum oben angegebenen Grenzwert für dichte Materialien ansteigen. Ein sich verdichtendes Glas verändert somit stetig sein mechanisches Verhalten.

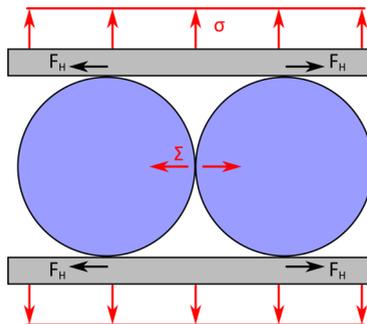


Abbildung 2.24: Zwischen Platten unter einer äußeren Last sinternde Glaskugeln.

Im Folgenden wird die Kombination aus Fall C und D gemeinsam untersucht. Zwei sich berührende Kugeln sind dazu zwischen zwei Platten eingespannt. Die Anordnung ist in Abbildung 2.24 dargestellt. Zwischen den Kugeln wirkt die Sinterspannung $\sigma_x = \sigma_y = \Sigma$. Die Kugeln haften an den Platten, wodurch deren horizontale Verschiebung verhindert wird ($\dot{\varepsilon}_x = \dot{\varepsilon}_y = 0$). Angelegt an den Platten wirkt zusätzlich die Last $\sigma_z = \sigma$. Die Verdichtungsrate kann nun allein über die Verdichtungsrate in z-Richtung angegeben werden.

$$\begin{aligned}\dot{\varepsilon}_\rho = \dot{\varepsilon}_z &= \left(\frac{1 + \nu_p}{1 - \nu_p} \right) \left[\dot{\varepsilon}_f + \sigma \frac{(1 - 2\nu_p)}{E_p} \right] \\ &= \left(\frac{1 + \nu_p}{1 - \nu_p} \right) \left[\frac{\Sigma + \sigma}{3K_p} \right].\end{aligned}\quad (2.74)$$

Wird die äußere Last entfernt, erhält man den Fall einer eingeschränkt sinternden und vollständig anhaftenden Schicht.

$$\dot{\varepsilon}_\rho = \dot{\varepsilon}_z = \left(\frac{1 + \nu_p}{1 - \nu_p} \right) \dot{\varepsilon}_f \quad (2.75)$$

Aus der lastabhängigen (2.74) und lastunabhängigen (2.75) Formulierung ergeben sich die folgenden Zusammenhänge. Ein poröser Körper der zwischen zwei Platten gesintert wird und an diesen anhaftet, verdichtet stets langsamer als eine frei sinternde Probe. Der Unterschied der Verdichtungsrate ist dann abhängig von der dichteabhängigen viskosen Querkontraktionszahl (2.75). Die geringere Verdichtungsrate kann mit Hilfe einer angelegten Drucklast (2.74) zu höheren Verdichtungsraten getrieben werden [Bordia, et al., 1988a].

Wird an den Platten eine genügend hohe Zuglast angelegt, kann der Sinterprozess gestoppt, und in Folge die aktuelle Sinterspannung bestimmt werden. Demonstriert wurde dies an Kupferdrähten [Gregg, et al., 1973]. Allgemein kann festgehalten werden, dass der eingeschränkte Sinterprozess zwischen zwei Platten unterbrochen werden kann, wenn die Summe der Triebkräfte null wird.

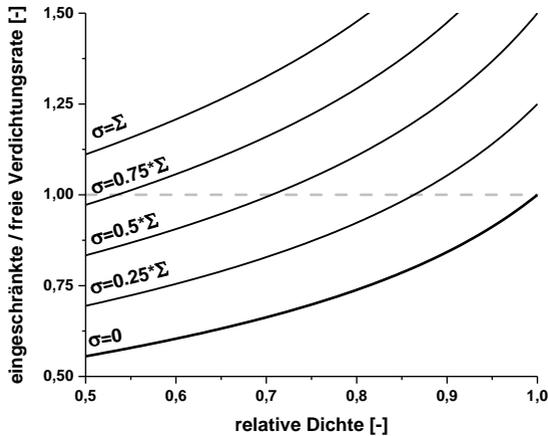


Abbildung 2.25: Das Verhältnis der Verdichtungsrate eines eingeschränkten zum freien Sinterprozess in Abhängigkeit der relativen Dichte.

Abbildung 2.25 zeigt das Verhältnis der eingeschränkten (2.75) zur freien Verdichtungsrate (2.67) für den Fall ohne Last ($\sigma = 0$) sowie verschiedene Lasten bis $\sigma = \Sigma$. Auf der x-Achse ist die relative Dichte aufgetragen. Ist keine zusätzliche Last angelegt, zeigt sich, dass der eingeschränkte Sinterkörper ($\sigma = 0$) niemals die Verdichtungsrate des freien Sinterkörpers erreicht. Erst durch Auflegen einer Last kann diese überschritten werden, jedoch erst nach Überschreiten einer bestimmten relativen Dichte. Entspricht die Last σ der halben Sinterspannung geschieht dies etwa bei Erreichen von 70 % der relativen Dichte.

2.5 Bruchmechanische Grundlagen

Im Laufe des Verdichtungs- und Kristallisationsprozesses beginnt der Sinterkörper am Substrat anzuhafte. Um diesen Vorgang quantitativ beschreiben zu können wird ein bruchmechanisches Experiment herangezogen, der Vierpunkt-Biege-Versuch nach [Charalambides, et al., 1989] mit der Probenmodifikation nach [Hofinger, et al., 1998].

Ermittelt wird in diesem Versuch die Energiefreisetzungsrates G an der Grenzfläche von Stahl zu Glaskeramik. Die Energiefreisetzungsrates ist defi-

niert über die an der Probe verrichteten Arbeit dW und der freiwerdenden elastischen Energieänderung dU bei fortschreitendem Risswachstum dS [Munz, et al., 1989]. Es gilt

$$G = \frac{dW}{dS} - \frac{dU}{dS} \quad (2.76)$$

Die Bewertung erfolgt dabei immer entlang des Rissverlaufs. Geschieht dies in einem homogenen Material, entstehen zwei energetisch gleiche Rissufer. Die Energiefreisetzungsrates wird zu

$$G = 2\gamma \quad (2.77)$$

wobei γ die Oberflächenenergie des Materials ist. Breitet sich der Riss an einer Grenzfläche aus, entstehen zwei Rissufer mit unterschiedlicher Oberflächenenergie γ_1 und γ_2 . Die Energiefreisetzungsrates setzt sich dann aus der Summe der beiden Oberflächenenergien zusammen

$$G = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (2.78)$$

2.5.1 Der Vier-Punkt-Biegeversuch nach Charalambides

Die Anbindung zweier Materialien lässt sich mit dem Vier-Punkt-Biegeversuch nach [Charalambides, et al., 1989] charakterisieren. Die Probengeometrie ist in Abbildung 2.26 dargestellt. Sie besteht aus einem steifen Substratbalken auf dem zwei symmetrisch angeordnete Schichten aufdrückt sind, so dass in der Mitte eine Nut verbleibt. Für die Ermittlung der Energiefreisetzungsrates ist die Symmetrie der Schichten nicht notwendig, jedoch vereinfacht dies die Probenherstellung [Malzbender, et al., 2003].

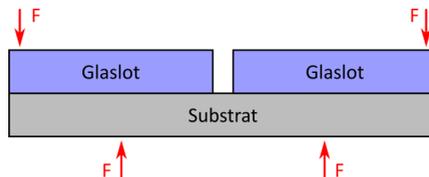


Abbildung 2.26: Aufbau des Vier-Punkt-Biegeversuchs nach Charalambides.

Beim Überschreiten einer bestimmten Last bildet sich ein Anriss, der, bedingt durch die Biegebelastung, in Richtung der Grenzfläche verläuft. Verlängert sich der Riss an der Grenzfläche, wird dies dadurch kenntlich, dass die aufgebrachte Druckkraft (und damit auch das Biegemoment) konstant bleiben. Mit dieser Plateaukraft wird dann die **Steady-State-Energiefreisetzungsrate** G_{ss} bestimmt.

Bei Belastung der Biegeprobe erhöht sich die innere Energie

$$U = \frac{M_b^2(1 - \nu^2)}{2EI} \quad (2.79)$$

der belasteten Charalambides-Probe. Darin ist M_b das auf die Breite bezogene Biegemoment

$$M_b = \frac{F_{Pl}l}{2b}. \quad (2.80)$$

Darin sind E der Elastizitätsmodul, ν die Querkontraktionszahl, I das Flächenträgheitsmoment, l der Abstand zwischen innerem und äußeren Auflager und b die Probenbreite.

Wird an der belasteten Probe keine Arbeit, z.B. in Form plastischer Dehnung, verrichtet, so kann bei erfolgreicher Rissausbreitung, unter Berücksichtigung von Gleichung (2.76) die Steady-State Energiefreisetzungsrate mit

$$G_{ss} = \frac{M_b^2(1 - \nu_2^2)}{2E_2} \left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_c} \right) \quad (2.81)$$

bestimmt werden. Darin bezeichnet I_2 das Flächenträgheitsmoment des Substratbalkens und I_c des Verbundes (composite) [Charalambides, et al., 1989; Hofinger, et al., 1998].

Die Plateaukraft wird aus den Kraft-Verschiebungs-Kurven abgelesen. Abbildung 2.27 zeigt schematisch drei Kraft-Verschiebungs-Kurven, wie sie auch in der Literatur in den folgenden Quellen auffindbar sind [Huang, et al., 2005; Zhang, et al., 1997; Hofinger, et al., 1998]. Typ I kann als ideale Kraft-Verschiebungs-Kurve bezeichnet werden. Nach dem anfänglichen elastischen Anstieg der Kurve kommt es zu einem Plateau. Innerhalb des Plateaus erfolgt die Rissausbreitung bei konstanter Plateaukraft F_{Pl} . Bei einer Kurve

vom Typ II kommt es vor der Ausbildung eines Plateaus zu einem Kraftabfall. Der Kraftabfall kennzeichnet zunächst einen sich schnell ausbreitenden Riss. Dieser wird bei der Plateaukraft gestoppt und wächst anschließend kontinuierlich wie bei Typ I. Kurven vom Typ III zeigen ebenfalls zu Beginn einen Kraftabfall. Jedoch kommt es im Vergleich zu Kurven vom Typ II zu einer weiteren elastischen Belastung der Probe anstelle eines Plateaus.

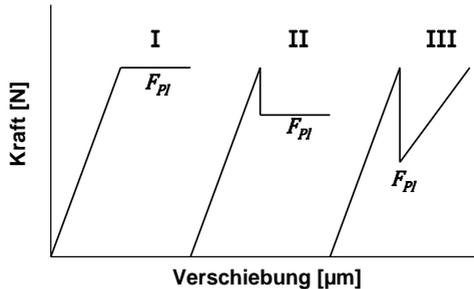


Abbildung 2.27: Schematische Darstellung typischer Kraft-Verschiebungs Kurven eines Charalambidesversuches.

Bei Kurven vom Typ I und II wird die Plateaukraft zur Ermittlung von G_{SS} verwendet. Bei Typ III wird zur Berechnung der Haltepunkt der Kraft nach dem Kraftabfall genutzt.

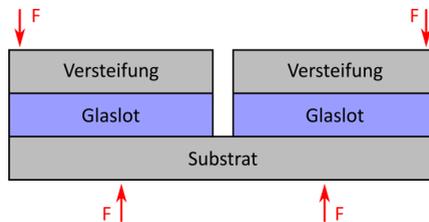


Abbildung 2.28: Prinzipieller Aufbau des Vier-Punkt-Biegeversuchs nach [Hofinger, et al., 1998].

Nicht jede Materialpaarung kann mit einer zweischichtigen Charalambides-Probe untersucht werden. Häufig kommt es zu vertikaler Segmentation der Schicht und in Folge zu einer fehlenden Rissausbreitung an der Grenzfläche.

Auch kommt es vor, dass die auf dem Substrat aufgebraute Schicht zu dünn ist, um die notwendige Energie für die Delamination aufzunehmen. Zur Umgehung dieses Problems wurde der Versuch von [Hofinger, et al., 1998] um zwei zusätzliche Versteifungselemente ergänzt. Der Aufbau dieses Versuches ist in Abbildung 2.28 dargestellt. Damit die Nut in der Mitte der Probe verbleibt, wird die Größe der Versteifungselemente der zu testenden Schicht angepasst. Die Auswertung erfolgt dann analog zu (2.80) jedoch mit angepasstem Flächenträgheitsmoment für den Verbundbalken. Es gilt (mit der Indexnotation 1 für die Schicht, 2 für den Substratbalken und d für das Versteifungselement)

$$I_2 = \frac{h_2^3}{12} \quad (2.82)$$

für den Substratbalken und

$$I_c = \frac{h_2^3}{3} + \kappa \frac{h_1^3}{3} + \mu \left(\frac{h_d^3}{3} + h_d^2 h_1 + h_1^2 h_d \right) - \frac{\left(h_2^2 - \kappa h_1^2 - \mu (h_d^2 + 2h_1 h_d) \right)^2}{4(h_2 + \kappa h_1 + \mu h_d)} \quad (2.83)$$

für den Verbundbalken. κ und μ sind die Verhältnisse der elastischen Konstanten im ebenen Dehnungszustand,

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{E_1(1 - \nu_2^2)}{E_2(1 - \nu_1^2)} \\ \mu &= \frac{E_d(1 - \nu_2^2)}{E_2(1 - \nu_d^2)}. \end{aligned} \quad (2.84)$$

3 Sintermodell

Die Verdichtung einer Pulverpackung erfolgt durch mindestens einen Verdichtungsmechanismus. Sind mehrere Mechanismen an der Verdichtung beteiligt, trägt immer einer den Hauptanteil an der Verdichtung. Eine Verdichtungskarte ist ein grafisches Hilfsmittel, welches es erlaubt, den tragenden Verdichtungsmechanismus bei beliebigem Sinterfortschritt zu identifizieren. Dabei gilt eine Karte nur für jeweils ein Material einer bestimmten Partikelgröße. Entwickelt wurden die Verdichtungskarten von [Ashby, 1974] für keramische und metallische Werkstoffe. Dabei berücksichtigte er die bekannten Verdichtungsmechanismen durch Oberflächen-, Grenzflächen- und Volumendiffusion sowie den Materialtransport über die Gasphase.

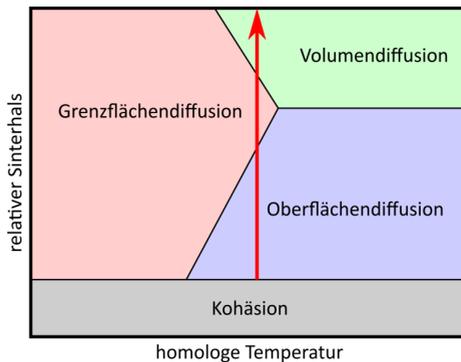


Abbildung 3.1: Vereinfachte schematische Darstellung eines Sinterdiagramms für kristalline Werkstoffe.

Ein Beispiel für eine Verdichtungskarte ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. In dieser Form ist dieses auch für die Elemente Silber und Kupfer anzutreffen. Aufgetragen ist darin der relative Sinterhals a/R zweier Partikel auf der y-Achse und die homologe Temperatur T/T_m auf der x-Achse. T_m ist die Schmelztemperatur. Im unteren Bereich der Karte ist der kohäsive Anfangskontakt eingetragen. Die obere horizontale Linie in diesem

Feld gibt den Zustand an unter welchem der Sinterprozess beginnt. Die Linien darüber begrenzen die Felder in denen ein bestimmter Mechanismus den größten Anteil an der fortschreitenden Verdichtung trägt. Direkt auf einer Linie liefern die angrenzenden Mechanismen den gleichen Beitrag, an einem Tripelpunkt jeweils zu einem Drittel. Sind in einem beliebigen Sinterprozess der relative Kontaktradius und die Temperatur bekannt, so kann in den jeweiligen Feldern der jeweilige vorherrschende Verdichtungsmechanismus abgelesen werden.

Der rote Pfeil in Abbildung 3.1 gibt einen möglichen Verlauf an, den ein Sinterprozess bei konstanter Temperatur durchläuft. Dieser beginnt mit dem anfänglich kohäsiven Partikelkontakt. Durch thermische Aktivierung vollzieht sich das Halswachstum dann zunächst größtenteils über Oberflächendiffusion. Erreicht der Partikelkontakt einen bestimmten Kontaktradius, wechselt der vorherrschende Mechanismus hin zur Grenzflächendiffusion. Mit weiterem Verdichtungsfortschritt findet ein erneuter Wechsel zur Volumendiffusion statt. Dieser bleibt vorherrschend bis zur vollständigen Verdichtung (oberer Rand.). Wird eine niedrigere Sintertemperatur gewählt, kann der Sinterprozess hauptsächlich über Grenzflächendiffusion ablaufen. Bei höheren Temperaturen wird diese jedoch nie zum tragenden Mechanismus. Es kann festgehalten werden, dass die Verdichtung keramischer Materialien zunächst über oberflächen- und grenzflächennahe Diffusion erfolgt. Die Volumendiffusion hingegen wird erst gegen Ende der Verdichtung tragend.

Die Verdichtung viskoser Medien erfolgt nur über die Selbstdiffusion, welche die Viskosität eines Materials bestimmt, vgl. Gleichung (2.3). Die Erstellung eines Sinterdiagramms, wie sie von Ashby vorgestellt wurde, erscheint somit zunächst unsinnig da nur ein Mechanismus, nämlich das viskose Fließen, im Diagramm erscheint. Dargestellt ist dies in Abbildung 3.2. Im Verlaufe dieser Arbeit wird jedoch gezeigt, dass eine Unterteilung der in Abschnitt 2.3 vorgestellten Mechanismen vorgenommen werden kann. Dabei wird berücksichtigt, dass analog zu keramischen und metallischen Werkstoffen, der Sinterprozess zunächst über Oberflächeneffekte beginnt. Weiterhin wird eine Verdichtungskarte erstellt, welche eine angelegte mechanische Last während des Verdichtungsprozesses berücksichtigt. Dazu

wird ein neuer dimensionsloser Faktor $F/R\gamma$ vorgestellt, der als Verhältnis der äußeren angelegten mechanischen und der durch die Oberflächenenergie γ hervorgerufenen inneren Last angesehen werden kann.

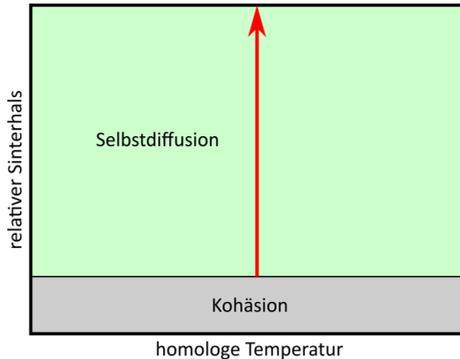


Abbildung 3.2: Vereinfachte schematische Darstellung eines Sinterdiagramms für viskose Materialien.

3.1 Die Ausgangssituation für einen viskosen Sintervorgang

Wie bereits in den Diagrammen von [Ashby, 1974] dargestellt, beginnt ein Sinterprozess immer mit einem elastischen Anfangskontakt. Ausgebildet wird dieser über Kohäsivkräfte der gegenüberliegenden Oberflächen sowie der Hertzschen Pressung bei einer anliegenden Last. Die Haftung zweier Partikel aneinander wurde bereits in Abschnitt 2.3.2 ausführlich besprochen. Die Haftkraft F ist nach [Johnson, et al., 1971] bestimmt durch den Radius R der Partikel sowie deren Oberflächenenergie γ und kann mit Gleichung (2.25) bestimmt werden. Werden Haftkraft, Radius und Oberflächenenergie auf eine Seite gebracht, ergibt sich ein dimensionsloser Faktor $F/R\gamma$ der einen konstanten Wert annimmt. Es folgt somit für ideal glatte Oberflächen der dimensionslose Faktor

$$\frac{F}{R\gamma} = \frac{3\pi}{2} \quad (3.1)$$

Reale Oberflächen sind in der Regel nicht ideal glatt, weswegen eine geringere Haftkraft angenommen werden kann. [Fuller, et al., 1975] beobachteten in Experimenten mit Gummikugeln, die mit einer rauen Oberfläche in Kontakt gebracht wurden, dass die Haftkraft mit steigendem Mittenrauheitswert R_a abnimmt. Weiterhin konnte an Proben mit höherem Elastizitätsmodul eine stärkere Abnahme der Haftkraft mit zunehmender Rauheit beobachtet werden. An TiO_2 -Schichten mit Rauheiten im Nanometerbereich konnten [Katainen, et al., 2006] im Rasterkraftmikroskop ebenfalls den Einfluss der Rauheit bis hin zu Haftkräften im nN -Bereich messen. Dabei wurde festgestellt, dass abhängig von der geometrischen Oberflächenbeschaffenheit, bei Unterschreiten eines bestimmten Partikelradius, eine konstante Haftkraft gemessen wird.

Zwischen zwei Glaspartikeln wirkt somit eine Anziehungskraft, die in Folge den inneren Spannungszustand der Partikel lokal verändert. Wird durch Erhöhen der Temperatur die Glasübergangstemperatur überschritten, verändert sich das mechanische Verhalten des Glases von elastisch zu viskos. Dies ermöglicht den Spannungsabbau durch viskoses Fließen. Die Ausgangslage eines Partikelkontaktes kann jedoch auch von der in (3.1) verschieden sein. Dabei ist die Höhe der angelegten Last entscheidend welcher Fall eintritt. Aus den Gleichungen (2.18), (2.25) und (2.43) können die folgenden Annahmen getroffen werden.

1. Freies Sintern erfolgt ohne äußere Lasteinwirkung
bei $F/R\gamma = 0$
2. Kontaktabbruch erfolgt durch Überwinden der Kohäsionskraft
bei $F_b/R\gamma = -3\pi/2$
3. Oberfläche und äußere Last liefern den gleichen Beitrag
wenn $F/R\gamma = 4\pi$

Graphisch ist dies in Abbildung 3.3 dargestellt. Aus 1. und 2. lassen sich drei Bereiche bilden. Der linke rote Bereich stellt den Kontaktabbruch der beiden Kugeln dar, der bei zu hohen Zugkräften auftritt. Der grüne Bereich stellt den Bereich des verlangsamten, der blaue den des beschleunigten Sinterns dar. Der beschleunigte Bereich kann mit 3. weiter unterteilt werden in die zwei Bereiche, in denen jeweils die Oberflächenenergie γ oder die Kraft F den größten Anteil an der Verdichtung trägt. Diese Unter-

teilung kann auch im verlangsamten Bereich durchgeführt werden wobei ein größerer Einfluss der Kraft F zum Nichtbeginn bzw. Kontaktabbruch des Sinterprozesses führt.

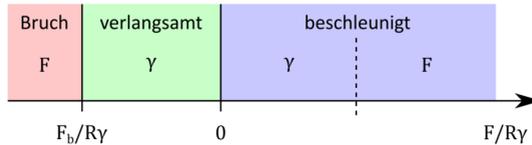


Abbildung 3.3: Anfangsbedingung für den Sinterprozess.

Abbildung 3.3 stellt somit eine erste qualitative Beschreibung für den beginnenden Sinterprozess dar. Daraus wird schnell ersichtlich, dass ein ideales freies Sintern ($F/R\gamma = 0$) nur dann möglich ist, wenn alle Partikel die gleiche Größe und Form besitzen. Weiterhin darf ein erfolgreiches Sinterhalswachstum nicht das Wachstum eines anderen Kontaktes beeinflussen. In einem realen System beeinflussen sich die Kontaktpunkte gegenseitig, weshalb immer Kontakte mit anfänglich beschleunigtem und verlangsamtem Wachstum auftreten müssen. Äußerlich betrachtet ist dies jedoch, wegen der hohen Anzahl der Partikelkontakte meist nicht wahrnehmbar.

3.2 Wechsel des Verdichtungsmechanismus

Der vorherige Abschnitt hat nun gezeigt, dass die Startbedingung für viskoses Sintern vom dimensionslosen Faktor $F/R\gamma$ beschrieben werden kann. Das mechanische Verhalten ist in diesem Stadium noch rein elastisch. Verdichten kann das Material, wenn die mechanische Antwort des Materials viskos wird. Dazu muss die Glasübergangstemperatur T_g überschritten werden. Die Verdichtung kann nun durch Kohäsion, mechanische Abplattung und klassisches Sintern erfolgen. Vorgestellt wurde dies bereits in Abschnitt 2.3.3. Da jeder dieser Mechanismen ein Halswachstum bewirkt, muss ein Wechsel des tragenden Mechanismus immer bei einer bestimmten Sinterhalsgröße erfolgen. Wann dieser Übergang stattfindet hängt von der Wahl der Übergangsbedingung ab. In der Literatur lassen sich zwei Bedingungen finden. [Ashby, 1974] definierte den Übergang als denjenigen

Zustand in dem zwei Mechanismen die gleiche Halswachstumsgeschwindigkeit hervorrufen. [Rumpf, et al., 1976] und [Lin, et al., 2001] verwenden die relative Halsgröße direkt als Übergangsgröße.

Beide Übergangskriterien können für die Erstellung einer Verdichtungskarte angewendet werden, jedoch verschieben sich die Übergangzeitpunkte. Die Verwendung der Halswachstumsrate als Übergangsbedingung ist nur dann sinnvoll, wenn mehrere Mechanismen gleichzeitig ablaufen und diese die gleiche Sinterhalsgeometrie begünstigen. Kommen während des Sintervorgangs verschiedene Sinterhalsgeometrien vor, kann diese Bedingung möglicherweise nicht angewendet werden. In dieser Arbeit wird deshalb der relative Sinterhals als Übergangskriterium angewendet.

Der Wechsel des tragenden Verdichtungsmechanismus ist dabei abhängig von Prozessgrößen. Zur Verdeutlichung werden nachfolgend die einzelnen Verdichtungsmechanismen in ein Diagramm eingetragen. Dazu wurden die Werte aus Tabelle 3.1 angenommen.

Tabelle 3.1: Werte für die in Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5 dargestellten Verdichtungsmechanismen.

Variable	Wert
Radius R	$5 \mu m$
Viskosität η	$10^{12} Pa s$
Oberflächenenergie γ	$0,35 N/m$
Cut-off-Distance δ_c	$2 nm$
Kraft F	$20 \mu N$
E-Modul E	$70 GPa$
Querkontraktionszahl ν	$0,35$

Abbildung 3.4 zeigt den Anstieg des relativen Halsradius für ein mechanisch unbelastetes belastetes Partikelsystem. Es wird angenommen, dass immer der Mechanismus am aktivsten ist, der zu einem beliebigen Zeitpunkt den größten relativen Sinterhals liefert. Zu Beginn stellt sich bereits allein durch die Kohäsivkräfte ein Sinterhals ein. Der Verdichtungsprozess beginnt mit der Überschreitung der Glasübergangstemperatur bei der Zeit t_0 und wird

zu Beginn von der kohäsiven Anziehungskraft dominiert. Der Wechsel hin zum klassischen viskosen Sintern nach [Frenkel, 1945] erfolgt dann bei der Zeit t_2 .

Wird während der Verdichtung eine mechanische Last aufgebracht, werden die Partikel zusätzlich mechanisch beansprucht, wodurch sich die anfängliche Kontaktfläche vergrößert und das anschließende Verdichtungsverhalten maßgeblich verändert. Abbildung 3.5 zeigt den veränderten Ablauf. Der Übergang bei t_2 bestimmt immer noch den Wechsel vom kohäsivkraftgetriebenen hin zum klassischen Sintern, jedoch sind beide Mechanismen während dieses Übergangs nicht tragend. Durch die zusätzliche Last kommt die viskose Abplattung zum Tragen und es entstehen zwei neue Übergangszeiten t_1 und t_3 . Innerhalb dieses Zeitraums wird die Verdichtung somit von der angelegten Kraft F dominiert. Erst beim Überschreiten der Zeit t_3 kommt es zum Wechsel hin zum Sintern nach [Frenkel, 1945].

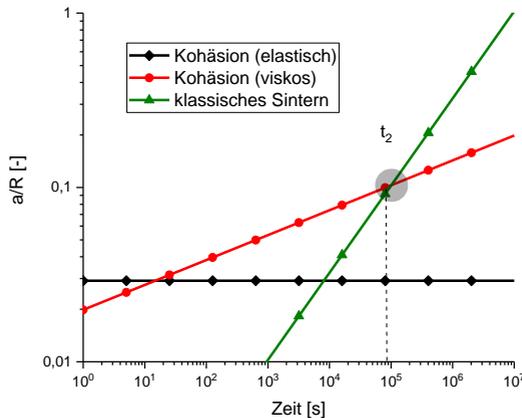


Abbildung 3.4: Entwicklung des Kontaktradius im Fall einer lastfreien Verdichtung.

Im unbelasteten Fall erfolgt die Verdichtung somit nur mittels der Triebkraft der Oberfläche. Es erfolgt jedoch ein Mechanismenwechsel der den Verdichtungsfortschritt beschleunigt. Da sich die Triebkraft nicht ändert, muss sich an dieser Stelle zwangsläufig die Wirkungsweise der Triebkraft verändern.

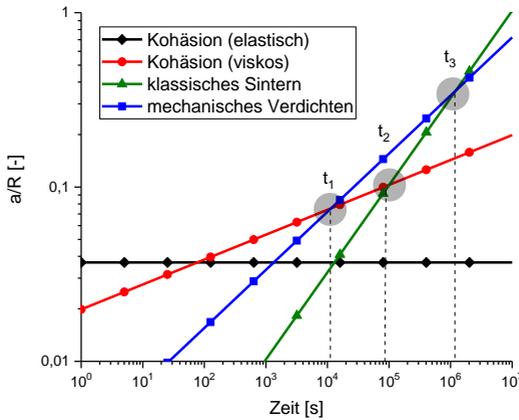


Abbildung 3.5: Entwicklung des Kontaktradius im belasteten Fall.

Im belasteten Fall kann der tragende Verdichtungsmechanismus mehrfach wechseln. Wie im unbelasteten Fall wird zuerst über die Oberflächenenergie verdichtet, dann hauptsächlich getrieben durch die mechanische Last bis schließlich der Wechsel zum klassischen Sintern erfolgt.

3.2.1 Bestimmung der Übergangzeiten

Die Zeitpunkte, nach denen ein Wechsel des tragenden Verdichtungsmechanismus erfolgt, kann, entweder geometrisch oder über die Halswachstumsrate bestimmt werden. Dazu müssen die nachfolgenden Gleichungen gelöst werden. Darin steht i und j für zwei beliebige Verdichtungsmechanismen.

$$\text{Geometrisch:} \quad \left(\frac{a}{R}\right)_i = \left(\frac{a}{R}\right)_j \quad (3.2)$$

$$\text{Halswachstumsrate:} \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{a}{R}\right)_i = \frac{d}{dt} \left(\frac{a}{R}\right)_j \quad (3.3)$$

Der Übergangzeitpunkt t_1 vom kohäsiv verdichtenden (2.30) zum mechanisch abplattenden (2.34) Mechanismus ist

$$\text{Geometrisch: } t_1^4 = \left(\frac{7}{2}\right)^3 \left(\frac{64}{3}\right)^7 \pi^9 \frac{\delta_c^6 \gamma^3 R^5 \eta^4}{F^7} \quad (3.4)$$

$$\text{Halswachstumsrate: } t_1^4 = \left(\frac{3}{7}\right)^{21} \left(\frac{7}{2}\right)^3 \left(\frac{64}{3}\right)^7 \pi^9 \frac{\delta_c^6 \gamma^3 R^5 \eta^4}{F^7} \quad (3.5)$$

Der Übergangszeitpunkt t_2 vom kohäsiv verdichtenden (2.30) zum klassischen Sintern (2.32) erfolgt nach der Zeit

$$\text{Geometrisch: } t_2^5 = \left(\frac{7}{3}\right)^2 \left(\frac{2}{3}\right)^5 \pi^6 \frac{\delta_c^4 R \eta^5}{\gamma^5} \quad (3.6)$$

$$\text{Halswachstumsrate: } t_2^5 = \left(\frac{2}{7}\right)^{14} \left(\frac{7}{3}\right)^2 \left(\frac{2}{3}\right)^5 \pi^6 \frac{\delta_c^4 R \eta^5}{\gamma^5} \quad (3.7)$$

Der Übergangszeitpunkt t_3 vom mechanisch abplattenden (2.34) Mechanismus zum klassischen Sintern (2.32) erfolgt nach

$$\text{Geometrisch: } t_3 = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{1}{2}\right)^9 \frac{F^2 \eta}{R \gamma^3} \quad (3.8)$$

$$\text{Halswachstumsrate: } t_3 = \left(\frac{2}{3}\right)^6 \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{1}{2}\right)^9 \frac{F^2 \eta}{R \gamma^3} \quad (3.9)$$

Wird die Halswachstumsrate als Übergangskriterium angewendet, findet ein Mechanismenwechsel zu einem früheren Zeitpunkt statt.

3.2.2 Bestimmung des relativen Übergangshalsradius

Aus den berechneten Übergangzeiten lassen sich durch Einsetzen die relativen Halsradien bestimmen, bei denen ein Mechanismenwechsel stattfindet. Da die Übergangszeit aus der Verdichtungsrate in den jeweiligen Wachstumsmechanismen zu anderen Übergangsradien führt, werden beide Lösungen vorgestellt. Aus den beiden Übergangskriterien (geometrisch und Verdichtungsrate) können für alle Übergänge drei verschiedene Übergangzeiten bestimmt werden, die sich jedoch nur um einen konstanten Vorfaktor unterscheiden. Nachfolgend werden alle Lösungen vorgestellt.

Der relative Halsradius, ab dem der tragende Mechanismus vom kohäsiven Mechanismus zum mechanisch abplattenden wechselt, führt mit den beiden Übergangsbedingungen zu den nachfolgenden Gleichungen.

$$\text{Geometrisch: } \left(\frac{a}{R}\right)^4 = 2^5 \left(\frac{7\pi^3}{3}\right) \left(\frac{\delta_c}{R}\right)^2 \frac{\gamma R}{F} \quad (3.10)$$

$$\text{Verdichtungsrate: } \left(\frac{a}{R}\right)^4 = \left(\frac{3}{7}\right)^3 2^5 \left(\frac{7\pi^3}{3}\right) \left(\frac{\delta_c}{R}\right)^2 \frac{\gamma R}{F} ; \text{Kohäsiv} \quad (3.11)$$

$$\text{Verdichtungsrate: } \left(\frac{a}{R}\right)^4 = \left(\frac{3}{7}\right)^7 2^5 \left(\frac{7\pi^3}{3}\right) \left(\frac{\delta_c}{R}\right)^2 \frac{\gamma R}{F} ; \text{Lee \& Radok} \quad (3.12)$$

Der relative Halsradius, ab dem der tragende Mechanismus vom kohäsiven Mechanismus zum klassischen Sintern wechselt, führt mit den beiden Übergangsbedingungen zu den nachfolgenden Gleichungen.

$$\text{Geometrisch: } \left(\frac{a}{R}\right)^5 = \left(\frac{7\pi^3}{3}\right) \left(\frac{\delta_c}{R}\right)^2 \quad (3.13)$$

$$\text{Verdichtungsrate: } \left(\frac{a}{R}\right)^5 = \left(\frac{2}{7}\right)^2 \left(\frac{7\pi^3}{3}\right) \left(\frac{\delta_c}{R}\right)^2 ; \text{Kohäsiv} \quad (3.14)$$

$$\text{Verdichtungsrate: } \left(\frac{a}{R}\right)^5 = \left(\frac{2}{7}\right)^7 \left(\frac{7\pi^3}{3}\right) \left(\frac{\delta_c}{R}\right)^2 ; \text{Frenkel} \quad (3.15)$$

Der relative Halsradius, ab dem der tragende Mechanismus vom mechanisch abplattenden Mechanismus zum klassischen Sintern wechselt, führt mit den beiden Übergangsbedingungen zu den nachfolgenden Gleichungen.

$$\text{Geometrisch: } \left(\frac{a}{R}\right) = \left(\frac{1}{2}\right)^5 \frac{F}{R\gamma} \quad (3.16)$$

$$\text{Verdichtungsrate: } \left(\frac{a}{R}\right) = \left(\frac{2}{3}\right)^2 \left(\frac{1}{2}\right)^5 \frac{F}{R\gamma} ; \text{Lee \& Radok} \quad (3.17)$$

$$\text{Verdichtungsrate: } \left(\frac{a}{R}\right) = \left(\frac{2}{3}\right)^3 \left(\frac{1}{2}\right)^5 \frac{F}{R\gamma} ; \text{Frenkel} \quad (3.18)$$

Anhand der Gleichungen (3.10) bis (3.18) lässt sich gut erkennen, dass sich die relativen Übergangsradien beim Mechanismenwechsel bei allen Übergangskriterien nur im Vorfaktor unterscheiden. Die Einflussfaktoren Oberflächenenergie γ , Kraft F , Länge der Kohäsivzone δ_c und die Partikelgröße R bleiben erhalten.

Aus den Gleichungen lässt sich ebenso ablesen, dass alle Mechanismenwechsel nur mit den beiden dimensionslosen Faktoren δ_c/R und $F/R\gamma$ beschrieben werden können. Ersterer stellt die relative Länge der kohäsiven Zone dar. Letzterer stellt das Verhältnis der extrinsischen mechanischen

und der intrinsischen Triebkraft der Oberfläche dar. Dieser ist bereits aus den vorherigen Abschnitten zur elastischen Anhaftung bekannt. Die Höhe des Faktors $F/R\gamma$ bestimmt somit nicht nur den Anfangszustand der zu verdichtenden Partikel sondern auch den Zustand bei dem ein Mechanismenwechsel erfolgt. Hinzu kommt der Faktor δ_c/R der im nächsten Abschnitt ausführlicher behandelt wird.

3.3 Der Wechsel der Sinterhalsgeometrie

Die Anfangsbedingungen, unter denen ein viskoser Verdichtungsprozess beginnt (Abschnitt 3.1), und die relativen Halsradien (Abschnitt 3.2), bei denen ein Wechsel des tragenden Mechanismus erfolgt, sind abhängig vom dimensionslosen Faktor $F/R\gamma$. Außer Acht gelassen wird dabei zunächst die Veränderung der Sinterhalsgeometrie von einem spitzen Anfangskontakt hin zu einem abgerundeten Sinterhals. Für diesen Geometriewandel kann der dimensionslose Faktor δ_c/R herangezogen werden.

