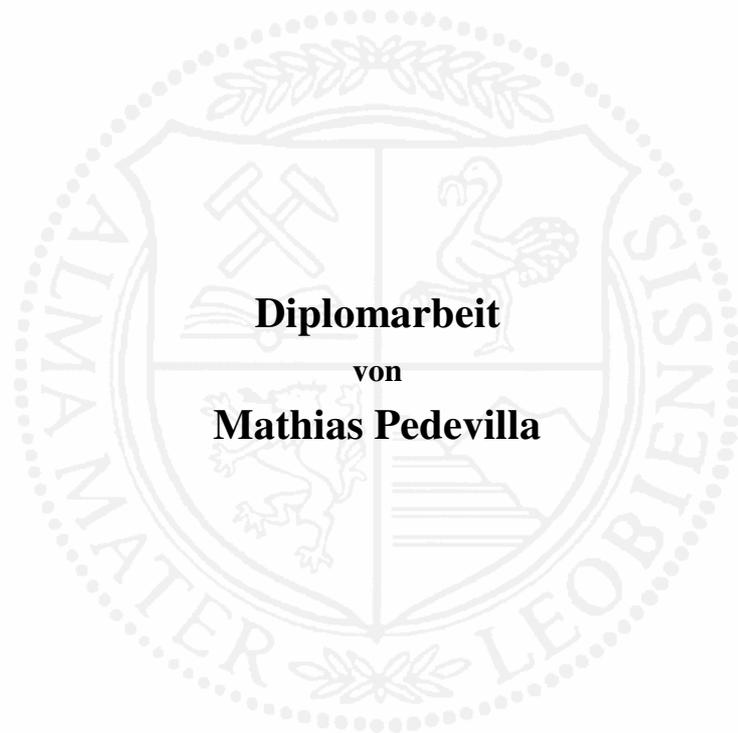


Montanuniversität Leoben

**Mechanische Eigenschaften
und Ermüdungsverhalten von
Solarzellenverbindern**



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit der Firma Ulbrich of Austria GmbH durchgeführt.

Leoben, März 2012

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig und nur unter Verwendung der angeführten Literatur erstellt wurde.

Leoben, März 2012

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Clemens, Vorstand des Departments für Metallkunde und Werkstoffprüfung, für die Möglichkeit meine Diplomarbeit an seinem Department durchzuführen, sowie für seine fachliche Unterstützung, die Begutachtung der Arbeit und seine stets aufmunternden Worte.

Besonderen Dank möchte ich meinem Betreuer, Herrn ORat. Dipl.-Ing. Dr. mont. Michael Panzenböck, aussprechen, dessen Tür mir während des Schreibens dieser Arbeit immer offen stand. Er verstand es, mich in freundschaftlicher Weise sowohl mit dem notwendigen Nachdruck als auch mit viel Geduld meinem Ziel näher zu bringen. Auch für die überaus gewissenhafte Durchsicht der Diplomarbeit möchte ich mich herzlich bei ihm bedanken.

Zu Dank bin ich auch Herrn Dipl.-Ing. Peter Berghofer, Geschäftsführer der Ulbrich of Austria GmbH, verpflichtet. Er hat wesentlich dazu beigetragen, dass ich mich an das Unterfangen Diplomarbeit noch einmal herangewagt habe, und mir den dazu notwendigen Freiraum in meinem Arbeitsverhältnis verschafft.

Ein großes Anliegen ist es mir auch, mich bei allen meinen Arbeitskollegen der Ulbrich of Austria GmbH zu bedanken. Mein besonderer Dank geht in diesem Zusammenhang an Herrn Nikolaus Mitrovitz für die Hilfe bei der Werkstoffprüfung und Metallographie. Besonders möchte ich mich außerdem bei meinen Kollegen Richard Thell, Christian Prischmann und Josef Sugetich für die vielen angeregten Diskussionen und die Tatsache, dass sie in dieser anstrengenden Zeit immer bereit waren, mich in der täglichen Arbeit zu entlasten, bedanken.

Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich für die langjährige Unterstützung und dafür, dass sie nie den Glauben an mich aufgegeben haben, danken. Ganz besonderer Dank gilt neben meinen Eltern meinem Großvater Erich Berg, ohne dessen Hilfe ich das Studium in Leoben nie hätte beginnen können.

Weiters sei alle jenen gedankt, die wissentlich oder unwissentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und hier keine namentliche Erwähnung finden.

Wenngleich hier an letzter Stelle genannt, so gilt ihr doch mein größter Dank, meiner Lebenspartnerin Susanne Himmelbauer, ohne deren liebevolle Unterstützung, Opferbereitschaft, Nachsicht und germanistische Fähigkeiten ich diese Arbeit nicht zum Abschluss gebracht hätte.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Inhaltsverzeichnis	II
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole	VIII
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Theoretischer Hintergrund	3
2.1 Kupfer-Verbindungselemente in kristallinen Solarmodulen.....	3
2.2 Verbindungsmethoden.....	5
2.3 Thermomechanische Spannungen infolge des Lötens.....	6
2.3.1 Mechanische Eigenschaften des Zellverbinders.....	9
2.3.2 Beschichtungsdicke und Eigenschaften des Lotes	11
2.3.3 Lötprozess.....	12
2.4 Spannungen durch Temperaturwechselbelastung des Moduls.....	12
2.5 Kupfer als elektrischer Verbinder in Photovoltaikmodulen.....	14
2.6 Mechanische Eigenschaften von Kupferdrähten	18
2.7 Rekristallisationsverhalten von Kupfer	19
2.7.1 Zeitlicher Verlauf der Rekristallisation	20
2.7.2 Einflussgrößen auf die primäre Rekristallisation	22
2.7.3 Sekundäre Rekristallisation	24
2.7.4 Einfluss von Verunreinigungen auf das Rekristallisationsverhalten.....	25
2.7.5 Rekristallisationsglühverfahren bei der Kupferdrahtherstellung.....	26
2.8 Heißverzinnung von Kupferdrähten	29
2.8.1 Beschichtungslegierungen für Zellverbinder	30
2.8.2 Phasendiagramme des Systems Zinn-Blei-Silber.....	31
2.9 Zellverbinder unter zyklischer mechanischer Beanspruchung.....	39
3 Versuchsdurchführung	43
3.1 Probenherstellung	43
3.1.1 Ausgangsmaterialien	43

3.1.2 Zieh- und Walz-Prozess	44
3.1.3 Wärmebehandlungs- und Beschichtungsprozess	45
3.2 Untersuchungsmethodik und Equipment.....	48
3.2.1 Metallographische Untersuchung	48
3.2.2 Zugversuch	48
3.2.3 Wechselbiegetest	50
4 Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen	57
4.1 Charakterisierung der Lotbeschichtung und der Grenzfläche Lot-Kupfer	57
4.2 Ergebnisse der Zugversuche	60
4.2.1 Einfluss der Kupferqualität auf die mechanischen Eigenschaften	60
4.2.2 Einfluss der Beschichtung auf die mechanischen Eigenschaften.....	63
4.3 Untersuchung der Mikrostruktur von Kupfer	64
4.4 Ergebnisse der Wechselbiegeversuche	69
4.4.1 Einfluss der Kupferqualitäten, des Beschichtungszustandes und des Wärmebehandlungszustandes auf die Lebensdauer	69
4.4.2 Einfluss der Dehnungsamplitude auf die Lebendauer	72
5 Diskussion und Zusammenfassung.....	74
5.1 Abstract.....	74
5.2 Einleitung.....	74
5.3 Experimenteller Aufbau	76
5.4 Resultate	76
5.5 Ausblick.....	78
Literaturverzeichnis.....	X

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Schematischer Aufbau eines konventionellen Solarmoduls [nach 5]	3
Abbildung 2.2:	a) Vorder- und b) Rückseite einer kristallinen Solarzelle mit drei Busbars [nach 6].....	4
Abbildung 2.3:	Verteilung der 1. Hauptnormalspannung einer Solarzelle nach dem Löten; höchste Druckspannungen dunkelblau, höchste Zugspannungen rot [2].....	7
Abbildung 2.4:	Richtungen der 1. und 3. Hauptnormalspannung in Abbildung 2.3 (Zelle violett, Zellverbinder türkis, Busbar rot) [2].....	8
Abbildung 2.5:	Abgehobener Zellverbinder verursacht durch thermomechanische Spannungen beim Löten [11]	8
Abbildung 2.6:	Riss und Ausbruch der Oberflächen einer Solarzelle [nach 12]	9
Abbildung 2.7:	1. und 3. Hauptnormalspannung in der Zelle nach dem Verlöten in Abhängigkeit von der Fließgrenze des Kupfers für verschiedene E-Moduln des Kupfers [2].....	10
Abbildung 2.8:	Einfluss der Verbinderdicke auf die in der Zelle auftretende maximale Spannung [nach 13].....	11
Abbildung 2.9:	Lichtmikroskopischer Längsschliff eines Kupferzellverbinders mit Anrissen infolge einer Wechselbiegebelastung entstandenen [3]	12
Abbildung 2.10:	EL-Bild nach: a) null Zyklen, b) 50 Temperaturwechselzyklen (-40 °C / 85 °C), c) 250 Temperaturwechselzyklen (-40 °C / 85 °C), d) zusätzlich 10 Zyklen Feuchte – Frost (-40 °C / 85 °C) [12]	13
Abbildung 2.11:	Einfluss von Fremdelemente auf die Leitfähigkeit von sauerstofffreiem Kupfer [16].....	16
Abbildung 2.12:	a) Cu-O Phasendiagramm, b) Detail aus Abbildung 2.12 a) bei geringeren O-Gehalten [16]	17
Abbildung 2.13:	Schematischer Verlauf der Festigkeits- und Duktilitätskennwerte bei der Erholung, Rekristallisation und Kornvergrößerung [27]	20
Abbildung 2.14:	Rekristallisationsverhalten von sauerstofffreiem (OFHC copper) und zähgepoltem Kupfer (Tough pitch copper) mit 0.05 % Sauerstoff nach 50 % Dickenverformung [16].....	21
Abbildung 2.15:	Zeitlicher Verlauf der Rekristallisation mit schematischen Gefügebilder [27]...	22
Abbildung 2.16:	Einfluss des Verformungsgrades auf die Rekristallisationstemperatur und die Härte von Kupfer [29]	23
Abbildung 2.17:	Rekristallisationsschaubild von Kupfer erstellt an E-Cu Blechen nach zweistündiger Rekristallisationsglühung [30].....	24
Abbildung 2.18:	Einfluss der Korngröße vor der letzten Kaltverformung und des Walzgrades auf die Rekristallisationskorngröße von Kupferblechen [30]	25

