

# Einfluss der Ag-Basislote auf das Alterungsverhalten reaktiv gelöteter Verbunde aus Keramik und Metall

Stefanie Wiesner

---

September 2018

**Schriftenreihe Oberflächentechnik, Band 53**

Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. K. Bobzin

Partner im  
LABORATORIUM  
FÜGETECHNIK  
BERFLÄCHENTECHNIK



**Einfluss der Ag-Basislote auf das  
Alterungsverhalten reaktiv gelöteter Verbunde  
aus Keramik und Metall**

**Influence of the Ag-based Filler Metals on the  
Aging Behaviour of Reactively Brazed Joints  
Made of Ceramics and Metals**

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen  
Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin  
der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Stefanie Wiesner

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christoph Broeckmann

Tag der mündlichen Prüfung: 18.10.2017



Schriftenreihe Oberflächentechnik

Band 53

**Stefanie Wiesner**

**Einfluss der Ag-Basislote auf das Alterungsverhalten  
reaktiv gelöteter Verbunde aus Keramik und Metall**

Shaker Verlag  
Aachen 2018

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2017)

Copyright Shaker Verlag 2018

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6155-0

ISSN 1864-0796

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Zusammenfassung

Triebkraft für die Entwicklung von komplexen Komponenten wie der Hochtemperaturbrennstoffzelle oder Membransystemen zur Separierung von Gasen ist das umweltpolitische Ziel der Begrenzung der Klimaerwärmung. Dies soll durch eine effizientere Energiegewinnung sowie reduzierte Treibhausgasemissionen erreicht werden.

Als Funktionsträger dienen in diesen Anwendungen häufig dünne, ionen- bzw. gemischt ionen- und elektronenleitende Keramiken, die mit metallischen Grundstrukturen verbunden sind, um die mechanische Stabilität der Systeme zu gewährleisten. Während des Einsatzes sind diese Verbunde häufig oxidierenden Atmosphären bei Temperaturen von  $T > 800\text{ °C}$  ausgesetzt. Eine Möglichkeit, solche oxidationsbeständigen Verbindungen aus Keramiken und Metallen herzustellen, bietet das zu den Lötverfahren zählende Reactive Air Brazing.

Bei der Herstellung von Keramik-Metall-Verbunden durch Reactive Air Brazing bildet sich an der Grenzfläche zum metallischen Fügepartner eine teils ausgeprägte Schicht aus Mischoxiden aus. Während des Einsatzes bei hohen Temperaturen kann diese Oxidschicht weiter wachsen und durch ihre geringe Zähigkeit die Festigkeit des Lötverbundes reduzieren. Zusätzlich weisen die Lötnahte nach dem Reactive Air Brazing teils einen hohen Porenanteil auf, durch den die Gasdichtigkeit der Verbunde reduziert werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl die Entstehung der Poren in den Lötnahten als auch die Alterungsvorgänge der mittels Reactive Air Brazing gefügten Lötverbunde untersucht. Die Porenentstehung konnte vor allem auf das Verdampfen organischer Bestandteile des Binders der Lotpaste zurückgeführt werden. Durch ein Anpassen der Lotapplikation und des Lötprozesses konnte die Porosität der Lötnahte deutlich reduziert werden.

Alle Lötverbunde zeigten ein deutliches Alterungsverhalten bei den für die Hochtemperaturbrennstoffzelle bzw. Membransysteme zur Gasseparierung typischen Einsatzbedingungen. Beobachtet werden konnten vor allem deutliche Veränderungen von Schichtdicke und -morphologie sowie der chemischen Zusammensetzung der Mischoxidschichten. Zusätzlich kam es zur Bildung und teilweise einem starken Wachstum neuer Phasen. Der Einsatz des Lotes  $\text{Ag}_4\text{Cu}_4\text{Ni}$  erscheint aufgrund von dünneren und chemisch stabileren Mischoxidschichten als günstig für die Hochtemperaturanwendungen. Ein weiterer Ansatz für eine Begrenzung der Bildung bzw. des Wachstums der Mischoxidschichten könnte die Reduktion der Sauerstoffzufuhr durch eine äußere Beschichtung des Verbundes als Diffusionsbarriere sein.