Alle verdichtenden Sinterzustände mit $F/R\gamma > -3\pi/2$ haben zu Beginn gemeinsam, dass der Kontakthals zwischen den Partikeln zunächst eine spitze Geometrie aufweist. Diese bleibt auch erhalten, solange die kohäsive Anziehungskraft oder die angelegte mechanische Last überwiegt. Im ersteren Fall ziehen sich die gegenüberliegenden Oberflächen an, im letzteren werden diese aneinandergedrückt. Erst mit fortschreitender Verdichtung wird ein gekrümmter Sinterhals ausgebildet. Dieser Wechsel erfolgt in Abhängigkeit der angelegten mechanischen Last. Unter Zuglast ($-3\pi/2 < F/R\gamma < 0$) erfolgt dieser zu einem früheren und unter Drucklast ($F/R\gamma > 0$) zu späteren Verdichtungszeitpunkt.

Im unbelasteten Fall ($F = 0$) kann die Veränderung der Sinterhalsgeometrie mit der Länge der kohäsiven Zone δ_c beschrieben werden. Verdeutlicht werden soll dies anhand von Abbildung 3.6. Der kohäsive Anfangskontakt macht δ_c anfangs maximal. Der Winkel ψ , unter dem sich ein Kontakt ausgebildet hat, ist minimal. Mit fortschreitender Verdichtung vergrößert sich der Winkel ψ , wobei kontinuierlich die Ausbildung eines gekrümmten Sinterhalses erfolgt. Einhergehend bewirkt diese Veränderung der Halsgeometrie eine Verkürzung von δ_c und damit die durch Kohäsivkräfte her-

vorgerufenen Druckspannungen im Kontakthals. Gleichlaufend mit der Verkürzung von δ_c kann sich die Grenzfläche zwischen den beiden Partikeln auflösen und aus vormals zwei Oberflächen (zwei Partikel) wird eine Oberfläche. Mit vollständiger Ausbildung eines verrundeten Sinterhalses verschwinden die kohäsiven Anziehungskräfte. Eine weitere Verdichtung durch Kohäsion wird dadurch unterbunden. Der Wandel der Halsgeometrie bringt somit auch eine Veränderung der Wirkungsweise der Triebkraft der Oberfläche mit sich. Diese wirkt zunächst kohäsiv und wandelt sich kontinuierlich hin zur Krümmungsradius dominierten Verdichtung.

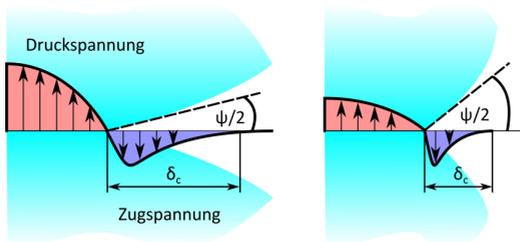


Abbildung 3.6: Wandel der Sinterhalsgeometrie und Veränderung der Länge der kohäsiven Zone sowie des inneren Spannungszustandes.

Mit diesem Wissen kann nun unter Anwendung von Gleichung (3.13) eine Verdichtungskarte für einen viskosen lastfreien Sinterprozess erstellt werden. In Abbildung 3.7 ist der relative Halsradius a/R in Abhängigkeit der relativen Länge der Kohäsivzone δ_c/R aufgetragen. Die Kurve zeigt den Übergang vom kohäsiven Verdichten zum klassischen Sintern. Unterhalb der Kurve erfolgt Verdichtung durch Kohäsion oberhalb durch den Krümmungsradius am Sinterhals.

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass das Modell von [Frenkel, 1945] eine rein energetische Betrachtung des viskosen Sinterns ist, die nur die Verringerung der vorhandenen Oberfläche berücksichtigt, jedoch keine Sinterhalsgeometrie.

Vereinfacht kann nun festgehalten werden, dass der relative Anfangskontakt in Kombination mit der Größe der kohäsiven Zone bestimmt, welcher der beiden Verdichtungsmechanismen von Beginn an am stärksten wirkt. Da

der Anfangskontakt jedoch immer durch die Kohäsivkräfte zwischen den Partikeln bestimmt wird und der Verdichtungsprozess erst mit der Überschreitung der Glasübergangstemperatur T_g erfolgt, kann davon ausgegangen werden, dass alle lastfreien Verdichtungsprozesse zunächst von den Kohäsivkräften dominiert werden.

Da sich die Länge der kohäsiven Zone kontinuierlich verringert, verläuft ein Sinterprozess innerhalb dieses Diagramms nicht nur, wie in den Karten von Ashby (siehe Abbildung 3.1), von unten nach oben, sondern von rechts unten nach links oben und somit immer in das Gebiet des klassischen Sinterns, in dem keine Kohäsivkräfte mehr wirken können.

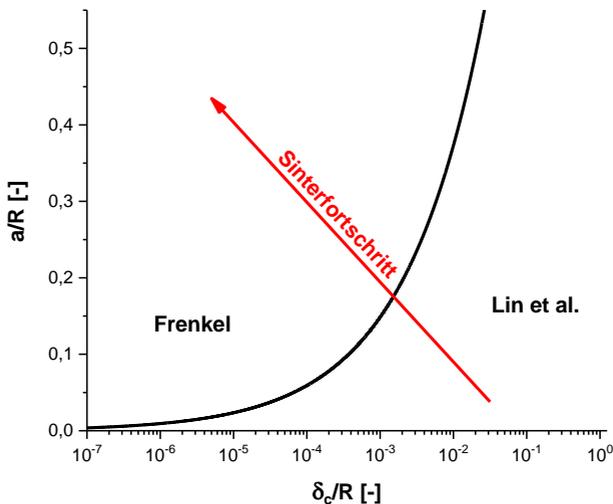


Abbildung 3.7: Verdichtungskarte für viskos sinternde Materialien.

3.4 Übergang durch Lasteinfluss

Wird eine mechanische Kraft F aufgebracht, trägt diese zur Verdichtung eines Partikelsystems bei. Neben dem kohäsiven Verdichtungsprozess und dem klassischen Sintern wird dadurch noch das Aneinanderpressen zweier viskoser Partikel ermöglicht [Lee, et al., 1960]. Das Auftreten dieses zusätzlichen Verdichtungsmechanismus führt nun auch zu den beiden Mechanis-

menübergängen vom kohäsiven Verdichten zum mechanischen Aneinanderpressen und von dort zum klassischen Sintern. Beide Übergänge, gegeben durch Gleichungen (3.10) und (3.16), bringen einen Wechsel der Triebkraft mit sich. Im Folgenden werden die beiden Übergänge zunächst einzeln diskutiert bevor diese in Abschnitt 3.5 zur Erstellung einer allgemeinen lastbeeinflussten Verdichtungskarte verwendet werden.

3.4.1 Der Übergang vom kohäsiven Verdichten zum mechanischen Verpressen

Ausgehend von den Überlegungen zum lastfreien Sintern und der daraus folgenden Verdichtungskarte in Abbildung 3.7 beginnt ein lastfreier Sinterprozess mit der kohäsiven Verdichtung. Wird vor der Verdichtung eine mechanische Last aufgeprägt, wirken beide Mechanismen gleichzeitig. Unterschiede bestehen in der Ausbildung der Sinterhalsausprägung. Während der kohäsiven Verdichtung wandelt sich der spitze Sinterhals in einen gekrümmten um. In einem rein mechanisch verdichtenden System werden die beiden gegenüberliegenden Oberflächen kontinuierlich zusammengedrückt wodurch eine spitze Sinterhalsgeometrie begünstigt wird und somit erhalten bleibt. Eine aufgeprägte Last kann somit den Wandel der Halsgeometrie zu einem späteren Zeitpunkt hin verschieben oder unter extremen Belastungen den Übergang sogar verhindern.

Abbildung 3.8 zeigt den Übergang vom Kohäsivkraft getriebenen Verdichtungsprozess zum mechanisch verpressenden Mechanismus. Aufgetragen ist der relative Halsradius über dem dimensionslosen Faktor $F/R\gamma$. Die Kurven im Diagramm stellen den Wechsel des tragenden Mechanismus bei verschiedenen δ_c/R -Verhältnissen dar. Diese zeigen, dass der Wechsel des tragenden Verdichtungsmechanismus mit abnehmender Kohäsivzone generell bei geringeren relativen Halsradien erfolgt. Dieser Einfluss verringert sich, je höher die aufgeprägte Last und damit der Faktor $F/R\gamma$ ist. Bei niedrigen Lasten kann eine Verdichtung somit größtenteils über die kohäsiven Anziehungskräfte erfolgen, bei hohen Lasten wird diese hauptsächlich durch die mechanische Last bestimmt.

Wird berücksichtigt, dass vor Beginn der Verdichtung bereits ein Anfangskontakt besteht, wird deutlich, dass die Kohäsivkräfte bei hohen Lasten nie eine tragende Rolle einnehmen. Abbildung 3.9 zeigt eine Verdichtungskarte analog zu Abbildung 3.8. Der Wechsel der tragenden Last erfolgt bei einem konstanten Verhältnis von $\delta_c/R = 10^{-4}$. Unter Verwendung von Gleichung (2.23) können zusätzliche Linien eingetragen werden, die den relativen Anfangskontakt zwischen zwei gleichen Partikeln für beliebige Verhältnisse von $F/R\gamma$ angeben. Beispielhaft wurde dies in Abbildung 3.9 für die Partikelradien 1, 10 und 100 μm durchgeführt. Für die elastischen Größen wurde $E = 70 \text{ GPa}$ und $\nu = 0,35$ angenommen. Es wird nun ersichtlich, dass nicht nur die aufgeprägte Last, sondern auch die Partikelgröße sowie die Größe der Kohäsivzone einen Einfluss auf die tragenden Anfangsmechanismus haben.

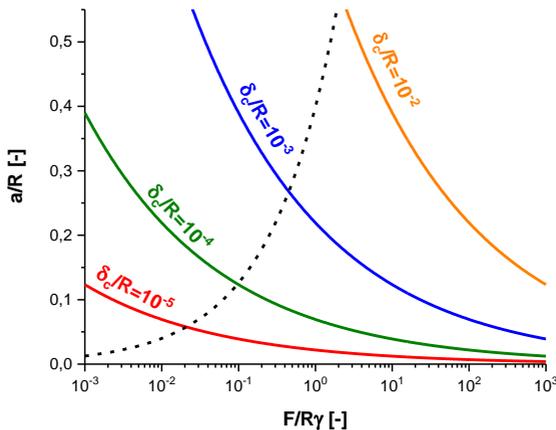


Abbildung 3.8: Übergang von der Verdichtung durch Kohäsivkräfte zur Verdichtung durch mechanische Last.

Gleichung (2.39) beschreibt den mechanischen Gleichgewichtszustand für ein einzelnes mechanisch belastetes sphärisches Partikel. Dieser wird theoretisch auch dann erreicht, wenn zwei Partikel übereinander gestapelt sind. Dazu muss jedoch die Grenzfläche zwischen den Partikeln erhalten bleiben. Dargestellt ist dieser Fall in Abbildung 3.10. Würde sich die Grenz-

fläche auflösen, käme es zu einer Änderung der freien Oberfläche und es würde sich ein Zustand ähnlich wie in Abbildung 2.19 für ein einzelnes Partikel einstellen. Durch den Erhalt der Grenzfläche zwischen den viskosen Partikeln wirkt das Sinterpotential Σ nun der mechanisch aufgebrachten Last σ_z entgegen. Wird $\Sigma = -\sigma_z$, ist die Summe der Triebkräfte Null und es kommt zum Stopp der Verdichtung.

Seit den Experimenten von [Gregg, et al., 1973] ist bereits bekannt, dass ein Sinterprozess durch Anlegen einer Zugspannung gestoppt werden kann. Die Zugspannungen wirken in diesem Fall dem Sinterpotential entgegen.

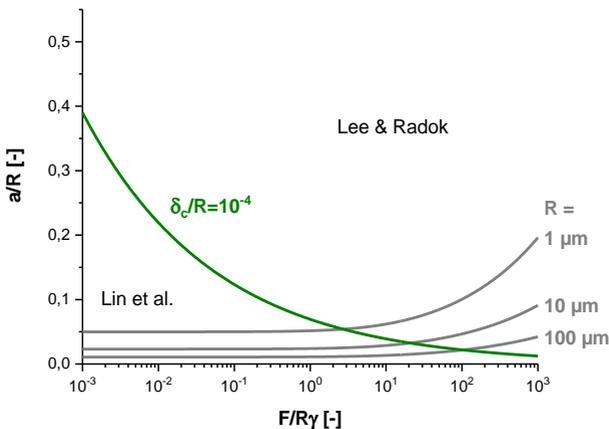


Abbildung 3.9: Übergang von der Verdichtung durch Kohäsivkräfte zur mechanischen Verdichtung bei $\delta_c/R = 10^{-4}$.

Wird der Fall nicht auflösender Grenzflächen angenommen, kann auch der oben beschriebene umgekehrte Fall eintreten, dass das Sinterpotential der aufgebrachten Druckspannungen entgegenwirkt. Bleibt die Grenzfläche erhalten, wird die Verformbarkeit einer Pulverpackung begrenzt durch den aufgebrachten mechanischen Druck und den von der Oberflächenenergie induzierten Innendruck. Bleibt die Grenzfläche erhalten, erfolgt der mechanische Gleichgewichtszustand nach Gleichung (2.39). Dieser ist in Abbildung 3.8 als gestrichelte Linie dargestellt.

3.4.2 Der Übergang vom mechanischen Verpressen zum klassischen Sintern

Der Übergang vom mechanischen Verpressen zum klassischen Sintern ist der am einfachsten zu beschreibende, da der relative Übergangsradius nach Gleichung (3.16) linear vom dimensionslosen Faktor $F/R\gamma$ abhängt. Wird davon ausgegangen, dass nur diese beiden Mechanismen zur Verdichtung beitragen erfolgt der Wandel zum klassischen Sintern mit steigender Last bei höherem relativen Halsradius. Der Sinterprozess wird zunächst also von der mechanischen Last F bestimmt und gegen Ende von der Oberflächenenergie γ . Der Übergang wird begleitet vom Wechsel der Sinterhalsgeometrie und dem Auflösen der Grenzfläche zwischen den Partikeln.

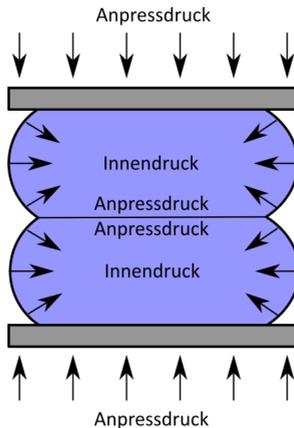


Abbildung 3.10: Mechanisches Gleichgewicht beim viskosen Verformen zweier übereinander gelegter Kugeln.

Abbildung 3.11 zeigt den Übergang der beiden Verdichtungsmechanismen von Lee & Radok und Frenkel nach Gleichung (3.16). Entgegen der linearen Abhängigkeit der beiden relativen Größen (a/R und $F/R\gamma$) erfolgt die Auftragung analog der Abbildung 3.8 halblogarithmisch. Zusätzlich sind auch hier die von Last und Partikelgröße abhängigen Anfangskontaktradien eingetragen. Daraus wird ersichtlich, dass kleine Partikelgrößen bereits bei

höheren a/R -Verhältnissen zu verdichten beginnen. Bei niedrigem $F/R\gamma$ wird das mechanische Verpressen niemals tragend.

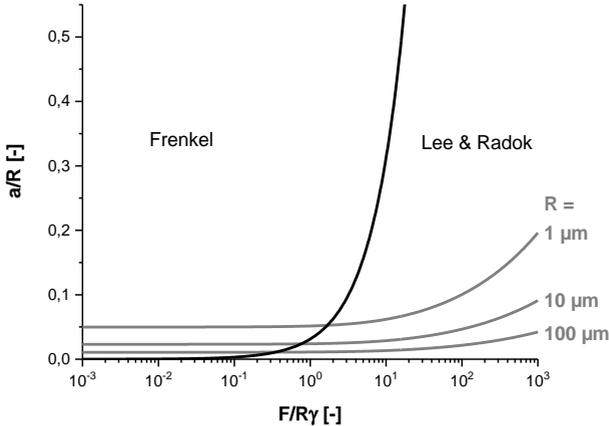


Abbildung 3.11: Übergang vom mechanischen Verpressen zum Sintern.

3.5 Die Verdichtungskarte für Glas

Die oben dargestellten Verdichtungskarten zeigen, dass die Übergänge von Verdichtungsmechanismus zu Verdichtungsmechanismus auf unterschiedliche Art und Weise behandelt werden müssen. Im lastfreien Fall erfolgt keine Veränderung der Triebkraft, jedoch deren Wirkweise. Dies macht sich in der Veränderung der Sinterhalsgeometrie bemerkbar. Im belasteten Fall erfolgt ein Wechsel der tragenden Triebkraft, jedoch nicht notwendigerweise ein Wechsel der Sinterhalsgeometrie. Die Ausgangskontaktfläche ist das Resultat beider Triebkräfte und der mechanischen Eigenschaften der Partikel.

Abbildung 3.12 zeigt eine Verdichtungskarte in der die drei Verdichtungsmechanismen (Kohäsivkräfte, mechanisches Verpressen und klassisches Sintern) berücksichtigt werden. Der dimensionslose Faktor δ_c/R wird als Konstante mit dem Wert 10^{-3} angenommen. Die gestrichelte Linie zeigt den Fall ohne kohäsive Zone. Durch die Annahme einer kohäsiv wirkenden Zone entsteht ein weiteres Feld, unter dem klassischen Sintern und dem mechanischen Verpressen. In diesem Bereich ist die kohäsive Verdichtung tragend.

Dieses Feld vergrößert sich mit höherem δ_c/R -Verhältnis. Wird das Verhältnis kleiner (z.B. durch Veränderung der Sinterhalsgeometrie), verringert sich dieses Feld, bis es schließlich verschwindet.

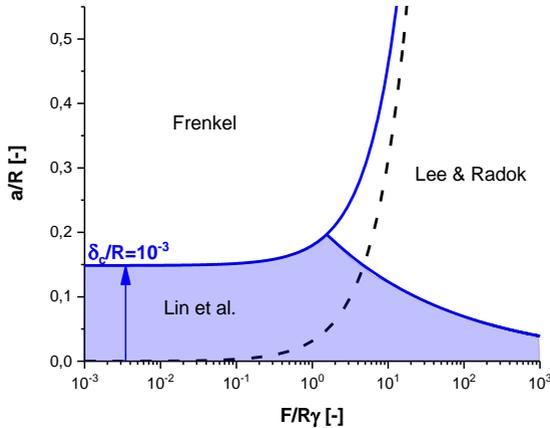


Abbildung 3.12: Verdichtungskarte für viskose Materialien unter der Annahme von $\delta_c/R = 10^{-3} = \text{konst.}$

Verdeutlicht wird dies in Abbildung 3.13. Dort ist die Verdichtungskarte für viskose Medien für die Verhältnisse $\delta_c/R = 10^{-2}$ (orange), 10^{-3} (blau) und 10^{-4} (grün) in einem Diagramm dargestellt. Die eingefärbten Flächen geben den Bereich an, in dem die Verdichtung durch Kohäsivkräfte bestimmt wird, darunterliegende Flächen eingeschlossen. Daran lässt sich besonders gut erkennen, wie sich der Einfluss der Kohäsion verringert, wenn sich die relative kohäsive Zone verringert. Zusätzlich sind drei Kurven für die Partikelradien 1, 10 und 100 μm dargestellt auf denen der relative Anfangskontakt für ein gegebenes F/Ry zu finden ist.

Zusätzlich kann der mechanische Gleichgewichtszustand (2.39) nicht koaleszierender viskoser Kugeln eingetragen (Abbildung 3.14) werden. Dieser stellt, wie oben erwähnt, den theoretischen maximalen Verformungszustand einer viskos verformbaren, nicht koaleszierenden, Partikelpackung dar. Dieser liegt immer in dem Bereich, in dem die Oberflächenenergie als

Triebkraft dominiert. Wird nun die Sintertemperatur erreicht, befindet sich die Partikelpackung bereits in dem Gebiet, in dem der klassische Sinterprozess den größten Anteil zur Verdichtung beiträgt.

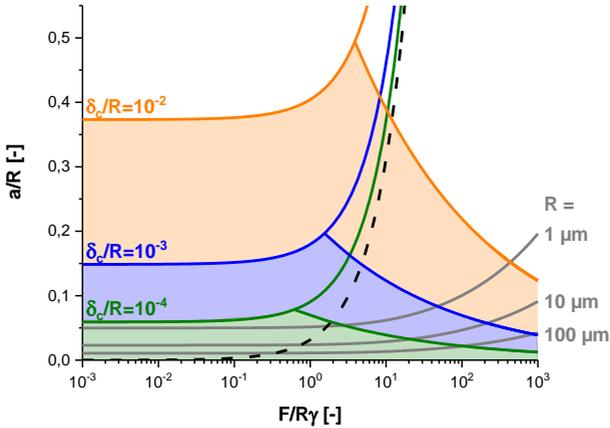


Abbildung 3.13: Verdichtungskarte für viskose Materialien für verschiedene Verhältnisse für δ_c/R .

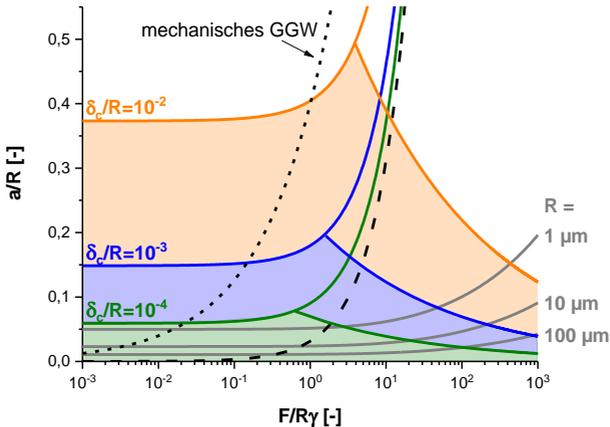


Abbildung 3.14: Verdichtungskarte für viskose Materialien für verschiedene Verhältnisse für δ_c/R incl. dem mechanischen Gleichgewichtszustand für nicht koaleszierende viskos verformbare Kugeln.

3.6 Bestimmung des Faktors $F/R\gamma$

Die kohäsive Anziehungskraft zwischen zwei Partikeln ist proportional zum Produkt aus Partikeldurchmesser R und Oberflächenenergie γ . Wird eine äußere Last aufgebracht überlagern sich die kohäsive und die mechanische Kraft.

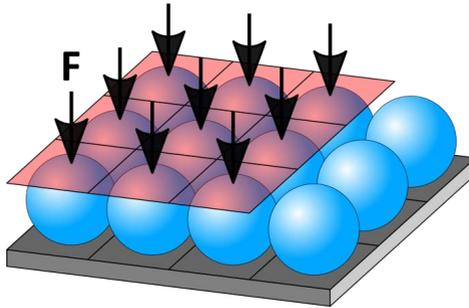


Abbildung 3.15: Kubisch primitive Anordnung einer Partikelpackung in Belastungsrichtung.

In einem Ein- und Zweiteilchensystem gestaltet sich die Ermittlung des Faktors $F/R\gamma$ recht einfach da alle Parameter bekannt sind. Für einen Pulverpressling kann dieser unter Annahme einer gleichmäßigen Partikelanordnung bestimmt werden. Abbildung 3.15 zeigt einen Ausschnitt einer kubisch primitiven Anordnung sphärischer Partikel mit Radius R in einem beliebig großen Pulverpressling.

Annahme: Die axial angelegte Spannung σ_N , hervorgerufen durch die Normalkraft F_N , die auf die Gesamtfläche A_{ges} wirkt, ist dieselbe wie die Kraft F_1 die auf die Fläche A_1 wirkt, die von einem Teilchen eingenommen wird. Es gilt der Zusammenhang

$$\sigma_N = \frac{F_N}{A_{ges}} = \frac{F_1}{A_1}. \quad (3.19)$$

Die Fläche

$$A_1 = 4R^2 \quad (3.20)$$

ist quadratisch und umschließt die eingenommene Fläche von genau einem Partikel. Einsetzen in (3.19) und umstellen nach F/R ergibt

$$\frac{F_1}{R} = 4R\sigma_N \quad (3.21)$$

oder mit Durchmesser d und auf die Oberflächenenergie bezogen.

$$\frac{F_1}{R\gamma} = \frac{2\sigma_N d}{\gamma} \quad (3.22)$$

Der Faktor $F/R\gamma$ kann somit bequem über die angelegte Spannung und den Partikeldurchmesser (z.B. d_{50} aus einer Partikelgrößenverteilung) bestimmt werden. Wird eine hexagonal primitive Anordnung der Partikel angenommen verändert sich der Faktor zu

$$\frac{F_1}{R\gamma} = \frac{\sqrt{3} \sigma_N d}{\gamma} \quad (3.23)$$

Die Gleichungen (3.22) und (3.23) entsprechen jeweils den relativen Grünkörperdichten von 52,3 % für die kubisch primitive und 60,4 % für die hexagonal primitive Anordnung. Gründichten, die zwischen diesen beiden obigen Fällen liegen können mit

$$\frac{F_1}{R\gamma} = \frac{2\sigma_N d}{\gamma} \sin(\alpha) \quad (3.24)$$

bestimmt werden. Dazu muss angenommen werden, dass die Partikelmitten einer orthogonal zur wirkenden Last liegenden Partikelebene ein Parallelogramm bilden. Der Winkel α kann in diesem Fall Werte zwischen 60° und 90° annehmen. Ersteres entspricht der hexagonal primitiven, letzteres der kubisch primitiven Partikelanordnung. Der Winkel α kann in Abhängigkeit der Gründichte ρ_0 mit

$$\sin(\alpha) = \frac{\pi}{6\rho_0} \quad (3.25)$$

bestimmt werden. Durch Einsetzen von Gleichung (3.25) in (3.24) lässt sich der Sinterfaktor damit bequem mit der folgenden Gleichung bestimmen.

$$\frac{F_1}{R\gamma} = \frac{\pi \sigma_N d}{3 \rho_0 \gamma} \quad (3.26)$$

3.6.1 Veränderung des Faktors $F/R\gamma$ im Verdichtungsprozess

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass der Sinterfaktor $F/R\gamma$ abhängig von der Partikelanordnung und damit auch abhängig von der Dichte des Grünkörpers ist. Wird ein einzelnes sphärisches Partikel mit viskosem Materialverhalten unter einer gegebenen konstanten Last F verformt, verändert sich seine Oberfläche. Am Kraftangriffspunkt flacht diese ab und am freien Rand wird das Partikel stärker gekrümmt. Da nach der Young-Laplace-Gleichung (2.11) nur gekrümmte Oberflächen einen Einfluss auf den/das Innendruck/Sinterpotential eines Partikels nehmen, wirkt an der abgeflachten Oberfläche nur die konstante Kraft F auf das innere. Während der Verformung verändert sich somit genau eine der drei Variablen, der Radius R an der freien Oberfläche. Das $F/R\gamma$ Verhältnis ist somit nicht konstant.

3.6.2 Experimentelle Bestimmung des Faktors $F/R\gamma$

Sind in einem Zweipartikelsystem die Sinterspannung Σ und die mechanische Spannung σ_z bekannt, kann das Dehnratenverhältnis $\dot{\epsilon}_\rho/\dot{\epsilon}_c$ mit Gleichung (2.65) bestimmt werden.

Wird Gleichung (2.35) und (2.48) für das Sinterpotential ($\Sigma = 2\gamma/R$) und die mechanische Last ($\sigma_z = F/\pi a^2$) angenommen, kann das Dehnratenverhältnis aus Gleichung (2.65) auch über die nachfolgende Gleichung bestimmt werden.

$$\frac{\dot{\epsilon}_\rho}{\dot{\epsilon}_c} = \frac{\Sigma}{\sigma_z} = 2\pi \left(\frac{a}{R}\right)^2 \left(\frac{F}{R\gamma}\right)^{-1} \quad (3.27)$$

Durch Umstellen nach $F/R\gamma$ ergibt sich eine Form der Gleichung über die der dimensionslose Faktor

$$\left(\frac{F}{R\gamma}\right) = 2\pi \left(\frac{a}{R}\right)^2 \left(\frac{\dot{\epsilon}_\rho}{\dot{\epsilon}_c}\right)^{-1} \quad (3.28)$$

experimentell bestimmt werden kann. Wird das Verhältnis der Dehnraten zu 1 gesetzt, erhält man Gleichung (2.39), das Gleichgewicht der äußeren

mechanischen Last und dem von der Oberfläche induzierten Innendruck. Die relative Volumenänderung $\Delta V/V_0$ kann für kleine Dehnungen mit dem relativen Sinterhals a/R näherungsweise bestimmt werden [Rahaman, 2008].

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V(t)}{V_0} - 1 = \frac{3}{4} \left(\frac{a}{R} \right)^2 \quad (3.29)$$

Einsetzen in Gleichung (3.28) führt zu

$$\left(\frac{F}{R\gamma} \right) = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{V(t)}{V_0} - 1 \right) \left(\frac{\dot{\epsilon}_\rho}{\dot{\epsilon}_c} \right)^{-1} \quad (3.30)$$

Mit dieser Gleichung kann $F/R\gamma$ allein durch Auswertung der äußeren Geometrieänderung des Sinterkörpers bestimmt werden.

3.6.3 Einfluss der Gewichtskraft auf den Verdichtungsprozess

In einem realen System setzt sich die Last F aus der mechanischen Last F_m und der Gewichtskraft F_g zusammen. Für die Gewichtskraft gilt

$$F_g = mg = \frac{4\pi}{3} R^3 \rho g \quad (3.31)$$

wobei m die Masse eines Partikels ist, ρ dessen Dichte und g die Erdbeschleunigung. Wird keine mechanische Last aufgebracht gilt für sphärische Partikel immer

$$\frac{F}{R\gamma} = \frac{F_g}{R\gamma} = \frac{mg}{R\gamma} = \frac{4\pi R^2 \rho g}{3 \gamma}. \quad (3.32)$$

Freies Sintern erfolgt somit niemals lastfrei. Abbildung 3.16 zeigt einen Plot von Gleichung (3.32). Die Dichten vieler Gläser liegt zwischen 2 und 3 g/cm^3 , bleihaltige Gläser bis zu 5 g/cm^3 . Die x-Achse hat zur besseren Vergleichbarkeit die gleiche Skalierung wie in Abbildung 3.8 bis Abbildung 3.12. Aus dem Diagramm geht hervor, dass für $F_g/R\gamma \approx 1$ Glaskugeln mit einem Radius von $1 - 2 \text{ mm}$ benötigt werden. Kugeln mit einem Radius von $100 \text{ }\mu\text{m}$ lassen den Faktor $F/R\gamma$ bereits auf 10^{-3} bis 10^{-2} schrumpfen. Für

Partikel im μm -Bereich kann die Gewichtskraft als Einflussfaktor auf $F/R\gamma$ somit vernachlässigt werden.

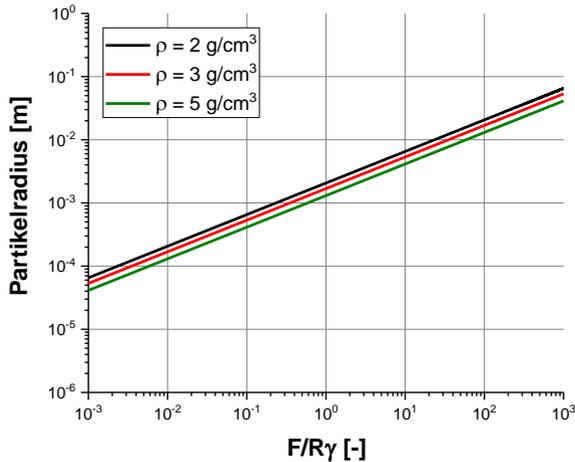


Abbildung 3.16: Höhe des dimensionslosen Faktors $F/R\gamma$ für sphärische Partikel in Abhängigkeit des Partikelradius R und der Dichte ρ .

3.7 Bestimmung der Leistungsanteile

Während der freien Verdichtung eines Sinterkörpers wird an diesem Volumenarbeit W_γ verrichtet. Wird an diese Körper eine mechanische Kraft F angelegt, verrichtet diese zusätzlich die Arbeit W_F . Die Gesamtarbeit ergibt sich dann aus der Summe der beiden Einzelarbeiten W_γ und W_F . Es gilt

$$W_{ges}^{Sintern} = W_\gamma + W_F \quad (3.33)$$

Durch zeitliche Ableitung erhält man die Leistung $P^{Sintern}$ die sich in eine formändernde Kriechleistung P_C und in eine verdichtende Verdichtungsleistung P_ρ unterteilen lässt.

Die volumetrische Leistungsdichte kann in tensorieller Schreibweise mit

$$P^{Sintern} = G_p \dot{\varepsilon}_{ij}^D \dot{\varepsilon}_{ij}^D + \frac{1}{2} K_p \dot{\varepsilon}_{kk}^2 \quad (3.34)$$

bestimmt werden [Kienzler, et al., 2009]. Für einen zylindrischen Sinterkörper unter einachsiger mechanischer Last kann diese auch mit den in Abschnitt 2.4.2 eingeführten Verdichtungs- und Kriechdehnraten $\dot{\epsilon}_\rho = \dot{\epsilon}_z + 2\dot{\epsilon}_r$ und $\dot{\epsilon}_c = \sqrt{2}/6 |3\dot{\epsilon}_z - \dot{\epsilon}_\rho|$ ausgedrückt werden. Die Verrechnung der Tensorkomponenten führt dann zu der einfachen Beziehung

$$P^{Sinter} = 3G_p \dot{\epsilon}_c^2 + \frac{1}{2} K_p \dot{\epsilon}_\rho^2 \quad (3.35)$$

Die Gleichung lässt sich nun offensichtlich in die volumetrische Kriechleistung

$$P_C = 3G_p \dot{\epsilon}_c^2 \quad (3.36)$$

und die volumetrische Verdichtungsleistung

$$P_\rho = \frac{1}{2} K_p \dot{\epsilon}_\rho^2 \quad (3.37)$$

unterteilen. Für einen porösen Glaskörper kann der Schubmodul und der Kompressionsmodul mit den Gleichungen (2.72) und (2.73) bestimmt werden. Mit Erreichen des dichten Zustandes wird die Verdichtungsleistung $P_\rho = 0$. Für einen dichten Körper ist die Kriechleistung dann

$$P_C(\rho = 1) = 3\eta \dot{\epsilon}_c^2 = E_0 \dot{\epsilon}_c^2 = \sigma_z \dot{\epsilon}_c. \quad (3.38)$$

Aussagekräftig für die Bewertung eines Sinterprozesses sind die relativen Anteile der Einzelleistungen an der Gesamtleistung. Die relative volumetrische Kriechleistung ergibt sich zu

$$P_{C,rel} = \frac{1}{1 + \frac{K_p}{6G_p} \left(\frac{\dot{\epsilon}_\rho}{\dot{\epsilon}_c}\right)^2} \quad (3.39)$$

und wird damit unabhängig von der Viskosität.

Abbildung 3.17 zeigt den Verlauf der relativen Kriechleistung über der relativen Dichte für verschiedene konstante Dehnratenverhältnisse. Die dickere Linie zeigt den Verlauf wenn die Verdichtungsrate und die Kriechrate gleich hoch sind. Die Linien darüber geben den Verlauf bei höherer Kriechrate wieder, die darunter bei höherer Verdichtungsrate. Ist das Dehnratenverhältnis eins, wird zu Beginn eines Verdichtungsprozesses etwa 70 bis 80 % der umgesetzten Energie für die Formänderung aufgewendet. Bei vo-

ranschreitender Verdichtung wird kontinuierlich weniger Energie für Kriechprozesse aufgewendet. Ab einer relativen Dichte von 0,9 wird dann mehr Energie für die Verdichtung aufgewendet. Ist die Kriechrate höher als die Verdichtungsrate, wird erst bei höheren Dichten mehr Energie für die Verdichtung umgesetzt. Ist die Kriechrate 10-mal so hoch wie die Verdichtungsrate erfolgt dies erst kurz vor Erreichen der vollständigen Dichte. Ist die Verdichtungsrate mehr als doppelt so hoch wie die Kriechrate wird im gesamten Verdichtungsprozess mehr Energie für die Verdichtung aufgewendet. Sind die im Sinterprozess auftretenden Dehnraten bekannt, lässt sich nun der Verlauf der volumetrischen Kriechleistung für das Sintern berechnen und kann für die Interpretation von lastunterstützten Verdichtungsprozessen herangezogen werden. Nach Abbildung 2.22 ist das Dehnratenverhältnis im mittleren Sinterstadium etwa konstant. Demnach liegt das Dehnratenverhältnis für beispielsweise Magnesiumoxid im mittleren Sinterstadium bei etwa 2. Die aufgewendete Kriechleistung sinkt in diesem Bereich von etwa 45 % auf 30 %. Für das Anfangs- und Endstadium der Verdichtung liegen nach aktuellem Wissenstand keine Daten für die Dehnratenverhältnisse vor.

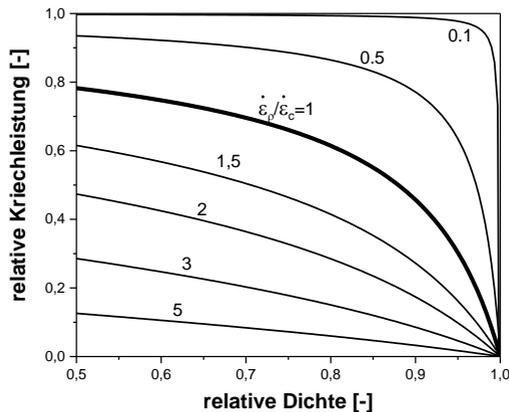


Abbildung 3.17: Die relative Kriechleistung in einem lastunterstützten Verdichtungsprozess für verschiedene Verhältnisse Verdichtungs- zur Kriechrate.