Abbildung 2.19: Einfluss des Gehalts an Verunreinigungen auf die Rekristallisationstemperatur von sauerstofffreiem Kupfer nach 75% Dickenabnahme durch Walzen [33]	26
Abbildung 2.20: Querschliff durch einen lotbeschichteten Kupferflachdraht [11].....	29
Abbildung 2.21: Phasendiagramm Pb-Sn [38].....	32
Abbildung 2.22: Phasendiagramm Ag-Sn [39]	33
Abbildung 2.23: Phasendiagramm Ag-Pb [41]	34
Abbildung 2.24: Liquidusprojektion des ternären Systems Sn-Pb-Ag [40].....	35
Abbildung 2.25: Phasendiagramm Kupfer-Zinn [42]	36
Abbildung 2.26: Lichtmikroskopischer Querschliff eines SnAgCu-Lot auf einem Kupfersubstrat nach 500 h künstlicher Alterung bei 200 °C [44]	37
Abbildung 2.27: Gefüge einer Sn62Pb36Ag2-Lötstelle [45].....	38
Abbildung 2.28: Gefüge einer Sn62Pb36Ag2-Lötstelle [45]; Detail aus Abbildung 2.27	38
Abbildung 2.29: Manson-Coffin-Gesetz für einige Werkstoffe [48].....	40
Abbildung 2.30: Schematische Dehnungswöhlerkurve für Mittelspannung und Mitteldehnung gleich null [47]	41
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Glüh-Beschichtungsanlage	46
Abbildung 3.2: Aufbau Hin- und Herbiegegerät nach DIN EN ISO 7799:2000-07 [53]	50
Abbildung 3.3: Prinzipskizze Hin- und Herbiegegerät, a) Übersicht, b) Detail.....	51
Abbildung 3.4: Zyklenzählung nach DIN EN ISO 7799:2000-07 [53]	52
Abbildung 3.5: Wechselbiege-Prüfgerät mit eingespannter Probe und Gewicht.....	52
Abbildung 3.6: Längenänderungen der Randfasern und Länge der neutralen Faser des um den Biegeradius gebogenen Drahtes.	53
Abbildung 3.7: Errechnete Randfaserdehnung (ϵ) nach Gleichung 3.1 in Abhängigkeit vom Biegeradius (r) für unterschiedliche Drahtdicken (d)	54
Abbildung 3.8: Einfluss der Vorlast auf die erreichten Biegezyklen bis zum Bruch; Cu-ETP1, beschichtet; Biegeradius: 1.25 mm	56
Abbildung 3.9: Streuung der ertragenen Biegezyklen in Abhängigkeit von der Vorlast, Cu-ETP1 beschichtet, Biegeradius: 1.25 mm	56
Abbildung 4.1: Elektronenmikroskopische BSE-Aufnahme der Drahtoberfläche	57
Abbildung 4.2: Elektronenmikroskopische BSE-Aufnahme der Lotoberfläche mit EDX-Messpunkten	57
Abbildung 4.3: Elektronenmikroskopische BSE-Aufnahme der Beschichtung im Querschliff ..	58
Abbildung 4.4: Elektronenmikroskopische BSE-Aufnahme des Lot-Kupfer-Interfaces mit Position des Linescans (gelb: Messlinie, rot: gemessene Kupferintensität, türkis: gemessene Zinnintensität).....	59
Abbildung 4.5: EDX-Linescan über das Lot-Kupfer-Interfaces aus Abbildung 4.4; a) Intensitätsverlauf Kupfer, b) Intensitätsverlauf Zinn	59

Abbildung 4.6:	ESEM-Sekundärelektronen-Detailaufnahme der intermetallischen Phase mit markiertem EDX-Messpunkt sptO884.....	60
Abbildung 4.7:	Einfluss der Kupferqualität auf die durch die Wärmebehandlung erreichten mechanischen Eigenschaften unbeschichteter Proben	61
Abbildung 4.8:	Einfluss der Kupferqualität auf die durch die Wärmebehandlung erreichten mechanischen Eigenschaften beschichteter Proben	61
Abbildung 4.9:	Mechanische Kennwerte von Cu-ETP1, beschichtet - unbeschichtet.....	63
Abbildung 4.10:	Gefügeausbildung von Cu-OF1 bei 3 J/mm ³ Glühleistung.....	65
Abbildung 4.11:	Gefügeausbildung von Cu-OF1 bei 4 J/mm ³ Glühleistung.....	65
Abbildung 4.12:	Gefügeausbildung von Cu-OF1 bei 5 J/mm ³ Glühleistung.....	65
Abbildung 4.13:	Gefügeausbildung von Cu-OF1 bei 6 J/mm ³ Glühleistung.....	65
Abbildung 4.14:	Gefügeausbildung von Cu-OF1 bei 7 J/mm ³ Glühleistung.....	65
Abbildung 4.15:	Verteilung der Linienschnittlänge; Cu-ETP1.....	66
Abbildung 4.16:	Verteilung der Linienschnittlänge; Cu-OF1.....	66
Abbildung 4.17:	Vergleich der gemessenen mittleren Linienschnittlänge beider verwendeter Kupferqualitäten bei unterschiedlichen Glühleistungen	67
Abbildung 4.18:	Abhängigkeit der 0.2%-Dehngrenze von der Korngröße. Grüne Linie berechnet mit $\sigma_0=25$ MPa und $k_y=0.11$ MPa·m ^{-1/2} [25].....	69
Abbildung 4.19:	Biegezyklen in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung, Biegeradius 1.25 mm.....	70
Abbildung 4.20:	Korrelation zwischen Biegezyklen bis zum Bruch und Bruchdehnung aller zwischen 2.5 und 7 J/mm ³ geglühten Proben, Biegeradius 1.25 mm	71
Abbildung 4.21:	Dehnungswöhlerkurve für drei Wärmebehandlungszustände, Cu-ETP1, beschichtet; mit Literaturwerten für $\varepsilon_{a,p}$ von OFHC [48].....	72

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1.: Wärmeausdehnungskoeffizient und mechanische Eigenschaften im Verbund Solarzelle – Zellverbinder [9, 10]	7
Tabelle 2.2: Kupferlegierungen nach EN 13602:2002 [18]	15
Tabelle 2.3: Chemische Zusammensetzung verschiedener Weichlote nach EN ISO 9453:2006, Masseprozent [36]	30
Tabelle 2.4: Eutektische Phasen im System Sn-Pb-Ag [40]	34
Tabelle 3.1: Chemische Analyse der verwendeten Vormaterialien lt. Nexans	44
Tabelle 3.2: Umformschritte der Walzdrahtherstellung	45
Tabelle 3.3: Probenmatrix Glühversuche, Prozessgeschwindigkeit 2 m/s	47
Tabelle 3.4: Unsicherheiten in der Randfaserdehnung	55
Tabelle 4.1: Ergebnisse der EDX-Analyse der Lotoberfläche	58
Tabelle 4.2: Zusammensetzung der intermetallischen Phase laut EDX (sptO884)	60
Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Korngrößen-Messungen	68

Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole

A	Bruchdehnung
α	Wärmeausdehnungskoeffizient
b	Ermüdungsfestigkeitsexponent
Besch.	Beschichtungsdicke
BSE	Rückstreuelektronen (Back Scatter Electron)
c	Ermüdungsdehnungsexponent
Cu-ETP1	Zähgepoltes Kupfer mit reduziertem Silbergehalt (Electrolytically Tough Pitch Copper)
Cu-ETP	Zähgepoltes Kupfer (Electrolytically Tough Pitch Copper)
Cu-OF1	Sauerstofffreies Kupfer mit reduziertem Silbergehalt (Oxygen Free Copper)
Cu-OF	Sauerstofffreies Kupfer (Oxygen Free Copper)
D	Korngröße
d	Schichtdicke
d	Drahtdicke
d_0	Anfangsschichtdicke
ε	Randfaserdehnung, Biegeversuch
$\Delta\varepsilon_{pl}$	doppelte plastische Dehnungsamplitude
$\varepsilon_{a,p}$	plastische Dehnungsamplitude
$\varepsilon_{a,e}$	elastische Dehnungsamplitude
$\varepsilon_{a,t}$	Gesamtdehnungsamplitude
ε_B^*	Ermüdungsdehnungskoeffizient
DIN	Deutsches Institut für Normung
E	E-Modul
E-Cu	Elektrolyt-Kupfer
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray)
EL	Elektroluminiszenz
EN	Europäische Norm
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
EVA	Ethylenvinylacetat
FEM	Finite-Elemente-Methode
Glühleist.	Glühleistung
h	Mitnehmerabstand
HCF	High Cycle Fatigue

IMC	Intermetallische Phasen (Intermetallic Compound)
ISO	Internationale Organisation für Normung (International Organization for Standardization)
LCF	Low Cycle Fatigue
k	Wachstumskonstante
k_0	Faktor
k_y	Korngrenzenwiderstand
l_0	Ausgangslänge
Δl	Längenänderung
Mittelw.	Mittelwert
N_B	Zyklenzahl bis zum Bruch
NIST	National Institute of Standards and Technology
$N_{\dot{U}}$	Übergangslastspielzahl
OF	Sauerstofffrei (Oxygen Free)
OFHC	sauerstofffreies Kupfer (Oxygen Free High Conductivity Copper)
PV	Photovoltaik
Q	Aktivierungsenergie
r	Radius
R_m	Zugfestigkeit
RoHS	Restriction of Hazardous Substances
$R_{p0.2}$	0.2 % Dehngrenze
$R_{p0.5}$	0.5 % Dehngrenze
R_{p1}	1 % Dehngrenze
R	ideale Gaskonstante
σ_0	Reibspannung im Einkristall
σ_a	wahre Dehnungsamplitude
σ_B^*	Ermüdungsfestigkeitskoeffizient
σ_S	Dehngrenze
T	Temperatur
t	Zeit
spt	Messpunkt (Spot)
Stdabw.	Standardabweichung
Varko.	Variationskoeffizient
y	Abstand Biegeradius - Spannbacken

1 Einleitung und Problemstellung

Im Bemühen um Erhöhung der Effizienz und Steigerung der Lebensdauer und Zuverlässigkeit von Solarmodulen wurde Modulkomponenten, wie der Zelle, den Einkapselungsmaterialien und der Rückseitenfolie, viel wissenschaftliche Aufmerksamkeit zuteil. Die elektrischen Verbinderelemente, die der Gegenstand dieser Untersuchung sind, erweckten hingegen weniger das Interesse der Wissenschaft. Aufgrund der Entwicklungen der letzten Jahre rücken diese aber nun vermehrt ins Blickfeld.