## **Abstract**

The driving force for the development of complex components such as solid oxide fuel cells or membrane systems for gas separation is the eco-political goal of limiting the global warming. In order to reach this goal, the efficiency of components for energy generation has to be increased while decreasing the emission of greenhouse gases.

Ceramic ion or mixed ion-electron conductors are often the functional part of these components. Since they are typically used in form of thin layers, they have to be joined to metallic structures to ensure the mechanical stability of the component. During operation, the joints have to withstand oxidizing atmosphere at temperatures of  $T > 800$  °C. Reactive air brazing can be used to produce these oxidation-resistant joints.

After reactive air brazing of ceramic-metal joints, a distinct layer of mixed oxides can be observed at the interface of the metallic joining partner. During the operation at high temperatures, this oxide layer grows and changes. The result of this growth is a decrease of the strength of the joint due to the low ductility of the formed mixed oxides. Additionally, a high porosity can be observed in the brazed joints that can reduce their impermeability to gas.

The analysis of the pore development in the reactive air brazed joints as well as the changes in the microstructure of the joints during aging at operation conditions was in the scope of this work. The formation of the porosity could be attributed to the evaporation of organic components of the brazing paste binders. A reduction of the porosity could be achieved by adjusting the application of the filler metal and the brazing process.

All joints showed notable aging processes at the operation conditions typical for solid oxide fuel cells and membrane systems for gas separation. Especially, changes of the layer thickness and morphology as well as of the chemical composition occurred. Additionally, the formation and growth of new phases was observed. The use of the filler metal Ag<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>Ni seems to be promising for the high temperature applications as the layer of mixed oxide layers at the steel interface is thinner and chemically more stable than with the other filler metals. An additional approach for limiting the formation and growth of the layer of mixed oxides could be the reduction of oxygen availability by applying a coating on the outside of the brazed joint as a diffusion barrier.

## **Danksagung**

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin und Leiterin der Forschungsgruppe Löttechnologie am Institut für Oberflächentechnik der RWTH Aachen University.

Ich möchte mich bei Frau Prof. Bobzin dafür bedanken, dass sie mir die Möglichkeit gegeben hat, mich tiefer in die Löttechnik und insbesondere in das spannende Gebiet des Reactive Air Brazings einzuarbeiten, und für die fachliche Betreuung dieser Arbeit. Ich bedanke mich auch bei Herrn Prof. Broeckmann für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Vorhaben „Industrielle Nutzung des Reactive Air Brazings zum Fügen von leckdichten Keramik-Keramik- und Keramik-Metall-Verbunden“ sowie „Reaktivlötten von Metall-Keramik-Verbunden“ wurden vom BMWi bzw. der DFG gefördert. Dem projektbegleitenden Ausschuss sowie meinen Projektpartnern am IWM der RWTH Aachen University, dem IEK-2 am Forschungszentrum Jülich sowie von ACCESS danke ich für die stets konstruktive Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen ehemaligen und aktuellen Kollegen am Institut bedanken, die mich auf meinem Weg begleitet haben und stets ein offenes Ohr und kluge Ratschläge parat hatten. Auch meinen HiWis Max Winkelmann und Enno Sabelberg sowie Talu Ünal und Agnes Güthner, die sich in ihrer Projektarbeit mit Aspekten der Alterung der RAB-Verbunde beschäftigt haben, sowie Aybike Yalçinyüz und Malte Schmachtenberg gilt mein Dank für die Unterstützung meiner Arbeit.