3.8 Das d/h Verhältnis beim Pulverpressling

Wird ein zylindrischer dichter Festkörper axial auf Druck belastet, stellt sich im Inneren des Probenkörpers ein inhomogener Spannungszustand ein, der bei Überschreiten der Fließgrenze zu einer ebenfalls inhomogenen Deformation führt. Diese lässt sich in drei Bereiche verschieden hoher Deformation unterteilen. Dargestellt ist dies in Abbildung 3.18 links. Es können drei Deformationszonen identifiziert werden. Zone I grenzt direkt an die Belastungswerkzeuge und kann als Kegel beschrieben werden. Diese Zone zeigt kaum Materialfluss und kann deswegen auch als eindringender fester Kegel beschrieben werden. Der Winkel unter dem diese Zone in das Material einläuft beträgt bei großen Proben ungefähr 45° . Wird die Zylinderhöhe kleiner als der Durchmesser verringert sich dieser Winkel. Zone II liegt im Inneren der Probe und erfährt die meiste Fließverformung. Zone III umschließt Zone II ringförmig. Die mechanische Verformung in dieser Zone ist typischerweise gering [Kulkarni, et al., 1969].

Dass diese Zoneneinteilung auch bei einachsig mechanisch belasteten Sinterkörpern vorgenommen werden kann wurde von [Fischmeister, et al., 1971] in Experimenten an Eisenpresslingen gezeigt. Im Laufe dieser Arbeit wird auch gezeigt, dass durch Aufbringen mechanischer Lasten nicht immer ein Ausbeulen der Probe erfolgt. Unterschreitet die Last einen gewissen Betrag, kann auch ein Verformungszustand wie in Abbildung 3.18 rechts auftreten. Dieser setzt jedoch zusätzlich voraus, dass im Kontaktbereich der Stempel oben und unten genügend Haftung vorliegt.

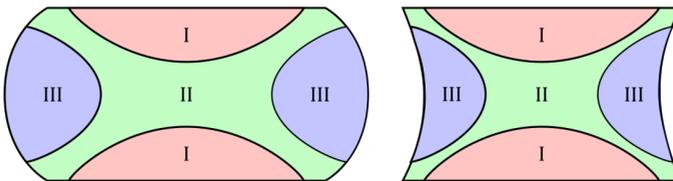


Abbildung 3.18: Deformationszonen in einer zylindrischen Probe unter Druckbelastung. Links: hohe Last, rechts: niedrige Last. Zone I: Hohe Druckbelastung keine Deformation. Zone II: Hohe Scherung viel Verformung. Zone III: Wenig Belastung wenig Verformung.

Typische Sinterkörper besitzen ein Durchmesser zu Höhe Verhältnis kleiner als 1. Zone I wird in diese somit unter einem Winkel von 45° einlaufen. Die siebgedruckten Schichten in dieser Arbeit besitzen ein Schichtbreite zu -höhe Verhältnis größer als 15. Während der Verdichtung steigt dieses wegen der Verringerung der Höhe und der gleichbleibenden Breite weiter an. Zone I verläuft deshalb unter einem Winkel kleiner 45° .

Zone I kann wie in Abbildung 3.19 modellhaft als ein spitzer Kegel beschrieben werden. Seine Geometrie kann dann über das Verhältnis d/h des Zylinders bestimmt werden. Vereinfachend wird angenommen, dass sich die Spitzen der zwei gegenüberliegenden Kegel berühren. Ihre Höhe ist deshalb immer die halbe Probenhöhe.

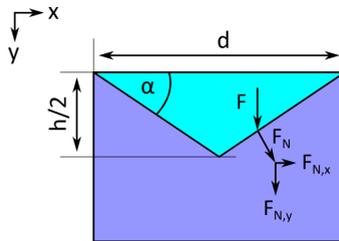


Abbildung 3.19: Zone I in vereinfachter Kegelmodellierung.

Abbildung 3.19 zeigt weiterhin die Kraftübertragung von Zone I nach Zone II. Diese erfolgt unter Annahme einer steifen Zone I. Die Grenzfläche liegt dabei unter einem Winkel $\alpha < 45^\circ$ zur aufgebrachten Kraft F . Aus dieser kann über die geometrische Form der Zone I die Kraft F_N normal zur Grenzfläche bestimmt werden. Wird diese dann weiter in ihre x und y Komponente zerlegt erhält man mit der x -Komponente den Anteil der Material radial nach außen drückt. Die y -Komponente stellt den Anteil dar, der den Zylinderkörper zusammendrückt. Es ergeben sich die folgenden Kräfte.

$$\begin{aligned} F_N &= F \cdot \cos(\alpha) \\ F_{N,x} &= F_N \cdot \sin(\alpha) \\ F_{N,y} &= F_N \cdot \cos(\alpha) \end{aligned} \quad (3.40)$$

Mit $x = d/h$ kann der Winkel

$$\alpha = \arctan\left(\frac{1}{x}\right), \quad (3.41)$$

bestimmt werden. Die Kräfte aus (3.40) können dann mit der Kraft F und der Variablen x ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned} F_N &= F * \left(1 + \frac{1}{x^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \\ F_{N,x} &= F * \left(\left(1 + \frac{1}{x^2}\right) * x\right)^{-1} \\ F_{N,y} &= F * \left(1 + \frac{1}{x^2}\right)^{-1} \end{aligned} \quad (3.42)$$

Das Verhältnis der x zu y -Komponente ergibt sich dann zu

$$\frac{F_{N,x}}{F_{N,y}} = \frac{1}{x} = \frac{h}{d} \quad (3.43)$$

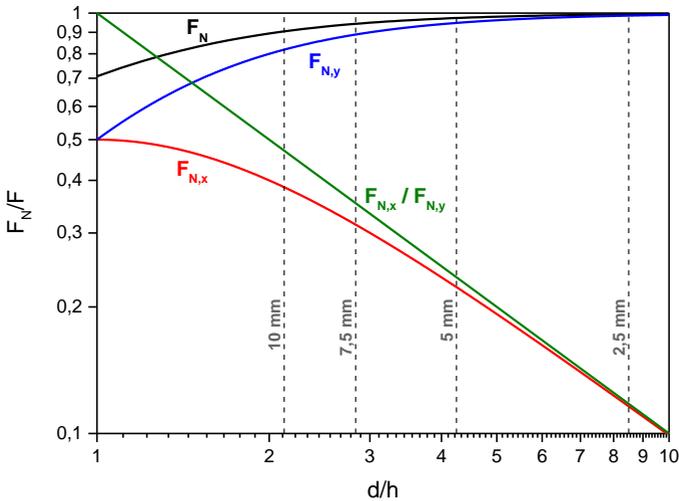


Abbildung 3.20: Normierten Kräfte durch den Druckkegel in Abhängigkeit des Einlaufwinkels α und dem d/h Verhältnis.

Die Veränderung der Kraftkomponenten ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Dargestellt sind auf der y -Achse jeweils die auf die Kraft F bezogenen Kräfte aus (3.42) sowie das Verhältnis (3.43). Auf der x -Achse ist das Verhältnis d/h aufgetragen.

Bei einem d/h -Verhältnis von 1 ($\alpha = 45^\circ$) sind die beiden Komponenten der Normalkraft F_N gleich groß. Wird das Verhältnis größer und die Probe damit flacher, steigt $F_{N,y}$ an und erreicht bei einem d/h -Verhältnis von 10 ungefähr den Wert der Normalkraft, die zu diesem Zeitpunkt bereits die Höhe der aufgeprägten äußeren Last F angenommen hat. Die Kraft in radialer Richtung hat sich dabei auf ca. 10 % der aufgebrachten Last verringert.

Obwohl das oben beschriebene Modell aus Experimenten an dichten Metallköpern hergeleitet wurde, kann es zur Beschreibung von axial belasteten Sinterprozessen herangezogen werden. Vorwegnehmend kann jedoch gesagt werden, dass dünne Lotschichten zuerst ihre Höhe verringern bevor diese sich verbreitern. Dies lässt sich auf das hohe d/h -Verhältnis zurückführen welches größer als 15 (Grünschichtbreite ≈ 3 mm, Grünschichthöhe ≈ 150 μm) ist. Ein Blick in Abbildung 3.20 zeigt, dass bei dieser Probengeometrie nahezu die vollständige Kraft orthogonal zur gedruckten Schicht wirkt jedoch nur ein Bruchteil der Last eine schichtverbreiternde Wirkung hat.

4 Experimentelles

Dieses Kapitel stellt die in dieser Arbeit verwendeten Materialien und Experimente vor. Zu Beginn werden die Daten der Glaspulver zusammengetragen und wichtige Eigenschaften hervorgehoben. Nach einem kurzen Abschnitt über die Probenherstellung werden die beiden Apparaturen zur Untersuchung des Sinterverhaltens unter Lasteinfluss vorgestellt. Diese sind das vom Fraunhofer ISC entwickelte optische Dilatometer TOMMI Plus mit adaptierter Belastungseinheit zur Untersuchung von Pulverpresslingen sowie ein eigens konstruiertes Vertikaldilatometer zur Untersuchung siebgedruckter Schichten. Das Anhaftungsverhalten wird mit dem in Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Vier-Punkt-Biegeversuch nach [Charalambides, et al., 1989] untersucht.

4.1 Materialien

In dieser Arbeit wurden drei glaskeramische Werkstoffe unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. Diese sind das Bariumsilikat G018-311 der Firma SCHOTT und die beiden Magnesiumsilikate ISC_1 und ISC_2, welche im Rahmen des BMWi Forschungsvorhabens 03ET6011B – Sealing Stacks – „Glasbasierte Fügesysteme für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SealS)“, vom Projektpartner Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC für den Einsatz in der Hochtemperaturbrennstoffzelle entwickelt wurden.

Alle Gläser wurden im Glaszustand und in Partikelform angeliefert. Die bekannten Glasdaten sind in Tabelle 4.1 zusammengetragen. Der wichtigste Unterschied der Gläser liegt in der Differenz von Glasübergangstemperatur T_g und Kristallisationstemperatur T_{cr} , welche beispielsweise beim SCHOTT G018-311 mit 160 °C deutlich höher liegt als beim ISC_1. T_e ist die Erweichungstemperatur, E und ν die elastischen Konstanten.

Weiterhin wurden Glaskugeln der Ornela AG mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet. Es handelt sich dabei um ein Natronkalkglas mit niedriger Glasübergangstemperatur.

Tabelle 4.1: Materialkennwerte der untersuchten Glaslote.

	G018-311	ISC_1	ISC_2
T_g [°C]	650	686	750
T_{cr} [°C]	810	800	ca. 900
$T_{cr} - T_g$ [°C]	160	114	≈ 150
T_e [°C]	770	–	–
E [GPa]	56,8	77,6	95,3
ν [-]	0,27	0,26	0,26

Als Interkonnektormaterial wird der ferritische Stahl Crofer® 22 H von der Firma ThyssenKrupp verwendet. Verwendet wurden Bleche mit den Maßen 25x25x0,5 mm³ sowie Balken mit den Abmaßen 45x7x2,5 mm³ und 22x7x2,5 mm³. Bei Raumtemperatur hat dieser einen E-Modul von 208 GPa [ThyssenKrupp, 2010]. Die Querkontraktionszahl wird mit $\nu = 0,3$ angenommen.

4.2 Probenherstellung

4.2.1 Herstellung der Pulverpresslinge

Die Pulverpresslinge wurden in einer Axialpresse der Firma Weber hergestellt. Die verwendete Pressmatrize hat einen Innendurchmesser von 21,25 mm. Die Verdichtung erfolgte mit einem Axialdruck von 55 MPa.

4.2.2 Siebgedruckte Schichten

Die glaskeramischen Schichten in dieser Arbeit wurden im Siebdruckprozess auf die Substrate aufgebracht. Bei der verwendeten Siebdruckanlage handelt es sich um das Modell SD 05 der Firma Rokuprint mit Verstellisch KO 03 und pneumatischem Rakelwerk PR 01.

Der Siebdruck erlaubt es, die benötigten komplexen Konturen mit gleichmäßiger Höhe auf die Substrate aufzudrucken. Dazu muss das Glaspulver zunächst zu einer druckfähigen Paste verarbeitet werden. Deren rheologi-

sche Eigenschaft und in der Folge die Güte der siebgedruckten Schicht wird über geeignete Mengen an Additiven und Binder eingestellt. Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Pasten ist Gegenstand einer noch nicht abgeschlossenen Dissertation [Reitz, in Bearb.].

Die gedruckte und getrocknete Schicht liegt als Gemenge von Glaspartikeln mit Binder und Additiven vor. Letztere werden vor der Fügung in einem zusätzlichen Temperaturschritt ausgebrannt.

4.3 Sintern unter Last

Ein wichtiges Thema bei der Fügung einer planaren Brennstoffzelle ist der Einfluss der zusätzlich aufgeprägten Lotlasten. Um diesen Einfluss untersuchen und besser verstehen zu können, kommen zwei Apparaturen zum Einsatz. Für grundlegende Untersuchungen von Sinterprozessen unter Last kommt das optische Dilatometer TOMMI Plus vom Fraunhofer ISC zum Einsatz. In diesem werden Pulverpresslinge unter Last gesintert. Dünne siebgedruckte Schichten werden in einem selbstentwickelten Vertikal-dilatometer untersucht.

4.3.1 Das Optische Dilatometer

Um das Sinterverhalten von Glaskeramiken allgemein besser verstehen zu können, wurden Sinterversuche an Pulverpresslingen durchgeführt. Dazu wurde das vom Fraunhofer ISC entwickelte optische Dilatometer TOMMI Plus verwendet. Die Anlage ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Die zu untersuchende Probe wird zentral im Kammerofen platziert. Zur Kenntlichmachung der Probenkontur wird Licht mit parallelem Strahlengang durch den Ofen in Richtung CCD-Kamera geschickt. Die Bilder der Kamera werden direkt im PC verarbeitet. Auf dem Ofen adaptiert ist eine Lasteinheit, mit der Lasten bis zu 200 N aufgebracht werden können.

Die Auswertung erfolgt anhand der aufgenommenen Bilder. Die Messbereiche werden über die Positionierung entsprechender Messfenster festgelegt, deren Position frei gewählt werden kann. Die Messungen liefern immer das Verhältnis der aktuellen zur Ausgangsgröße.

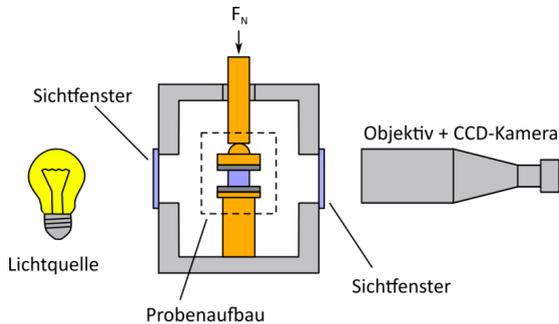


Abbildung 4.1: Prinzipskizze des optischen Dilatometers TOMMI Plus mit Belastungseinheit.

In dieser Arbeit werden in jedem Versuch 3 Messwerte ermittelt, die Probenhöhe $H(t)/H_0$, Probenbreite $B(t)/B_0$ und das Probenvolumen $V(t)/V_0$. Die Probenbreite wurde jeweils bei halber Probenhöhe gemessen. Zur Bestimmung des Probenvolumens wird die in den Bildern projizierte Probenfläche verwendet und als rotationssymmetrischer Körper behandelt. Es wird jede Sekunde ein Messpunkt ermittelt.

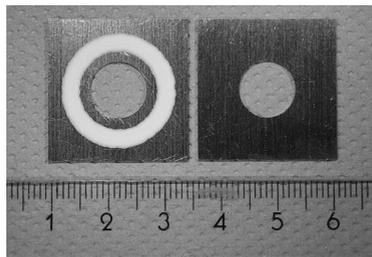


Abbildung 4.2: Probegeometrie für das Vertikal-Lötdilatometer.

Die Messung des Probenvolumens bietet dabei den Vorteil, dass die Verdichtung der Probe im Gesamten bewertet werden kann. Die Verdichtung kann auch mit Gleichung (2.57) über die axiale und radiale Dehnung berechnet werden. Diese Werte sind jedoch nur dann genau wenn keine konvexen oder konkaven Oberflächen während der Verdichtung entstehen. Die Verwendung des Volumens ist demnach vorzuziehen.

4.3.2 Vertikaldilatometer für siebgedruckte Schichten

Für die Untersuchung des Lötverhaltens einer siebgedruckten Schicht wurde eigens ein vertikal messendes Dilatometer mit Belastungseinheit entwickelt. Die darin untersuchte Probengeometrie ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Sie besteht aus einem bedruckten Substratblech und einem Deckblech, beide mit den Abmaßen $25 \times 25 \times 0,5 \text{ mm}^3$ sowie einer zentrierten Innenbohrung mit Durchmesser 10 mm. Die gedruckte ringförmige Schicht hat einen Innen- sowie Außendurchmesser von 14 und 20 mm.

Der prinzipielle Aufbau des Dilatometers ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Das bedruckte Substrat wird zusammen mit dem Deckblech auf eine Unterlage mit Durchführung (ebenfalls 10 mm Durchmesser) gelegt. Obenauf wird eine steife Platte gelegt. Dies erlaubt die Durchführung eines linearen Dehnungsaufnehmers LVTD (Linear Variable Differential Transformer), dessen Spitze die oberste Platte berührt. Auf die Platte wird eine Kugel gelegt, die als Gelenk zur gleichmäßigen Kraftübertragung dient. Die Proben temperatur wird mit einem Thermoelement Typ K direkt neben der Probe gemessen.

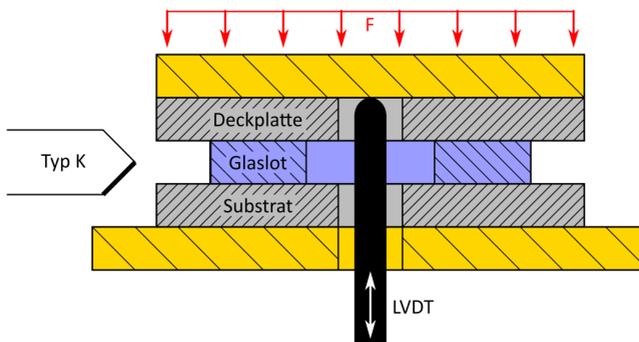


Abbildung 4.3: Prinzip des Vertikal-Lötdilatometers.

Das elektrische Signal des linearen Dehnungsaufnehmers wird mit einem Solartron OD5 verstärkt und zusammen mit der Proben temperatur und der Versuchszeit auf einem Graphtec GL200 Datenlogger aufgezeichnet. Da nur ein LVDT verwendet wurde, enthalten die aufgezeichneten Verschiebungs-

daten mehr Informationen als für die Auswertung benötigt wird. Die Gesamtverschiebung

$$D_{ges} = D_A + D_B + D_G \quad (4.1)$$

beinhaltet die Teilverschiebung der Apparatur D_A , der beiden Bleche D_B und der Glasschicht D_G . Da nur die Verschiebung D_G des Glases von Interesse ist, muss dieser Anteil aus der Gesamtverschiebung herausgerechnet werden. Dazu wird ein zweiter Versuch mit zwei Blechen ohne siebgedruckte Schicht aufgezeichnet. Eine solche Leerfahrt enthält dann nur die beiden Anteile D_A und D_B .

Jede Belastungserhöhung führt zu einer Veränderung der Verschiebungskurve weswegen immer ein Leerversuch begleitend durchgeführt werden muss. Ein Beispiel für die Verschiebungsverringering ist in Abbildung 4.4 für die zwei Belastungen 10 (oben) und 120 kPa (unten) dargestellt. Aufgetragen ist die Gesamtverschiebung einer Leerfahrt über der Versuchszeit. Die beiden horizontalen Balken zeigen Bereiche konstanter Temperatur.

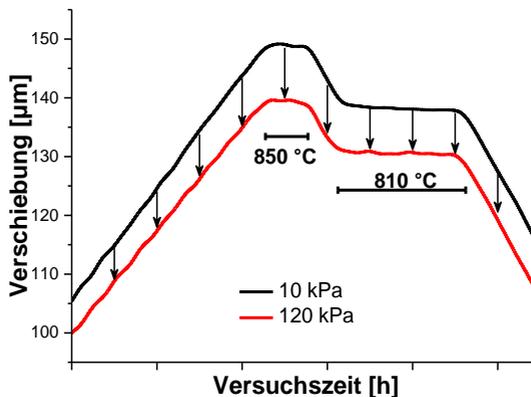


Abbildung 4.4: Gesamtverschiebung zweier Leerfahrten. Die Belastungen 10 und 120 kPa entsprechen den Belastungen in einer siebgedruckten Probe.

Die Verschiebung der Schicht setzt sich dann wiederum aus drei Teilen zusammen,

$$D_G = D_{G,th} + D_{G,mech} + D_{G,sinter} \quad (4.2)$$

die Verschiebung durch thermische Ausdehnung $D_{G,th}$, durch den mechanischen Druck $D_{G,mech}$ sowie sämtliche Verschiebungen, die durch Sinterprozesse $D_{G,sinter}$ entstehen. Die Verschiebung durch thermische Ausdehnung kann vernachlässigt werden, da diese im Bereich weniger nm liegt. Es verbleibt jedoch die Verschiebung durch den mechanischen Einfluss und der Verdichtung.

$$D_G = D_{G,mech} + D_{G,sinter} , \quad (4.3)$$

Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die mechanische Verschiebung zu Beginn des Versuches elastisch ist.

4.4 Bestimmung des Anhaftungsverhaltens

Die Anhaftung wird mit dem in 2.5.1 beschriebenen Vier-Punkt-Biegeversuch nach [Charalambides, et al., 1989] untersucht. Dazu wurden Substratbalken aus Crofer® 22 H ebenfalls per Siebdruckverfahren mit den zwei notwendigen Schichten versehen, vgl. Abbildung 4.5. Der verwendete Substratbalken hat die Dimension $45 \times 7 \times 2,5 \text{ mm}^3$, die Versteifungsbalken $22 \times 7 \times 2,5 \text{ mm}^3$. Die beiden gedruckten Schichten haben eine Fläche von $5 \times 20 \text{ mm}^2$.

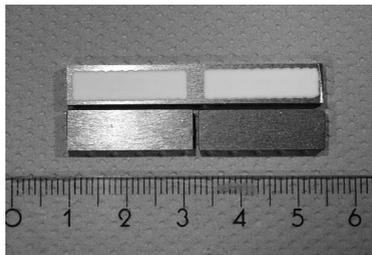


Abbildung 4.5: Bedruckte Substrat und Versteifungselemente.

Alle Proben wurden in einer Instron 1362 Universalprüfmaschine geprüft. Die Belastungsaufbringung erfolgte dabei wegkontrolliert mit $20 \mu\text{m}/\text{min}$. Aufgezeichnet wurden die Prüfzeit, die Kraft, die Maschinenverschiebung und die Durchbiegung unter den inneren Auflagern.

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zusammengetragen die zum Verständnis des Fügeprozesses zweier Stahlplatten mittels siebgedruckter Glaslote beitragen.

Abschnitt 5.1 zeigt zunächst qualitativ den Einfluss der Anhaftung auf den Verdichtungsprozess von Gläsern. Das Verdichtungsverhalten wird dann anschließend in Abschnitt 5.2 in Modellversuchen an Pulverpresslingen untersucht. Abschnitt 5.3 beschäftigt sich danach mit dem Verdichtungsparameter $F/R\gamma$ und dessen Einfluss auf die Verdichtungskinetik. In Abschnitt 5.4 werden die Ergebnisse aus 5.3 energetisch untersucht. Das Verdichtungsverhalten dünner Schichten wird anschließend in Abschnitt 5.5 behandelt. Dort wird auch die Anhaftung der Gläser am Interkonnektor untersucht.

5.1 Einfluss der Anhaftung von Glas an den Stahl

Die Anhaftung der Fügung am Interkonnektor ist ein wichtiger Teil des Fügeprozesses. Diese soll im fertigen Zustand eine hohe Dichtwirkung gegenüber den Prozessgasen gewährleisten und auftretende Thermospannungen ertragen können. Während der Verdichtung beeinflusst die Anhaftung den Sinterablauf. Die Theorie dazu wurde in Abschnitt 2.4.3 behandelt und soll nun im Experiment demonstriert werden. Dazu werden zwei Fälle untersucht. Die einseitige Anhaftung eines Pulverpresslings auf einer Unterlage und die beidseitige Haftung eines horizontal angeordneten Zweipartikelsystems.

5.1.1 Einfluss einseitiger Anhaftung auf die Verdichtung

Abbildung 5.1 zeigt (von oben nach unten) den fortlaufenden Verdichtungsprozess eines zylindrischen Pulverpresslings mit dem SCHOTT G018-311. Dieser liegt auf einem Crofer® 22 H Stahlblech auf. Zu Beginn der Verdichtung haftet das Glas bereits leicht am Blech an. Dies führt zu erheblichen

Deformationen im Verlauf der Verdichtung. Für dieses Experiment wurde der Ofen mit 5 K/min auf 710°C aufgeheizt und für 10 min gehalten. Die Abkühlung erfolgte mit 10 K/min. Die fertige Probe ist in Abbildung 2.5 links auf Seite 13 dargestellt.

Bei Raumtemperatur liegt die Probe zunächst noch in ihrer Ausgangsform vor. In der Aufheizphase lässt sich bei 660 °C beobachten, dass die Probe sich leicht von der Oberfläche abhebt. Der Kontakt mit dem darunterliegenden Blech besteht nur noch punktförmig im Bereich der Rotationsachse. Dies ist die Folge der anfänglichen Anhaftung, welche die Verdichtung im unteren Bereich der Probe zunächst verlangsamt. Der obere freiliegende Teil des Körpers ist in diesem Zustand nun bereits leicht verdichtet. Deutlich wird dies durch den nach oben hin kleiner werdenden Probenradius. In Folge schnürt sich die Probe am oberen Rand ein. Die Verdichtungsdehnung im oberen Bereich bringt somit genügend Spannung auf um die Unterseite vom Blech loszureißen.

Obwohl die Unterseite nun ebenfalls freiliegt und nun frei verdichten kann, wird diese den Verdichtungsversprung der oberen Hälfte erst einmal nicht aufholen. Dies führt bei 675 °C auf der Oberseite zu einer im Schattenbild nicht sichtbaren Kraterform. Die Unterseite krümmt sich zunehmend konvex.

Ist die obere Hälfte verdichtet, gehen von dieser Seite keine Spannungen mehr durch Sintern aus, die den Körper verformen könnten. Diese kommen nun ausschließlich von der noch porösen Unterseite. Dies führt dazu, dass die Probe bis zum Erreichen von 690 °C, nun auch im unteren Bereich zusammenzieht und die Probe wieder vollständig auf dem Stahlblech aufsetzt. Die Endkontur bei 20 °C lässt zum Schluss nicht vermuten, dass die Probe während der Verdichtung solch einen Verformungsprozess durchlaufen hat.

Dieser Versuch zeigt, dass eine einseitig anhaftende Probe neben der Verdichtung auch eine immense Formänderung durchläuft. Für die einseitige Anhaftung einer Probe kann somit festgehalten werden, dass im Anhaftungsbereich die Verdichtung gehemmt („constrained“) ist, was unweigerlich zum Auftreten von formändernden Kriechprozessen führt. Die radiale Formänderung im Grenzflächenbereich wird ermöglicht durch Entfernen

der Anhaftung. In diesem Experiment geschieht dies ohne äußere Einwirkung. Es lässt sich bereits in diesem qualitativen Experiment erahnen, dass Proben mit geringerer Höhe langsamer verdichten, da ein größerer relativer Volumenanteil gehemmt ist. Ein Extremfall wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

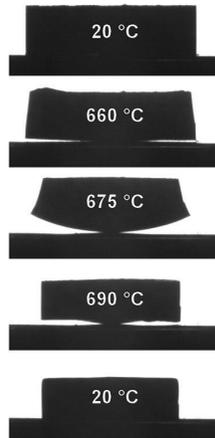


Abbildung 5.1: Einfluss einseitiger Anhaftung auf den Verdichtungsprozess am Beispiel eines G018-311 Pulverpresslings.

5.1.2 Haftung zwischen zwei Platten im Zweipartikelsystem

Für den Fügeprozess wichtiger ist die beidseitige Anhaftung. Dieser Fall wird anhand des Extremfalls zweier sich berührender Glaskugeln verdeutlicht. Abbildung 5.2 oben zeigt zwei sich in Kontakt befindende sphärische Glaskugeln (10 mm Durchmesser) bei Raumtemperatur. Diese sind zwischen zwei steifen Al_2O_3 Platten durch eine geringe Kraft F eingeklemmt. Die Kraft kommt aus zwei Metallklemmen. Eine dieser Klemmen ist auf der rechten Seite leicht sichtbar. Auf beiden Außenseiten sind Stützen unter den Klemmen eingelegt auf denen die obere Platte aufsetzen kann. Alle 5 Kontaktpunkte (4x Platte-Kugel und 1x Kugel-Kugel) sind wegen dieser Anordnung zu Beginn auf Druck belastet. Um ein Partikel zwischen den Platten hin und her bewegen zu können muss die beidseitig wirkende Haftreibung

überwunden werden. Die Versuchsanordnung wurde mit 5 k/min bis 760 °C erwärmt und dort für 2h gehalten.

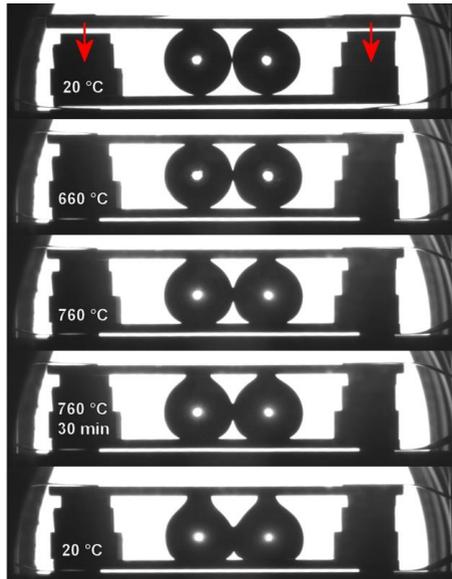


Abbildung 5.2 Sinterhals Ausbildung zwischen zwei Platten.

Wird die Glasübergangstemperatur überschritten, senkt sich die obere Platte leicht ab und setzt bei ca. 660 °C auf den Stützen links und rechts auf. Das System ist ab diesem Zeitpunkt, bis auf die Schwerkraft, mechanisch unbelastet. Die Anfangsverschiebung hat dazu geführt dass sich alle Kontaktpunkte vergrößert haben. Wegen der vertikal aufgebrachten Last ist die Kontaktvergrößerung zu den Al_2O_3 -Platten hin größer als zwischen den Kugeln.

Bis zum Erreichen von 760°C verbreitern sich die beiden unteren Kontaktpunkte, wie auch der Kontakt zwischen den Kugeln. Dieser Vorgang setzt sich bis zum Ende des Experimentes fort. Es findet keine Annäherung der Partikel statt.

Durch die Größe der Kugeln ist dieses Experiment stark von der Schwerkraft beeinflusst. Erkennbar wird dies durch das kontinuierliche Absetzen der Kugeln. In den Kontaktpunkten zur oberen und unteren Platte hin herr-

schen somit unterschiedliche Spannungszustände. Die zwei Kontakte oben werden auf Zug belastet, die beiden unteren auf Druck. Der obere Kontakt wird dadurch kontinuierlich in die Länge gezogen und es bildet sich eine konkav gekrümmte Oberfläche aus. Die unteren beiden Kontaktpunkte werden kontinuierlich verbreitert. Dabei wurde die spitze Kontaktgeometrie beibehalten. Zugspannungen senkrecht zur Kontaktfläche begünstigen somit eher eine gekrümmte, Druckspannungen eher eine spitze Kontaktgeometrie (Sinterhals). Im Kontaktpunkt zwischen den Kugeln kommt es zum Wandel der Sinterhalsgeometrie von anfänglich spitz zu rund. Zwischen den Partikeln findet somit ein verdichtender Prozess statt, indem Material zum Kontaktpunkt transportiert wird. Eine Verschiebung der Partikelmitten, wie beim freien Sintern, erfolgt jedoch nicht. Aus diesem Versuch lassen sich gleich mehrere Erkenntnisse gewinnen.

1. Partikel die an einer Oberfläche anhaften nähern sich nicht an,
2. Die Schließung der Grenzflächenporen muss durch Formänderung erfolgen.
3. Auf Zug belastete Sinterhälse zeigen eine konkave Geometrie
4. Auf Druck belastete Sinterhälse zeigen eine spitze Geometrie

5.2 Die Verdichtung von Pulverpresslingen

Um die Verdichtung von Glas unter mechanischer Last besser verstehen zu können, werden im Folgenden einige Grundlagenversuche durchgeführt. Dabei werden Einflussfaktoren wie die Höhe der mechanischen Last, die Heizrate und Probenhöhe untersucht.

Alle Gläser haben gemeinsam, dass diese beim Überschreiten der Glasübergangstemperatur T_g , ihr mechanisches Verhalten von linear elastisch zu viskos verändern. Eine lastabhängige Verformung wechselt dadurch von konstant zu zeitabhängig. Die Verdichtung setzt mit Erreichen der Sintertemperatur T_s ein. T_g und T_s liegen dabei nicht notwendigerweise bei der gleichen Temperatur. Bei der Kristallisationstemperatur T_{cr} beginnen sich Kristalle im Glas auszubilden. Die Lage dieser drei Temperaturen zueinander beeinflussen die Verdichtungskinetik sowie die Formentwicklung. Dies wird anhand der Gläser G018-311 und ICS_1 verdeutlicht. Beim

G018-311 fallen T_g und T_s auf dieselbe Temperatur, die Kristallisation beginnt ca. 150 °C später. Die Verdichtung des Glases ist bei Kristallisationsbeginn typischerweise abgeschlossen. Beim ISC_1 hingegen wird zuerst die Glasübergangstemperatur T_g erreicht, T_{cr} und T_s liegen 114 °C darüber und überlagern sich.

Im nachfolgenden Abschnitt wird zunächst das von SCHOTT vertriebene G018-311 behandelt. Da die Kristallisation dieser Glaskeramik die Verdichtung nicht beeinflusst, kann dieses auch zur Beschreibung des Sinterverhaltens von nichtkristallisierenden Gläsern herangezogen werden. Alle Versuche wurden im optischen Dilatometer (vgl. Abschnitt 4.3.1) durchgeführt.

5.2.1 Der Einfluss der mechanischen Last auf die Form des G018-311

In einem Verdichtungsprozess überlagern sich die aufgebrachte äußere mechanische Spannung und die innere Sinterspannung. Eine Erhöhung der mechanischen Spannung beschleunigt das Sinterhalswachstum (2.41) und einhergehend die Verdichtung (2.74). Dabei muss berücksichtigt werden, dass ein Teil der Axiallast in radialer Richtung wirkt und damit die Probe verbreitern kann. Zu diesem Zweck wurden an Pulverpresslingen mit Radius 21,25 mm und Höhe 5 mm Verdichtungsversuche bei Nennspannungen von 15, 60, 120, 240 und 480 kPa durchgeführt. Gemessen wurden die Probenhöhe und die Probenbreite bei halber Probenhöhe. Alle Proben wurden mit 15 K/min bis auf 710 °C erwärmt und für kurze Zeit gehalten.

Die Ergebnisse für die relative Höhe und Breite sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Wie erwartet, erfolgt bei höheren Lasten ein deutlich früheres Einsinken der Probe. Bei höheren Lasten erfolgt eine Verdichtung deswegen auch bei einer höheren Glasviskosität. Der Lasteinfluss wirkt am deutlichsten im Anfangsstadium der Verdichtung. Im mittleren Stadium wird die Geschwindigkeit der Höhenabnahme nahezu unabhängig von der angelegten Last. Die Höhenabnahme erfolgt immer vor der Veränderung der Breite. Dies deckt sich mit Versuchen von [Fischmeister, et al., 1971] an Pulverpresslingen aus Eisen.

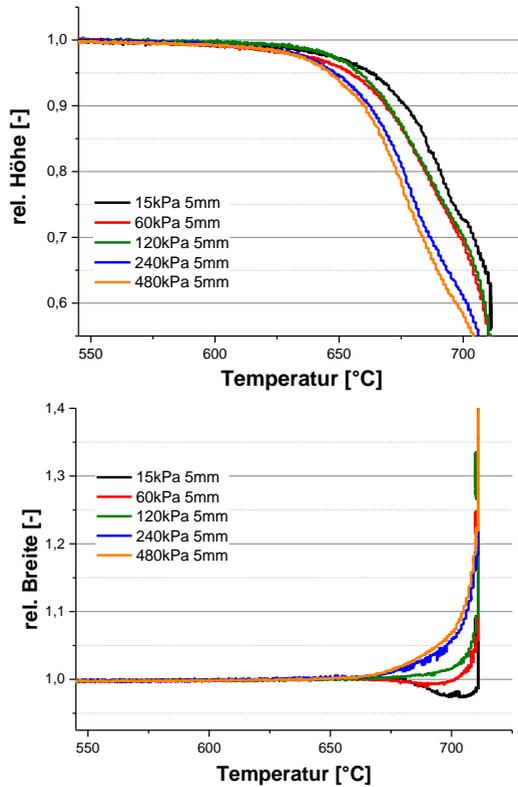


Abbildung 5.3: Relative Höhe (oben) und relative Breite (unten) bei halber Höhe von Pulverpresslingen des G018-311 mit gleichem d/h Verhältnis bei ansteigender mechanischer Last.

Während die Probenhöhe kontinuierlich abnimmt, zeigt die Veränderung der Probenbreite kein monotonen Verhalten. Bei geringen Belastungen mit 15 - 60 kPa verringert sich diese zunächst, bis bei Erreichen genügend hoher Probenichte die Verbreiterung einsetzt. Die innere Sinterspannung überwiegt bei diesen Belastungsfällen den verbreiternden Effekt der aufgebracht mechanischen Last. Wegen der Anhaftung des Pulvers an den Metallblechen bildet sich somit zunächst eine konkave (Abbildung 5.4 links) und gegen Ende eine konvexe (Abbildung 5.4 rechts) Randgeometrie aus. Bei höheren Lasten erfolgt von Beginn an eine monotone Verbreiterung der

Probe. Diese verläuft wie erwartet mit steigender Last früher und wie bei der Abnahme der Probenhöhe bei höherer Viskosität.