Degressive staatliche Förderung hat den Kostendruck auf die Photovoltaikindustrie in den letzten Jahren stark steigen lassen. Da ein bedeutender Kostenfaktor im Herstellungsprozess der Rohstoff Silizium ist, wurde die Dicke kristalliner Solarzellen in den letzten Jahren kontinuierlich reduziert. Gleichzeitig werden immer höhere Wirkungsgrade angestrebt und auch erreicht. Daraus ergeben sich erhöhte Anforderungen an die in Solarmodulen eingesetzten elektrischen Verbindungsdrähte.

Als elektrisches Verbindungselement zwischen den einzelnen Solarzellen werden hauptsächlich mit Weichloten beschichtete Kupferflachdrähte eingesetzt, die zu diesem Zweck mit den Solarzellen verlötet werden. Bei diesem Prozess entstehen thermomechanische Spannungen, die die Solarzelle schädigen können. Größere Leitungsquerschnitte, die aufgrund höherer Zelleffizienz notwendig geworden sind, sowie die dünneren Zellen verschärfen diese Problematik.

Um eine schonendere Verarbeitung der Zellen gewährleisten zu können, werden in der Industrie Zellverbinder mit niedrigeren Fließgrenzen bevorzugt, da diese die thermomechanischen Spannungen durch plastische Verformung abbauen können [1, 2]. So werden mittlerweile Drähte mit Dehngrenzen von 70 bis 80 MPa großflächig eingesetzt. Es gibt Bestrebungen, die Dehngrenzen weiter zu reduzieren.

In Hinblick auf die notwendigen Eigenschaften dieser Zellverbinder ist zu bedenken, dass ein Photovoltaikmodul während seiner Lebensdauer wechselnden mechanischen Belastungen, wie zum Beispiel Schnee- und Windlasten sowie Belastungen durch Temperaturwechsel ausgesetzt ist. Beides führt im Modul zu Verschiebungen der Zellen relativ zueinander. Aus diesem Grund sind die Kupferflachdrähte, durch die die Solarzellen elektrisch und mechanisch miteinander verbunden sind, einer zyklischen Biegewechselbelastung unterworfen, die zu Ermüdungsbrüchen der Verbinderdrähte führen kann [3, 4]. Gebrochene Zellverbinder ziehen schwerwiegende Folgen, wie Leistungsverluste, Modulausfall und Sicherheitsrisiken, nach sich.

Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, inwieweit die veränderten mechanischen Eigenschaften der Zellverbinder deren Ermüdungsverhalten beeinflussen. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit das Wärmebehandlungsverhalten von Kupferdrähten in einem kontinuierlichen Glühprozess, das sich daraus

ergebende Kupfergefüge und die resultierenden mechanischen Eigenschaften sowie das Ermüdungsverhalten untersucht. Dazu wurden Kupferflachdrähte aus zähgepoltem und sauerstofffreiem Kupfer bei verschiedenen Temperaturen einer Rekristallisationsglühung unterzogen. Beide Kupfersorten finden in der Photovoltaikdrahtherstellung Anwendung. Deshalb sollte geklärt werden, ob bei den im Produktionsprozess angewandten kurzen Glühzeiten das Rekristallisationsverhalten durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung signifikant beeinflusst wird.

An den so gefertigten Drähten wurden Korngrößenbestimmungen und Zugversuche durchgeführt, um die Ergebnisse der Wärmebehandlung zu beurteilen. Die Lotbeschichtung der Flachdrähte wurde metallographisch untersucht.

Weiters erfolgte eine Gegenüberstellung von mit Lot beschichteten und unbeschichteten Kupferdrähten, um den Einfluss der Beschichtung beziehungsweise jenen des Lotes auf die mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren. Die Beurteilung wurde mittels Zugversuch vorgenommen.

Sowohl an beschichteten als auch an unbeschichteten Drähten beider Kupferqualitäten wurden Ermüdungsversuche durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine Wechselbiegevorrichtung entworfen, welche es ermöglicht – in Anlehnung an bestehende Normen – unterschiedlich wärmebehandelte Drähte auf einfache und schnelle Weise qualitativ vergleichend zu untersuchen.

Alle untersuchten Materialien wurden mit Serienproduktionsmaschinen gefertigt, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Fertigungsprozess zu gewährleisten.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Kupfer-Verbindungselemente in kristallinen Solarmodulen

Kristalline Photovoltaikmodule bestehen aus Solarzellen auf Siliziumbasis, die elektrisch in Reihe geschaltet sind. Hierzu wird die Vorderseite jeder Zelle mit der Rückseite der nächsten Zelle elektrisch verbunden. Die auf diese Weise miteinander verschalteten Solarzellen werden als Solarzellen-String bezeichnet. Mehrere dieser Strings bilden miteinander die Zellmatrix eines Moduls, deren elektrisch positives und negatives Ende zu einer Anschlussdose auf der Rückseite des Moduls geführt werden.

Um die Zellmatrix vor Umwelteinflüssen zu schützen, wird sie in ein Laminat eingebettet. Auf der der Sonne zugewandten Seite befindet sich eine Glasscheibe mit hoher Lichtdurchlässigkeit. Die Rückseite bildet eine Polymerverbundfolie oder eine zweite Glasscheibe. Zwischen diesen Decklagen und der Zellmatrix kommt ein transparenter Polymerfilm, z.B. Ethylvinylacetat (EVA), zum Einsatz, der die einzelnen Lagen mechanisch miteinander verbindet und optisch aneinander koppelt. Meist wird der Rand des Laminates noch zusätzlich abgedichtet und mit einem Aluminiumrahmen eingefasst, um die Montage der Module zu ermöglichen und deren Stabilität zu erhöhen. Der schematische Aufbau eines solchen Moduls ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

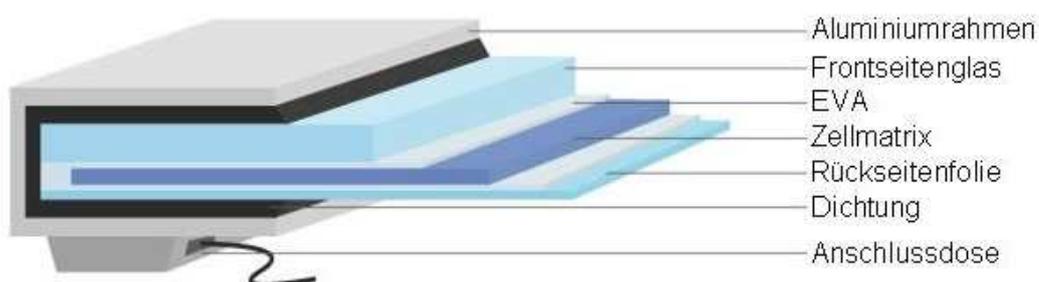


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines konventionellen Solarmoduls [nach 5]

Um die Solarzellen miteinander zu verbinden, werden bei den meisten kommerziell produzierten Solarmodulen Kupferflachdrähte eingesetzt, die mit einem Lot auf Zinnbasis beschichtet sind. Die Lotschicht dient als Lotreservoir für den Verbindungsprozess von Zelle und Verbinder.

Auf der Vorderseite der Solarzelle werden die Zellverbinder auf die so genannten Busbars der Zelle gelötet, die in Abbildung 2.2 zu sehen sind. Hierbei handelt es sich um im Siebdruckverfahren aufgebraute Leiterbahnen. Deutlich schmalere Leiterbahnen aus derselben Siebdruckpaste verlaufen rechtwinklig zu den Busbars und erstrecken sich über die gesamte

Zellbreite. Diese werden als Stromsammelfinger bezeichnet. Bei der Zellherstellung wird die Paste, die aus Pulvern von Silber und niedrig schmelzenden Gläsern besteht, in die Zelle eingebrannt, wobei eine elektrisch leitende Verbindung zum Silizium hergestellt wird.

Ähnliches erfolgt auf der Rückseite der Zelle, wobei hier der elektrische Strom über eine vollflächig aufgetragene Aluminiumpaste abgeleitet wird. Auf dem Aluminium sind wiederum Bahnen aus Silberpaste aufgedruckt, die als Lötpartner für den Zellverbinder auf der Rückseite der Zelle dienen.