Meinen Eltern und Schwestern danke ich für die Unterstützung und ihr unerschütterliches Vertrauen in mich. Meinen Freunde, die stets am Fortschritt meiner Arbeit interessiert waren, danke ich für den unerschöpflichen Vorrat an Löter-Witzen, die mich zum Lachen gebracht haben, wenn ich Aufmunterung brauchte. Für das Korrekturlesen meiner Arbeit möchte ich mich bei Sebastian Blosschies bedanken. Der größte Dank gilt Frederic Evers, der mir während aller Höhen und Tiefen dieser Arbeit liebevoll und motivierend beiseite stand.



## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einsatzgebiete komplexer Keramik-Metall-Verbunde</b>	<b>3</b>
2.1	Festoxidbrennstoffzellen	3
2.2	Membrantechnologie zur Gasseparierung	4
2.3	Anforderungen für den Einsatz komplexer Keramik-Metall-Verbunde	5
<b>3</b>	<b>Stand der Technik zum Fügen von Keramik-Metall-Verbunden</b>	<b>7</b>
3.1	Grundlagen des Lötens	7
3.2	Herausforderungen beim Löten von Keramik	9
3.3	Benetzungs- und Bindungsmechanismen beim Löten von Keramiken	10
3.3.1	Grundlagen der Benetzung	10
3.3.2	Grundlagen der Benetzung von Keramiken durch metallische Schmelzen	14
3.4	Verfahrensvarianten zum Löten von Keramiken	15
3.4.1	Löten metallisierter Keramiken	16
3.4.2	Löten mit Aktivloten	18
3.4.3	Löten mit Glasloten	19
3.4.4	Reactive Air Brazing	20
3.5	Mechanismen der Benetzung von Keramiken beim Reactive Air Brazing	28
3.6	Besonderheiten mittels RAB gefügter Keramik-Metall-Verbunde für den Hochtemperatureinsatz	32
<b>4</b>	<b>Motivation und Zielsetzung</b>	<b>40</b>
<b>5</b>	<b>Werkstoffe und Methodik</b>	<b>41</b>
5.1	Grundwerkstoffe	41
5.2	Lotherstellung	44
5.3	Analyse der Porenbildung beim Reactive Air Brazing und ihrer Auswirkungen	45
5.3.1	In-situ-Prüfung zur Beobachtung der Porenbildung	45
5.3.2	Gasdichtigkeitsprüfungen und Zugversuche	47
5.4	Analyse des Alterungsverhaltens von RAB-Keramik-Metall-Verbunden	49
5.4.1	Probenarten zur Analyse des Alterungsverhaltens	49
5.4.2	Lötprozess- und Alterungsparameter	50
5.4.3	Gefügeanalysen gelöteter und gealterter Keramik-Metall-Verbunde	51
5.4.4	Proben zur Bestimmung des Verdampfungsverhalten der RAB-Lote	52
5.5	Thermoanalytik	53

<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>55</b>
6.1	Porenbildung in RAB-Lötnähten	55
6.1.1	In-situ-Untersuchung der Porenbildung	55
6.1.2	Gasdichtigkeitsprüfungen und Zugversuche	66
6.2	Alterung von RAB-Verbunden mit Cu-haltigen Loten	70
6.2.1	Ag8Cu/Crofer 22 H	70
6.2.2	Ag8Cu/Crofer 22 APU	88
6.2.3	Ag8Cu/X15CrNiSi25-20	93
6.2.4	Ag4Cu4Ni	96
6.3	Alterung von RAB-Verbunden mit Cu-haltigen Loten	103
6.3.1	Silber	103
6.3.2	Ag0.5Al	105
6.3.3	Ag0.5Al0.5Ti	108
6.3.4	Ag2Fe2Si2Al	109
6.4	Analyse des Bruchverhaltens gealterter RAB-Verbunden	113
6.5	Veränderung der Lotfolien durch Auslagerung bei hohen Temperaturen	121
<b>7</b>	<b>Diskussion der Vorgänge bei der Alterung von RAB-Verbunden</b>	<b>124</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>131</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>134</b>
9.1	Abkürzungsverzeichnis	138
9.2	Abbildungsverzeichnis	145
9.3	Tabellenverzeichnis	151
9.4	Literatur	153
9.5	Normen	173