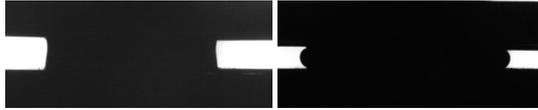


Abbildung 5.4: Veränderung der Randgeometrie bei geringer Last. Links mit konkaver, rechts mit konvexer Oberfläche.

5.2.2 Einfluss der Probenhöhe auf den Sinterprozess

Eine siebgedruckte Schicht, wie sie in der Arbeit untersucht wird, besitzt ein Spurbreite zu Schichthöhe Verhältnis größer als 15. Pulverpresslinge mit Durchmesser 21,25 mm und Höhe 5 mm besitzen ein d/h-Verhältnis von 4,25. Nach Abbildung 3.20 auf Seite 84 können diese nicht direkt miteinander verglichen werden, da die mechanisch aufgebrachte Last nicht zu denselben Axial- und Radialkomponenten führt. Um diesen Einfluss zu verdeutlichen, wurden Pulverpresslinge in vier Probenhöhen (2,5; 5; 7,5; 10 mm) hergestellt und unter konstanter Last von 120 kPa verdichtet. Die Proben wurden wie im vorherigen Abschnitt mit 15 K/min auf 710 °C aufgeheizt und für kurze Zeit gehalten.

Abbildung 5.5 oben zeigt die Veränderung der relativen Höhe der vier Proben während der Verdichtung. Daraus geht hervor, dass der Einsinkvorgang mit abnehmender Probenhöhe bei höheren Temperaturen beginnt.

Da alle Proben mit derselben mechanischen Last beaufschlagt sind und die Sinterspannungen gleichermaßen wirken, zeigt sich hier der einschränkende Effekt der oben und unten anliegenden Metallbleche. Bei niedrigeren Probenhöhen wird das eingeschränkte relative Probenvolumen dadurch vergrößert. In Folge wird bei gleicher Last eine niedrigere Viskosität benötigt damit die Probe einsinkt und verdichtet.

Abbildung 5.5 unten zeigt die relative Breitenänderung. Auch hier ist ein Einfluss der Probenhöhe deutlich. Hohe Proben beginnen bereits von Anfang an eine konvexe Probenform auszubilden. Diese Neigung nimmt

jedoch abnehmender Probenhöhe ab. Die niedrigste Probe (2,5 mm) zeigt sogar vor der Verbreiterung eine geringe Einschnürung.

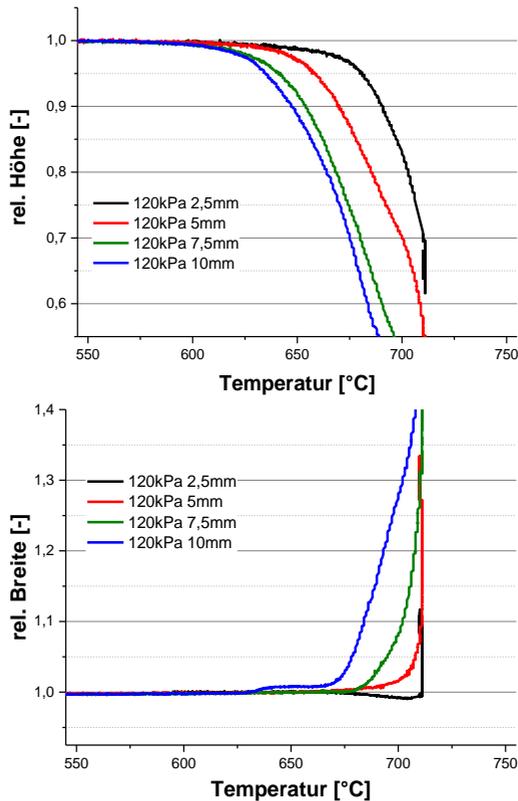


Abbildung 5.5: Relative Höhe und Breite von Pulverpresslingen des G018-311 mit unterschiedlichem d/h Verhältnis bei gleicher mechanischer Last von 120 kPa.

5.2.3 Einfluss der Heizrate auf den Sinterprozess

Eine weitere Variable, die noch am SCHOTT G018-311 untersucht werden soll, ist der Einfluss der Heizrate. Es wurden deshalb analog zum vorherigen Abschnitt Proben mit unterschiedlichen Probenhöhen (2,5; 5; 7,5 und 10 mm) angefertigt. Es wurden drei Versuchsreihen durchgeführt. Bei der

geringen Heizrate von 1,5 K/min wurde eine konstante Belastung von 30 kPa angelegt. Bei der mittleren Heizrate von 5 K/min wurden die Versuche unter 30 und 120 kPa durchgeführt. Die Ergebnisse der Höhen- und Breitendehnung sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Das Verhältnis aus Verdichtungs- zur Kriechrate in Abhängigkeit des Dichtefortschrittes ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

Die geometrischen Veränderungen sind in Abbildung 5.6 zusammengestellt. Alle Versuchsreihen zeigen den Einfluss der Ausgangsprobenhöhe auf das Sinterverhalten. Bei einer geringen Last von 30 kPa und ebenso geringer Heizrate von 1,5 K/min liegen die Kurven der Höhendehnung sehr nah beieinander. Die Probenbreite nimmt bei allen Versuchen zunächst ab, bevor eine Verbreiterung einsetzt. Der Effekt wird mit zunehmender Probenhöhe größer.

Wird die gleiche Versuchsreihe mit einer Heizrate von 5 K/min durchgeführt, stellen sich folgende Veränderungen ein. Bei der Probe mit 2,5 mm Höhe verschiebt sich der Einsinkprozess hin zu höheren Temperaturen. Proben mit Höhen größer 5 mm sinken bei einer geringfügig tieferen Temperatur ein. Die Breite bei halber Höhe verringert sich auch hier zunächst. Im Vergleich zu den Versuchen geringerer Heizrate ist die Einschnürung höher und erstreckt sich über einen größeren Temperaturbereich. Die niedrigste Probe zeigt nur eine geringe Veränderung. Höhere Heizraten ermöglichen somit schneller das Erreichen von Temperaturen in denen hohe Sinterraten erreicht werden können. Dies ermöglicht die stärkere Geometrieänderung.

Wird bei gleicher Heizrate die angelegte Kraft auf 120 kPa erhöht, verschiebt sich wie erwartet bei allen Versuchen die Höhendehnung hin zu einer tieferen Temperatur. Die Probenbreite bei halber Höhe durchläuft wegen der Lasterhöhung nun kein Minimum mehr sondern beginnt direkt mit der Verbreiterung. Diese ist höher bei größeren Proben.

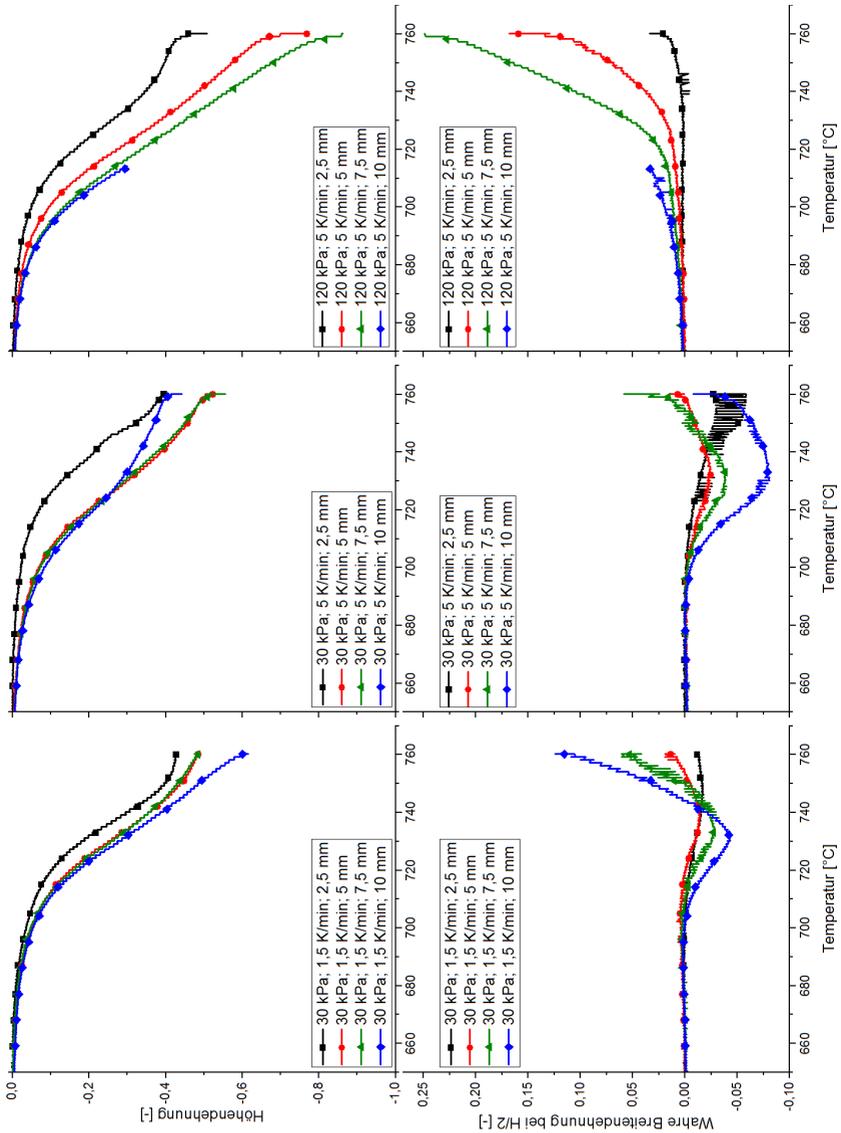


Abbildung 5.6: Höhen- und Breitendehnung für das G018-311 für die Probenhöhen Probenhöhen 2,5; 5; 7,5 und 10 mm. A) 30 kPa mit 1,5 K/min. B) 30 kPa mit 5 K/min. C) 120 kPa mit 5 K/min.

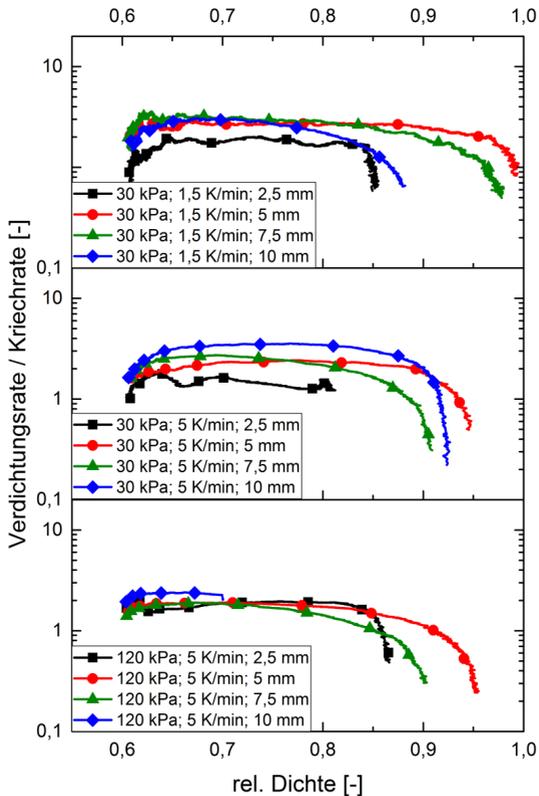


Abbildung 5.7: Verhältnis Verdichtungsrate zur Kriechrate für das G018-311 für die Probenhöhen 2,5; 5; 7,5 und 10 mm. A) 30 kPa mit 1,5 K/min. B) 30 kPa mit 5 K/min. C) 120 kPa mit 5 K/min.

Grundsätzlich kann aus den Experimenten festgehalten werden, dass mit abnehmender Probenhöhe die Verdichtung eingeschränkt wird. Dies ist ein direktes Resultat aus der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Anhaftung des Glases an dem Stahl, die im Grenzflächenbereich keine radiale Verschiebung zulässt. Da kaum radiale Dehnungen gemessen werden, erfolgt die Verdichtung bei kleineren Proben unter höherer Kriechdehnung. Verdeutlicht wird dies bei Betrachtung des Verhältnisses der Verdichtungsrate zur Kriechrate. Diese sind für alle Proben in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Verdichtung kleiner Proben tendiert hier zu einem geringeren Dehnratenverhältnis.

Kriechprozesse müssen deswegen bei niedrigen Proben berücksichtigt werden.

Das Dehnratenverhältnis $\varepsilon_p/\dot{\varepsilon}_c$ zeigt bei allen Proben einen ähnlichen Verlauf. Während der ersten 5-10 % der Verdichtung steigt dieses zunächst an bis schließlich im mittleren Sinterstadium ein nahezu konstantes Ratenverhältnis erreicht wird (vgl. Abbildung 2.22). Die Maximalhöhe des Dehnratenverhältnisses verringert sich bei höheren Kräften. Gegen Ende der Verdichtung werden die Verhältnisse wieder kleiner. Zu Beginn und am Ende der Verdichtung des G018-311 unter Last erfolgt diese somit unter höherer Kriechdehnung.

5.2.4 Verdichtungskinetik des ISC_1

Das ISC_1 zeigt ein von G018-311 deutlich abweichendes Verdichtungsverhalten. Um dies zu beschreiben wurden drei Versuche an Pulverpresslingen mit Durchmesser 21,25 mm und 5 mm Höhe durchgeführt. Darunter befindet sich ein unbelasteter und zwei mit jeweils einer Last von 15 und 120 kPa. Alle Proben wurden mit 5 K/min auf 900 °C erwärmt. Abbildung 5.8 zeigt die gemessene relative Höhenänderung der drei Pulverpresslinge. Die Breitenänderung gemessen bei halber Probenhöhe ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Dichteänderung dieser Versuche ist dargestellt in Abbildung 5.10.

In den Kurven der Höhenänderung kann zunächst ein zweistufiger Sinterprozess beobachtet werden. Besonders deutlich geht dies aus den beiden belasteten Versuchen hervor. Nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur bei 686° verringern alle Proben ihre Höhe. Abweichend zum G018-311 ist die Geschwindigkeit des Einsinkens abhängig von der angelegten Last. Bei etwa 800 °C verlangsamt sich der Einsinkprozess zunächst, bis es bei etwa 875 °C zu einer erneuten Höhenreduktion kommt, die nun auch bei der unbelasteten Probe deutlich erkennbar ist.

Auch in der Breitenänderung zeigt sich der Kräfteinfluss. Im unbelasteten Fall zeigt die Breitenabnahme einen nahezu identischen Verlauf wie die Höhenabnahme. Anfangs verringert sich diese nur langsam und ab etwa 875 °C setzt eine schnellere Verdichtung ein. Wird die Last auf 15 kPa

erhöht, wird erst ab 875 °C eine Veränderung sichtbar. Im Bereich zuvor wirkt die aufgebrachte Kraft der Breitenverringering entgegen. Wird die Last auf 120 kPa erhöht, erfolgt bereits im ersten Bereich eine Verbreiterung. Eine Breitenreduktion ab 875 °C kann nicht beobachtet werden.

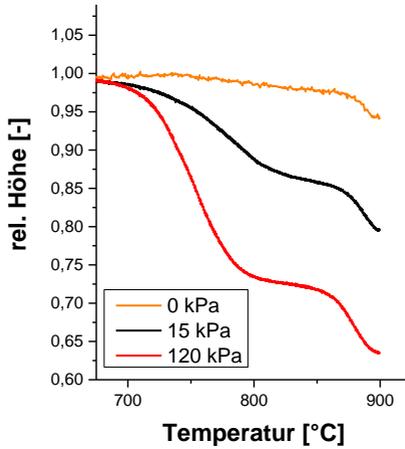


Abbildung 5.8: Höhenänderung eines ISC_1 Pulverpresslings lastfrei sowie unter 15 und 120 kPa.

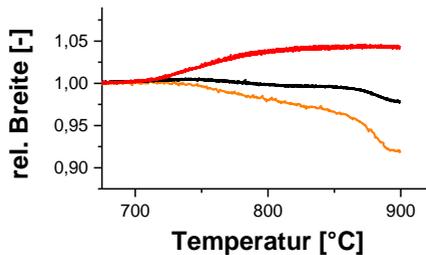


Abbildung 5.9: Breitenänderung eines ISC_1 Pulverpresslings lastfrei sowie unter 15 und 120 kPa.

Die relative Dichteänderung der oben beschriebenen Versuche ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Auch hier zeigt sich der zweistufige Charakter der Verdichtungskinetik dieses Glases. Zunächst kann festgehalten werden, dass eine höhere Last zu höherer Enddichte führt. Die unbelastete Probe erreicht

gegen Ende des Versuches ungefähr 80 % der theoretischen Dichte. Mit zusätzlicher Belastung von 120 kPa wird etwa 90 % der relativen Dichte erreicht. Der Krafteinfluss auf die erreichbare Enddichte zeigt sich hauptsächlich in Bereich I durch Erhöhung der Verdichtungsrate. In Bereich II kann kein maßgeblicher Einfluss der Last auf die Verdichtung beobachtet werden.

Um den Lasteinfluss in Bereich II zu überprüfen, wurden zwei weitere Versuche mit Anfangslast von 15 und 120 kPa durchgeführt. Die Last wurde dann bei 830 °C wieder entfernt, so dass die Proben ab dieser Temperatur frei sintern konnten. Die Dichteänderung dieser Versuche wird in Abbildung 5.11 mit den kontinuierlich belasteten verglichen. Es zeigt sich, dass sich die Wegnahme der Last nur geringfügig auf den Verdichtungsverlauf und die erreichte Enddichte ausgewirkt hat. Wir können somit festhalten, dass das ISC_I nur in Stufe I eine starke Lastabhängigkeit zeigt. In Stufe II hingegen wird das Verdichtungsverhalten analog zum G018-311 annähernd last-unabhängig.

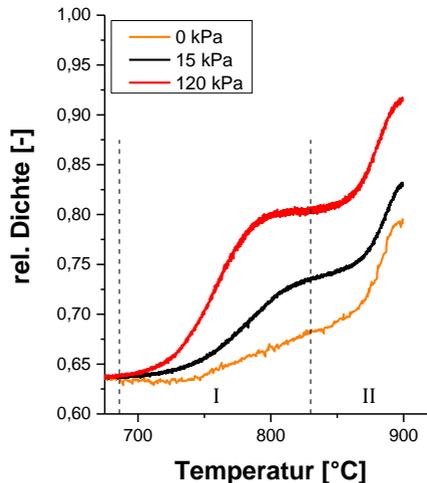


Abbildung 5.10: Relative Dichte eines ISC_1 Pulverpresslings Lastfrei sowie unter 15 und 120 kPa.

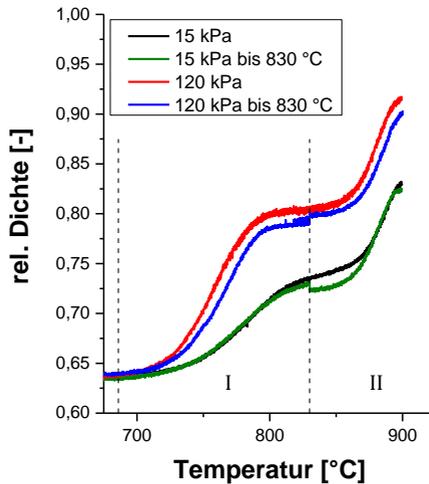


Abbildung 5.11: Relative Dichte von ISC_1 Pulverpresslingen unter 15 und 120 kPa.

Die Unterschiede der Verdichtung werden erst beim Betrachten des Verhältnisses aus Verdichtungs- zur Kriechrate deutlich. Dieses ist in Abbildung 5.12 dargestellt, aufgetragen über der fortschreitenden Dichte. Der Verlauf der Kurven des ISC_1 zeigt sich hier deutlich abweichend vom G018-311. Die kontinuierliche Belastung mit 15 kPa zeigt anfangs einen raschen Anstieg des Verhältnisses auf einen Wert von etwa 2. Dieser bleibt annähernd konstant bis zum Erreichen einer relativen Dichte von 72 %. Anschließend steigt das Verhältnis ein weiteres Mal auf einen Wert über 3 an. Wird vorher die Last entfernt (grüne Kurve), steigt die Verdichtungsrate kurzzeitig auf Werte über 100. Der nachfolgende Abfall des Verhältnisses kommt von den oben und unten anliegenden Blechen an denen das ISC_1 zu diesem Zeitpunkt bereits haftet.

Die Versuche bei höherer Last zeigen einen ähnlichen Verlauf. In Bereich I ist das Ratenverhältnis annähernd konstant bei 1. Im Übergangsbereich fällt dieses dann auf etwa 0,2 ab steigt jedoch direkt im Anschluss wieder auf einen Wert von etwa 1,5. Die Lastwegnahme in diesem Fall zeigt ebenfalls einen extremen Anstieg des Verhältnisses auf Werte über 100.

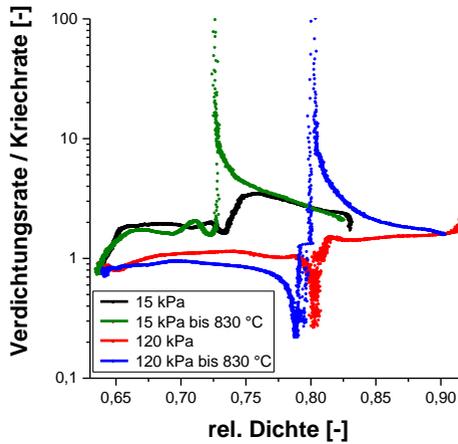


Abbildung 5.12: Verhältnis der Dehnraten während der Verdichtung eines ISC_1 Pulverpresslings jeweils kontinuierlich unter 15 und 120 kPa und nur in Stufe I belastet.

Aus dem direkten Vergleich von Abbildung 5.12 mit den Ergebnissen zum SCHOTT G018-311 in Abbildung 5.7 wird deutlich, dass kein vergleichbares Sinterverhalten vorliegt.

(Anm. d. Verf.: In Abbildung 5.12 wurden die Dehnraten aus der Probenhöhe und der Probenbreite bei halber Probenhöhe bestimmt. In allen anderen Diagrammen dieser Art wurde die Probenhöhe und das Probenvolumen verwendet. Dies führt dazu, dass beim ISC_1 in Bereich I Unterschiede im Dehnratenverhältnis erkennbar sind, die der unterschiedlichen Randgeometrieentwicklung geschuldet sind. Wird das gesamte Probenvolumen verwendet liegt das Dehnratenverhältnis in diesem Bereich nahezu konstant bei 1.)

5.2.5 Einfluss der Schichthöhe auf die Verdichtung des ISC_1

Analog zum G018-311 soll auch dieses Glas bei verschiedenen Probenhöhen untersucht werden. Alle Proben wurden dazu kontinuierlich mit 120 kPa belastet. Abbildung 5.13 zeigt das Verhältnis der Dehnraten. Es wird daraus deutlich, dass das Dehnratenverhältnis in Bereich I bei höheren Proben niedriger wird. Zum Vergleich, beim G018-311 steigt das Dehnratenverhältnis

nis mit steigender Probenhöhe. Die beiden Gläser zeigen nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur ein unterschiedliches Verhalten.

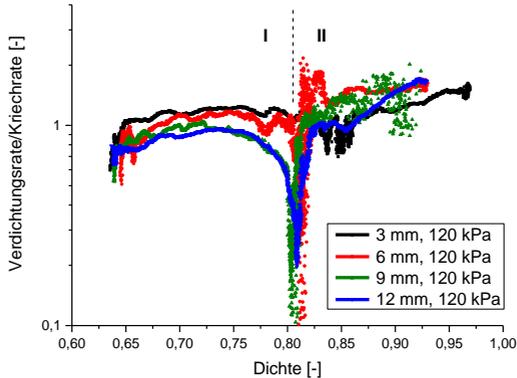


Abbildung 5.13: Verhältnis der Dehnraten während der Verdichtung von ISC_1 Pulverpresslingen unterschiedlicher Höhe mit jeweils kontinuierlich 120 kPa.

5.2.6 Langzeitversuche am ISC_1

Das zweistufige Verdichtungsverhalten des ISC_1 wirft zwei Fragen auf.

1. Warum stoppt die Verdichtung in Bereich I und
2. Welchen Einfluss hat die Kristallisation auf die Verdichtung.

Da die Kristallisation bekanntermaßen die Viskosität erhöht, könnte Frage 1 zunächst pauschal mit dem bei etwa 800 °C beginnenden Kristallisationsprozess in Verbindung gebracht werden. Bei genauerer Betrachtung der Mikrostruktur in diesem Bereich kommt jedoch noch eine weitere Antwort in Frage.

Abbildung 5.14 zeigt die Mikrostruktur bei 800 °C, belastet mit 120 kPa. Das Glaslot hat zu diesem Zeitpunkt bereits begonnen zu verdichten. Gut erkennbar ist, dass die Partikelform nicht mehr scharfkantig sondern verrundet ist. Die Partikel wurden durch die Lasteinwirkung bereits verformt, jedoch sind immer noch Grenzen zwischen diesen erkennbar. Deutlicher wird dies in Abbildung 5.15. Diese zeigt die Mikrostruktur bei 825 °C. Die stark verformten Ausgangspartikel sind nun nicht nur durch die zwischen

ihnen bestehenden Grenzflächen unterscheidbar, sondern auch durch die in den Partikeln kristallisierten sphärischen Phasen. Innerhalb eines Partikels liegen diese in gleicher Größe vor, die Größe variiert jedoch von Partikel zu Partikel. Die Mikrostruktur bei 850 °C ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Auch hier ist die Position der ursprünglichen Körner noch zu erkennen. Die Grenzfläche zwischen den Partikeln hat sich bei dieser Temperatur stark verbreitert, so dass eher von einer Grenzzone oder Diffusionszone gesprochen werden muss.

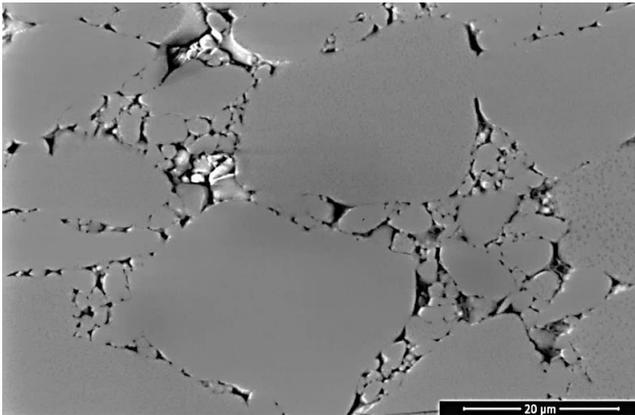


Abbildung 5.14: Mikrostruktur des ISC_1 bei 800 °C.

Die Auflösung der Grenzfläche durch Diffusion sollte auch bei niedrigeren Temperaturen stattfinden, jedoch nach deutlich höheren Zeiten. Um dies zu überprüfen, wurden weitere Pulverpresslinge ($d_{50} = 2,21\mu\text{m}$, $h = 6\text{ mm}$) hergestellt und lastfrei jeweils mit 5 K/min aufgeheizt und bei $T_{iso} = 780$, 760 und 740 °C isotherm gehalten. Abbildung 5.17 zeigt die relative Volumenänderung dieser drei Versuche über der Sinterdauer. Zusätzlich eingetragen ist der bisherige Verdichtungsprozess bei $T_{iso} = 900\text{ °C}$. Wird eine Probe bei 780 °C isotherm gehalten verlangsamt sich die Verdichtung erwartungsgemäß, bis nach etwa drei Stunden der zweite Verdichtungsprozess einsetzt. Nach weiteren drei Stunden ist dieser abgeschlossen und es liegt eine nahezu dichte Probe vor. Wird der gleiche Versuch bei 760 °C durchgeführt, setzt der zweite Verdichtungsprozess erst nach etwa 10 stün-

diger Haltezeit ein. Während dieser Haltezeit schrumpft die Probe um etwa ein bis zwei Prozent. Ein Versuch bei 740 °C zeigt nach 10 stündiger Haltezeit nur eine geringe Volumenabnahme der Probe.

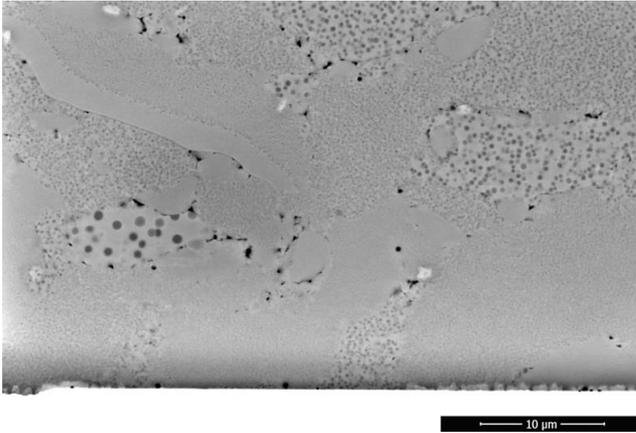


Abbildung 5.15: Mikrostruktur des ISC_1 bei 825 °C.

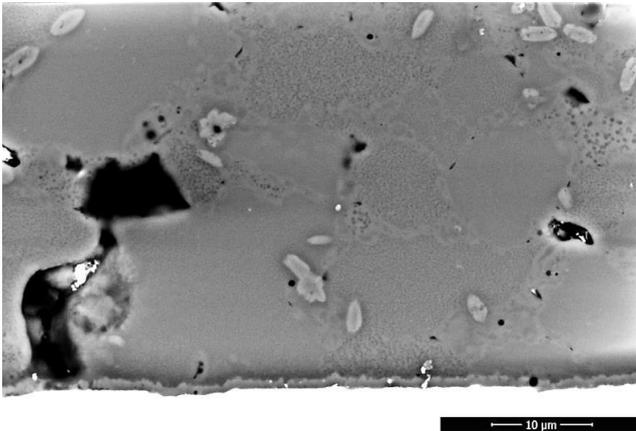


Abbildung 5.16: Mikrostruktur des ISC_1 bei 850 °C.

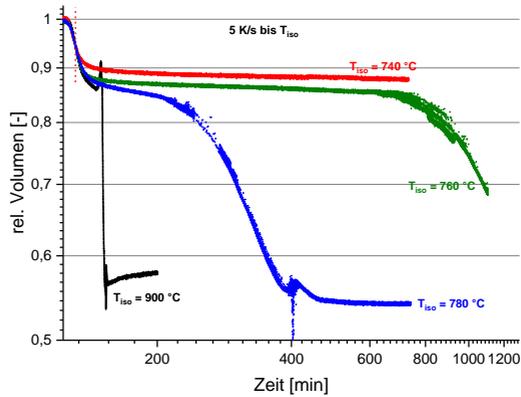


Abbildung 5.17: Lastfreie Langzeitsinterkurven des ISC_1.

Der Kristallzustand der Proben wird in Abbildung 5.18 dargestellt. Die Probe, die bei 780 °C isotherm gehalten wurde, zeigt den gleichen Kristallzustand wie eine Probe, die bei 900 °C für 2 h gehalten wurde. Wird die isotherme Temperatur auf 760 °C verringert, kristallisiert hingegen nur Quarz aus. Bei einer isothermen Temperatur von 740 °C hat sich dieser nach 10 h nur geringfügig ausgebildet.

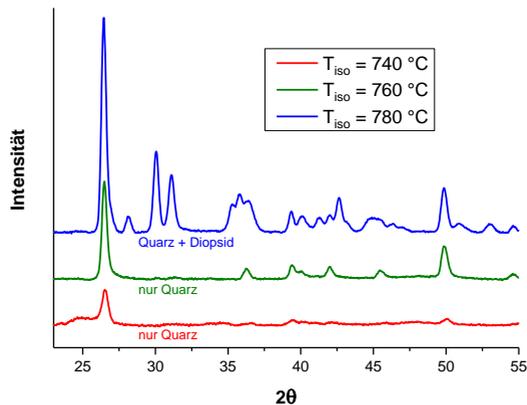


Abbildung 5.18: Diffraktogramme der drei Proben mit isothermer Haltetemperatur bei 740, 760 und 780 °C.

5.3 Der Einfluss des Faktors $F/R\gamma$ auf die Sinterkinetik

Die Verdichtungskarten aus Kapitel 3 erlauben die qualitative Beschreibung eines Verdichtungsprozesses anhand dreier dimensionsloser Parameter. Diese sind der relative Sinterhalsdurchmesser a/R , die relative Größe der kohäsiven Zone δ_c/R und der Faktor $F/R\gamma$. Die ersten beiden beschreiben den Systemzustand anhand des Verdichtungsfortschrittes und der Sinterhalsgeometrie. $F/R\gamma$ hingegen ist eine Stellgröße, die den Verdichtungsablauf beeinflusst. Eingestellt werden kann dieser vor Verdichtungsbeginn über die Materialwahl (Oberflächenenergie γ , Partikelradius R), sowie der aufgetragenen mechanischen Belastung F pro Partikel. Der Einfluss der Stellgröße auf den Verdichtungsprozess von Glas wird nachfolgend an den beiden Gläsern ISC_1 und G018-311 untersucht. Dazu werden die Gläser in jeweils zwei verschiedenen Partikelgrößen benötigt. Über die aufgetragene Last kann nun für beide Partikelgrößen das $F/R\gamma$ -Verhältnis mit den Gleichungen (3.22) und (3.23) eingestellt werden. Diese können bei Pulverpresslingen für einachsige belastete Körper mit relativen Grünkörperdichten von 52,3 % für die kubisch primitive und 60,4 % für die hexagonal primitive Anordnung angewendet werden. Besitzen die Grünkörper die gleiche relative Dichte kann zur Einstellung des gleichen $F/R\gamma$ auf den Vorfaktor in den Gleichungen verzichtet werden.

5.3.1 Der Einfluss des Parameters $F/R\gamma$ auf die Verdichtungskinetik des ISC_1

Um ein vergleichbares $F/R\gamma$ -Verhältnis bei gleicher Probengeometrie einstellen zu können, wird Pulver in zwei Größenverteilungen benötigt. Das ISC_1 wurde dazu einmal im Anlieferungszustand und nach 8 stündiger Mahldauer verwendet. Die Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Kennwerte d_{10} , d_{50} und d_{90} sind in Tabelle 5.1 zusammengetragen. Im Anlieferungszustand liegt der d_{50} bei 10,73 μm , nach 8 stündiger Mahldauer wurde dieser auf 2,94 μm verringert.

Tabelle 5.1: Kenngrößen der Partikelmessungen aus Abbildung 5.25.

Glaslot	ISC_1	
	0h	8h
d_{10} [μm]	1,56	0,93
d_{50} [μm]	10,73	2,94
d_{90} [μm]	23,92	6,70

Ziel ist es mit beiden Pulvergrößen identische Presslinge gleicher Masse, Geometrie und Grünkörperdichte jedoch unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung herzustellen. Die gleiche Geometrie wird wegen des bereits gezeigten Höheneinflusses der Proben auf die Verdichtungskinetik benötigt.

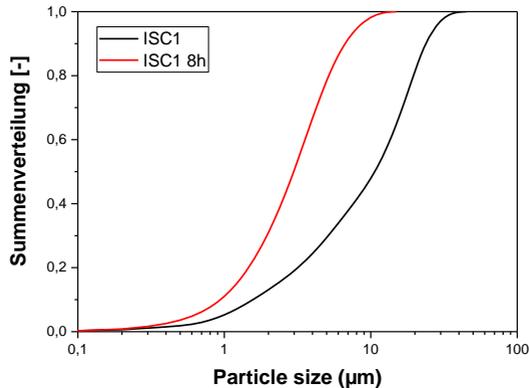


Abbildung 5.19: Partikelgrößenverteilung des ISC_1 im Auslieferungszustand mit einem d_{50} von $10,73 \mu\text{m}$ und gemahlen auf $2,94 \mu\text{m}$.

Für die Grünkörperherstellung wurde jeweils 5 g eines Pulvers verwendet. Alle Proben wurden mit 55 MPa verdichtet. Die Höhe der Presslinge beider Pulvervarianten betragen nach dem Pressvorgang 6 mm. Die Gründichten der beiden Presslinge unterscheiden sich nur geringfügig. Für das gemahlene Pulver liegt diese bei $\rho_0(d_{50} = 2,94 \mu\text{m}) = 54 \%$ und für das gröbere Pulver bei $\rho_0(d_{50} = 10,73 \mu\text{m}) = 55 \%$. Die unterschiedliche Teilchengröße ist damit der einzige Parameter, der die Probenkörper voneinander unterscheidet. Durch Anpassung der aufgebrachtten Nennspannung kann nun ein

gleiches $F/R\gamma$ für die Proben eingestellt werden. Da das gleiche Material verwendet wurde, kann γ als konstant angenommen werden. Die Berechnung des Verhältnisses F/R erfolgt nach Gleichung (3.22).

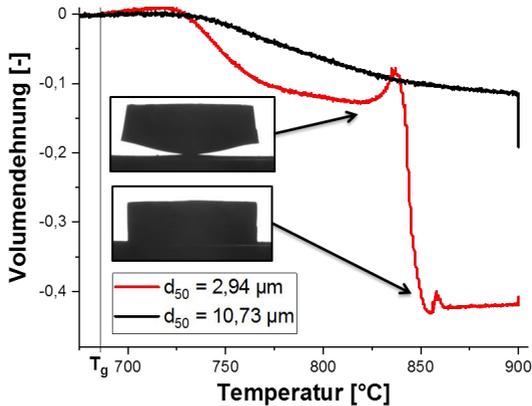


Abbildung 5.20: Lastfreies Sintern des ISC_1 mit den beiden in Abbildung 5.19 vorgestellten Partikelgrößenverteilungen.

Zunächst wird kurz die Verdichtungskinetik der unbelasteten Proben untersucht. Abbildung 5.20 zeigt dazu die gemessene Volumendehnung. Beide Proben besitzen dieselbe Glasübergangstemperatur, weswegen auch die Verdichtung bei gleicher Temperatur beginnt. Der Pulverpressling mit der großen Partikelgröße zeigt nur ein einstufiges Sinterverhalten. Der Pressling mit der kleinen Partikelgröße hingegen ein zweistufiges.