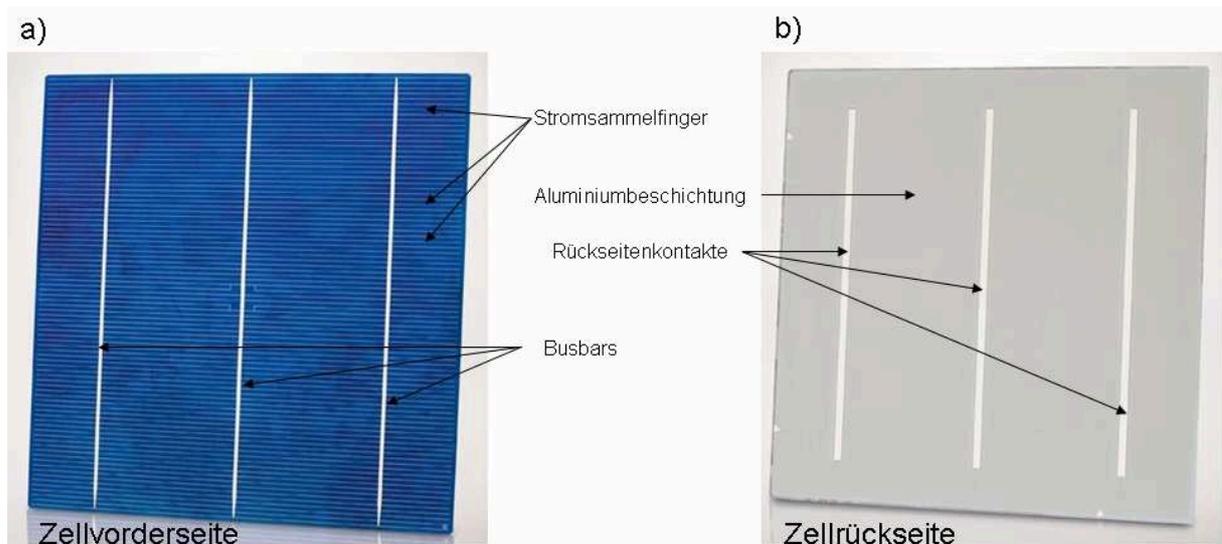


Abbildung 2.2: a) Vorder- und b) Rückseite einer kristallinen Solarzelle mit drei Busbars [nach 6]

Der typische Herstellungsprozess eines Moduls besteht aus den folgenden Schritten:

- Verlöten der Solarzellen zu Strings
 - Aufbringen von Flussmittel auf den Draht und/oder die Zelle
 - Platzieren von Draht und Zelle
 - Vorwärmen der Materialien und Trocknen des Flussmittels
 - Löten
 - Kontrolliertes Abkühlen der gelöteten Zelle
- Auflegen der Einbettungsfolie auf die Rückseite des Frontseitenglases (z.B. EVA)
- Platzieren der Strings auf dem EVA
- Verschaltung der Strings mit sogenannten Querverbindern
- Auflegen der zweiten EVA-Lage auf die Zellmatrix
- Auflegen der Rückseitenfolie (z.B. Polyvinylfluorid-Verbundfolie)
- Laminierprozess unter Vakuum, um das EVA aufzuschmelzen und zu vernetzen
- Entfernen von überstehender Folie und EVA an den Modulkanten

- Abdichten der Modulkanten und Rahmen des Moduls
- Montage der Anschlussdose

Der erste Schritt der Modulerzeugung, die String-Herstellung, ist sowohl in technischer als auch in wirtschaftlicher Hinsicht aus folgenden Gründen ein Schlüsselprozess. Aufgrund der beim Verlöten der Solarzellen mit den Kupferdrahtverbindern auftretenden thermomechanischen Belastungen auf die Zelle ist das Risiko einer Schädigung der Zelle bei diesem Produktionsschritt besonders groß. Das Silizium sowie die daraus produzierten Waver und Solarzellen stellen jedoch einen der entscheidenden Kostenfaktoren in der Produktion von Solarmodulen dar. Aus diesem Grund müssen die Ausschussraten möglichst gering gehalten werden.

Hinzu kommt, dass in den letzten Jahren die Waverdicke deutlich verringert wurde, um Silizium bei der Zellherstellung einzusparen. Während vor einigen Jahren noch Dicken oberhalb von 220 μm üblich waren, werden heute meist Waver mit einer Dicke von 160 μm eingesetzt, wobei auch schon Dicken bis zu 120 μm realisiert und erfolgreich verarbeitet wurden [7]. Je dünner die Solarzellen sind, desto schwieriger ist es, diese zu verarbeiten, da die Zellen mit abnehmender Dicke immer bruchanfälliger werden.

Somit haben sich die Anforderungen an entsprechend schonende Verarbeitungsprozesse stark erhöht, um während des Lötvorganges möglichst wenig Zellbruch zu verursachen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, sind neben einer optimierten Prozessführung auch entsprechend optimierte Zellverbinder notwendig.

2.2 Verbindungsmethoden

Um Zelle und Zellverbinder miteinander zu verbinden, kommen verschiedene Methoden zum Einsatz:

- Lötten mit Lotreservoir auf dem Verbinderdraht
- Lötten unter zusätzlichem Einsatz von Lötpasten
- Kleben mit Leitklebern

Im Bereich industrieller Modulfertigung hat sich die erstgenannte Methode als Standardprozess etabliert. Gegenüber dem Einsatz von Lötpasten bringt die Verwendung von Zellverbindern mit Lotreservoir einen deutlichen Kostenvorteil, da neben der kostenintensiven Herstellung der Lötpasten auch der Arbeitsschritt des Aufbringens der Paste bei der Stringherstellung entfällt.

Leitkleber sind insofern vorteilhaft, als die thermomechanische Belastung auf die Zelle relativ gering ist, da die Aushärtetemperaturen deutlich unter den notwendigen Löttemperaturen

liegen. Sie sind aber ebenso wie Lötpasten vergleichsweise teuer. Zusätzlich bestehen immer noch Ressentiments bezüglich der Zuverlässigkeit dieser Verbindungsmethode speziell über die langen von den Modulherstellern gegebenen Leistungsgarantien. Oft wird eine Mindestleistung von 80 % der Nennleistung über 25 Jahre und mehr garantiert [8].

Eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren wird zum Verlöten von Zellverbindern und Zellen eingesetzt. In automatisierten Prozessen werden im Regelfall die Verbinder auf der Zellvorder- und -rückseite gleichzeitig verlötet. Hierzu wird entweder auf den Zellverbinder oder den Silberaufdruck der Zelle Flussmittel aufgebracht. Im Anschluss daran werden die Zellverbinder auf der Zelle positioniert und der gesamte Verbund über die Liquidustemperatur des Lotes erwärmt. So kann das Lot im geschmolzenen Zustand den Silberaufdruck benetzen und eine stoffschlüssige Verbindung zwischen Zelle und Kupfer herstellen.

Die eingesetzten Lötmethoden werden nach der Art der Erwärmung unterschieden. Es kommen Induktion, beheizte Kontaktstifte, Heißluft, Infrarotstrahlung und Laser zum Einsatz. Alle Methoden existieren zurzeit gleichberechtigt im industriellen Umfeld, da bisher keine eine deutliche Überlegenheit gegenüber den anderen demonstrieren konnte.

Allen Methoden ist gemein, dass nach dem Erstarren des Lotes thermomechanische Spannungen aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten im Verbund entstehen, worauf im folgenden Kapitel näher eingegangen wird.

2.3 Thermomechanische Spannungen infolge des Lötens

Thermomechanische Spannungen stellen ein Problem sowohl in der Solarzellenverlötung als auch im Einsatz der Module dar, da sie über Schädigung des Verbundes zum Leistungsabfall und zum Versagen des Moduls führen können. Der Grund dafür sind wechselnde Temperaturen in Kombination mit den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der am Verbund beteiligten Materialien.

Nach dem Erreichen der Maximaltemperatur im Lötprozess kühlt der Verbund aus Zelle und Draht ab und die Materialien ziehen sich entsprechend ihrer Ausdehnungskoeffizienten zusammen. Da die Materialien unterhalb der Solidustemperatur des Lotes jedoch stoffschlüssig miteinander verbunden sind, wird diese Kontraktion teilweise behindert. Silizium zeigt einen etwa sechsmal kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten als Kupfer, sodass Spannungen im Verbund entstehen.

Einige in diesem Zusammenhang relevante Eigenschaften der verwendeten Materialien sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1.: Wärmeausdehnungskoeffizient und mechanische Eigenschaften im Verbund Solarzelle – Zellverbinder [9, 10]

Material	α [10^{-6}K^{-1}]	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	E [GPa]
Silizium	2.49 ¹⁾	-- ³⁾	120	-- ³⁾	112.4
Cu rekristallisiert	16.4 ²⁾	45-130	230-270		110
Sn63Pb37	19	27.2	30.6	48	15.7
Sn62Pb36Ag2	26	43.3	47.6	31	18.0
Sn96.5Ag3.5	20	22.5	26.7	24	26.2

¹⁾ 25 °C

²⁾ 20-100 °C

³⁾ Silizium bricht vollkommen spröde. Eine Bestimmung der mechanischen Kennwerte im Zugversuch ist nicht möglich. Unter R_m ist der Wert für die in [9] angegebene Druckfestigkeit angegeben.

Abbildung 2.3 zeigt eine mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) berechnete Verteilung der 1. Hauptnormalspannung in einer gelöteten Zelle. Die höchsten Zugspannungen (in der Abbildung gelb und rot dargestellt) können entlang des Randes des Lötverbundes und an den Enden der Zellverbinder gefunden werden. Druckspannungen existieren unter dem Zellverbinder entlang der Längsachse der Lötstelle (im Bild dunkelblau dargestellt) [2]. Die Richtungen der Hauptnormalspannungen sind Abbildung 2.4 zu entnehmen.

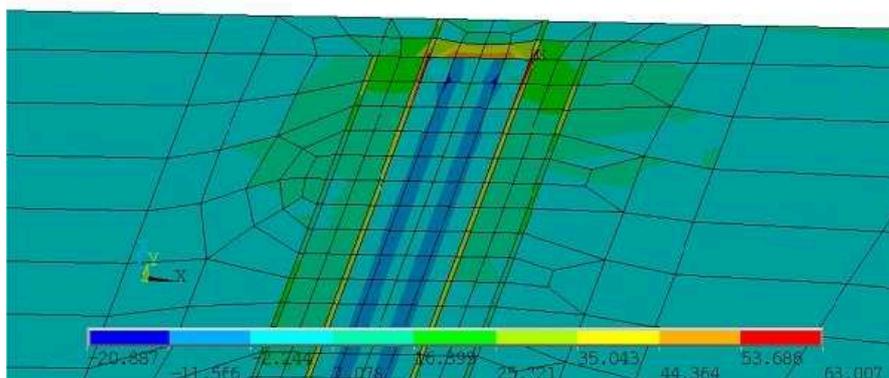
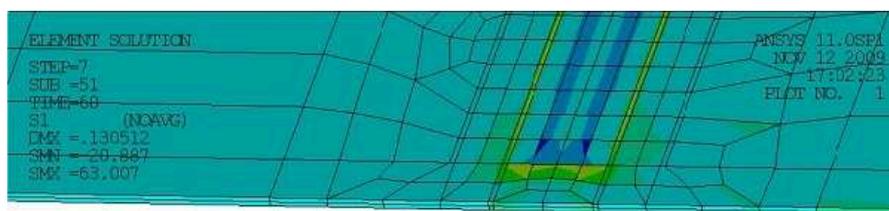


Abbildung 2.3: Verteilung der 1. Hauptnormalspannung einer Solarzelle nach dem Löten; höchste Druckspannungen dunkelblau, höchste Zugspannungen rot [2]

1. Hauptnormalspannung \longleftrightarrow in Dickenrichtung
3. Hauptnormalspannung \longleftrightarrow in Querrichtung des Zellverbinder

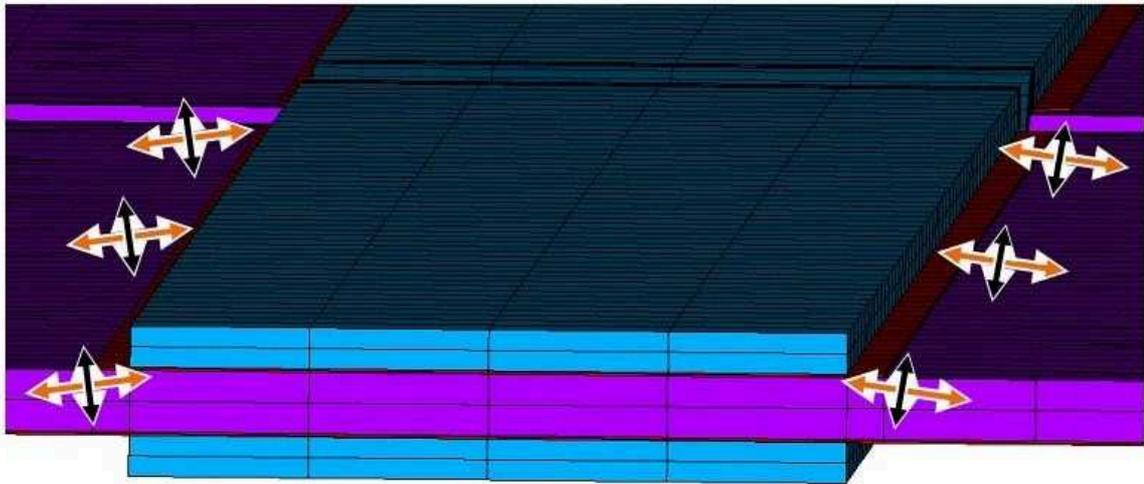


Abbildung 2.4: Richtungen der 1. und 3. Hauptnormalspannung in Abbildung 2.3 (Zelle violett, Zellverbinder türkis, Busbar rot) [2]

In der Praxis können die so entstandenen Zugspannungen zur Entstehung von Rissen im Silizium führen. Silizium reagiert als hochfester beziehungsweise spröder Werkstoff auf entsprechend hohe Spannungen mit Rissbildung, ohne dass eine signifikante plastische Verformung vorangeht. In Extremfällen kann die Spannung im Verbund zum Bruch der Zelle oder zum Abheben des Zellverbinders führen. Hierbei wird der Zellaufdruck mit dem darunter liegenden Silizium aus der Zelloberfläche gerissen, wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist. In Übereinstimmung mit den oben gezeigten Ergebnissen der FEM-Berechnung passiert dies am Ende des Lötverbundes.



Abbildung 2.5: Abgehobener Zellverbinder verursacht durch thermomechanische Spannungen beim Löten [11]

In vielen Fällen kommt es auch zu Rissen im Silizium entlang der Zellverbinderkanten, ohne dass diese Risse unter dem Zellverbinder zusammenwachsen und der Zellverbinder abplatzt, wie in Abbildung 2.6 sichtbar wird [1, 12]. Die Risse kreuzen die Stromsammelfinger der Zelle und unterbrechen dort die elektrische Leitung. Der elektrische Strom muss dann über alternative Pfade abgeleitet werden. Dies führt zu erhöhten ohmschen Verlusten und dadurch zu einer geringeren Leistungsausbeute des Moduls.

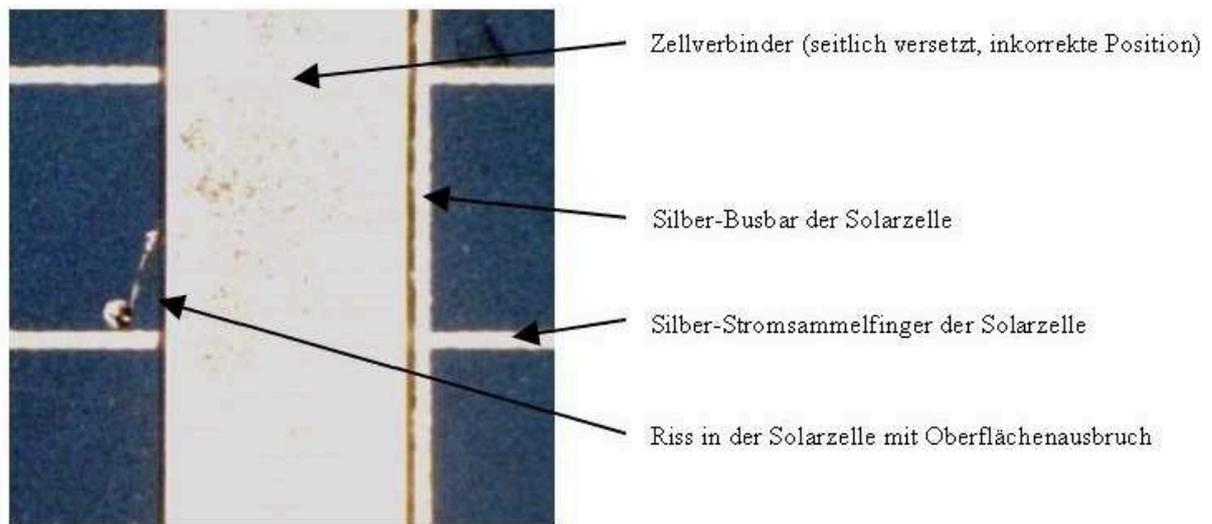


Abbildung 2.6: Riss und Ausbruch der Oberflächen einer Solarzelle [nach 12]

Abgesehen von den Eigenschaften der Zelle selbst haben die folgenden Faktoren einen direkten Einfluss auf das beim Lötten entstehende Spannungsniveau und werden im Folgenden näher betrachtet:

- die mechanischen Eigenschaften und Abmessungen des Zellverbinders
- die Beschichtungsdicke des Verbinders und die Eigenschaften des Lotes
- der Lötprozess

2.3.1 Mechanische Eigenschaften des Zellverbinders

Eine Haupteinflussgröße für die auf die Zelle wirkenden Spannungen ist die Fließgrenze der eingesetzten Kupferdrähte. Niedrigere Fließgrenzen erlauben es dem Zellverbinder, auftretende Spannungen durch plastische Verformung bereits bei einem niedrigeren Spannungsniveau abzubauen und so die auf die Zelle wirkenden Kräfte zu limitieren. Die 0.2 % Dehngrenze kann bei Kupfer je nach vorangegangener Wärmebehandlung und danach aufgebrachtener Kaltarbeit in einem Bereich von 30 MPa bis über 300 MPa variieren. Zellverbinder für die Solarindustrie zeigen im Regelfall eine Dehngrenze zwischen 50 MPa und

140 MPa. Diese ist abhängig von der aus der Rekristallisationsglühung resultierenden Korngröße und der danach aufgetragenen Kaltverformung.

Die von Norbert Betzel et al. [2] zu diesem Thema durchgeführten FEM-Berechnungen zeigen, wie in Abbildung 2.7 ersichtlich wird, dass die Fließspannung des Kupfers einen deutlichen Einfluss auf die in der Zelle auftretenden Spannungen hat. Die Richtungen der 1. und 3. Hauptnormalspannung können Abbildung 2.4 entnommen werden. Die in der Simulation berechneten Hauptnormalspannungen steigen annähernd linear mit der Fließspannung des Kupfers. Der E-Modul des Kupfers wurde für die Simulation in einem unrealistisch breiten Bereich variiert. Die Berechnungen zeigen, dass selbst eine so große Variation des E-Moduls keinen signifikanten Einfluss auf das erreichte Spannungsniveau hat. Das Fließen des Kupfers limitiert hingegen wirkungsvoll die Spannungen in der Zelle.

Die Erfahrungen aus der industriellen Praxis bestätigen, dass Zellverbinder mit niedrigeren Dehngrenzen die im Lötprozess auftretenden Spannungen wirkungsvoll reduzieren.