Sinterprozesse beginnen in der Regel mit abnehmender Partikelgröße bei niedrigeren Temperaturen. Dieser Effekt kann in Abbildung 5.20 direkt anhand der zweiten Sinterstufe beobachtet werden. Die erste Sinterstufe hingegen beginnt bei der gleichen Temperatur. Dies zeigt, dass beim Verdichten dieser Glaskeramik mindestens 2 Verdichtungsmechanismen beteiligt sind. Dies wären nach Kapitel 3 die Verdichtung durch kohäsive Anziehungskräfte und durch klassisches Sintern. Die erstere wirkt von Beginn an und sorgt für eine sofortige Verdichtung sobald das Material mobil, in diesem Fall viskos wird. Die Verdichtung erfolgt, wie nach dem Modell von [Lin, et al., 2001] erwartet, bei geringerer Partikelgröße schneller.

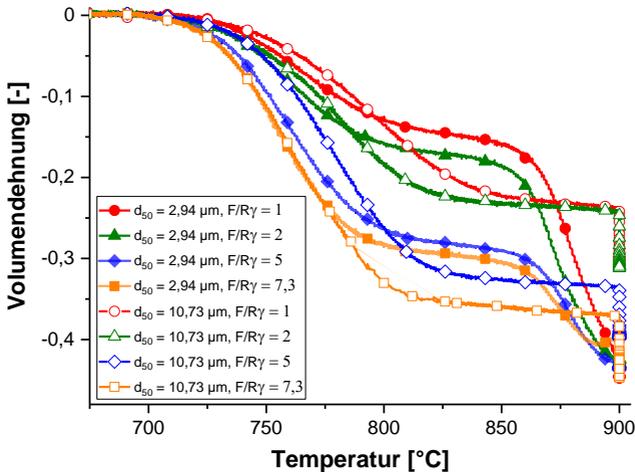


Abbildung 5.21: Volumendehnung des ISC_1 für unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen, verdichtet mit gleichem Faktor $F/R\gamma$ von 1, 2, 5 und 7,3.

Für die beiden Partikelgrößen wurden mit Hilfe von Gleichung (3.22) die notwendigen Kräfte ermittelt, so dass Versuche mit gleichem $F/R\gamma$ durchgeführt werden konnten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Aufgetragen ist die Volumendehnung über der Temperatur. Die verwendeten Nennspannungen sind in Tabelle 5.2 eingetragen. Es ist zu beachten, dass das Verhältnis der aufgebrauchten Nennspannungen, dem umgekehrten Verhältnis des d_{50} entspricht. Die gleiche Farbe bedeutet, dass ein gleiches $F/R\gamma$ eingestellt ist. Mit steigendem $F/R\gamma$ nimmt, wie zu erwarten, in Stufe I die Verdichtungsrate zu. Stufe II kann nicht verglichen werden, da der Ausgangszustand des Sinterprozesses in jeder Probe verschieden ist. Besonders hervorzuheben sind die Kurven bei denen jeweils mit 120 kPa belastet wurde. Dies entspricht für die kleine Partikelgröße einem $F/R\gamma$ von 2 und bei der größten Partikelgröße von 7,3. Diese zeigen ein deutlich unterschiedliches Verdichtungsverhalten. Werden jedoch die Proben mit gleichem $F/R\gamma$ miteinander verglichen zeigen diese von Beginn an einen identischen Verdichtungsverlauf. Diese beginnen voneinander abzuweichen, wenn bei der kleineren Partikelgröße der Übergang in Bereich 2 erfolgt.

Tabelle 5.2: Nennspannungen bei gegebenem $F/R\gamma$.

d_{50} [μm]	$\sigma(F/R\gamma = 1)$ [kPa]	$\sigma(F/R\gamma = 2)$ [kPa]	$\sigma(F/R\gamma = 5)$ [kPa]	$\sigma(F/R\gamma = 7,3)$ [kPa]
2,94	59,5	120	297,6	437,9
10,73	16,3	32,8	81,5	120

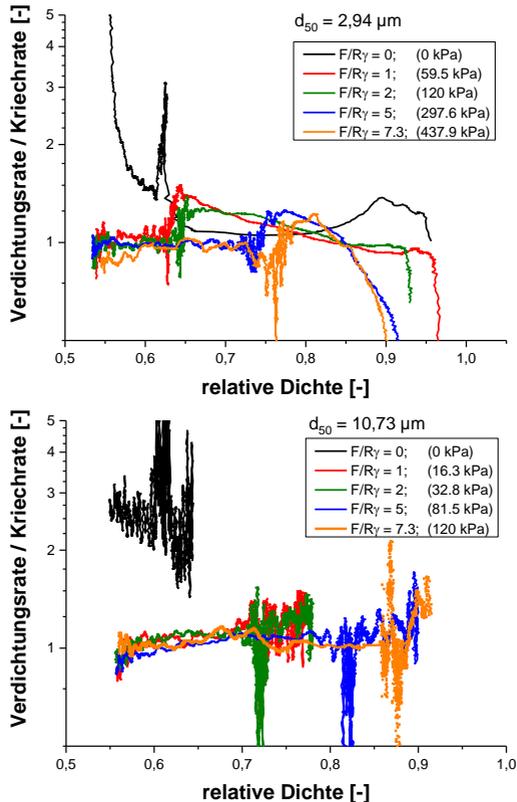


Abbildung 5.22: Verhältnis der Verdichtungsrate zur Kriechrate unter konstanter Last bzw. $F/R\gamma$, für das ISC_1 mit d_{50} von 2,94 μm (oben) und 10,73 μm (unten).

Das Verhältnis von Volumendehnrates zur Kriechdehnrates $\dot{\epsilon}_v/\dot{\epsilon}_c$ über der Dichte ist in Abbildung 5.22 für die beiden Partikelverteilungen dargestellt. Dieses liegt in Bereich I bei beiden Partikelgrößen und für alle Belastungshöhen bei etwa eins und bleibt bis zum Übergang in Stufe II auch annähernd konstant. Der Übergang ist gekennzeichnet durch eine anfängliche Verringerung des Verhältnisses und einem anschließenden Anstieg auf einen Wert größer als eins. Der Übergang erfolgt mit höherer Last bei höherer Dichte. Bei der kleinen Partikelgröße ist der Anstieg des Dehnungsratenverhältnisses stärker ausgeprägt.

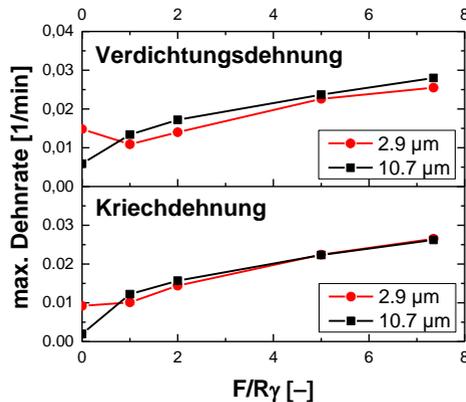


Abbildung 5.23: Maximale Verdichtungs- und Kriechrate der Experimente aus Abbildung 5.21.

Zusätzlich sind in dieses Diagramm noch die zwei Lötversuche ohne mechanische Last eingetragen. Bei der kleinen Partikelgröße beginnt das Verhältnis bei einem sehr hohen Wert > 10 , dieser fällt jedoch recht zügig mit fortschreitender Verdichtung auf ein Verhältnis, wie es bei den belasteten Proben beobachtet wird. Bei der großen Partikelgröße wird ebenfalls ein Abfall des Dehnungsverhältnisses beobachtet, jedoch weniger stark ausgeprägt als bei der kleinen Partikelgröße. Die Kriechdehnung resultiert im unbelasteten Fall aus der Anhaftung des Glases an der Unterlage.

Für Stufe I korreliert die maximale Verdichtungs- und Kriechrate stark mit dem Faktor F/Ry . Dargestellt ist dies in Abbildung 5.23. Es zeigt sich, dass

die Versuche mit gleichem $F/R\gamma$ eine gleiche maximale Verdichtungs- und Kriechrate besitzen. Unbelastete Versuche hingegen unterscheiden sich stark voneinander. Bei der kleinen Partikelgröße wird die Verdichtung sogar bei geringen Lasten verlangsamt. Dies lässt sich mit den nun beidseitig anliegenden Platten erklären (siehe Abschnitt 2.4.3).

Der den Sintermodellen entsprechende relative Sinterhals a/R und der Faktor $F/R\gamma$ können direkt aus den Gleichungen (3.29) und (3.30) bestimmt und deren Verlauf in eine Verdichtungskarte eingetragen werden. Dargestellt ist dies in Abbildung 5.24 für beide Partikelgrößen jeweils lastfrei gesintert und bei eingestelltem $F/R\gamma$ von 1, 2, 5 und 7,3. Für die mechanisch belasteten Versuche verläuft diese zunächst ausnahmslos dem Verlauf des von [Charles, et al., 1960] bestimmen Gleichgewichtszustandes.

Wird die mechanische Last entfernt und frei gesintert erfolgt der Verdichtungsprozess bei niedrigeren $F/R\gamma$, und liegt links vom Gleichgewichtszustand.

5.3.2 Der Einfluss des Parameters $F/R\gamma$ auf die Verdichtungskinetik des G018-311

Abbildung 5.25 zeigt die Partikelgrößenverteilung des SCHOTT G018-311 im Anlieferungszustand sowie nach 8 stündiger Mahldauer. Es wurden jeweils zwei Messungen durchgeführt. Die Größen d_{10} , d_{50} und d_{90} sind in Tabelle 5.1 eingetragen. Durch das Mahlen verringert sich der d_{50} von 17,37 μm auf 2,21 μm .

Für die folgenden Versuche wurden ebenfalls Pulverpresslinge hergestellt. Stabile Presslinge konnten bei beiden Pulvern mit einem Pressdruck von 55 MPa hergestellt werden. Mit dem gröberen Pulver wird dadurch eine relative Dichte von $\approx 59\%$ erreicht, ein Pressling mit dem gemahlten Pulver erreicht nur $\approx 52\%$. Es wurden Presslinge mit einer Höhe von 5 mm hergestellt und im optischen Dilatometer zunächst lastfrei und danach bei konstantem $F/R\gamma$ gesintert. Alle Proben wurden kontinuierlich mit 5 K/min erhitzt. Die mechanisch belasteten Versuche wurden abgebrochen, kurz bevor die Probenbreite die der Unterlage überschritten hat.

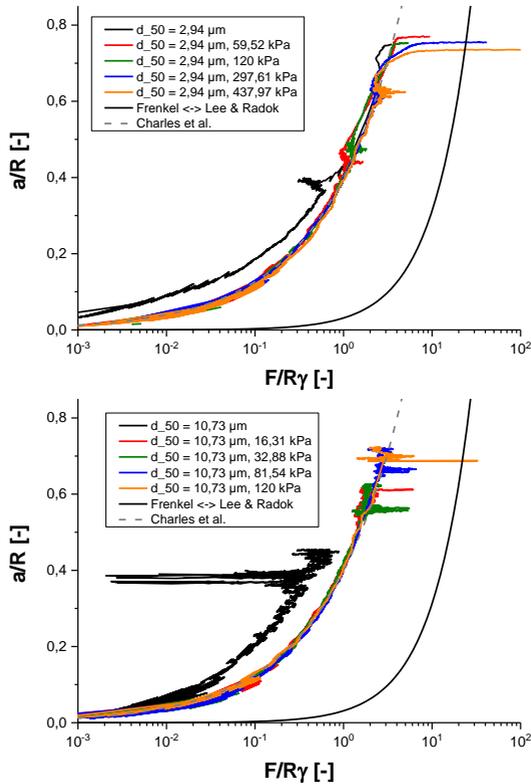


Abbildung 5.24: Relativer Sinterhals über $F/R\gamma$ der lastunterstützten Sinterversuche an Pulverpresslingen mit $d_{50} = 2,9 \mu\text{m}$ (links) und $10,7 \mu\text{m}$ (rechts).

Abbildung 5.26 zeigt das relative Volumen der lastfrei gesinterten Presslinge über der Temperatur. Wie erwartet beginnt das gemahlene Pulver bereits bei tieferen Temperaturen zu sintern [Rahaman, 2008].

Abbildung 5.27 zeigt das Dehnratenverhältnis der lastfrei gesinterten Proben. In beiden Fällen beginnt die Verdichtung mit einem hohen Verhältnis. Wegen der Anhaftung erhöht sich der Kriechanteil an der Gesamtdehnung und das Verhältnis der Dehnraten fällt rasch unter den Wert 2. Die weitere Verdichtung erhöht das Verhältnis zunächst um mehrere Größenordnungen. Ausgelöst wird dies durch das Ablösen der Proben vom darunterliegenden

Stahlblech. Nach Erreichen des Maximalwertes sinkt das Verhältnis wieder auf Werte zwischen 1 und 2. Nach Abschluss der Verdichtung steigt das Verhältnis wieder an.

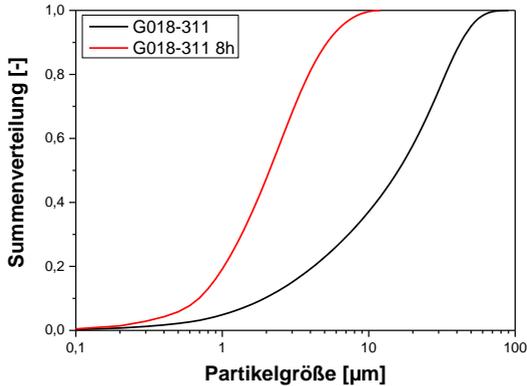


Abbildung 5.25: Partikelgrößenverteilung des G018-311 im Auslieferungszustand mit einem d_{50} von 17,37 µm und gemahlen auf 2,21 µm.

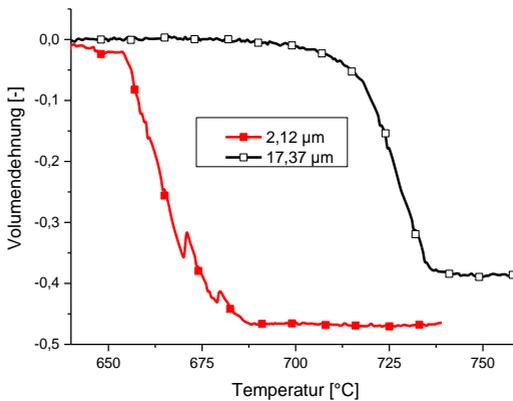


Abbildung 5.26: Lastfreies Sintern des G018-311 mit den beiden in Abbildung 5.25 vorgestellten Partikelgrößenverteilungen.

Tabelle 5.3: Kenngrößen der Partikelmessungen aus Abbildung 5.25.

Glaslot	G018-311	
	0h	8h
d_{10} [μm]	2,07	0,70
d_{50} [μm]	17,37	2,21
d_{90} [μm]	45,15	5,24

Abbildung 5.28 zeigt die Volumendehnung über der Temperatur für die mechanisch belasteten Proben. Alle Proben haben einen Durchmesser von 21,25 mm und eine Höhe von 5 mm. Da sich die relativen Gründichten der Presslinge deutlich unterscheiden, müssen für die beiden Pulvergrößen unterschiedliche Formeln zu Ermittlung der $F/R\gamma$ Werte angewendet werden. Gleichung (3.22) wird demnach für das gemahlene Pulver angewendet, Gleichung (3.23) für das grobe Ausgangspulver. Die dann notwendigen Nennspannungen sind in Tabelle 5.4 eingetragen. Im Vergleich zum ISC_1 liegen beim G018-311 die Verdichtungskurven mit identischem $F/R\gamma$ nicht übereinander. Gemeinsamkeiten können jedoch über das Verhältnis der Dehnraten beobachtet werden.

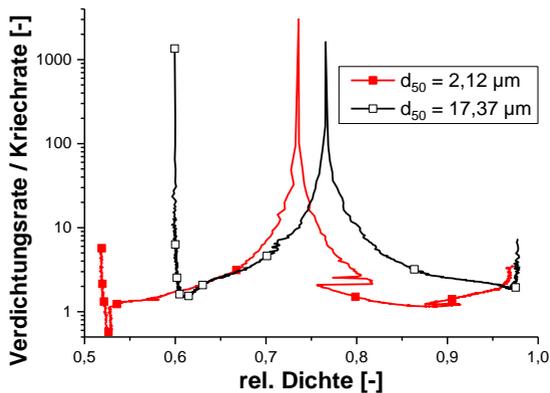
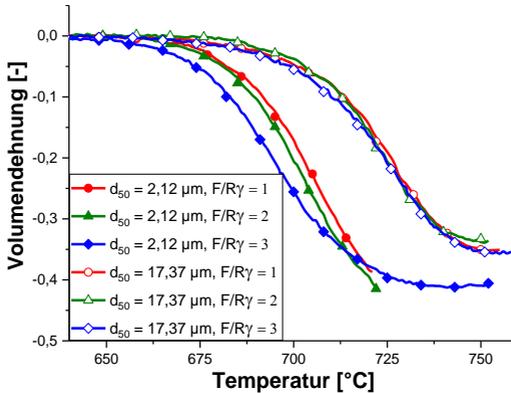
**Abbildung 5.27:** Verhältnis der Verdichtungsrate zur Kriechrate lastfrei für das G018-311 mit d_{50} von 2,12 und 17,37 μm .

Tabelle 5.4: Nennspannungen bei gegebenem $F/R\gamma$ für das SCHOTT G018-311.

d_{50} [μm]	$\sigma(F/R\gamma = 1)$ [kPa]	$\sigma(F/R\gamma = 2)$ [kPa]	$\sigma(F/R\gamma = 3)$ [kPa]	$\sigma(F/R\gamma = 5)$ [kPa]
2,12	82,6	165,2	247,6	412,8
17,37	11,5	23,4	34,9	58,1

**Abbildung 5.28:** Sinterkurven des G018-311 mit den beiden in Abbildung 5.25 vorgestellten Partikelgrößenverteilungen unter konstantem $F/R\gamma$.

Das Verhältnis der Verdichtungsrate zur Kriechrate über der relativen Dichte für die Versuche aus Abbildung 5.28 ist in Abbildung 5.29 dargestellt. Das obere Diagramm zeigt die Versuche mit dem gemahlten Pulver, das untere für das Pulver im Anlieferungszustand. Trotz unterschiedlicher Gründichten lassen sich in den Verläufen beider Diagramme Gemeinsamkeiten beobachten. Zunächst beginnt die Verdichtung bei einem Ratenverhältnis von etwa eins, steigt dann im mittleren Stadium bis auf einen Maximalwert an und fällt gegen Ende der Verdichtung wieder ab, teilweise sogar hin zu Verhältnissen kleiner eins.

Das höchste Verhältnis $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_c = 2,6$ kann in beiden Fällen im Belastungsfall $F/R\gamma = 1$ gefunden werden. Wird die Belastung auf $F/R\gamma = 2$ erhöht, sinkt das maximale Verhältnis in beiden Fällen auf etwa 2,1. Durch die Lasterhöhung nimmt somit erwartungsgemäß der Kriechanteil zu. Wird die Last ein weiteres Mal auf $F/R\gamma = 3$ erhöht, stellt sich jeweils ein Verlauf ein, der

zwischen den beiden vorherigen Belastungsfällen liegt. Für beide Pulvergrößen ist für gleiche $F/R\gamma$ ein relativ zueinander ähnlicher Verlauf erkennbar.

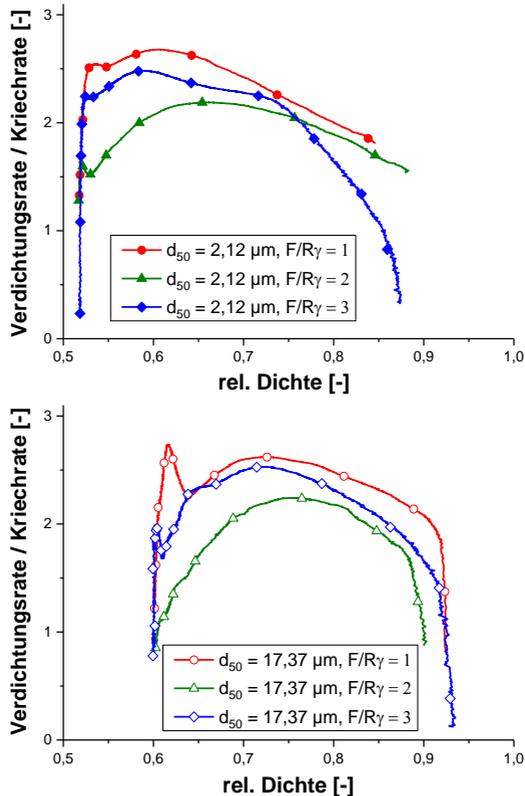


Abbildung 5.29: Verhältnis der Verdichtungsrate zur Kriechrate unter konstanter Last bzw. $F/R\gamma$, für das G018-311 mit d_{50} von 2,12 μm (oben) und 17,37 μm .

Besonders deutlich wird dieser Zusammenhang, wenn auf der x-Achse nicht die relative Dichte sondern der Dichtezuwachs aufgetragen wird. Dargestellt ist dies in Abbildung 5.30. Daraus wird deutlich, dass nicht nur die Maximalwerte der Dehnratenverhältnisse bei gleichem $F/R\gamma$ gleich sind, auch

die Verläufe dorthin überlagern sich. Somit besteht auch bei diesem Glas ein Einfluss des Sinterfaktors auf die Verdichtung.

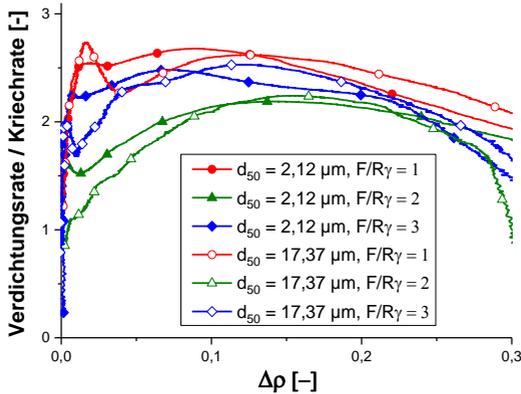


Abbildung 5.30: Verhältnis der Verdichtungsrate zur Kriechrate über $\Delta\rho$ unter konstanter Last bzw $F/R\gamma$, für das G018-311 mit d_{50} von 2,12 μm (links) und 17,37 μm (rechts).

Wird analog zu Abbildung 5.24 mit den Gleichungen (3.29) und (3.30) der relative Sinterhals a/R und der Faktor $F/R\gamma$ berechnet, kann auch in diesem Fall der Verlauf in eine Verdichtungskarte eingetragen werden. Dargestellt ist dies für alle Versuche in Abbildung 5.31. Durch das höhere Dehnratenverhältnis liegen die Verläufe nicht auf der Kurve des Gleichgewichtszustandes, sondern links davon.

5.4 Energetische Betrachtung von ISC_1 und G018-311

Die Ergebnisse aus dem vorherigen Abschnitt zeigen, dass die beiden Gläser ISC_1 und G018-311 mit der Überschreitung von T_g unterschiedlich verdichten.

Abbildung 5.32 zeigt die relative volumetrische Kriechleistung des ISC_1 für die zwei Partikelgrößenverteilungen mit $d_{50} = 2,9$ (oben) und 10,7 μm (unten). Abbildung 5.33 zeigt die gleiche Auftragung für die Versuche des G018-311 für die zwei Partikelgrößenverteilungen mit $d_{50} = 2,1$ (oben) und

17,4 μm (unten). Da für diese das relative Dehnratenverhältnis $\dot{\varepsilon}_\rho/\dot{\varepsilon}_c$ bereits für verschiedene Lasten bestimmt wurde, kann mit Formel (3.39) der relative Anteil der Leistung bestimmt werden, der für Kriechprozesse aufgewendet wird. Die porösen Materialkonstanten werden mit den Gleichungen (2.70) bis (2.73) berechnet.

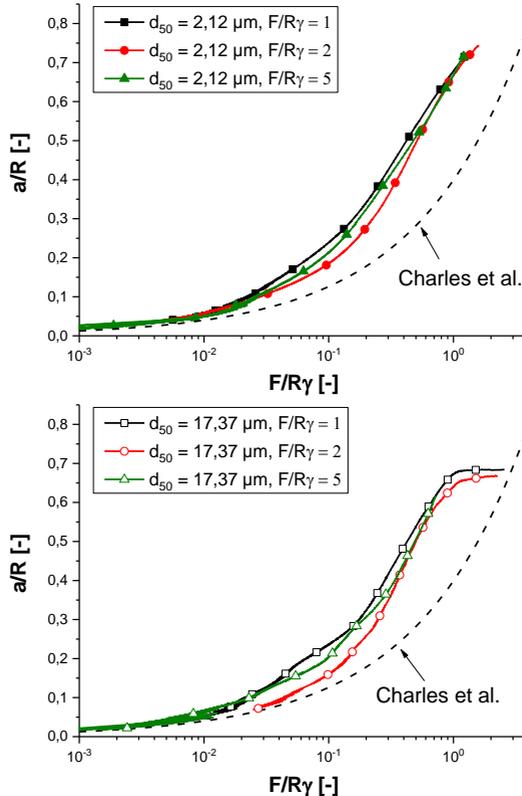


Abbildung 5.31: Relativer Sinterhals über $F/R\gamma$ der lastunterstützten Sinterversuche an Pulverpresslingen mit $d_{50} = 2,12 \mu\text{m}$ (oben) und $17,37 \mu\text{m}$.

Das ISC_1 mit $d_{50} = 2,9$ und $10,7 \mu\text{m}$ beginnt unter Last bei einer relativen volumetrischen Kriechleistung $P_{c,rel}$ von etwa 100 % zu verdichten. Diese sinkt jedoch bereits nach ca. 1-2 % Dichteerhöhung auf knapp unter 80 %

und folgt wegen dem annähernd konstanten Dehnratenverhältnis $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_c = 1$ der eingezeichneten Linie.

Besonders ausgeprägt lässt sich dies anhand der Versuche mit der größeren Partikelgrößenverteilung zeigen, da bei diesen das Dehnratenverhältnis bis zum Erreichen von 90 % relativer Dichte konstant bei eins bleibt. Im Bereich des Verdichtungsstopps (Übergang zu Bereich II) wird mehr Energie für Kriechprozesse aufgewendet. Dabei findet kaum Verdichtung statt. Lastfrei gesintert wird nur etwa ein Drittel der umgesetzten Energie für Kriechprozesse aufgewendet. Die Kriechdehnung resultiert aus der Anhaftung des Presslings an der metallenen Unterlage.

Auch Presslinge aus gemahlenem Pulver beginnen bei nahezu 100 % Kriechleistung, sinken dann jedoch auch zügig auf etwa 80 %. Der Sinterstopp äußert sich bei diesen Proben ebenfalls durch eine Erhöhung der relativen Kriechleistung. Diese sinkt jedoch mit Beginn der zweiten Sinterstufe auf etwa 60 % ab und bleibt dann bis zum Erreichen einer relativen Dichte von 0,85 nahezu konstant. Bei geringen Belastungszuständen von $F/R\gamma$ von 1 und 2 folgt die Kurve nun wieder weiter dem relativen Dehnratenverhältnis von $\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_c = 1$. Bei höheren Belastungszuständen (5 und 7,3) erhöht sich die Kriechleistung. Mit Abschluss der Verdichtung steigt die Kriechleistung wieder auf 100 %.

Das G018-311 zeigt einen vom ISC_1 deutlich unterschiedlichen Verlauf der Kriechleistung. Zu Beginn wird zwar ebenfalls fast alle Energie für Kriechprozesse aufgewendet, verringert sich dann jedoch schon bereits nach geringem Dichteanstieg auf 30 bis 40 %, die lastfrei gesinterten Proben sogar kurzzeitig auf 0 %. Gegen Ende der Verdichtung steigt diese wieder auf 100 %. Die Verringerung der Kriechleistung zu Beginn der Verdichtung ist vergleichbar mit der des ISC_1 zu Beginn der zweiten Sinterstufe und markiert den Anfang des klassischen Sinterns.

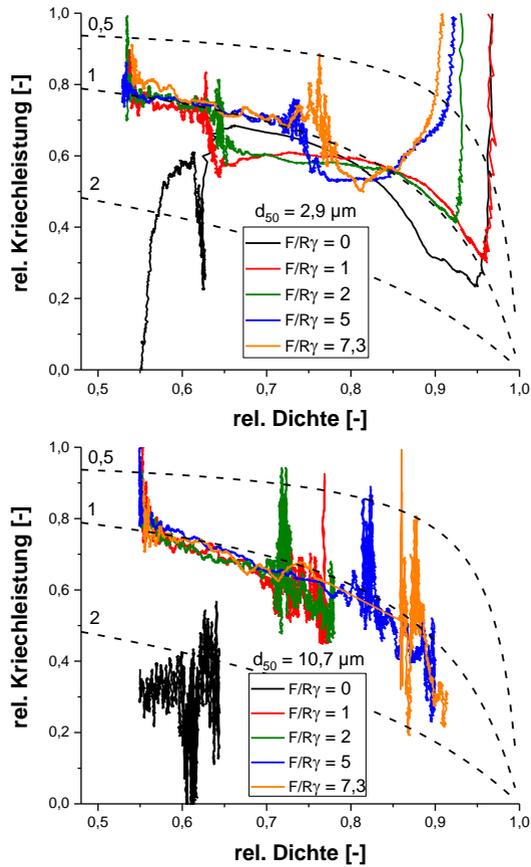


Abbildung 5.32: Volumetrische relative Kriechleistung im lastunterstützten Verdichtungsprozess des ISC_1 für die zwei Partikelgrößen mit 2,9 μm (oben) und 10,7 μm .

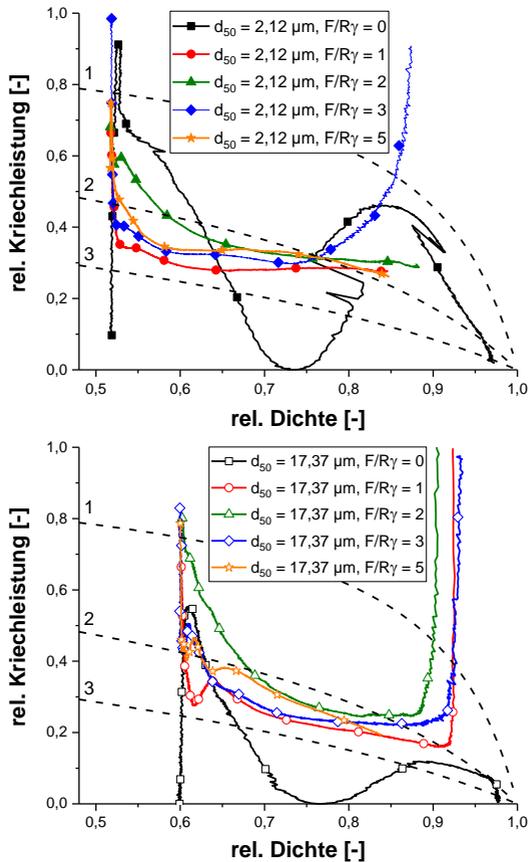


Abbildung 5.33: Volumetrische rel. Kriechleistung im lastunterstützten Verdichtungsprozess des G018-311 für die Partikelgrößen 2,1 μm (oben) und 17,4 μm .

5.5 Die Verdichtung dünner Schichten

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass dünne Schichten, die unter mechanischer Last verdichtet werden, hauptsächlich durch Höhenreduktion verdichten. Schichtverbreiternde Effekte werden typischerweise erst nach der Verdichtung beobachtet.

Die Geometrie eines Pulverpresslings lässt sich nur mit den zwei geometrischen Maßen Radius und Höhe beschreiben. Bei siebgedruckten Schichten kann zwar auch nur die Schichthöhe h und die Spurbreite b zur Beschreibung herangezogen werden. Letztere sollte geometriebedingt jedoch mit den beiden Größen b_u und b_o beschrieben werden. b_u ist die Breite der Grenzfläche zum Substrat, b_o die Breite der parallel dazu liegenden Oberfläche. Prozessbedingt ist $b_o < b_u$. Vereinfacht kann die Geometrie der Schicht auch als trapezförmig beschrieben werden. Dargestellt ist dies schematisch in Abbildung 5.34.

Aus mechanischer Sicht hat dies zur Folge, dass schon beim Fügen darauf geachtet werden muss, dass die Grenzfläche auf beiden Seiten die gleiche Breite besitzt. Idealerweise wird b_u vom Siebdruckprozess vorgegeben und wird im Fügeprozess nicht verbreitert. b_o kann durch geeignete Wahl der angelegten mechanischen Last eingestellt werden.

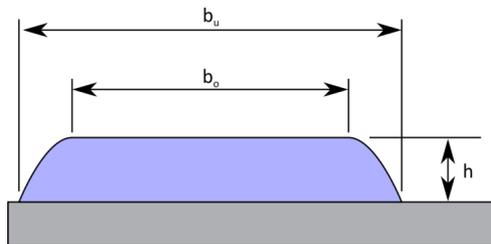


Abbildung 5.34: Schematischer Schnitt durch eine siebgedruckte Schicht.

5.5.1 Messung der Verdichtungskinetik dünner Schichten

Um den Verdichtungs- und Fügeablauf zweier Stahlbleche über eine siebgedruckte Glaslotschicht beschreiben zu können, genügt es, die axiale Dehnung ε_z zu messen. Dies geschieht mit dem in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Löttaufbau. Beispiele dafür sind in Abbildung 5.35 und Abbildung 5.36 für das Schott G018-311 und das ISC_1 dargestellt. Beide Schichten wurden mit 120 kPa verlötet. An beiden Schichten wurde jeweils das vom Hersteller empfohlene Temperaturprogramm angewendet. Eingezeichnet sind die materialspezifischen Kennwerte wie Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisa-

tionstemperatur T_c und Erweichungstemperatur T_e . Diese und weitere Daten sind in Tabelle 4.1 auf Seite 88 zusammengestellt.

Für das G018-311 wurde das nachfolgende Programm verwendet

1. 5 K/min -> 450 °C -> 30 min Haltezeit (Ausbrennen Binder)
2. 1,5 K/min -> 850 °C -> 30 min Haltezeit
3. 2 K/min -> 810 °C -> 90 min Haltezeit
4. 2 K/min -> 20°C -> Ende

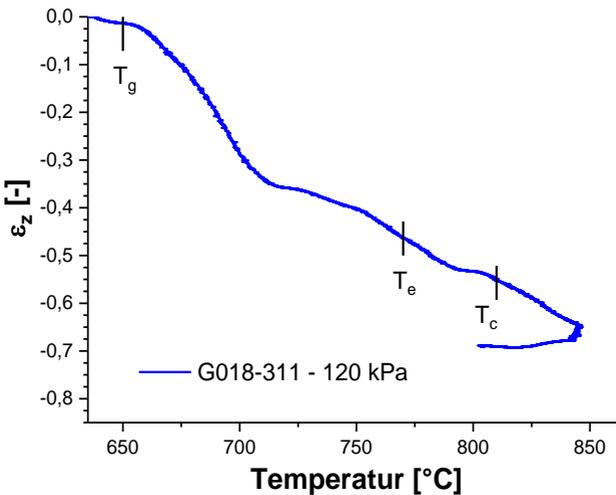


Abbildung 5.35: Lötcurve des G018-311 verlötet mit 120 kPa.

Beim Fügen mit dem G018-311 lassen sich wichtige Punkte direkt an der axialen Dehnung ablesen. Kurz nach Überschreiten von T_g beginnt der Sinterprozess. Erreicht die Schicht eine ausreichende Dichte, verlangsamt sich die Schichthöhenreduktion. Nach der Verdichtung beginnt das Glas wegen der kontinuierlichen Viskositätserniedrigung wieder weiter einzusinken. Bei 770 °C wird T_e erreicht. Durch die Kristallisation oberhalb T_c verlangsamt sich der Einsinkprozess ein weiteres mal. Bei 850 °C sinkt die Schicht noch weiter ein. Erst nachdem die Temperatur wieder auf die Kristallisationstemperatur erniedrigt wurde, findet keine weitere Schichthöhenreduktion mehr statt.

Für das ISC_1 wurde das nachfolgende Programm verwendet

1. 5 K/min -> 450 °C -> 30 min Haltezeit (Ausbrennen Binder)
2. 5 K/min -> 900 °C -> 120 min Haltezeit
3. 5 K/min -> 20 °C -> Ende

Auch bei diesem Glas beginnt die Verdichtung nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur. Sie wird jedoch in etwa bei der Kristallisationstemperatur gestoppt. Kurz darauf sinkt die Schicht weiter ein. In der isothermen Haltezeit sinkt das Glas nur noch geringfügig ein.

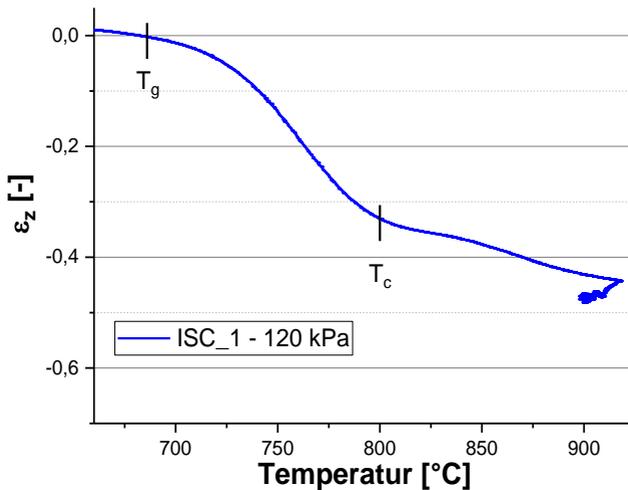


Abbildung 5.36: Lötcurve des ISC_1 verlötet mit 120 kPa.

5.5.2 Der Einfluss mechanischer Lasten

Die Fügung planarer Brennstoffzellen geschieht typischerweise unter mechanischer Last. In diesem Abschnitt wird deswegen deren Einfluss auf den Fügeprozess untersucht.

5.5.2.1 Die Glaskeramik G018-311

Abbildung 5.37 oben zeigt die axiale Dehnung des G018-311 über der Temperatur während eines Fügeprozesses mit 10, 30, 60 und 120 kPa. Abbildung 5.37 unten zeigt die dazugehörigen Dehnraten.