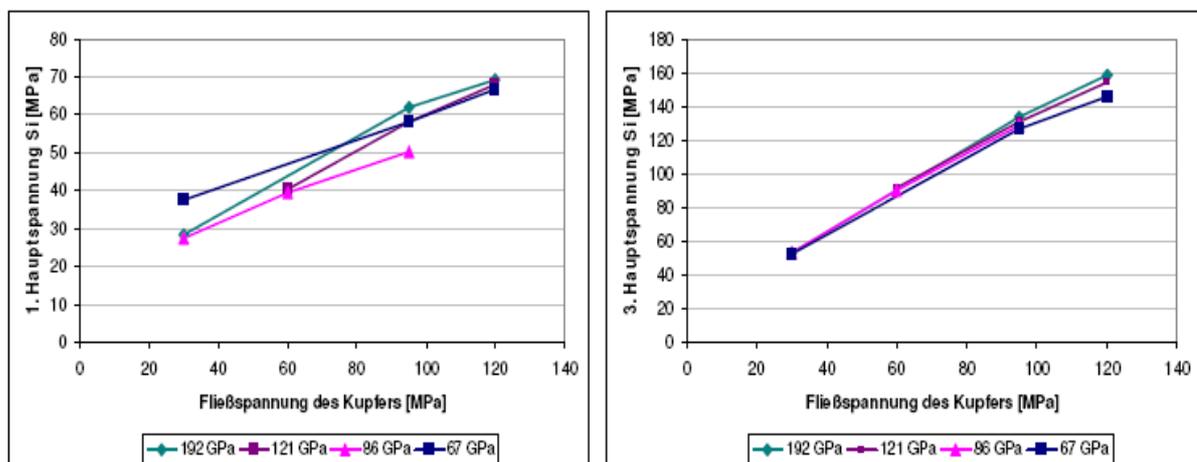


Abbildung 2.7: 1. und 3. Hauptnormalspannung in der Zelle nach dem Verlöten in Abhängigkeit von der Fließgrenze des Kupfers für verschiedene E-Modul des Kupfers [2]

Die Photovoltaik-Industrie ist um ständige Effizienzsteigerung bemüht. Daher sollte prinzipiell der Verbinderquerschnitt so groß wie möglich sein, um die ohmschen Verluste im Modul zu minimieren. Die Breite der eingesetzten Zellverbinder übersteigt normalerweise die des Silber-Busbars auf der Zelle nur geringfügig, da breitere Verbinder einen größeren Teil der aktiven Zelloberfläche abdecken und somit den Wirkungsgrad des Moduls verschlechtern. Aus den oben genannten Gründen scheint es also erstrebenswert, möglichst schmale und dicke Zellverbinder zu verwenden. Allerdings wirken sich steigende Verbinderdicken deutlich auf die auftretenden Spannungen aus, wie aus Abbildung 2.8 zu erkennen ist.

Hier wurden von Chih-Hung Chen et al. [13] mithilfe einer FEM-Simulation von Mises-Vergleichseigenstressungen in der Zelle nach dem Löten berechnet. Das verwendete Werkstoffmodell für den Zellverbinder ist ideal elastisch-plastisch. Es wurde mit einer

Kupferfließspannung von 70 MPa gerechnet, wobei die Verbinderdicke variiert wurde. Die Berechnungen zeigen deutlich, dass größere Kupferquerschnitte zu höheren Spannungen in der Zelle führen.

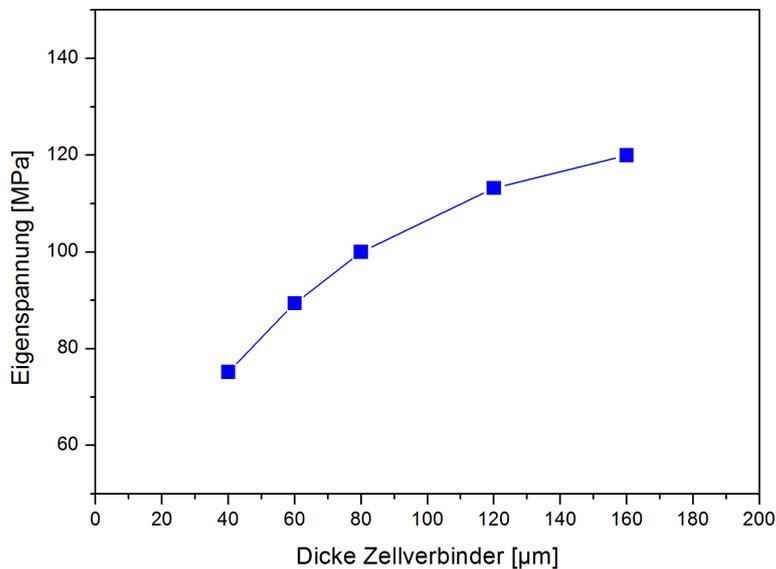


Abbildung 2.8: Einfluss der Verbinderdicke auf die in der Zelle auftretende maximale Spannung [nach 13]

In der Praxis ist es aus diesen Gründen sinnvoll, Zellverbinder mit niedrigen Dehngrenzen einzusetzen, um schmale und dicke Verbinderquerschnitte realisieren zu können. So können einerseits die elektrischen Verluste klein gehalten und andererseits Zellschädigungen während des Lötens verringert werden.

2.3.2 Beschichtungsdicke und Eigenschaften des Lotes

Die Zusammensetzung des verwendeten Lotes hat einen direkten Einfluss auf die Höhe der entstehenden Spannungen, da sich aus ihr die Solidustemperatur ergibt, bei der der Lötverbund „eingefroren“ wird. Niedrig schmelzende Lote reduzieren so das Spannungsniveau, da die bis zur Raumtemperatur zu überwindende Temperaturdifferenz kleiner ist. Ein Teil der zwischen Zelle und Verbinder übertragenen Spannungen kann durch Fließen des Lotes abgebaut werden [1].

Eine dickere Lotschicht zwischen Zelle und Draht senkt prinzipiell auch das Niveau der maximalen Spannungen in der Zelle. In der Praxis korreliert die Beschichtungsdicke des Drahtes jedoch nicht immer direkt mit der Dicke der Lotschicht im Verbund Zelle-Draht, da die Zellverbinder während des Lötens auf die Zelle gedrückt werden.

Vor allem wenn silberhaltige Lote eingesetzt werden, wird in der Praxis von höheren Lotschichtstärken oft aus Kostengründen abgesehen.

2.3.3 Lötprozess

Einen weiteren Einfluss auf die auftretenden Spannungen im Lötverbund stellt die Abkühlgeschwindigkeit nach dem Löten dar. Einerseits führen schnelle Temperaturänderungen zu höheren Temperaturgradienten und damit zu zusätzlichen Spannungen in der Zelle. Andererseits kann das Lot bei langsamerer Abkühlung die auftretenden Spannungen effektiver durch Kriechen abbauen, da dafür bei langsamerer Abkühlung mehr Zeit zur Verfügung steht [12].

Von Lötautomaten- und Zellherstellern wurde erfolgreich demonstriert, dass mit ausreichend langsamen Abkühlgeschwindigkeiten Zellendicken von 120 μm erfolgreich verlötet werden können [7].

2.4 Spannungen durch Temperaturwechselbelastung des Moduls

Während der gesamten Lebensdauer ist ein Solarmodul ständigen Temperaturänderungen ausgesetzt, sei es durch Änderungen in der Intensität der Sonneneinstrahlung, durch Beschattung oder durch Wind. Die Amplitude der Temperaturschwankungen hängt dabei stark von zusätzlichen Faktoren wie Aufstellungsort und Montageart ab.

Die thermische Ausdehnung des gesamten Moduls wird auf Grund seiner Abmessungen vom Frontseitenglas dominiert. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der eingesetzten Gläser liegt in der Größenordnung von $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [14]. Die Siliziumzellen sind durch das EVA mechanisch an das Glas gekoppelt, sodass die Zellen im Thermozyklus eine wiederkehrende Verschiebung relativ zueinander erfahren. Hierdurch verändert sich der Abstand der Zellen zueinander und es entsteht eine zyklische Wechselbiegebelastung der Zellverbinder im Zellzwischenraum [4]. Diese kann zu Verbinderbrüchen durch Ermüdung führen [3]. Abbildung 2.9 zeigt einen durch Wechselbiegebelastung geschädigten Zellverbinder.

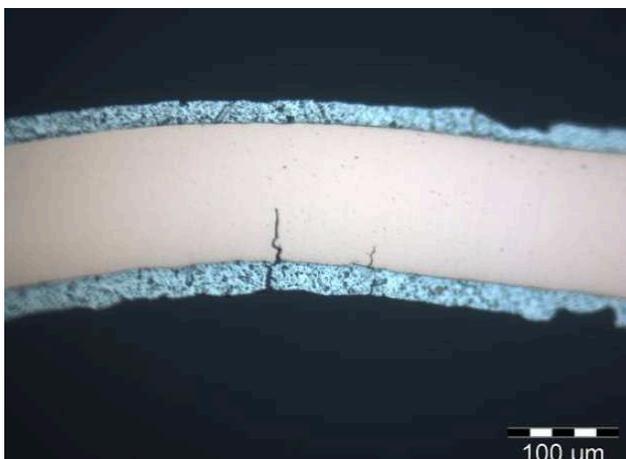


Abbildung 2.9: Lichtmikroskopischer Längsschliff eines Kupferzellverbinders mit Anrissen infolge einer Wechselbiegebelastung [3]

In der lichtmikroskopischen Aufnahme ist der Zellverbinder im Längsschliff zu sehen. Gut erkennbar sind der Kupferkern mit der ihn bedeckenden Lotschicht und zwei von der Lotoberfläche ausgehende Anrisse, die bereits deutlich in den Kupferkern vorgedrungen sind. Wenn von mindestens einem Temperaturzyklus pro Tag ausgegangen wird, ergeben sich aus einer geplanten Modullebensdauer von 25 Jahren bereits über 9000 Temperaturzyklen.

Neben einem Wirkungsgradverlust kann es an gebrochenen Zellverbindern auch zu starker Hitzeentwicklung durch Lichtbogenbildung kommen. Die dadurch entstehende Brandgefahr stellt ein gravierendes Sicherheitsrisiko im Modulbetrieb dar [15]. Aus diesem Grund kommt der Ermüdungsfestigkeit der Zellverbinder eine entscheidende Rolle zu.

Die Temperaturschwankungen führen auch zu thermomechanischen Spannungen in der Solarzelle, die zum Wachsen bereits vorhandener Mikrorisse in der Zelle (siehe Abbildung 2.10) und dadurch zu Wirkungsgradverlusten führen [12]. Abbildung 2.10 zeigt Elektroluminiszenz (EL)-Aufnahmen der gleichen Zelle im Ausgangszustand a), nach 50 und 250 Temperaturwechselzyklen (-40 °C / 85 °C) b), c) und nach zehn zusätzlichen Feuchte-Frost-Zyklen (-40 °C / 85 °C) d) in einer Klimakammer.

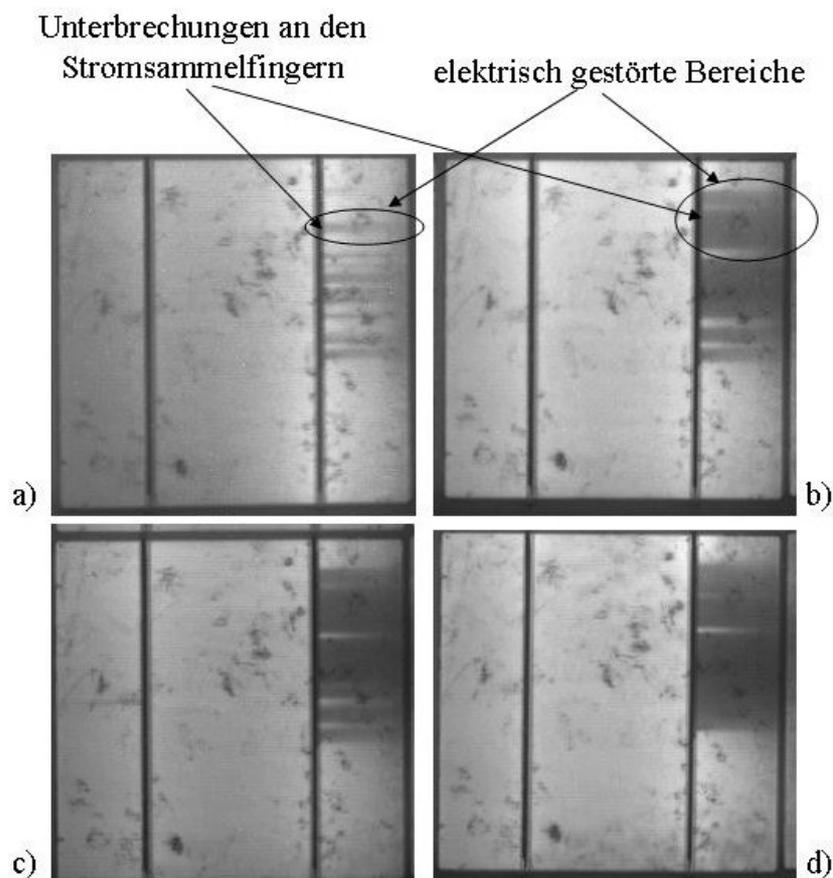


Abbildung 2.10: EL-Bild nach: a) null Zyklen, b) 50 Temperaturwechselzyklen (-40 °C / 85 °C), c) 250 Temperaturwechselzyklen (-40 °C / 85 °C), d) zusätzlich 10 Zyklen Feuchte – Frost (-40 °C / 85 °C) [12]

Zur Erstellung einer EL-Aufnahme wird an die Solarzelle eine elektrische Spannung angelegt. Die Zelle emittiert dadurch Licht. Auf der Zellvorderseite erfolgt die Leitung des elektrischen Stromes vorwiegend über den Silberaufdruck (Busbars und Stromsammel-Finger). Wird nun ein Silberfinger unterbrochen, wird der hinter der Unterbrechung liegende Zellbereich schlechter mit Strom versorgt. Die elektrische Spannung zwischen Zellvorder- und Rückseite ist lokal geringer und es wird weniger Licht emittiert. Diese Bereiche mit gestörter elektrischer Verbindung werden im EL-Bild dunkel dargestellt.

Im Bild a) von Abbildung 2.10 sind nur einzelne Stromsammelfinger unterbrochen und die betroffenen Bereiche sind nur geringfügig dunkler, da sie noch von benachbarten Fingern mitversorgt werden. In Abbildung 2.10 b), c) und d) sind immer mehr nebeneinander liegende Stromsammelfinger unterbrochen, die dahinter liegenden Zellbereiche erscheinen als zunehmend geschlossen dunkle Fläche. Die nach dem Löten (Abbildung 2.10 a)) bereits vorhandenen Risse entlang des Busbars, die zu diesem Zeitpunkt nur einzelne Finger unterbrochen haben, sind im Laufe der aufgetragenen Temperaturzyklen entlang der Busbars zusammen gewachsen (Abbildung 2.10 b) bis d)) [12]. Dies führt beim Einsatz des Solarmoduls zu erheblichen Leistungsverlusten.

2.5 Kupfer als elektrischer Verbinder in Photovoltaikmodulen

Kupfer wird in vielen elektrischen und elektronischen Anwendungen als Werkstoff für stromführende Teile eingesetzt. Grund hierfür ist die sehr gute elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit und vertretbaren Kosten. Silber zeigt zwar eine höhere elektrische Leitfähigkeit, kann aber wegen der hohen Metallkosten oft nicht eingesetzt werden.

Auch in der Photovoltaikindustrie haben sich Kupferverbindungselemente für die elektrische Verbindung der Solarzellen durchgesetzt. Zum Einsatz kommen verschiedene Kupfer-Qualitäten, wobei alle zu den hochleitfähigen Kupfersorten zählen und eine Mindestreinheit von 99.9 % aufweisen. Diese lassen sehr hohe Verformungsgrade zu, was sich in der Drahtproduktion günstig auf die Anzahl der Rekristallisationsglühungen auswirkt, die zum Erreichen der endgültigen Dimension notwendig sind.

Die in der Drahtproduktion im europäischen Raum üblichen Legierungen sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Bei Cu-OF und Cu-OF1 handelt es sich um sogenannte sauerstofffreie Kupfersorten, wobei OF für „oxygen free“ steht. Sauerstofffreies Kupfer wird immer dann eingesetzt, wenn bei Temperaturen oberhalb von circa 400 °C mit reduzierender Atmosphäre gerechnet werden muss [16].

Cu-ETP steht für „electrolytically tough pitched“, beziehungsweise „zähgepoltes Kupfer“ im deutschen Sprachgebrauch. Diese Bezeichnung verweist auf den früher üblichen

Desoxidations-Prozess mit Hilfe von Birken- oder Buchenstämmen, das sogenannten Polen [17].

Die Erweiterung des Werkstoffnamens um die Ziffer 1 kennzeichnet die erhöhten Anforderungen an die Reinheit des Kupfers.

Tabelle 2.2: Kupferlegierungen nach EN 13602:2002 [18]

Werkstoff- Bezeichnung	Cu	Ag	O	Verunreinigungen gesamt ^{a)}
Cu-ETP1	Rest	Max. 0.0025 %	Max. 0.04 %	Max. 0.065 % exklusive O
Cu-ETP	Min. 99.9 % inklusive Ag	Max. 0.015 %	Max. 0.04 %	Max. 0.03 % exklusive Ag, O
Cu-OF1	Rest	Max. 0.0025 %	b)	Max. 0.0065 % exklusive O
Cu-OF	Min. 99.95 % inklusive Ag	Max. 0.015 %	b)	Max. 0.03 % exklusive O

^{a)} Definiert als die Summe von Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, O, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te und Zn, exklusive O und Ag, wenn entsprechend angeführt, zusätzliche Einschränkung der einzelne Spurenelemente siehe EN 13602:2002

^{b)} Beständig gegen Wasserstoff nach EN 1976

Auf die sich aus diesen Unterschieden ergebenden Einflüsse auf die Eigenschaften des Kupfers wird im Folgenden näher eingegangen.

Die in Tabelle 2.2 angeführten Kupferqualitäten unterscheiden sich durch ihren Gehalt an Spurenelementen. Wie aus Abbildung 2.11 ersichtlich wird, haben bereits geringe Mengen an Verunreinigungen einen signifikanten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit. Eisen-, Phosphor- und Siliziumverunreinigungen wirken sich hier am stärksten aus.

Silber zeigt hingegen den geringsten Einfluss und wird deshalb in Cu-OF und Cu-ETP bis zu einem Gehalt von 0.015 % toleriert. Da es jedoch einen starken Einfluss auf das Rekristallisationsverhalten hat, wird der Silbergehalt in den Kupferqualitäten Cu-OF1 und Cu-ETP1 eingeschränkt (vgl. Kapitel 2.7).

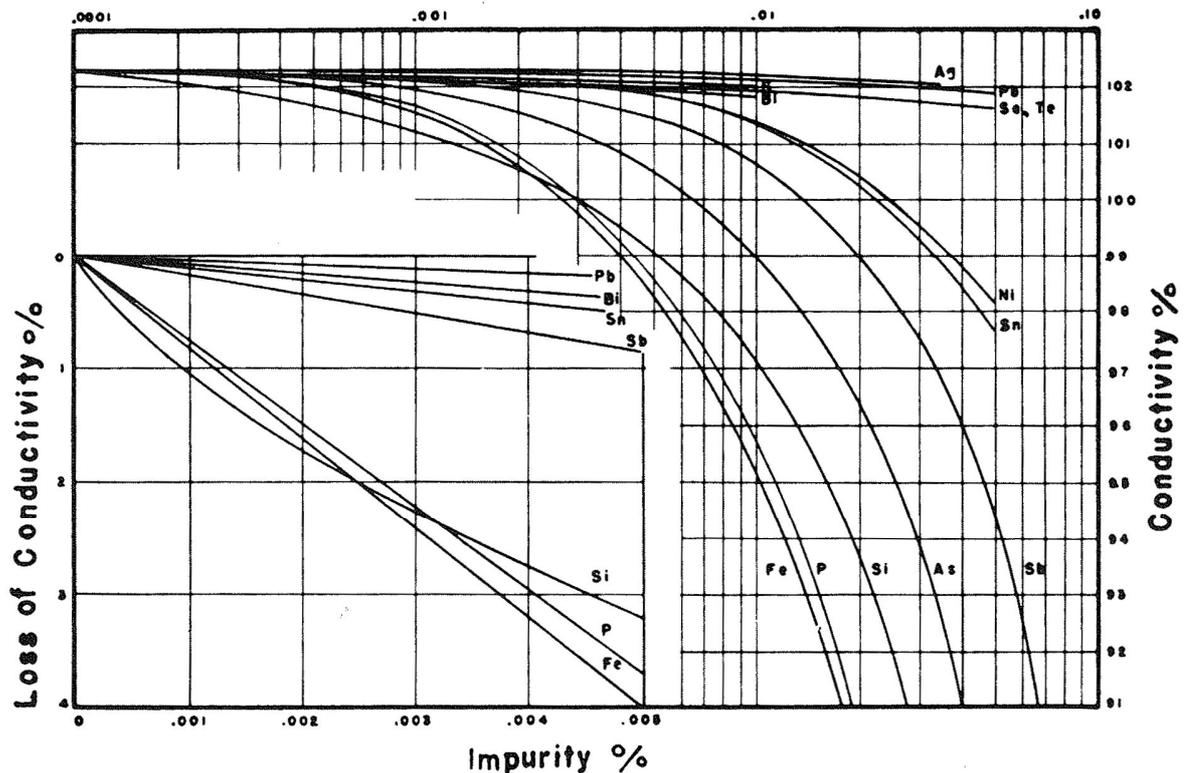


Abbildung 2.11: Einfluss von Fremdelemente auf die Leitfähigkeit von sauerstofffreiem Kupfer [16]

Verunreinigungen, die einen Mischkristall mit Kupfer bilden, zeigen generell einen stärkeren Einfluss auf die Leitfähigkeit als solche, die in einer zweiten Phase gebunden vorliegen, wie zum Beispiel Sauerstoff [16]. Dieser bildet, wie aus Abbildung 2.12 ersichtlich ist, mit Kupfer ein Eutektikum bei 1066 °C und 0.39 % Sauerstoff mit einer sehr geringen Randlöslichkeit. Aus diesem Grund liegt der im Kupfer vorhandene Sauerstoff nach der Erstarrung größtenteils gebunden als Kupferoxidul (Cu_2O) vor und beeinträchtigt so die Leitfähigkeit des Kupfers nur gering.