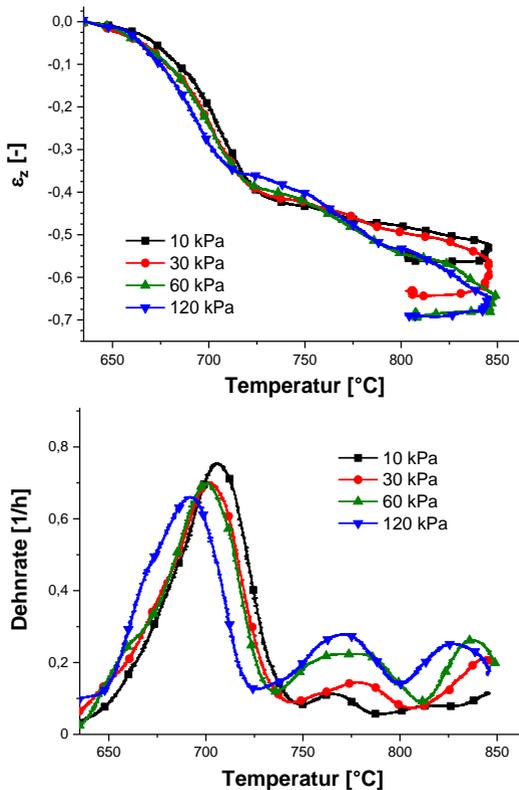


Abbildung 5.37: Lötcurve (oben) und Dehnrate (unten) des G018-311 verlötet mit 10, 30, 60 und 120 kPa.

Der Einfluss der mechanischen Last kann gleich an mehreren Stellen beobachtet werden. Direkt nach dem Überschreiten der Glasübergangstemperatur findet – wie auch schon bei den Versuchen an Pulverpresslingen – die Verdichtung bei höheren Lasten bei niedrigeren Temperaturen statt. Dabei verringert sich auch die maximale Dehnrate mit steigender Last. Die Verdichtung der Schichten ist bei ca. 725 °C abgeschlossen, wenn die axiale Dehnung zum ersten Mal gestoppt wird. Wegen der weiteren Temperaturerhöhung und der daraus folgenden Viskositätsniedrigung sinkt die Schicht anschließend wieder ein. Höhere Lasten führen hier zu höheren

Dehnungen und Dehnraten. Unterbrochen wird dies bei etwa 810 °C, da das Glas in diesem Temperaturbereich zu kristallisieren beginnt. Die Kristalle erhöhen nun die Viskosität und verlangsamen das Einsinken der Schicht. Die Temperaturerhöhung erniedrigt die Gesamtviskosität des Glases kontinuierlich. Höhere Lasten führen nun auch hier wieder zu stärkerem Einsinken der Schicht. Bei der ersten isothermen Temperatur (850 °C) sinkt die Schicht noch ein wenig ein. Das anschließende Absenken der Temperatur auf die Kristallisationstemperatur stoppt den Einsinkprozess.

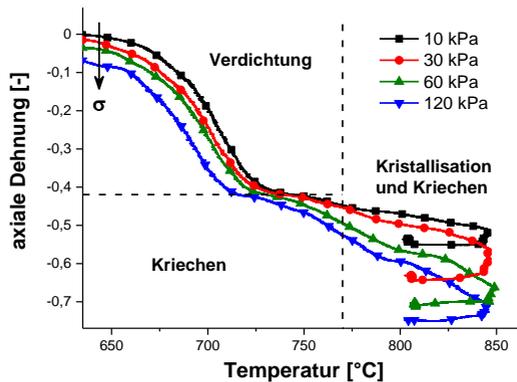


Abbildung 5.38: Um die anfängliche elastische Verschiebung verschobene Lötcurven.

Die vollständige Dichte des G018-311 ist erreicht, wenn die Einsinkrate durch ihr erstes Minimum läuft. Die Sinterkurven können nun relativ zueinander an diesem Punkt ausgerichtet werden. Dargestellt ist dies in Abbildung 5.38. Durch die Ausrichtung entsteht eine lastbedingte Anfangsverschiebung. Diese ist zu diesem Zeitpunkt noch von elastischer Natur und kann mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 \approx 0,99$ einem Elastizitätsmodul von etwa 1,5 MPa zugeordnet werden. Die Verschiebung verändert zusätzlich die Endverschiebung, deren Abstände in dieser Anordnung nun mit der mittleren Endschichthöhe übereinstimmen.

Die Verschiebung der Kurven erlaubt es, den Sinterprozess eingehender zu untersuchen. Es können drei Teilbereiche unterschieden werden. Bereich I ist der Bereich der Verdichtung. Mit Erreichen der vollständigen Dichte

betreten wir Bereich II. In diesem erfolgt eine lastabhängige Verbreiterung der Schicht (Kriechen) bei gleichzeitiger Höhenabnahme. Mit einsetzender Kristallisation erreichen wir schließlich Bereich III. Kriechprozesse und Kristallisation findet in diesem Bereich gleichzeitig statt.

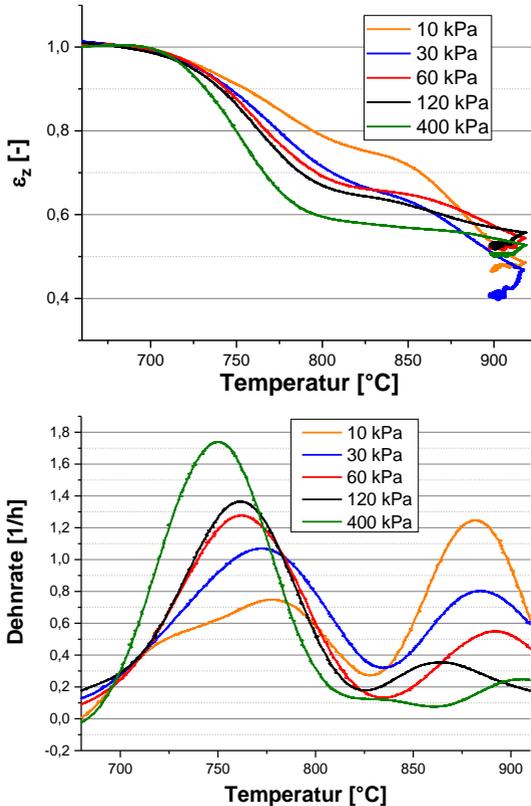


Abbildung 5.39: Lötcurve und Dehnrate des ISC_1 ($d_{50} = 14,5 \mu\text{m}$) verlötet mit 10, 30, 60, 120 und 400 kPa.

5.5.2.2 Die Glaskeramik ISC_1

Der Fügeprozess mit dem ISC_1 verläuft von Anfang an lastabhängig. Höhere Lasten führen zu höheren axialen Dehnungen und damit auch Dehnraten. Im Bereich der Kristallisationstemperatur kommt diese kurzzei-

tig wieder zum Stoppen. In der anschließenden zweiten Sinterstufe kommt es bei niedrigen Lasten zu höheren axialen Dehnraten. Dies liegt daran, dass die Verdichtung bis zum Stopppunkt geringer war und damit mehr Oberfläche vorhanden ist, welche in der zweiten Sinterstufe als Triebkraft wirkt.

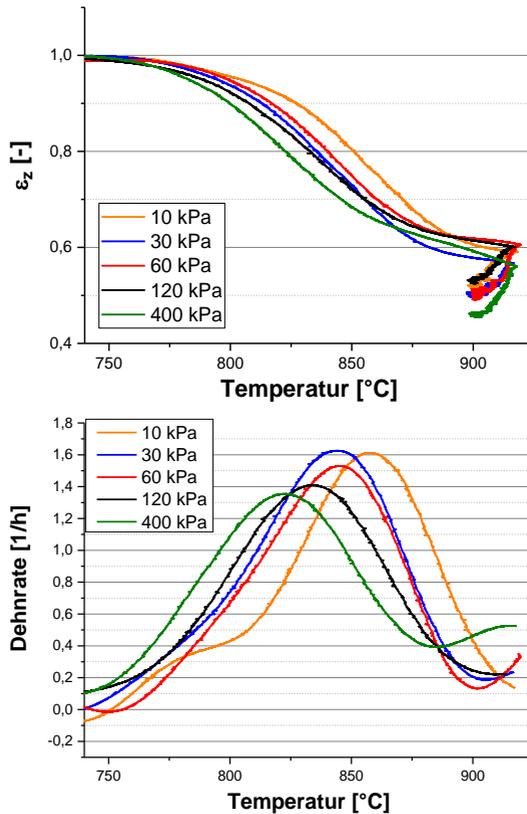


Abbildung 5.40: Lötcurve des ISC_2 ($d_{50} = 4,6 \mu\text{m}$) verlötet mit 10, 30, 60, 120 und 400 kPa.

5.5.2.3 Die Glaskeramik ISC_2

Das ISC_2 zeigt qualitativ das gleiche Verdichtungsverhalten wie das G018-311. Auch hier sinkt die maximale Dehnrates mit zunehmender Belas-

tung. Bei 900 °C beginnt das Glas zu kristallisieren. Unabhängig von der Last wird die Schichthöhe hier erneut um 10 % verringert.

5.5.2.4 Endzustand der Lötsschichten

Die Schichthöhe der verlöteten Proben ist in Abbildung 5.41 für die drei Gläser G018-311, ISC_1 und ISC_2 zusammengetragen. Aus den Ergebnissen ist leicht ersichtlich, dass das G018-311 am sensibelsten auf die mechanische Last reagiert.

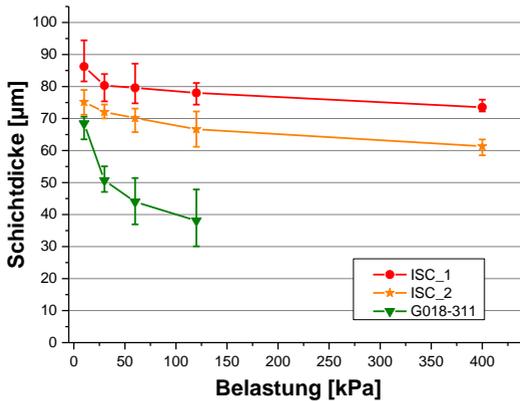


Abbildung 5.41: Relative Schichthöhe nach dem Fügeprozess für die drei Gläser G018-311, ISC_1 und ISC_2.

Die Porosität der Proben ist in Abbildung 5.42 dargestellt. Das G018-311 hat nach dem Fügen die niedrigste Porosität. Bei geringer Last sind noch ca. 5 % Porosität messbar. Höhere Lasten verringern diese auf 2,5 %. Beim ISC_1 ist die Last der größte Einflussfaktor auf die erreichbare Endporosität. Mit 10kPa Last sind noch ca. 17 % Porosität messbar. Durch Erhöhung der Last auf 400 kPa verringert sich diese auf etwa 10 %. Das ISC_2 zeigt keinen Einfluss der Last auf die Porosität. Diese liegt bei Lasten von 10 bis 400 kPa bei etwa 6 %.

Die relative Breite der Grenzflächen nach dem Fügen ist in Abbildung 5.43 dargestellt. Eingetragen sind jeweils die Breite zwischen dem Substrat und der Glaskeramik (Volllinie) und zwischen Glaskeramik und Deckblech

(gestrichelt Linie). Bezogen sind die Breiten in allen Fällen auf die Sollbreite von 3 mm. Beim G018-311 kann nur bei niedriger Last von 10 kPa ein geringer Unterschied zwischen den beiden Grenzflächenbreiten gemessen werden. Höhere Lasten führen auf beiden Seiten zur gleichen Breite jedoch auch zu einer Spurverbreiterung. Die untersuchten Lastbereiche reichen beim ISC_1 nicht aus, um auf beiden Seiten eine gleiche Grenzflächenbreite einzustellen. Auf der Substratseite bleibt die Breite bis 120 kPa gleich breit. Bei 400 kPa wird eine leicht höhere relative Breite gemessen. Es wird davon ausgegangen, dass diese Erhöhung eher das Resultat von Schwankungen im Siebdruckprozess als lastinduziert ist. Auf der Deckblechseite verbreitert sich die Grenzfläche bis 60 kPa von 0,3 auf 0,7 der relativen Breite. Höhere Lasten zeigen keine Verbreiterung. Das ISC_2 zeigt bis 120 kPa das gleiche Verhalten wie das ISC_1. Erhöhung der Last auf 400 kPa bringt auf beiden Seiten nahezu die gleiche Breite.

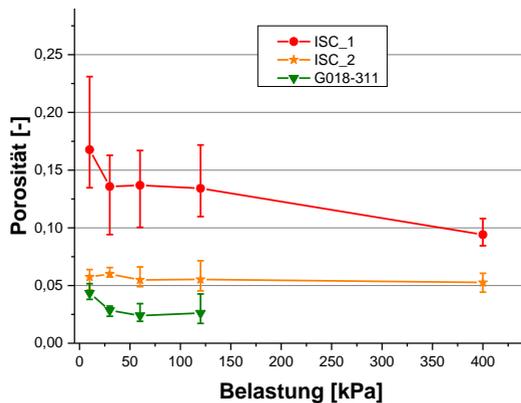


Abbildung 5.42: Porosität nach dem Fügeprozess für die drei Gläser G018-311, ISC_1 und ISC_2.

5.5.3 Die Entwicklung der Anhaftung

Damit das Fügемaterial zusammen mit dem Interkonnektor die Prozessgase innerhalb der Brennstoffzelle leiten kann, muss dieses zum einen dicht genug sein und weiterhin eine gute Anhaftung an den Interkonnektor bieten. Neben dem oben beschriebenen Sinterprozess wurde deswegen auch

der Anhaftungsprozess bruchmechanisch untersucht. Dieser kann bei der Fragestellung helfen, ob die vollständige Anhaftung erreicht wurde oder ob noch Potential für weitere Festigkeitssteigerung vorhanden ist. Nach aktuellem Wissensstand liegen zur Entwicklung der Anhaftung derzeit keine Untersuchungen dieser Art vor.

Der Vier-Punkt-Biegeversuch nach [Charalambides, et al., 1989] eignet sich zur Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften. Der geometrische Aufbau dieser Probe lenkt einen initiierten Riss an die Grenzfläche des Substrats. Ist dieser dort angekommen und überschreitet dieser die Länge der Schichthöhe, so kann in den Kraft- Verschiebungskurven eine gleichbleibende Kraft, die Plateaukraft, bestimmt werden. Aus dieser, in Verbindung mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Mikrostruktur, lassen sich Rückschlüsse auf das Anhaftungsverhalten gewinnen. Als Probengeometrie wird die modifizierte Version mit Versteifungselementen nach [Hofinger, et al., 1998] verwendet.

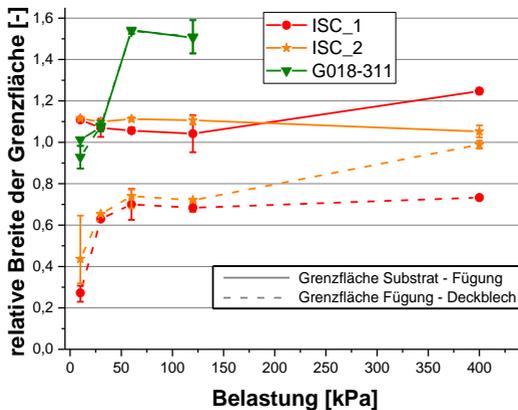


Abbildung 5.43: Relative Breite der beiden Grenzflächen nach dem Fügeprozess für die drei Gläser G018-311, ISC_1 und ISC_2.

Für die Angabe des Abbruchzeitpunktes wurde die Notation Temperatur/Haltezeit mit den Einheiten °C/min gewählt. 810/60 bestimmt somit den Versuchsabbruch bei 810 °C nach einer Haltezeit von 60 min.

5.5.3.1 Die Haftkraftausbildung des G018-311

Für die Untersuchung der Anhaftungsausbildung des G018-311 an den Interkonnektorstahl Crofer® 22 H wurden 13 Abbruchpunkte innerhalb des Fügezeitraums gewählt. Als Fügebelastung wurden 30 kPa gewählt, da bei dieser Last nach Ende der Fügung auf beiden Seiten eine gleiche Grenzflächenbreite vorliegt.

Abbildung 5.44 zeigt Kraft-Verschiebungs-Kurven der durchgeführten Vierpunkt-Biegeversuche. Die gestrichelte Linie repräsentiert den Biegeversuch des Substrates ohne Glas und Versteifung. Zunächst muss erwähnt werden, dass das G018-311 erst im Anschluss an die Verdichtung mit der Anhaftung an den Stahl beginnt. Eine Plateaukraft konnte erst ab 720 °C bestimmt werden. Proben, die bei dieser Temperatur sowie bei 740 °C abgebrochen wurden, zeigen ein Typ III Verhalten. Die Kraft-Verschiebungskurven zeigen zwei Kraftabfälle, die jeweils einer Seite zugeordnet werden können. Mit der Rissausbildung verringert sich die Steifigkeit der Proben, weswegen begleitend eine hohe Verschiebung während des Kraftabfalls beobachtet wird. Nach dem zweiten Kraftabfall haben die Proben die gleiche Nachgiebigkeit wie der Substratbalken. Die Rissausbreitung erfolgte bei diesen Proben abweichend von den anderen Abbruchzeitpunkten zwischen Glas und Versteifungselement.

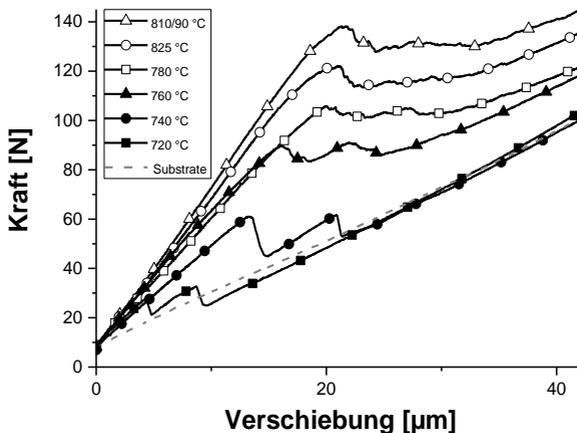


Abbildung 5.44: Kraft-Verschiebungskurven der Abbruchversuche des G018-311.

Ab 760 °C werden wellenförmige Plateaus gemessen. Nach erfolgtem Anriss kommt es jedoch anders als zuvor zur langsamen Rissausbreitung. Im weiteren Verlauf bis zur Beendigung des Fügeprozesses steigt die Plateaukraft, die Anbindung an den Stahl wird erhöht. Nachdem das Glas bereits zum Teil kristallisiert ist, verändert sich die Kraft-Verschiebungskurve ein weiteres Mal. Sie zeigt nun ein eindeutiges Plateau, welches zuvor ein Maximum durchläuft. Dieses ist der Festigkeitssteigerung durch die Kristallisation zuzuschreiben.

Um den Anbindungsprozess zu verstehen, betrachten wir nun Aufnahmen der Grenzfläche bei 700, 720 und 780 °C, siehe Abbildung 5.44. Bei 700 °C (Bild oben) hat sich das Glas schon zu einem großen Teil verdichtet, an der Grenzfläche zum Stahl wird jedoch noch eine hohe Grenzflächenporosität beobachtet. Zusätzlich entsteht der Eindruck, dass die Partikel lediglich an die Stahloberfläche gedrückt wurden. Die Grenzflächenporosität ist bei 720 °C deutlich geringer geworden und auch das direkt angrenzende Glas zeigt einen dichten Zustand. Bei 780 °C, der Temperatur ab der sich schon fast die maximale Anhaftung ausgebildet hat, ist eine lückenlose Anbindung an den Stahl zu beobachten. Das Glas darüber kristallisiert homogen, weswegen die resultierende Haftfestigkeit von der Bindung der Restglasphase an den Stahl bestimmt wird. Die Kristallisation trägt hauptsächlich zum Steifigkeitsgewinn bei. Dies lässt sich gut in den Kraft-Verschiebungskurven in Abbildung 5.44 beobachten.

In Abbildung 5.46 sind die Ergebnisse aller Abbruchversuche dargestellt. Auf der x-Achse ist der Abbruchzeitpunkt dargestellt. Die oberste Kurve zeigt die bereits bekannte Lötcurve des G018-311 gefügt mit 30 kPa (vgl. Abbildung 5.37 oben).

Die Porosität in b) verringert sich, wie zu erwarten, bei der Verdichtung des Glases und bleibt anschließend während der Kriechphase minimal. Der Porositätsanstieg im Anschluss hat seinen Ursprung in der Kristallisation (vgl. Abschnitt 2.2.6). Das Glas ist zu diesem Zeitpunkt gut an den Stahl angebunden. Die durch die Kristallisation entstehenden Spannungen im Glas werden trotz mechanischer Belastung nicht durch Glasverformung abgebaut. Es folgt eine Porenbildung bzw. Porenvergrößerung. In Abbildung 5.47 ist die Mikrostruktur einer Schicht bei 780 °C dargestellt. Gut zu

erkennen sind die runden Poren, die in diesem Stadium schon mehrere Mikrometer im Durchmesser besitzen. Die fertige Mikrostruktur in Abbildung 5.48 zeigt ebenfalls runde Poren mit dem Durchmesser der halben Schichthöhe.

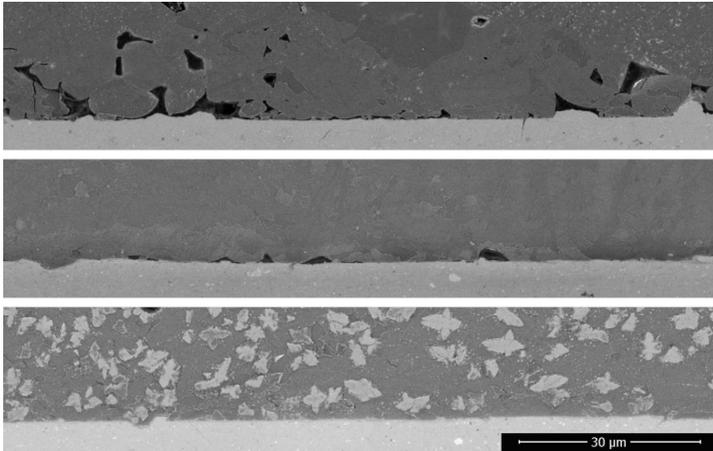


Abbildung 5.45: Grenzflächen bei (v.o.n.u.) 700, 720 und 780 °C.

Die Breite $\Delta b = (b_u - b_o)/2$ in Abbildung 5.46 c) beschreibt die horizontale Breite der freien Oberfläche, die nicht mit beiden Blechen verbunden ist. Sie gibt quantitativ die Anpassung der beidseitigen Fügungsanbindung an. Diese verringert sich während der Verdichtung des Glases nur geringfügig, dafür umso mehr im nachfolgenden Kriechbereich. Ab 825 °C erreicht diese Breite Null, also eine gleiche Abbindungsfläche zum Substrat und zum Deckblech.

Die mechanischen Kennwerte Compliance und Plateaukraft aus den Abbruchversuchen sind in Abbildung 5.46 d) und e) dargestellt und zeigen einen kontinuierlichen Verlauf. Die Compliance nimmt ab und die Plateaukraft nimmt zu. Der größte Zuwachs der Plateaukraft erfolgt bis 780 °C. Danach flacht der Anstieg zügig ab. In Verbindung bringen lässt sich dieses Verhalten mit der Ausbildung der Grenzfläche wie sie in Abbildung 5.45 dargestellt ist. Ab 780 °C wird dort eine vollständige Anhaftung des Glases an den Stahl beobachtet. Da bei diesen Proben keine Verbreiterung der

Lotschicht eingetreten ist, wird die anschließende geringe Festigkeitssteigerung durch die Verringerung mikrostruktureller Fehlstellen an der Grenzfläche erklärt [Hou, et al., 2005]. Einen weiteren Einfluss dürfte die Kristallisation haben, welche eine veränderte Zusammensetzung der Restglasphase hervorruft, die zu besseren Anbindungsbedingungen führen kann.

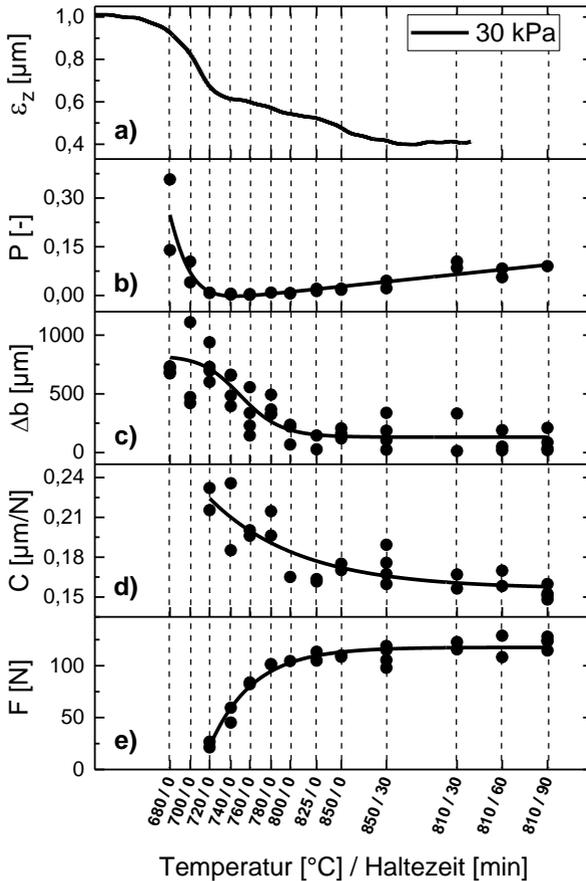


Abbildung 5.46: Ergebnisse der Abbruchversuche des G018-311. a) die Lötcurve, b) Porosität, c) Länge des freien Randes, d) die mechanische Compliance und e) die Plateaukraft.

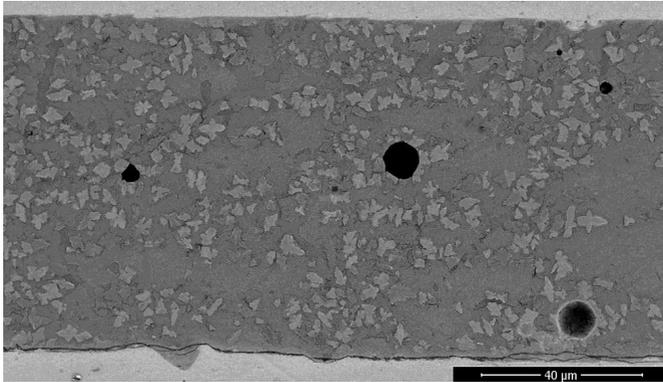


Abbildung 5.47: Mikrostruktur des G018-311 bei 780 °C.

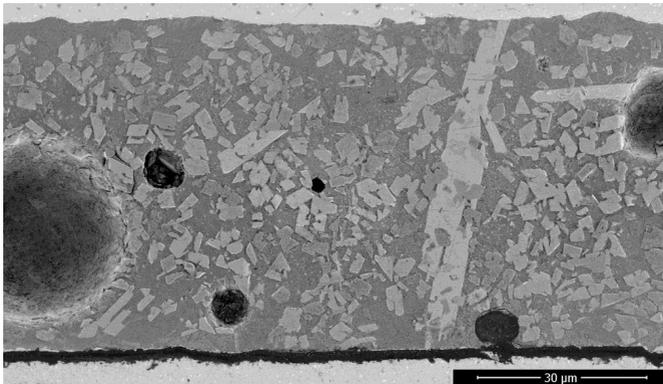


Abbildung 5.48: Mikrostruktur des G018-311 nach Abschluss des Fügeprozesses.

5.5.3.2 Die Haftkraftausbildung des ISC_1

Das ISC_1 zeigt im Vergleich zum G018-311 eine vollständige Kristallisation an der Grenzfläche zum Stahl. Da die Plateaukraft direkt an dieser Grenzfläche gemessen wird, sollte die Bildung der Kristallphase an der Grenzfläche einen merkbaren Effekt zeigen.

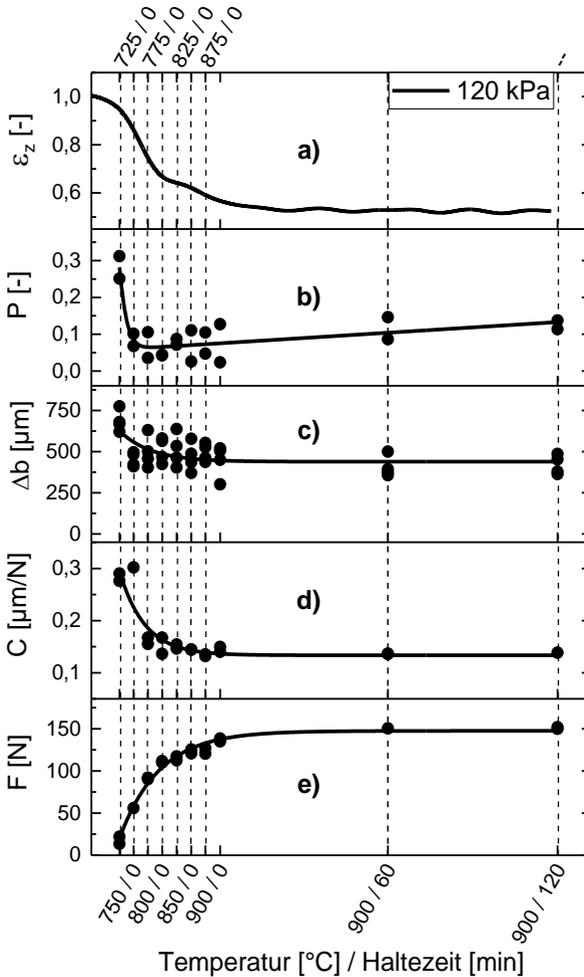


Abbildung 5.49: Ergebnisse der Abbruchversuche des ISC_1. a) die Lötcurve, b) Porosität, c) Länge des freien Randes, d) die mechanische Compliance und e) die Plateaukraft.

Um dies zu überprüfen, wurden auch für dieses Glas Abbruchversuche an Charalambide-Probekörpern durchgeführt. Als Lötlast wurde 120 kPa gewählt, um die Porosität gering zu halten. Um den gesamten Bereich der Verdichtung und Kristallisation abbilden zu können, wurden zwischen 725 und 900 °C

alle 25 °C ein Abbruchversuch durchgeführt. Bei 900 °C wurde zusätzlich nach 60 und 120 Minuten ein Versuch abgebrochen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.49 zusammengetragen. Die Lötcurve in a) zeigt den für das ISC_1 typischen zweistufigen Sinterverlauf.

In Abbildung 5.49 b) ist die mikroskopisch gemessene Porosität eingetragen. Bei 725 °C, zu Beginn der Verdichtung hat diese noch eine Höhe von etwa 30 %. Zwischen 750 und 900 °C zeigt diese eine sehr breit gefächerte Streuung zwischen 0 und 12 %. Erklären lässt sich diese damit, dass das ISC_1 in der ersten Sinterstufe eine starke Lastabhängigkeit in der Verdichtung zeigt. Dies wird beispielsweise aus den Experimenten in Abbildung 5.21 auf Seite 119 ersichtlich. Das Lötwerkzeug für den Charalambidesversuch erlaubt das gleichzeitige Löten von zwei Proben. Die Kraft verteilt sich somit bei jeder Lötfahrt gleichmäßig auf vier gedruckte Spuren. Ist die Gesamthöhe aus Substrat, Lotschicht und Versteifungselement nicht an allen vier Punkten identisch, kommt es zwangsweise zu einer ungleichmäßigen Lastverteilung, wodurch lokal eine stark unterschiedliche Porosität entsteht. Verdeutlicht werden soll dies am freien Rand eines Abbruchversuches bei 800 °C, dargestellt in Abbildung 5.50. Im oberen Bild ist der Bereich des Randes zu sehen, der zu diesem Verdichtungszeitpunkt noch nicht in Kontakt mit dem Versteifungselement steht und damit keine zusätzliche mechanische Kraft erfährt. Es verbleibt in diesem Verdichtungsstadium ein stark poröses Gefüge. Fortgeführt wird diese Schicht in Abbildung 5.50 unten. Der Verlauf zeigt eine kontinuierliche Zunahme der Verdichtung, die allein dadurch entsteht, dass die Lotschicht ganz rechts bereits zu Beginn der Verdichtung mit dem Versteifungselement in Kontakt war. Die angelegte Kraft wirkte hier verdichtungsunterstützend. Der Dichtegradient zum freien Rand links entsteht, da die Kontaktfläche zum Versteifungselement hin sich kontinuierlich vergrößert. Die Streuung der Porosität in Abbildung 5.49 b) kann somit dadurch erklärt werden, dass die Schicht auch im Inneren nicht über die gesamte Fläche gleichmäßig in Kontakt mit dem Versteifungselement ist.

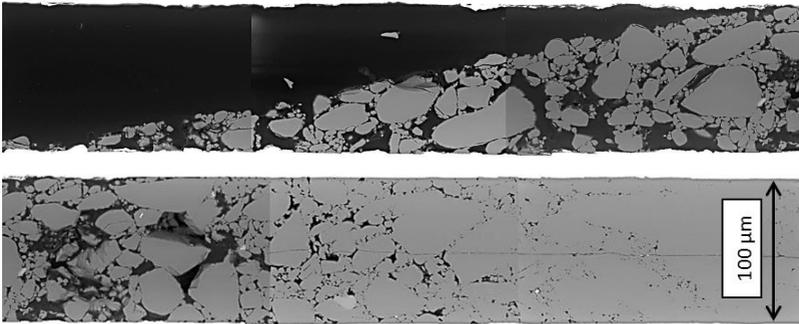


Abbildung 5.50: Freier Rand eines Abbruchversuches bei 800 °C. Oben der Rand der nie in Kontakt mit dem Versteifungselement ist, unten der Bereich der von Beginn an in Kontakt mit beiden Stahlseiten ist.

Abbildung 5.49 c) zeigt die Länge des freien Randes welche sich nicht in Kontakt mit dem Versteifungselement befindet. Dieser verringert sich im Mittel nur um etwa ein Drittel von 750 zu 500 µm. Die höchste Verringerung von Δb wird in Stufe 1 des Sinterprozesses gefunden. In Stufe 2 bleibt diese nahezu konstant.

Abbildung 5.49 d) zeigt die Nachgiebigkeit der Charalambides-Proben. Diese nimmt kontinuierlich bis 900 °C ab, bleibt dann annähernd konstant.

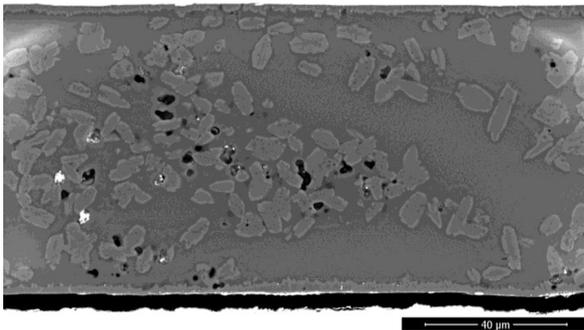


Abbildung 5.51: Rissverlauf und Gefüge des ICS_1 abgebrochen bei 900 °C.

Die gemessene Plateaukraft ist in Abbildung 5.49 e) dargestellt. Da sich, wie bereits in Abbildung 5.16 auf Seite 114 dargestellt, ab 825°C eine kontinu-

ierliche Kristallisationsschicht ausbildet, kann die Zunahme der Plateaukraft in zwei Bereiche unterteilt werden. Die Zunahme durch das Anpressen der Partikel in Sinterstufe I und die Zunahme durch Kristallisation in Sinterstufe II. In Stufe I wird dabei bereits 75 % der Anhaftung ausgebildet. Die restlichen 25 % kommen aus der Umwandlung des Ausgangsglases in eine durchgehend kristalline Grenzschicht. Abbildung 5.51 zeigt das Gefüge bei 900 °C. Gut erkennbar ist der mechanisch eingebrachte Riss am unteren Bildrand an der Grenzfläche Stahlsubstrat-Kristallphase.

Das ISC_1 zeigt somit zum G018-311 einige wichtige Unterschiede. Während die Triebkraft für die Verringerung der Porosität beim G018-311 hauptsächlich aus Oberflächenenergie kommt, kann diese beim ISC_1 durch zusätzliche Lasten beschleunigt werden. Unterschiedlich ist auch der Beginn der Anhaftung. Dieser erfolgt beim G018-311 erst nach der Verdichtung, beim ISC_1 bereits während der Verdichtung.

5.5.3.3 Die Haftkraftausbildung des ISC_2

Wie bereits in den beiden vorherigen Abschnitten gezeigt wurde, kann sich die Anhaftung einer Glaskeramik an einen Stahl nach der Verdichtung (SCHOTT G018-311) oder bereits während der Verdichtung (ISC_1) ausbilden.

Um den Einfluss der mechanischen Last untersuchen zu können, wurde ein weiteres Glas das ISC_2, untersucht. Ähnlich wie das G018-311, verdichtet das ISC_2 vor dem Kristallisationsprozess, bildet jedoch ähnlich wie das ISC_1 eine Anhaftung während der Verdichtung aus. Dies ermöglicht die Untersuchung der Anhaftungsbildung während der Verdichtung unter verschiedenen Lasten. Gewählt wurde eine niedrige Last von 30 kPa und eine hohe Last von 120 kPa. Als Abbruchzeitpunkte wurden während der Aufheizphase die Temperaturen 780, 800, 825, 850 und 900 °C gewählt. Bei 900 °C wurde zusätzlich noch nach 60 und 120 min ein Versuch abgebrochen.

Abbildung 5.52 zeigt die Ergebnisse der Abbruchversuche. In Rot eingetragen sind die Daten bei 30 kPa mechanischer Last, in Schwarz für 120 kPa. In a) sind zwei Lötcurven zu sehen. Wie zu erwarten, verringert sich die Schichthöhe bei der höheren Last bei niedrigeren Temperaturen. Die maxi-

male Verdichtungsrate ist bei diesem Glas analog zum G018-311 nicht von der mechanischen Last abhängig. Da die Anfangsverschiebung nicht berücksichtigt wurde, zeigt die Schicht mit niedrigerer Last eine scheinbar höhere Verschiebung.

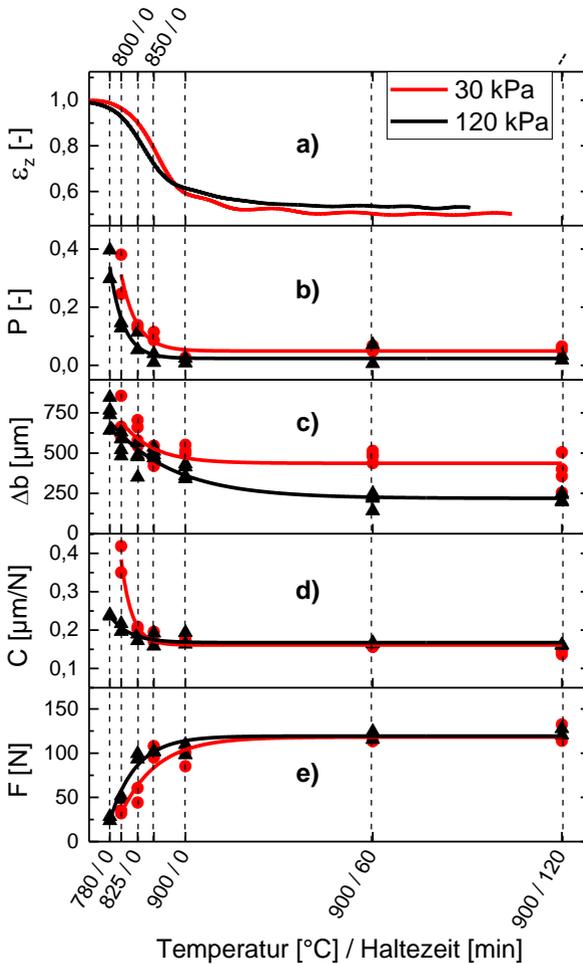


Abbildung 5.52: Ergebnisse der Abbruchversuche des ISC_2. a) die Lötcurve, b) Porosität, c) Länge des freien Randes, d) die mechanische Compliance und e) die Plateaukraft.

In Abbildung 5.52 b) ist die Porosität aufgetragen. Analog zur Höhenabnahme und damit der Verdichtung, verringert sich die Porosität bei höheren Lasten schon bei niedrigeren Temperaturen. Während der Kristallisation erhöht sich die Porosität wieder geringfügig.

Abbildung 5.52 c) gibt die Breite Δb des freien Randes an, die nicht auf beiden Seiten in Kontakt mit einem Stahlblech ist. Die Verringerung von Δb ist erwartungsgemäß höher bei höheren Lasten. Nach 60 Minuten Haltezeit bei 900 °C kommt es wegen der Kristallisation zu keiner weiteren Verringerung von Δb .

Die Nachgiebigkeit der Charalambides-Proben ist in Abbildung 5.52 d) dargestellt. Auch hier zeigt sich ein Lasteinfluss. Höhere Lasten verringern die Nachgiebigkeit bereits bei niedrigeren Temperaturen. Ab 850 °C zeigt sich kaum noch eine Veränderung der Nachgiebigkeit.

Die Plateaukraft ist in Abbildung 5.52 e) dargestellt. Diese zeigt ebenfalls einen Lasteinfluss. Zunächst sollte bemerkt werden, dass bei 780 °C nur mit 120 kPa eine Anhaftung gemessen werden konnte. Bei einer Last von 30 kPa haftete das Versteifungselement bei dieser Temperatur noch nicht am Glas. Der weitere Verlauf der Haftungsbildung erfolgt analog zu Porosität und Nachgiebigkeit. Gegen Ende des Lötprozesses erreichen die Proben bei beiden Belastungshöhen einen Bereich gleicher Plateaukraft.

6 Diskussion

Die Fügung in der planaren Hochtemperaturbrennstoffzelle muss die einzelnen Stackschichten gasdicht miteinander verbinden und gemeinsam mit den Interkonnektoren einen Leitungskanal für die Prozessgase bilden. Ein schematisches Beispiel für einen solchen Aufbau ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Um den Fügeprozess besser verstehen zu können, wurden in dieser Arbeit lastabhängige Lötversuche siebgedruckter glaskeramischer Schichten durchgeführt. Während der Bearbeitung dieser Aufgabe wurde deutlich, dass das Verdichtungsverhalten der Schichten unter mechanischer Last nicht vollständig mit dem bisher bekannten Sintermodell erklärt werden kann.

Das Anfangsstadium eines viskosen Sinterprozesses wird typischerweise mit dem von [Frenkel, 1945] vorgestellten Modell beschrieben [Rahaman, 2008; Bordia, et al., 2017]. Sintern erfolgt nach diesem Modell durch Koaleszenz viskoser Partikel und der damit einhergehenden Verringerung der freien Oberfläche. Die treibende Kraft geht hierbei von der Oberfläche selbst aus. Der Erhalt einer Grenzfläche zwischen viskosen Partikeln wurde in diesem Modell nicht berücksichtigt und ist bis heute nicht Gegenstand aktueller Forschung [Bordia, et al., 2017]. Der Krafteinfluss auf die Verdichtung kann mit dem Modell von [Lee, et al., 1960] beschrieben werden. Für die Verdichtung über Kohäsivkräfte kann das Modell von [Lin, et al., 2001] verwendet werden. In den letzten beiden Modellen kann der Erhalt einer Grenzfläche angenommen werden.

Die obigen Modelle dienen als Grundlage für die in Kapitel 3 entwickelten Verdichtungskarten. Diese zeigen analog zu den von [Ashby, 1974] vorgestellten Sinterkarten welcher Verdichtungsmechanismus bei welchem Verdichtungsfortschritt den größten Anteil an der weiteren Verdichtung hat und wann ein Wechsel des tragenden Mechanismus erfolgt.

6.1 Die Verdichtungskarte von Gläsern

Abbildung 6.1 zeigt eine Verdichtungskarte, die mit den drei analytischen Verfahren nach [Frenkel, 1945], [Lee, et al., 1960] und [Lin, et al., 2001] erstellt wurde. Diese teilen den Verdichtungsprozess in die drei Bereiche des klassischen Sinterns, des mechanischen Aneinanderpressens und die Verdichtung durch Kohäsion ein. Jedes dieser Felder gibt den Bereich an in dem der jeweilige Mechanismus den größten Anteil an der Verdichtung trägt.

Der Vergleich der Modelle liefert drei dimensionslose Faktoren, die den tragenden Mechanismus identifizieren. Den aktuellen Verdichtungszustand, ausgedrückt über die relative Größe des Sinterhalses a/R , das Verhältnis der Triebkräfte $F/R\gamma$ und die relative Größe der kohäsiven Zone δ_c/R . Die ersten beiden bestimmen die Lage im Verdichtungsdiagramm, letzterer die Größe des Feldes in dem eine Verdichtung durch Kohäsivkräfte dominiert. Wirken keine Kohäsivkräfte wird $\delta_c = 0$ und es verbleiben nur zwei Verdichtungsmechanismen. Dargestellt wird dieser Fall in Abbildung 6.1 mit einer gestrichelten Linie. Über die tatsächliche Größe der kohäsiven Zone ist aus der Literatur nichts bekannt. Angenommen werden von [Lin, et al., 2001] Werte im Bereich weniger Nanometer.

Die Verdichtung beginnt bei einem niedrigen a/R -Verhältnis. Mit zunehmender Verdichtung vergrößert sich dieses kontinuierlich. Wird $F/R\gamma$ als konstant angenommen ergeben sich nun drei möglichen Reihenfolgen, in denen eine Verdichtung ablaufen kann.

1. Kohäsion -> klassische Sintern
2. Kohäsion -> mechanisches Zusammenpressen
-> klassisches Sintern
3. Kohäsion -> mechanisches Zusammenpressen

Da das a/R -Verhältnis bei Verdichtungsbeginn auch von der Partikelgröße und den Eigenschaften des verwendeten Materials abhängt, ist es möglich, dass der Startpunkt der Verdichtung im Feld des klassischen Sinterns oder des mechanischen Zusammenpressens liegt. Dadurch würde die Kohäsion nie tragend werden. Da diese jedoch den Grünkörper zusammenhält wirkt

diese immer von Anfang an. Im freien Sinterprozess verringert sich δ_c/R mit fortschreitender Verdichtung. Der Einfluss der kohäsiven Anziehung der Partikel wirkt deshalb nur zu Beginn und schwindet im Laufe der Verdichtung. Mechanische Lasten können δ_c/R vergrößern wobei der Einfluss der Kohäsion auf die Gesamtverdichtung bei höheren Lasten geringer wird.

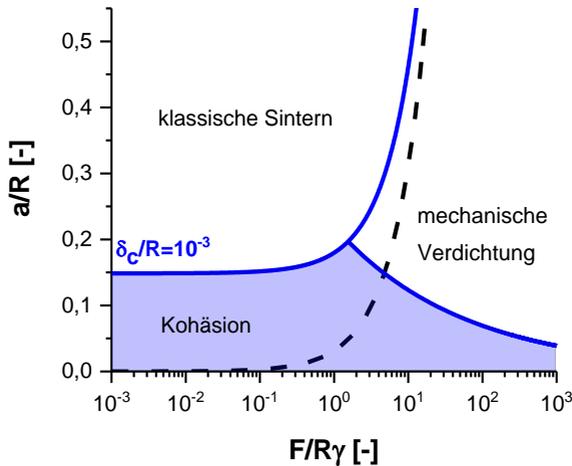


Abbildung 6.1: Verdichtungskarte für viskose Materialien für verschiedene Verhältnisse für δ_c/R .

6.2 Das Verhalten von Gläsern unter Last

Aus den Verdichtungskurven der Gläser G018-311 und ISC_1 in Abbildung 5.37 und Abbildung 5.39 lassen sich Gemeinsamkeiten und Unterschiede festhalten. Gemeinsam haben beide Gläser, dass die Verdichtung mit der Überschreitung der Glasübergangstemperatur beginnt. Beide Gläser reagieren auch anfangs sensibel auf die Höhe der angelegten mechanischen Last. Beim G018-311 stellt sich jedoch bereits nach geringem Verdichtungsfortschritt eine nahezu lastunabhängige Verdichtungsrate ein. Die Verdichtung des ISC_1 hingegen erfolgt weiterhin lastabhängig bis zum Erreichen des Verdichtungsstopps. Dass dieser nicht von Dauer ist zeigt das Auftreten einer weiteren Sinterstufe. Da beide Gläser zu Beginn der Verdichtung noch in

gläserner Form vorliegen zeigt dies, dass ein unter Last verdichtender viskoser Sinterkörper im mittleren Sinterstadium lastabhängig und lastunabhängig verdichten kann.

Die Modelle von [Frenkel, 1945] und [Lin, et al., 2001] verwenden beide die Energie der Oberfläche als Triebkraft. Ersteres steht in Verbindung mit dem Sinterpotential Σ , also einem von der Oberfläche ausgehenden Innendruck in den Partikeln, letzteres berücksichtigt die anziehende Kohäsivkraft gegenüberliegender Oberflächen. Kohäsive Kräfte können nur dann an einem Sinterhals wirken, wenn zwischen den Partikeln ein spitzer Sinterhals besteht, bzw. die beiden Oberflächen in genügender Nähe zueinander liegen. Die zwei Wirkweisen der Oberflächenenergie legen also nahe, die Erklärung für das unterschiedliche lastabhängige Verdichtungsverhalten des G018-311 und ISC_1 in der Veränderung der Oberfläche zu suchen.

Das ISC_1 zeigt eine solche Veränderung, dargestellt in Abbildung 5.14 bis Abbildung 5.16. Das Gefüge zeigt bei 800 °C noch eine deutliche Grenze zwischen den verformten Partikeln. Bestehen bleibt diese bis 825 °C. Deutlich wird dies an der sich bildenden sphärischen Quarzkristallphase im inneren der Partikel. Da deren Größe und Anzahl in jedem Partikel verschieden ist, muss während der Keimbildungsphase in jedem Partikel ein unterschiedlicher thermodynamischer Zustand vorgelegen haben. Bei 850 °C löst sich die Grenze bereits auf.

Anhand der in Abbildung 5.17 dargestellten Langzeitversuche und deren Kristallzustand in Abbildung 5.18 kann gezeigt werden, dass der zweiten Verdichtungsstufe beim ISC_1 zumindest die Bildung von Quarz im Inneren voraus geht. In wie weit die Kristallisation den Zustand der Grenzfläche beeinflusst, kann aus den Experimenten nicht ermittelt werden.

[Charles, et al., 1960] hat gezeigt, dass der von der Krümmung der freien Oberfläche ausgehende Innendruck ausreichen kann, um mit einer angelegten Last im Gleichgewicht zu stehen. Die Konsequenz wäre der Stillstand der Partikelverformung. In Abbildung 3.10 wird dieses Modell auf zwei übereinander gestapelte Partikel erweitert. Als notwendige Bedingung muss dazu gefordert werden, dass die Grenzfläche zwischen den sich berührenden Partikeln erhalten bleibt, so dass die mechanische Druckspan-

nung über diese in das jeweilige gegenüberliegende Partikel übertragen werden kann. Würde sich die Grenze auflösen hätte dies zur Folge, dass, anstatt zwei, nur noch eine Oberfläche gegen den mechanischen Druck wirkt. Da diese im Bereich des Sinterhalses nun in konkaver Form vorliegt, erfolgt in diesem Bereich eine Verbreiterung.

6.3 Der Sinterfaktor $F/R\gamma$

In Kapitel 3 konnte der Faktor $F/R\gamma$ identifiziert werden, mit dem ein Verdichtungsprozess beeinflusst werden kann. Der Faktor beschreibt die Höhe der mechanischen Kraft F , die an einem einzelnen Partikel mit Radius R und Oberflächenenergie γ anliegt. Aus den theoretischen Überlegungen in Abschnitt 3.6 geht hervor, dass $F/R\gamma$ abhängig ist von der Partikelanordnung und damit der Dichte. Für die zwei Partikelanordnungen kubisch primitiv sowie hexagonal primitiv wird der Sinterfaktor proportional zum Produkt der angelegten Nennspannung σ_N und des Partikeldurchmessers d . Es gilt demnach

$$\frac{F}{R\gamma} \propto \sigma_N d \quad (6.1)$$

Für Pulverpresslinge mit unterschiedlichem Partikeldurchmesser jedoch gleicher Grünkörperdichte genügt Formel (6.1) um vergleichende Messungen durchzuführen. Liegt in den Presslingen eine unterschiedliche Gründichte vor, muss dieses Produkt um einen dichteabhängigen Faktor $g(\rho)$ erweitert werden. Unter der Annahme einer kubisch primitiven Partikelpackung kann dieser zu $g(\rho = 0,52) = 2$, und für eine hexagonal primitive Anordnung zu $g(\rho = 0,6) = \sqrt{3}$ bestimmt werden. Der Sinterfaktor kann dann bequem mit

$$\frac{F}{R\gamma} = g(\rho) \cdot \frac{\sigma_N d}{\gamma} \quad (6.2)$$

berechnet werden. Für beliebige Gründichten ρ_0 zwischen 52 und 60 % nimmt das Produkt $g(\rho_i) \cdot \rho_i$ den Wert $\pi/3$ an. Der Sinterfaktor kann dann bequem mit

$$\frac{F}{R\gamma} = \frac{\pi \sigma_N d}{3 \rho_0 \gamma} \quad (6.3)$$

bestimmt werden. Die Herleitung dieser Gleichung steht in Abschnitt 3.6.

Um den Einfluss des Sinterfaktors $F/R\gamma$ auf die Verdichtung zu demonstrieren wurden Modellversuche an den beiden Gläsern G018-311 und ISC_1 unter gleichem $F/R\gamma$ durchgeführt. Die dafür hergestellten Pulverpresslinge unterscheiden sich im Falle des ISC_1 nur in der Partikelgröße. Beim G018-311 bringt die veränderte Partikelgröße auch eine Veränderung der Gründichte mit sich.

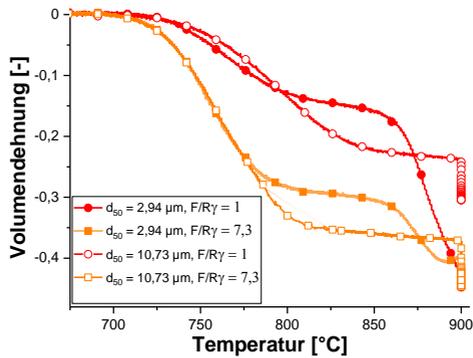


Abbildung 6.2: Volumendehnung des ISC_1 mit $F/R\gamma = 1$ und $7,3$.

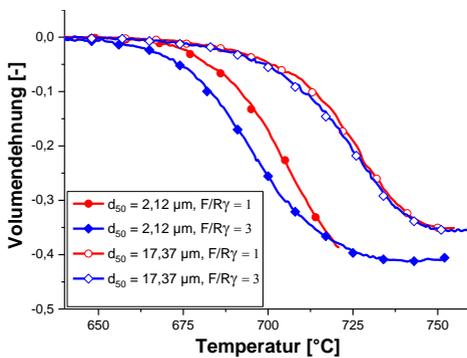


Abbildung 6.3: Volumendehnung des G018-311 mit $F/R\gamma = 1$ und 3 .

Eine Auswahl der Ergebnisse aus Abschnitt 5.3 sind in Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3 dargestellt. Aufgetragen ist in beiden Diagrammen die Volumendehnung über der Temperatur für jeweils beide untersuchten Partikelgrößen. Die gezeigten Kurven entsprechen jeweils dem niedrigsten und dem höchsten getesteten $F/R\gamma$ Verhältnis. Die Kurven mit ausgefüllten Symbolen repräsentieren jeweils die Versuche der kleineren Partikelgröße. Beim ISC_1 ist sehr gut erkennbar, dass der Verlauf der Volumendehnung in der ersten Sinterstufe sehr stark vom Faktor $F/R\gamma$ abhängig ist und nicht von der aufgetragenen Spannung. Dies entspricht dem Bereich vor der Kristallisation, in dem die viskosen Partikel, unter Aufrechterhaltung der Grenzfläche aneinander gedrückt werden. Beim G018-311 verschiebt die Partikelgröße den Verdichtungsprozess hin zu anderen Temperaturen. Der Faktor $F/R\gamma$ führt ebenfalls zu einer Verschiebung hin zu anderen Temperaturen. Die Volumendehnraten verändern sich bei diesem Glas nicht.

Zur Auswertung der Versuche bietet die Kontinuumsmechanik die Möglichkeit, die auftretende Gesamtdehnung in die beiden Anteile Volumenänderung und Gestaltänderung aufzuteilen. Auf einen Sinterprozess wurde dies Verfahren zuerst von [Raj, 1982] angewendet. Für zylindrische Pulverpresslinge kann die Volumendehnung ε_ρ entweder durch Messung der Axial- und Radialdehnung mit

$$\varepsilon_\rho = \varepsilon_z + 2\varepsilon_r \quad (6.4)$$

bestimmt werden, oder wie in dieser Arbeit direkt im optischen Dilatometer. Letzteres hat den Vorteil, dass konvexe und konkave Ausprägungen am Umfang des Presslings nicht zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Die Kriechdehnung kann mit

$$\varepsilon_c = \frac{\sqrt{2}}{6} |3\varepsilon_z - \varepsilon_\rho| \quad (6.5)$$

bestimmt werden¹ [Kienzler, et al., 2009]. Die Dehnraten und das für die weitere Diskussion wichtige Dehnratenverhältnis $\dot{\epsilon}_\rho/\dot{\epsilon}_c$ erhält man durch zeitliche Ableitung.

Die Dehnratenverhältnisse zeigten für beide Gläser einen deutlich unterschiedlichen Verlauf. Dargestellt sind diese in Abbildung 5.22 und Abbildung 5.29. Das G018-311 beginnt mit der Verdichtung bei einem Dehnratenverhältnis nahe $\dot{\epsilon}_\rho/\dot{\epsilon}_c = 1$, dieses erhöht sich jedoch direkt mit fortschreitender Verdichtung. Auch das ISC_1 beginnt die Verdichtung bei einem Dehnratenverhältnis von $\dot{\epsilon}_\rho/\dot{\epsilon}_c = 1$, verbleibt jedoch bei diesem Wert bis zum Sinterstopp. Dort erhöht sich der Kriechanteil zunächst bis zum Auflösen der Grenzflächen zwischen den Partikeln. Mit der Auflösung der Grenzflächen steigt das Dehnratenverhältnis auch bei diesem Glas auf Werte größer als eins. Der Anstieg des Dehnratenverhältnisses kann deshalb auch direkt als Indikator verwendet werden, um den Zeitpunkt zu bestimmen bei dem die Auflösung der Grenzflächen zwischen den Partikeln beginnt. Dies geschieht demnach beim G018-311 direkt bei Sinterbeginn.

Bleibt zwischen den Partikeln eine Grenzfläche erhalten, wirkt das Sinterpotential Σ der angelegten Druckspannung σ_z entgegen. Das Dehnratenverhältnis bleibt währenddessen bei

$$\frac{\dot{\epsilon}_\rho}{\dot{\epsilon}_c} = 1 = konst. \quad (6.6)$$

und die Volumendehnung kann in Abhängigkeit des Sinterfaktors $F/R\gamma$ beeinflusst werden.

Löst sich die Grenzfläche auf, wirken Σ und σ_z gemeinsam verdichtend. In diesem Fall wird nicht die Volumendehnung sondern das Dehnratenverhältnis vom Sinterfaktor abhängig. Dargestellt ist dies noch einmal in Abbildung 6.4. Die Verläufe mit gleichem $F/R\gamma$ zeigen einen nahezu gleichen Verlauf. Unterschiedlich hohe $F/R\gamma$ liegen relativ zueinander ebenfalls gleich.

¹ Für die korrekte „quantitative“ Bestimmung der Kriechdehnung sollte nicht die von (Raj, 1982) vorgestellte Lösung verwendet werden. Besser ist die Verwendung der Oktaederscherdehnung wie sie in der Literatur zur Kontinuumsmechanik zu finden ist. Die beiden Lösungen unterscheiden sich zwar nur im Vorfaktor, führen aber bei der Bestimmung der Kriechdehnung zu einem Fehler von 30 %. Für qualitative Aussagen können beide Formulierungen verwendet werden.

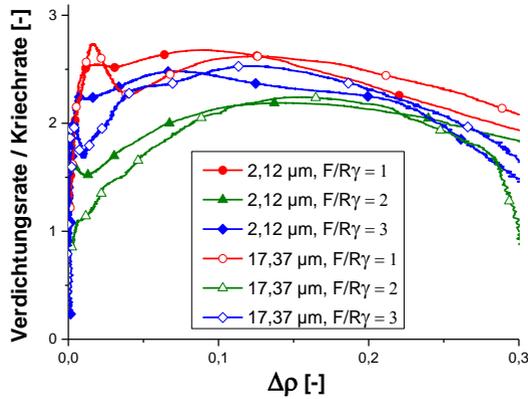


Abbildung 6.4: Verhältnis der Verdichtungsrate zur Kriechrate über $\Delta\rho$ unter konstanter Last bzw $F/R\gamma$, für das G018-311 mit d_{50} von 2,12 μm (links) und 17,37 μm (rechts).

6.3.1 Experimentelle Ermittlung des Sinterfaktors

Die Gleichungen (6.1) bis (6.3) erlauben die Ermittlung eines Anfangswerts des Sinterfaktors. Dieser bietet die Möglichkeit, die Verdichtungskinetik im Falle des Grenzflächenerhalts bis zum Sinterstopp, auf andere Partikelgrößen zu übertragen. Aufgrund der im Sinterprozess fortlaufenden Geometrieänderung der Partikel verändert sich der Faktor kontinuierlich. Gleichung (3.30) erlaubt die experimentelle Bestimmung des Sinterfaktors $F/R\gamma$ in Abhängigkeit der Dichteänderung und dem Dehnratenverhältnis $\dot{\epsilon}_\rho/\dot{\epsilon}_c$. Die berechneten Ergebnisse können direkt in eine Verdichtungskarte eingetragen werden. Dargestellt ist dies in den Abbildung 5.24 für das ISC_1 und in Abbildung 5.31 für das G018-311.

Bei einer Verdichtung mit Dehnratenverhältnis $\dot{\epsilon}_\rho/\dot{\epsilon}_c = 1$ folgt der Sinterfaktor dem Verlauf des mechanischen Gleichgewichtes. Deutlich zu sehen ist dies beim ISC_1 in der ersten Sinterstufe. Erhöht sich das Dehnratenverhältnis, z.B. nach dem Auflösen der Grenzflächen, wird ein niedrigeres $F/R\gamma$ berechnet. Der Zeitpunkt der Grenzflächenauflösung lässt sich im Falle des ISC_1 recht deutlich bestimmen, da dieser erst in Bereich 2 der Verdichtung auftritt. Nicht eindeutig ist die Bestimmung beim G018-311. Dafür kann jedoch die nachfolgende energetische Betrachtung herangezogen werden.

6.4 Energetische Betrachtung der Sinterexperimente

Da die Dehnraten der Sinterexperimente bekannt sind, kann mit Gleichung (3.39) direkt der Leistungsanteil U_c bestimmt werden, der im Sinterkörper Kriechprozesse hervorruft. Die Ergebnisse dazu sind in Abschnitt 5.4 zusammengetragen. Abbildung 6.5 fasst die Ergebnisse schematisch zusammen.

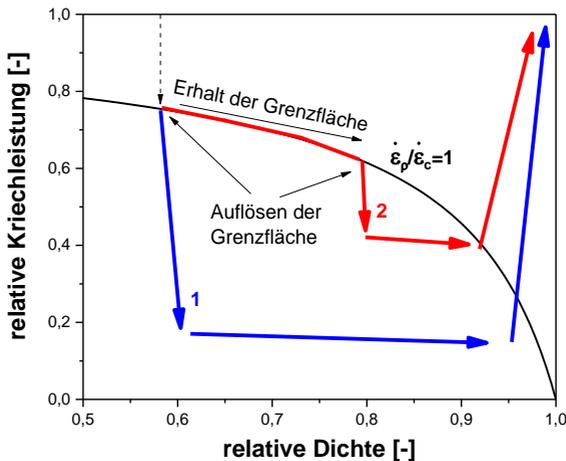


Abbildung 6.5: Schematische Betrachtung der relativen Kriechleistung über der relativen Dichte.

Ein reiner Verformungsprozess verläuft ohne Dichteänderung bei $U_c = 1$, reine Verdichtung bei $U_c = 0$. Ein realer Sinterprozess unter Last beginnt bei einem Dehnratenverhältnis $\dot{\epsilon}_\rho/\dot{\epsilon}_c \leq 1$ weswegen zu Beginn nahezu die gesamte Leistung für Kriechprozesse aufgewendet wird. U_c verringert sich nun bis zum Erreichen von $\dot{\epsilon}_\rho/\dot{\epsilon}_c = 1$. Der weitere Verdichtungsverlauf wird nun abhängig davon ob eine Grenzfläche zwischen den Partikeln erhalten bleibt oder ob diese aufgelöst wird. Wird die Grenzfläche aufgelöst (Pfad 1) verringert sich U_c weiter. Nur wenig Energie wird bei diesem Verdichtungsweg für formändernde Kriechprozesse aufgewendet. Bleibt die Grenz-

fläche erhalten (Pfad 2) verläuft die Verdichtung entlang $U_c(\dot{\epsilon}_p/\dot{\epsilon}_c = 1)$. Löst sich die Grenzfläche bei höheren Dichten auf verringert sich auch hier die relative Kriechleistung. Der Anstieg von U_c beim Erreichen der vollen Dichte ist das Resultat der zunehmenden Inkompressibilität des Glases.

6.5 Der Sinterstopp

Durch die Auflösung der Grenzflächen verändert sich auch das Zusammenspiel der beiden Triebkräfte Σ und σ_z . Nach Gleichung (2.74) ist die Verdichtungsrate einer Schicht zwischen zwei steifen Platten proportional zur Summe der beiden Triebkräfte. Rein mathematisch betrachtet, können sich die beiden Triebkräfte bei gleichem Vorzeichen unterstützen, und bei entgegengesetztem Vorzeichen verringern oder gar auslöschen. Letzteres wurde bereits von [Gregg, et al., 1973] gezeigt, die durch Anlegen einer Zuglast an einen sinternden Kupferdraht dessen Verdichtung gestoppt haben.

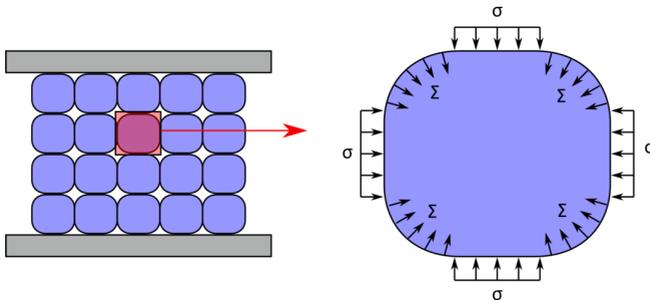


Abbildung 6.6: Kräfte in einem viskosen Partikel.

Die Experimente am ISC_1 unter Last zeigen, dass die Verdichtung bei Gläsern auch unter Druck verlangsamt bzw. gestoppt werden kann. Voraussetzung dafür ist, dass zwischen den Partikeln eine Grenzfläche bestehen bleibt. Abbildung 6.6 zeigt das Kräftegleichgewicht in einem bereits verformten viskosen Partikel. Dieses ist an den ebenen Oberflächen jeweils mit einem anderen Partikel verbunden. Der mechanische Druck σ wird an diesen Flächen in das Partikel übertragen. Von den gekrümmten Oberflächen geht ebenfalls ein Druck auf das Innere des Partikels aus der mit der

Young-Laplace Gleichung (2.11) beschrieben wird. Da es sich hier um eine freie Oberfläche handelt wird deren Form und Krümmung aus dem Zusammenspiel von Σ und σ bestimmt. Würde nur Σ wirken würde sich ein sphärisches Partikel ausbilden. Wirkt nur die mechanische Last σ würde eine kubische Form vorliegen. Das Zusammenspiel aus beiden lässt eine Würfel-form mit abgerundeten Kanten entstehen. Bei dieser Form wirken die mechanische Last σ und das Sinterpotential Σ entgegen. In Folge verlangsamt sich die Verdichtung oder stoppt.

Die Gefüge des ISC_1 bei 800 °C (Abbildung 5.14) und 825 °C (Abbildung 5.15) zeigen, dass in realen Systemen die Form der Partikel deutlich komplexer ist. Grundsätzlich kann jedoch festgehalten werden, dass ein Sinterstopp eintritt, wenn die Summe der anliegenden mechanischen Kräfte gleich der Summe aller Innendrucke ist, die von konvexen Oberflächen ausgehen.

6.6 Die kohäsive Zone δ_c/R

Bei Raumtemperatur wirken zwischen elastischen Partikeln anziehende Kohäsivkräfte (2.25), die zur Ausbildung einer Kontaktfläche führen (2.24). In einem Pulverpressling sind diese Kräfte für dessen Formerhalt verantwortlich. Auch während einer Temperaturerhöhung bleibt die Form erhalten und damit auch die Kohäsivkräfte. In einem freien Sinterprozess wirken die Kohäsivkräfte somit auch direkt bei Verdichtungsbeginn und deshalb bereits vor der Ausbildung eines gekrümmten Sinterhalses. Zu diesem Zeitpunkt ist das δ_c/R -Verhältnis maximal. Minimal wird das δ_c/R -Verhältnis wenn sich ein gekrümmter Sinterhals ausgebildet hat. Da bei dieser Sinterhalsform keine Oberflächen mehr gegenüber liegen, kann keine Verdichtung durch Kohäsivkräfte mehr stattfinden.

Abbildung 6.7 zeigt den Betrag der Volumendehnung aus den Langzeitversuchen am ISC_1 (siehe Abschnitt 5.2.6). Nach dem Modell von [Lin, et al., 2001] verläuft das Halswachstum durch Kohäsion mit $t^{1/7}$. Das Halswachstum nach [Frenkel, 1945] mit $t^{1/2}$. Findet ein Mechanismenwechsel statt, muss sich dies in der Volumendehnung bemerkbar machen. Genau dies lässt sich bei diesem Glas auch beobachten. Nach der anfänglichen Volu-

mendehnung von etwa 0,1 verdichten die Proben isotherm. Die Volumendehnung erfolgt nun langsamer. Die Steigung nimmt dabei wegen der niedrigeren Viskosität von $T_{iso} = 740\text{ °C}$ bis 780 °C zu. In den beiden Versuchen mit $T_{iso} = 760\text{ °C}$ und 780 °C kann im Anschluss an diese langsame Verdichtung eine weitere schnellere Verdichtung beobachtet werden. Dieses Verhalten kann direkt mit dem Wechsel des Verdichtungsmechanismus in Verbindung gebracht werden.

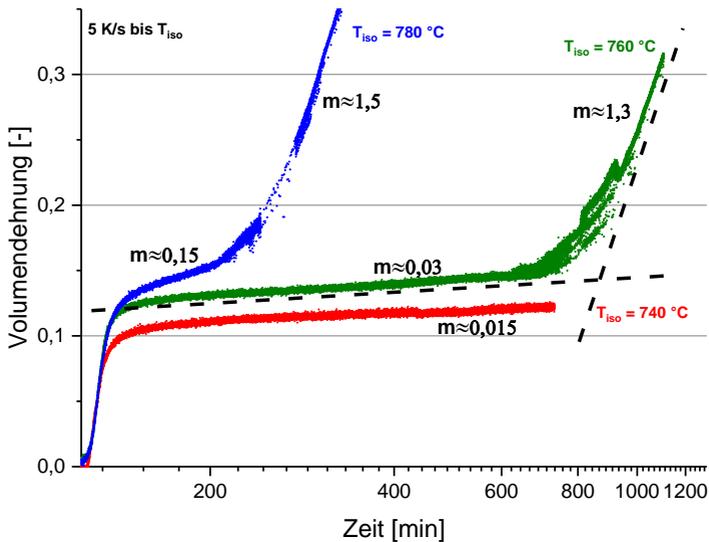


Abbildung 6.7: Lastfreie Langzeitsinterkurven des ISC_1.

Mit dieser Erkenntnis muss nun auch die schematische Verdichtungskarte aus Abbildung 3.2 erweitert werden. Dargestellt ist diese in Abbildung 6.8. Aufgetragen ist in dieser der relative Sinterhals über der homologen Temperatur. Diese stellt den schematischen Verdichtungsverlauf für Gläser dar. Für eine vollständige Beschreibung der Verdichtung müssen somit vier Prozessschritte betrachtet werden.

1. Der elastisch kohäsive Kontakt
2. Verdichtung durch Kohäsion
3. Auflösen der Grenzfläche (Bedingung für 4.)
4. Klassisches Sintern nach Frenkel

Dies entspricht dem Modell von [Jagota, et al., 1998], welches um den Prozess der Grenzflächenauflösung als Bedingung für das klassische Sintern nach [Frenkel, 1945] erweitert wurde. Wann die Auflösung der Grenzfläche erfolgt ist vom jeweiligen Glas abhängig. Beim G018-311 erfolgt diese bereits zu Beginn der Verdichtung. Das ISC_1 besitzt einen Temperaturbereich, in dem dieses verformt werden kann, bevor es zur Grenzflächenauflösung kommt. In diesem Bereich ist die langsame Verdichtung durch Kohäsiv-kräfte aktiv.

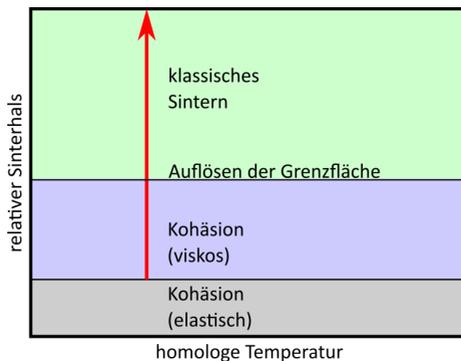


Abbildung 6.8: Schematische Verdichtungskarte für den freien Sinterprozess.

6.7 Fügung dünner Schichten unter Last

Die Schicht, die im Siebdruckprozess auf den Interkonnektor aufgedruckt wird kann vereinfacht als trapezförmig beschrieben werden. Die breitere Basis des Trapezes liegt immer auf der Substratseite. Um eine gleichmäßige mechanische Stabilität gewährleisten zu können, sollte die Fügung auf beiden Seiten jedoch mit der gleichen Breite anhaften. Das bedeutet, dass die Trapezform der Schicht im Lötprozess verformt werden muss. An den

Gläsern G018-311, ISC_1 und ISC_2 kann gezeigt werden, dass dies durch geschickte Wahl der zusätzlichen Last realisiert werden kann.

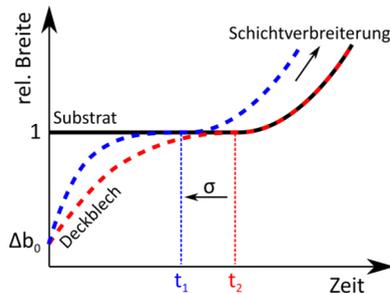


Abbildung 6.9: Relative Anhaftungsbreite auf der Substrat und Deckblechseite.

Abbildung 5.43 zeigt die relative Breite der gelöteten Schichten bezogen auf die Sollbreite in Abhängigkeit der aufgelegten Last. Die horizontale Breite der freien Oberfläche Δb ist für die drei Gläser in Abbildung 5.46, Abbildung 5.49 und Abbildung 5.52 dargestellt. Das Verformungsverhalten der drei Gläser folgt dabei dem gleichen Verformungsschema. Dargestellt ist dies in Abbildung 6.9. Abgebildet ist die relative Anhaftungsbreite der Substrate und der Deckblechseite. Diese beginnt auf der Substratseite bei eins, auf der Deckblechseite wegen der Trapezform bei $\Delta b_0 < 1$. Da die Schichten ein hohes Breite-zu-Höhe-Verhältnis haben wirkt die aufgelegte Last fast ausschließlich in Belastungsrichtung (vgl. Abschnitt 3.8). Die Versuche an Pulverpresslingen verschiedener Höhe (vgl. Abschnitte 5.2.2 bis 5.2.4) verdeutlichen, dass die Form der freien Oberfläche mit abnehmender Höhe geringer verändert wird. Während bei höheren Proben noch konkave und konvexe Ausprägungen entstehen, bleibt die Form bei niedrigen Probenhöhen über einen großen Bereich der Dichtezunahme erhalten. An den trapezförmigen Schichten wird dies dadurch deutlich, dass während der Verdichtung der Pulverschicht nur ein geringer Anteil von Δb verringert wird. Beim ISC_1 und ISC_2 liegt dieser bei etwa 30 % der Ursprungsbreite, beim G018-311 bei etwa 15 %. Damit auf beiden Seiten die gleiche Schichtbreite entsteht muss die Schicht noch über die Verdichtung hinaus belastet werden, bis auch diese die Sollbreite annimmt. Höhere Lasten verschieben

den Zeitpunkt bei dem dies geschieht ($t_2 \rightarrow t_1$). Erst wenn beide Seiten die gleiche Breite besitzen kann sich die Schicht als Ganzes verbreitern. Gestoppt werden kann die Angleichung der Anhaftungsbreite oder Verbreiterung durch Wegnahme der mechanischen Last oder durch Kristallisation des Glases. Ersteres entfernt die Triebkraft für die Kriechverformung, letzteres erhöht die Viskosität und damit den Widerstand gegen die Verformung.

Bei der Kristallisation muss dabei zusätzlich beachtet werden, dass diese wegen der Volumenabnahme einem inneren Zugspannungszustand hervorruft, der bereits vorhandene Poren vergrößert und neue entstehen lassen kann. Unterstützend wirken hierbei die räumliche Nähe der beiden gegenüberliegenden Bleche sowie die Anhaftung des Glases daran. Diese verringern die Mobilität des Glases und damit die Möglichkeit der Volumenänderung durch äußere Formänderung. Direkte Folge ist eine lokale innere Formänderung in Form von Porenbildung und Porenvergrößerung.

6.8 Die Entwicklung der Anhaftung

Ein wichtiges Thema ist die Anhaftung der Fügung an den Fügepartner Stahl. Eine zu gering ausgebildete Anhaftung kann eine Rissbildung begünstigen und dadurch zu einem ungewollten Leistungsverlust der Brennstoffzelle führen. Zur Charakterisierung der Haftung wurde der Vierpunktbiegeversuch von [Charalambides, et al., 1989] in der Modifikation von [Hofinger, et al., 1998] angewendet, der speziell für die mechanische Untersuchung von Grenzflächen entwickelt wurde. Die Bewertung erfolgt bei Kenntnis der elastischen Eigenschaften direkt anhand der im Versuch ermittelten Energiefreisetzungsrates. Sind die elastischen Eigenschaften nicht bekannt kann eine Bewertung nur anhand der Plateaukraft erfolgen. Letzteres eignet sich besonders bei der Untersuchung der Anhaftungsentwicklung, da die sich kontinuierlich ändernden Materialeigenschaften nicht bekannt sein müssen.

Die durchgeführten Experimente haben hierbei zu einem grundlegenden Verständnis der Anhaftungsbildung geführt. Die Glaslote können bezüglich der Haftkraftausbildung in zwei Kategorien eingeteilt werden. Glaslote, die nach der Verdichtung mit der Anhaftung beginnen (G018-311) und

Gläser, die während der Verdichtung bereits anhaften (ISC_1 und ISC_2). In letzterem Fall kann die Anhaftung durch eine zusätzliche Lötlast beschleunigt werden. Das Glaslot wird hierbei früher an die Metalloberfläche gedrückt [Lee, et al., 1960]. Die Kristallisation an der Grenzfläche zum Stahl ist wegen der geringeren Grenzflächenenergie (vgl. Gleichung (2.10)) zu bevorzugen. Es ist deshalb erstrebenswert, dass eine ganzflächige Kristallisation der Grenzfläche entsteht. Es muss dabei jedoch auch berücksichtigt werden, dass mögliche Selbstheilungseffekte wegen der zusätzlichen kristallinen Schicht verringert, bzw. auch ausgeschaltet werden können.

Die Steifigkeit der untersuchten Proben nahm in allen Fällen kontinuierlich zu. Die ansteigende Porosität in der Fügung wirkt sich negativ auf die Steifigkeit aus. Die Kristallisation erhöht die Steifigkeit. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass der Effekt der Kristallisation überwiegt.

7 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den glaskeramischen Werkstoffen G018-311 der Firma SCHOTT und den vom Fraunhofer ISC entwickelten ISC_1 und ISC_2, welche in planaren Hochtemperaturbrennstoffzellen als Fügemaaterial zum Einsatz kommen. Die Schwerpunkte liegen dabei auf dem Verdichtungsverhalten der Ausgangswerkstoffe unter mechanischer Lasteinwirkung und deren Anhaftungsverhalten an das Interkonnektormaterial Crofer® 22 H.

Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick wurde zunächst der Aufbau einer Hochtemperaturbrennstoffzelle vorgestellt. Das Anforderungsprofil an die Fügeschicht schränkt die Wahl des Fügemaaterials auf wenige Materialklassen ein. Zu diesen gehören auch die Glaskeramiken, da diese bei hohen Temperaturen genügend Dichtwirkung gegenüber den Prozessgasen H_2 und O_2 sowie dem Abgas H_2O bieten und deren Wärmeausdehnungskoeffizient über die Zusammensetzung den übrigen Bauteilen angepasst werden kann.

Aus den mechanisch belasteten Fügeexperimenten wurde deutlich, dass das Verdichtungsverhalten der untersuchten Gläser nicht einheitlich beschrieben werden kann. Das ISC_1 zeigt eine starke Lastabhängigkeit der Verdichtungskinetik, während beim G018-311 und ISC_2 nur im Anfangsstadium ein Einfluss der Last beobachtet wird. Das ISC_1 besitzt zusätzlich einen partikel- und lastabhängigen Verdichtungszustand, bei dem die Verdichtung stoppt. Durch weitere Temperaturerhöhung wird ein zweiter lastunabhängiger Verdichtungsbereich ähnlich dem G018-311 erreicht.

Dies führte zu der Notwendigkeit die Literatur nach verschiedenen Modellen zu durchsuchen und diese anschließend in ein einziges Sintermodell zu überführen. Entstanden ist in diesem eine neue Verdichtungskarte, die den Ablauf eines viskosen Verdichtungsprozesses beschreibt. In diesem finden drei Verdichtungsmodelle eine Hauptanwendung. Dies sind die Verdichtung durch Oberflächenminimierung wie sie von [Frenkel, 1945] vorgestellt wurde, das mechanische Verformen durch extern angelegte Kräfte nach

[Lee, et al., 1960] und die Verdichtung über kohäsive Anziehungskräfte [Lin, et al., 2001]. Die Notwendigkeit des letzteren ergibt sich aus der Kenntnis um die Anziehungskraft gegenüberliegender Oberflächen [Tomlinson, 1928; Bradley, 1932; Johnson, et al., 1971; Derjaguin, et al., 1975].

[Charles, et al., 1960] haben festgehalten, dass eine mechanisch belastete viskose Kugel sich nicht weiter verformt, wenn von der gekrümmten Oberfläche genügend Gegendruck ausgeübt wird. Diese Erkenntnis kann auf ein Mehrpartikelsystem übertragen werden. Auch dieses kann seine Verdichtung stoppen, wenn zwischen den Partikeln eine kraftübertragende Grenzfläche bestehen bleibt, so dass von allen freien konvexen Oberflächen genügend Innendruck ausgeht, um der mechanischen Last entgegenzuwirken. Durch Auflösung der Grenzflächen verändert sich dann das Zusammenspiel der Triebkräfte. Bei Erhalt der Grenzflächen wirkt das Sinterpotential (Innendruck der Partikel) der mechanischen Belastung entgegen. Ohne Grenzfläche wirken beide Triebkräfte gemeinsam.

Aus dem Verdichtungsmodell konnte der dimensionslose Faktor $F/R\gamma$ abgeleitet werden. Dieser beschreibt die Höhe der Kraft F auf ein einzelnes Partikel mit Radius R und Oberflächenenergie γ . An Pulverpresslingen mit unterschiedlicher Partikelgröße konnte direkt demonstriert werden, dass der Verdichtungsverlauf im Falle der bestehenden Grenzfläche direkt über diesen Faktor eingestellt werden kann. Für ein gleiches $F/R\gamma$ muss die jeweils aufgebrachte Spannung umgekehrt proportional zu den verwendeten Partikelgrößen eingestellt werden. Da sich die aufgelegte Last auf alle Partikel verteilt, muss auch deren Anordnung bzw. die Dichte der Probe bei der Bestimmung von $F/R\gamma$ berücksichtigt werden.

Ein weiterer Faktor der aus dem Verdichtungsmodell ermittelt werden kann ist der Faktor δ_c/R . Dieser beschreibt die relative Länge der kohäsiven Zone. Dies ist der Bereich in denen anziehende kohäsive Kräfte wirken. Je höher δ_c/R desto größer ist der Einfluss der kohäsiven Anziehung auf die Verdichtung. Wird $\delta_c = 0$ erfolgt keine Verdichtung über Kohäsion. Der sicherlich wichtigste Punkt an dieser Art der Verdichtung ist, dass ihre Triebkraft wie beim klassischen Sintern von der Oberfläche kommt, diese jedoch zu unterschiedlichen Verdichtungsgeschwindigkeiten führt. Qualitativ kann solch ein Wechsel am ISC_1 demonstriert werden. Verantwortlich

dafür dürften die in diesem Verdichtungsstadium existenten Grenzflächen zwischen den Partikeln sein, welche die kohäsive Verdichtung begünstigen.

Die kontinuumsmechanische Auswertung der unter Last gesinterten Proben zeigt, dass das Dehnratenverhältnis $\dot{\epsilon}_\rho/\dot{\epsilon}_c$ konstant beim Wert eins bleibt, solange die Grenzflächen erhalten bleiben. Während dieser Verdichtung wird der Großteil der aufgewendeten Energie für Kriechprozesse verwendet. Lösen sich die Grenzflächen auf wird $\dot{\epsilon}_\rho/\dot{\epsilon}_c > 1$ und es wird wenig Energie für Kriechprozesse verwendet.

Die Existenz von Grenzflächen konnte als wichtiger Faktor identifiziert werden, der das Verdichtungsverhalten von Gläsern beeinflusst. Deshalb muss die Auflösung der selbigen als Bedingung für den klassischen Sinterprozess in das bestehende Sintermodell eingefügt werden. Bisher ist das ISC_1 das einzige bekannte Material bei dem dies berücksichtigt werden muss. Es kann nach derzeitigem Wissensstand nicht ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um einen Sonderfall handelt.

Die unterschiedlich ablaufende Verdichtung des G018-311 und des ISC_1 wirkt sich direkt auf das Fügeverhalten von dünnen Schichten aus. So wird beim ISC_1 eine sehr hohe Last benötigt, um eine möglichst geringe Porosität zu erhalten, beim G018-311 und ISC_2 ist diese von der Last nahezu unabhängig. Hinzu kommt hier der Einfluss der Kristallisation, die beim G018-311 und ISC_2 erst nach, beim ISC_1 bereits während der Verdichtung stattfindet. Da nach vollzogener Kristallisation keine nennenswerte Verformung mehr erfolgen kann, muss die gewünschte Form der Fugeschicht vor der Kristallisation eingestellt werden. Beim ISC_1 bleibt dafür nur der Bereich I, der wegen des Verdichtungsstopps nur eine begrenzte Verformbarkeit erlaubt.

Die Anhaftung der Schichten erfolgt unabhängig vom Verdichtungsverhalten. Diese kann vor oder nach der Verdichtung erfolgen. Erfolgt diese während der Verdichtung kann der Anhaftungsprozess mit steigender Last beschleunigt werden.

Anhang

Volumenänderung durch Kristallisation

Ein Glas oder bereits teilkristallines Glas ändert durch Kristallisation sein Volumen von V_1 nach V_2 . Diese bestehen somit jeweils aus einem Glas- $V_{gl,i}$ und einem Kristallanteil $V_{cr,i}$.

$$V_1 = V_{gl,1} + V_{cr,1} \quad (\text{A.1})$$

$$V_2 = V_{gl,2} + V_{cr,2} \quad (\text{A.2})$$

Beim Volumenübergang bleibt die Masse erhalten. Es gilt

$$m_{gl,1} + m_{cr,1} = m_{gl,2} + m_{cr,2} \quad (\text{A.3})$$

und mit $m_i = \rho_i V_i$

$$\rho_{gl,1} V_{gl,1} + \rho_{cr,1} V_{cr,1} = \rho_{gl,2} V_{gl,2} + \rho_{cr,2} V_{cr,2} \quad (\text{A.4})$$

Auflösen von Gleichung (A.2) nach $V_{gl,2}$ und Einsetzen in (A.4) ergibt für eine allgemeine Volumenänderung

$$V_2 = \frac{\rho_{gl,1}}{\rho_{gl,2}} V_{gl,1} + \frac{\rho_{cr,1}}{\rho_{gl,2}} V_{cr,1} + V_{cr,2} \left(1 - \frac{\rho_{cr,2}}{\rho_{gl,2}} \right) \quad (\text{A.5})$$

Zur Vereinfachung können für Gleichung (A.5) einige Annahmen getroffen.

1. Die Dichte der Glasphase ändert sich während der Kristallisation nicht

$$\rho_{gl,1} = \rho_{gl,2} = \rho_{gl} \quad (\text{A.6})$$

2. Vor der Kristallisation liegt ein rein amorphes System vor

$$\begin{aligned} V_1 &= V_{gl,1} \\ V_{cr,1} &= 0 \\ \rho_{cr,2} &= \rho_{cr} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Dadurch verändert sich Gleichung (A.5) zu

$$V_2 = V_1 + V_{cr,2} \left(1 - \frac{\rho_{cr}}{\rho_{gl}} \right) \quad (\text{A.8})$$

oder praktikabel mit dem entstandenen Kristallphasenanteil $f_{cr} = V_{cr,2}/V_2$

$$\frac{V_2}{V_1} = \left[1 - f_{cr} \left(1 - \frac{\rho_{cr}}{\rho_{gl}} \right) \right]^{-1} \quad (\text{A.9})$$

Literaturverzeichnis

Abyzov, A. S., Schmelzer, J. W. P. und Fokin, V. M. 2010. Elastic stresses in crystallization processes in finite domains. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010, Bd. 356, S. 1670-1678.

Abyzov, A. S., Schmelzer, J. W. P. und Fokin, V. M. 2011. Theory of pore formation in glass under tensile stress: Generalized Gibbs approach. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011, Bd. 357, S. 3474-3479.

Andújar, J. M. und Segura, F. 2009. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009, Bd. 13, S. 2309-2322.

Ashby, M. F. 1974. A First Report on Sintering Diagrams. *Acta Metallurgica*. 1974, Bd. 22, S. 275-289.

Badwal, S. P. S. und Foger, K. 1996. Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. *Ceramics International*. 1996, Bd. 22, S. 257-265.

Bansal, N. P. und Doremus, R. H. 1986. *Handbook of glass properties*. Orlando : Academic Press, 1986. 0-12-078140-9.

Barenblatt, G. I. 1959. The formation of equilibrium cracks during brittle fracture. General ideas and hypotheses. Axially-symmetric cracks. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*. 1959, Bd. 23, 3, S. 434-444.

Boccaccini, A. R. 1998. On the viscosity of glass composites containing rigid inclusions. *Materials Letters*. 1998, Bd. 34, S. 285-289.

Bordia, R. K. und Scherer, G. W. 1988a. On Constrained Sintering - I. Constitutive Model for a Sintering Body. *Acta Metallurgica*. 1988a, Bd. 36, 9, S. 2393-2397.

Bordia, R. K. und Scherer, G. W. 1988b. On Constrained Sintering - II. Comparison of Constitutive Models. *Acta Metallurgica*. 1988b, Bd. 36, 9, S. 2399-2409.

— **1988c.** On Constrained Sintering - III. Rigid Inclusions. *Acta Metallurgica*. 1988c, Bd. 36, 9, S. 2411-2416.

Bordia, R. K., Kang, S.-J. L. und Olevsky, E. A. 2017. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017, Bd. 100, S. 2314-2352.

Bradley, R. S. 1932. The Cohesive Force between Solid Surfaces and the Surface Energy of Solids. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science: Series 7*. 13, 1932, Bd. 86, S. 853-862.

Charalambides, P. G., et al. 1989. A Test Specimen for Determining the Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces. *Journal of Applied Mechanics*. 1989, Bd. 56, 1, S. 77-82.

Charles, G. E. und Mason, S. G. 1960. The coalescence of liquid drops with flat liquid/liquid interfaces. *Journal of Colloid Science*. 1960, Bd. 15, S. 236-267.

Chu, May-Ying, De Jonghe, L. C. und Rahaman, M. N. 1989. Effect of Temperature on the Densification/Creep Viscosity During Sintering. *Acta Metallurgica*. 1989, Bd. 37, 5, S. 1415-1420.

Conradt, R. 2005. Glaskeramische Werkstoffe für Fügenschichten. *DGM Fortbildungsseminar: Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*. Darmstadt : DGM, 2005.

Derjaguin, B. V., Müller, V. M. und Toporov, Y. P. 1975. Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1975, Bd. 53, 2, S. 314-326.

DIN 1259-1. September 2001. Glas - Teil 1: Begriffe für Glasarten und Gruppen. September 2001.

Dugdale, D. S. 1960. Yielding of steel sheets containing slits. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 1960, Bd. 8, S. 100-104.

Eichler, K., et al. 1999. BAS (BaO Al₂O₃ SiO₂)-glasses for High Temperature Applications. *Journal or the European Ceramic Society*. 1999, Bd. 19, S. 1101-1104.

- Einstein, A. 1905.** Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*. 1905, Bd. 322, S. 549-560.
- Exner, H. E. 1978.** *Grundlagen von Sintervorgängen*. Stuttgart : Gebrüder Borntraeger, 1978. 3-443-23005-9.
- Fischmeister, H. F., Aren, B. und Easterling, K. E. 1971.** Deformation and densification of porous preforms in hot forging. *Powder Metallurgy*. 1971, Bd. 14, 27, S. 144-163.
- Frenkel, J. 1945.** Viscous Flow of Crystalline Bodies Under The Action of Surface Tension. *Journal of Physics*. 1945, Bd. 9, 5, S. 385-391.
- Fuller, K. N. G. und Tabor, D. 1975.** The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society A*. 1975, Bd. 345, 1642, S. 327-342.
- Gregg, R. A. und Rhines, F. N. 1973.** Surface Tension and the Sintering Force in Copper. *Metallurgical Transactions B*. 1973, Bd. 4, 5, S. 1365-1374.
- Grove, W. R. 1842.** On a Gaseous Voltaic Battery . *Philosophical Magazin and Journal of Science*. Dezember 1842, Bd. 21, S. 417-420.
- . **1839.** On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. *Philosophical Magazin and Journal of Science*. Februar 1839, Bd. 14, S. 127-130.
- Hertz, H. 1881.** Ueber die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*. 1881, Bd. 92, S. 156-171.
- Hibbeler, R. C. 2006.** *Technische Mechanik 2 Festigkeitslehre*. 5., überarbeitete Auflage. München : Pearson, 2006.
- Hofinger, I., et al. 1998.** Modified four-point bending specimen for determining the interface fracture energy for thin, brittle layers. *International Journal of Fracture*. 1998, Bd. 92, S. 213-220.
- Hou, P. Y. und Priimak, K. 2005.** Interfacial Segregation, Pore Formation, and Scale Adhesion on NiAl Alloys. *Oxidation of Metals*. 2005, Bd. 63, S. 113-129.

- Huang, Z., et al. 2005.** Initiation and arrest of an interfacial crack in a four-point bend test. *Engineering Fracture Mechanics*. 2005, Bd. 72, S. 2584-2601.
- Hui, C. Y., Baney, J. M. und Kramer, E. J. 1998.** Contact Mechanics and Adhesion of Viscoelastic Spheres. 1998, Bd. 14, S. 6570-6578.
- Israelachvili, Jacob. 1992.** *Intermolecular & Surface Forces*. London : Academic Press, 1992.
- Jagota, A., Argento, C. und Mazur, S. 1998.** Growth of adhesive contacts for Maxwell viscoelastic spheres. *Journal of Applied Physics*. 1998, Bd. 83, S. 250-259.
- Jiang, S. P. und Yan, Y. 2013.** *Materials for High-Temperature Fuel Cells*. Weinheim : Wiley, 2013. 978-3-527-33041-6.
- Johnson, K. L., Kendall, K. und Roberts, A. D. 1971.** Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical*. 1971, Bd. 324, S. 301-313.
- Karamanov, A. und Pelino, M. 1999.** Evaluation of the Degree of Crystallisation in Glass-ceramics by Density Measurements. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999, Bd. 19, S. 649-654.
- . **2008.** Induced crystallization porosity and properties of sintered diopside and wollastonite glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, Bd. 28, S. 555-562.
- Katainen, J., et al. 2006.** Adhesion as an interplay between particle size and surface roughness. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, Bd. 304, S. 524-529.
- Kienzler, R. und Schröder, R. 2009.** *Einführung in die Höhere Festigkeitslehre*. Berlin Heidelberg : Springer, 2009. ISBN 978-3-540-89324-0.
- KIT. 2013.** [Online] 11. 9 2013. [Zitat vom: 22. 12 2016.] <https://www.kit.edu/kooperieren/H2shuttle.php>.

- Kuhn, B. 2009.** *Bruchmechanische Untersuchung von Metall/Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle.* Jülich : Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2009. Bd. 50.
- Kulkarni, K. M. und Kalpakjian, S. 1969.** A Study of Barreling as an Example of Free Deformation in Plastic Working. *Journal of Engineering for Industry.* 1969, Bd. 91, 3, S. 743-754.
- Lakes, R. 2009.** *Viscoelastic Materials.* Cambridge : Cambridge University Press, 2009. 978-0-521-88568-3.
- Lara, C., et al. 2004.** Sintering of glasses in the system RO-Al₂O₃-BaO-SiO₂ (R=Ca, Mg, Zn) studied by hot-stage microscopy. *Solid State Ionics.* 2004, Bd. 170, S. 201–208.
- Lee, E. H. und Radok, J. R. M. 1960.** The Contact Problem for Viscoelastic Bodies. *Journal of Applied Mechanics.* 1960, Bd. 27, 3, S. 438-444.
- Lennard-Jones, J. E. 1931.** Cohesion. *The Proceedings of the Physical Society.* 1931, Bd. 43, 5, S. 461-482.
- Lin, Y. Y., Hui, C. Y. und Jagota, A. 2001.** The Role of Viscoelastic Adhesive Contact in the Sintering of Polymeric Particles. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2001, Bd. 237, S. 267-282.
- Liu, W. N., et al. 2010.** Experimental Study of the Aging and Self-Healing of the Glass/Ceramic Sealant Used in SOFCs. *International Journal of Applied Ceramic Technology.* 2010, Bd. 7, 1, S. 22-29.
- Malzbender, J., Steinbrech, R. W. und Singheiser, L. 2003.** Determination of the interfacial fracture energies of cathodes and glass ceramic sealants in a planar solid-oxide fuel cell design. *Journal of Materials Research.* 2003, Bd. 18, 4, S. 929-934.
- McMillan, P. W. 1979.** *Glass-Ceramics.* London : Academic Press, 1979. 0-12-485660-8.
- Munz, D. und Fett, T. 1989.** *Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe.* Berlin : Springer, 1989.

Nascimento, M. L. F. und Aparicio, C. 2007. Data classification with the Vogle-Fulcher-Tammann-Hesse viscosity equation using correspondence analysis. *Physica B.* 2007, Bd. 398, S. 71-77.

Nicholson, W., Carlisle, A. und Cruickshank, W. 1800. Experiments in galvanic electricity. *Philosophical Magazine Series 1.* 1800, Bd. 7, 28, S. 337-347.

Price, A. 2015. The Exploitation of Renewable Sources of Energy for Power Generation. [Buchverf.] P. T. Moseley und J. Garche. *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing.* Amsterdam : Elsevier, 2015, S. 3-12.

Rahaman, M. N. 2008. *Sintering of Ceramics.* Boca Raton : Taylor & Francis, 2008.

Raj, R. 1982. Separation of cavitation-strain and creep-strain during deformation. *Journal of the American Ceramic Society.* 1982, Bd. 65, 3, S. C-46.

Rao, K. J. 2002. *Structural Chemistry of Glasses.* Amsterdam : Elsevier, 2002. 0-08-043958-6.

Reis, S. T. , et al. 2010. Crystallization and processing of SOFC sealing glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2010, Bd. 356, S. 3009-3012.

Reitz, E. in Bearb.. Karlsruhe : KIT-Bibliothek, in Bearb.

Rumpf, H., Sommer, K. und Steier, K. 1976. Mechanismen der Haftkraftverstärkung bei der Partikelhaftung durch plastisches Verformen, Sintern und viskoelastisches Fließen. *Chemie Ingenieur Technik.* 1976, Bd. 48, 4, S. 300-307.

Schapery, R. A. 1989. On the mechanics of crack closing and bonding in linear viscoelastic media. *International Journal of Fracture.* 1989, Bd. 39, S. 163-189.

Scherer, G. W. 1979. Sintering inhomogeneous glasses: Application to optical waveguides. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1979, Bd. 34, S. 239-256.

Scholze, H. 1988. *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Berlin : Springer, 1988. 3-540-18977-7.

Schönbein, C. F. 1839. On the Voltaic Polarization of certain Solid and Fluid Substances. *Philosophical Magazin and Journal of Science*. Januar 1839, Bd. 14, S. 43-45.

Singh, R. N. 2007. Sealing Technologie for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2007, Bd. 4, 2, S. 134-144.

Smeacetto, F., et al. 2008. Glass-ceramic seal to join Crofer 22 APU alloy to YSZ ceramic in planar SOFCs. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, Bd. 28, S. 61-68.

Stokes, G. G. 1856. On the Effect of Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*. 1856, Bd. 9, 2, S. 8-106.

ThyssenKrupp. 2010. Crofer 22 H - Material Data Sheet No. 4050. 2010.

Tomlinson, G. A. 1928. Molecular Cohesion. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science: Series 7*. 1928, Bd. 6, 37, S. 695-712.

Venkatachari, K. R. und Raj, R. 1986. Shear Deformation and Densification of Powder Compacts. *Journal of the American Ceramic Society*. 1986, Bd. 69, 6, S. 499-506.

Verne, Jules. 1877. *Die geheimnisvolle Insel*. Wien : A. Hartlebens, 1877. <http://gutenberg.spiegel.de/buch/die-geheimnisvolle-insel-7081/33>.

Warren, B. E. 1941. Summary of Work on Atomic Arrangement in Glass. *Journal of the American Ceramic Society*. 1941, Bd. 24, 8, S. 256-261.

Warren, B. E. und Pincus, A. G. 1940. Atomic Consideration of Immiscibility in Glass Systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 1940, Bd. 23, 10, S. 301-304.

Wiederhorn, S. M. und Townsend, P. R. 1970. Crack Healing in Glass. *Journal of the American Ceramic Society*. 1970, Bd. 53, S. 486-489.

Zachariasen, W.H. 1932. The Atomic Arrangement in Glass. *Journal of the American Chemical Society*. 1932, Bd. 54, 10, S. 3841-3851.

Zhang, J. und Lewandowsky, J. J. 1997. Delamination study using four-point bending of bilayers. *Journal of Materials Science*. 1997, Bd. 32, S. 3851-3856.

Zuo, R., Aulbach, E. und Rödel, J. 2003. Experimental determination of sintering stresses and sintering viscosities. *Acta Materialia*. 2003, Bd. 51, S. 4563-4574.

Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

ISSN 2192-9963

- Band 1 Prachai Norajitra
Divertor Development for a Future Fusion Power Plant. 2011
ISBN 978-3-86644-738-7
- Band 2 Jürgen Prokop
Entwicklung von Spritzgießsonderverfahren zur Herstellung von Mikrobauteilen durch galvanische Replikation. 2011
ISBN 978-3-86644-755-4
- Band 3 Theo Fett
New contributions to R-curves and bridging stresses – Applications of weight functions. 2012
ISBN 978-3-86644-836-0
- Band 4 Jérôme Acker
Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikrostruktur von bleifreier Piezokeramik ($K_{0,5}Na_{0,5}$)NbO₃. 2012
ISBN 978-3-86644-867-4
- Band 5 Holger Schwaab
Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit. 2012
ISBN 978-3-86644-869-8
- Band 6 Christian Dethloff
Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth in Neutron Irradiated RAFM Steels. 2012
ISBN 978-3-86644-901-5
- Band 7 Jens Reiser
Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie. 2012
ISBN 978-3-86644-902-2
- Band 8 Andreas Sedlmayr
Experimental Investigations of Deformation Pathways in Nanowires. 2012
ISBN 978-3-86644-905-3

- Band 9 Matthias Friedrich Funk
Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue. 2012
ISBN 978-3-86644-918-3
- Band 10 Maximilian Schwenk
Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4. 2012
ISBN 978-3-86644-929-9
- Band 11 Matthias Merzkirch
Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstrang-gepressten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082. 2012
ISBN 978-3-86644-933-6
- Band 12 Thilo Hammers
Wärmebehandlung und Recken von verbundstrang-gepressten Luftfahrtprofilen. 2013
ISBN 978-3-86644-947-3
- Band 13 Jochen Lohmiller
Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction. 2013
ISBN 978-3-86644-962-6
- Band 14 Simone Schreijäg
Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales. 2013
ISBN 978-3-86644-967-1
- Band 15 Zhiming Chen
Modelling the plastic deformation of iron. 2013
ISBN 978-3-86644-968-8
- Band 16 Abdullah Fatih Çetinel
Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niederdruckspritzgegossenen Mikrobiengebalken aus Zirkoniumdioxid. 2013
ISBN 978-3-86644-976-3
- Band 17 Thomas Weber
Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten. 2013
ISBN 978-3-86644-993-0

- Band 18 Melanie Senn
Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung. 2013
ISBN 978-3-7315-0004-9
- Band 19 Christian Mennerich
Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth. 2013
ISBN 978-3-7315-0009-4
- Band 20 Spyridon Korres
On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces. 2013
ISBN 978-3-7315-0017-9
- Band 21 Abhik Narayan Choudhury
Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys. 2013
ISBN 978-3-7315-0020-9
- Band 22 Oliver Ulrich
Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs). 2013
ISBN 978-3-7315-0024-7
- Band 23 Sofie Burger
High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method. 2013
ISBN 978-3-7315-0025-4
- Band 24 Michael Teutsch
Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen. 2013
ISBN 978-3-7315-0026-1
- Band 25 Wolfgang Rheinheimer
Zur Grenzflächenanisotropie von SrTiO₃. 2013
ISBN 978-3-7315-0027-8
- Band 26 Ying Chen
Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings. 2013
ISBN 978-3-7315-0049-0

- Band 27 Sascha Haller
Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode. 2013
ISBN 978-3-7315-0050-6
- Band 28 Nicht erschienen
- Band 29 Gunnar Picht
Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Materialien. 2013
ISBN 978-3-7315-0106-0
- Band 30 Esther Held
Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode. 2013
ISBN 978-3-7315-0127-5
- Band 31 Pei He
On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels. 2014
ISBN 978-3-7315-0141-1
- Band 32 Jan Hoffmann
Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse. 2014
ISBN 978-3-7315-0157-2
- Band 33 Wiebke Sittel
Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen. 2014
ISBN 978-3-7315-0182-4
- Band 34 Osama Khalil
Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni). 2014
ISBN 978-3-7315-0208-1
- Band 35 Nicht erschienen
- Band 36 Christoph Hage
Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens. 2014
ISBN 978-3-7315-0217-3
- Band 37 Bartłomiej Albiński
Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien. 2014
ISBN 978-3-7315-0221-0

- Band 38 Tim Feser
Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes. 2014
ISBN 978-3-7315-0224-1
- Band 39 Jörg Ettrich
Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids. 2014
ISBN 978-3-7315-0241-8
- Band 40 Melanie Syha
Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments. 2014
ISBN 978-3-7315-0242-5
- Band 41 Thomas Haas
Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat. 2014
ISBN 978-3-7315-0250-0
- Band 42 Aron Kneer
Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien. 2014
ISBN 978-3-7315-0252-4
- Band 43 Manuel Feuchter
Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems. 2014
ISBN 978-3-7315-0261-6
- Band 44 Alexander Vondrous
Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method. 2014
ISBN 978-3-7315-0280-7
- Band 45 Tobias Kennerknecht
Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia. 2014
ISBN 978-3-7315-0293-7
- Band 46 Christopher Scherr
Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur. 2015
ISBN 978-3-7315-0296-8

- Band 47 Konstantin Frölich
Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen. 2015
ISBN 978-3-7315-0334-7
- Band 48 Benedikt Haspel
Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden. 2015
ISBN 978-3-7315-0337-8
- Band 49 Marco Berghoff
Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode. 2015
ISBN 978-3-7315-0416-0
- Band 50 Michael Selzer
Mechanische und Strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode. 2016
ISBN 978-3-7315-0431-3
- Band 51 Michael Mahler
Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells. 2016
ISBN 978-3-7315-0441-2
- Band 52 Christoph Bohnert
Numerische Untersuchung des Verformungs- und Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf mikroskopischer Ebene. 2016
ISBN 978-3-7315-0444-3
- Band 53 Stefan Guth
Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung bei verschiedenen Phasenlagen. 2016
ISBN 978-3-7315-0445-0
- Band 54 Markus Klinsmann
The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries. 2016
ISBN 978-3-7315-0455-9

- Band 55 Thomas Straub
Experimental Investigation of Crack Initiation in Face-Centered Cubic Materials in the High and Very High Cycle Fatigue Regime. 2016
ISBN 978-3-7315-0471-9
- Band 56 Maren Lepple
Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen. 2016
ISBN 978-3-7315-0482-5
- Band 57 Stefan Andreas Slaby
Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material. 2017
ISBN 978-3-7315-0484-9
- Band 58 Kumar Ankit
Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins. 2016
ISBN 978-3-7315-0491-7
- Band 59 Kuo Zhang
Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91. 2017
ISBN 978-3-7315-0503-7
- Band 60 Nicht erschienen
- Band 61 Fabian Lemke
Untersuchung des Sinterverhaltens von SrTiO₃ unter Berücksichtigung der Defektchemie. 2016
ISBN 978-3-7315-0510-5
- Band 62 Johannes Kümmel
Detaillierte Analyse der Aufbauschneidenbildung bei der Trockenerspannung von Stahl C45E mit Berücksichtigung des Werkzeugverschleißes. 2016
ISBN 978-3-7315-0518-1
- Band 63 László Hagymási
Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruck-carbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen. 2016
ISBN 978-3-7315-0568-6

- Band 64 Reza Eslami
A novel micro-mechanical model for prediction of multiaxial high cycle fatigue at small scales. 2017
ISBN 978-3-7315-0583-9
- Band 65 Sebastian Schulz
Phase-field simulations of multi-component solidification and coarsening based on thermodynamic datasets. 2017
ISBN 978-3-7315-0618-8
- Band 66 Markus Stricker
Die Übertragung von mikrostrukturellen Eigenschaften aus der diskreten Versetzungsdynamik in Kontinuumsbeschreibungen. 2017
ISBN 978-3-7315-0658-4
- Band 67 Luis Straßberger
Untersuchung und Modellierung des viskoplastischen Verformungsverhaltens oxidpartikelverstärkter Stähle. 2018
ISBN 978-3-7315-0674-4
- Band 68 Mark Wobrock
Microplasticity of idealized single crystalline Ag cantilevers characterized with methods of high resolution. 2017
ISBN 978-3-7315-0682-9
- Band 69 Amritesh Kumar
Micromechanical study on the deformation behaviour of directionally solidified NiAl-Cr eutectic composites. 2017
ISBN 978-3-7315-0694-2
- Band 70 Johannes Hötzer
Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung. 2017
ISBN 978-3-7315-0693-5
- Band 71 Thomas Hupfer
Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörperelektrolyt und dessen Eigenschaften. 2017
ISBN 978-3-7315-0702-4
- Band 72 Florentin Pottmeyer
Schädigungsverhalten von in CFK-Laminaten eingebetteten Inserts unter bauteilnahen Beanspruchungen. 2017
ISBN 978-3-7315-0719-2

- Band 73 Andres Höweling
Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinnellen. 2018
ISBN 978-3-7315-0728-4
- Band 74 Tabea Gisela Schwark
Deformation and Fracture Properties of the Soft Magnetic Composite Somaloy 700 3P on Different Length Scales. 2018
ISBN 978-3-7315-0759-8
- Band 75 Klaudia Lichtenberg
Metallmatrixverbunde mit Verstärkungselementen aus metallischem Glas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ – Herstellung und Charakterisierung. 2018
ISBN 978-3-7315-0782-6
- Band 76 Claudio Findeisen
Charakterisierung und Modellierung von instabilen Metamaterialien. 2019
ISBN 978-3-7315-0869-4
- Band 77 Nilescha Mishra
Influence of strain on the functionality of ink-jet printed thin films and devices on flexible substrates. 2019
ISBN 978-3-7315-0853-3
- Band 78 Simon Werner Bonk
Plastische Verformungsmechanismen in hochgradig kaltgewalzten, ultrafeinkörnigen Wolframblechen. 2019
ISBN 978-3-7315-0878-6
- Band 79 Tim Gräning
Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von austenitischen ODS Stählen. 2019
ISBN 978-3-7315-0732-1
- Band 80 Peter Rupp
Herstellung, Prüfung und Modellierung neuartiger hybrider Aluminiumschaum-CFK-Sandwichverbunde. 2019
ISBN 978-3-7315-0880-9
- Band 81 Benjamin Sebastian Ehreiser
Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden. 2019
ISBN 978-3-7315-0954-7

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

Glaskeramische Werkstoffe finden in der Hochtemperaturbrennstoffzelle eine Anwendung als Fügemaaterial der metallischen Interkonnektoren. Diese Arbeit beschäftigt sich mit diesem Fügeprozess, insbesondere den beiden Teilprozessen der Verdichtung von Glaskeramiken unter mechanischer Last sowie deren Anhaftungsentwicklung an das Interkonnektormaterial.

Für ersteres wurden bekannte Sintermodelle in ein einziges dimensionsloses Sintermodell überführt und dessen Anwendbarkeit mit Hilfe optischer Dilatometrie demonstriert. Dabei wurde ein dimensionsloser Faktor gefunden, mit dem die Verdichtungskinetik von Gläsern beschrieben werden kann. Dessen Einfluss zeigt sich dann, wenn im Verlauf der Verdichtung eine Grenzfläche zwischen den verdichtenden Partikeln bestehen bleibt. Der Fügeprozess siebgedruckter Schichten wurde an einem eigens für diesen Zweck konstruierten vertikalen Dilatometer untersucht. Für die Untersuchung der Anhaftungsentwicklung wurde ein bruchmechanisches Experiment gewählt, der Vier-Punkt-Biegeversuch nach Charalambides.

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-0954-7