Die meisten Verunreinigungen im Kupfer zeigen eine höhere Affinität zu Sauerstoff als das Kupfer selbst. Diese Tatsache wird bei der Raffination von Kupfer zur Entfernung dieser Elemente genutzt. Die danach im Kupfer verbleibenden Restverunreinigungen liegen, wenn dieser Prozess mit leichtem Sauerstoffüberschuss geführt wird, als Mischoxide im Kupfer vor und haben so nur mehr einen begrenzten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit. Aus diesem Grund ergibt sich zum Beispiel für Cu-ETP ein Leitfähigkeitsmaximum bei einem Sauerstoffgehalt von circa 200 ppm [19].

Das durch den Sauerstoffüberschuss gebildete Kupferoxidul hat negative Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit, weswegen der Sauerstoffüberschuss gering gehalten werden muss [20]. Einerseits verringert es die maximale Kaltverformbarkeit, andererseits macht der vorhandene Sauerstoff das Kupfer anfällig für die so genannte Wasserstoffkrankheit. Dieser Effekt tritt bei der Glühung des Kupfers unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre auf. Wasserstoff diffundiert

hierbei ins Kupfer und reduziert das Kupferoxidul zu Kupfer, wobei Wasserdampf entsteht. Da dieser im Kupfer nicht löslich ist, aber ein erhebliches Volumen einnimmt, kommt es zu Materialtrennungen im Kupfergefüge. Diese befinden sich vorwiegend an den Korngrenzen, an denen zuvor das Kupferoxidul zu finden war. Kupfer, das diesen Effekt, die sogenannte Wasserstoffkrankheit, zeigt, ist im Allgemeinen nicht mehr verwendbar [21]. Aus diesen Gründen muss, wenn extrem hohe Kaltverformungen oder Glühung unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre nötig sind, auf sauerstofffreies Kupfer wie zum Beispiel Cu-OF oder Cu-OF1 zurückgegriffen werden [21, 22].

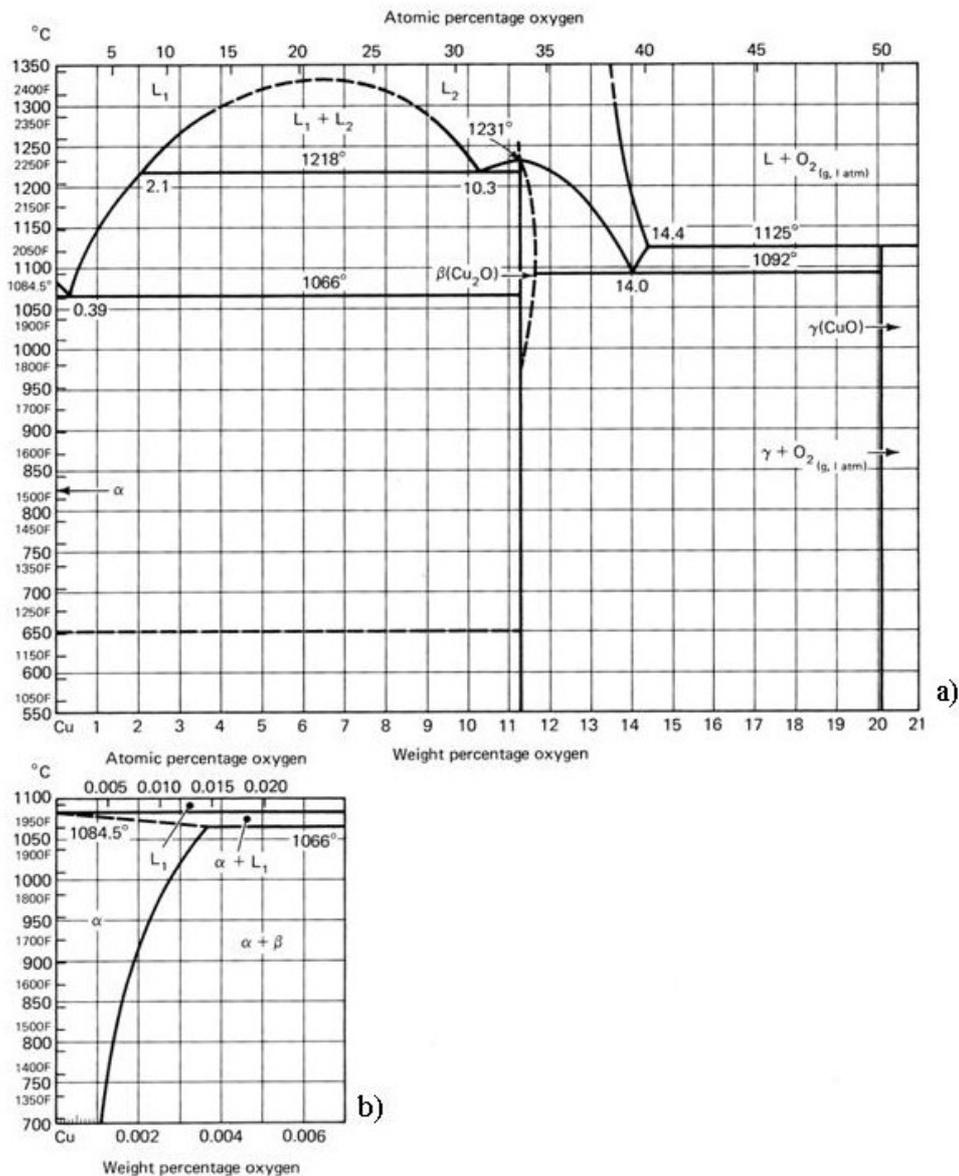


Abbildung 2.12: a) Cu-O Phasendiagramm, b) Detail aus Abbildung 2.12 a) bei geringeren O-Gehalten [16]

2.6 Mechanische Eigenschaften von Kupferdrähten

Von den bekannten Verfestigungsmechanismen, wie Verformungsverfestigung, Feinkornverfestigung, Mischkristallverfestigung, Teilchenhärtung und Umwandlungshärtung, spielen im Fall von reinem Kupfer nur die beiden erstgenannten eine Rolle.

Verformungsverfestigung tritt bei der Fertigung von Kupferflachdrähten für die Photovoltaikindustrie vorwiegend als Folge der Umformschritte auf, die zum Erreichen der gewünschten Endabmessungen notwendig sind. Die bei der plastischen Verformung entstehenden Versetzungen behindern einander in Bezug auf ihre Beweglichkeit, wodurch mit zunehmender Versetzungsdichte immer höhere Spannungen notwendig sind, um plastische Deformation des Metalls zu erreichen. Die Fließgrenze des Materials steigt, und die Duktilität sinkt. Als Resultat der in der Kupferdrahtfertigung oft sehr hohen Umformungsgrade von über 90 % steigt die Dehngrenze auf ca. 400 MPa an [23].

Auch nach der abschließenden Rekristallisationsglühung kann in der Fertigung von Kupferflachdrähten für die Photovoltaikindustrie Kaltverfestigung meist nicht ganz verhindert werden. Es ist in den angewandten kontinuierlichen Fertigungsprozessen notwendig, den Draht über eine Vielzahl von Rollen zu führen und ihn dabei unter einer gewissen Spannung zu halten. Meist ist es nicht möglich, Umlenkrollen mit entsprechend großen Durchmessern einzusetzen und die Spannung gering genug zu halten, sodass plastische Verformungen in der Randfaser vollständig vermieden werden können.

Die Feinkornhärtung als zweiter für reines Kupfer maßgeblicher Verfestigungsmechanismus ist der einzige, durch den sich sowohl die Festigkeit als auch die Duktilität eines Metalls steigern lassen [24]. Während hohe Duktilität auch im Falle von Zellverbinderdrähten eine positive Werkstoffeigenschaft darstellt, ist, wie in Kapitel 2.3.1 erwähnt, eine möglichst niedrige Fließgrenze wünschenswert, die sich nur erreichen lässt, wenn die Korngröße entsprechend erhöht wird. Die Ursache der Festigkeitssteigerung durch sinkende Korngrößen liegt in der Aufstauung von Versetzungen an den Korngrenzen, die von den Versetzungen nicht überwunden werden können. Die aufgestauten Versetzungen vor der Korngrenze erzeugen ein Spannungsfeld, wodurch nachfolgende Versetzungen immer weiter entfernt von der Korngrenze aufgestaut werden. Der hierfür zur Verfügung stehende Raum ist aber durch den halben Korndurchmesser begrenzt. Aus dieser Betrachtung ergibt sich in weiterer Folge die Hall-Petch-Gleichung [25],

$$\sigma_s = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{D}} \quad (2.1)$$

welche die Abhängigkeit der Dehngrenze σ_s von der Korngröße D beschreibt, wobei σ_0 , die Reibspannung im Einkristall, und der Korngrenzenwiderstand k_y Werkstoffkonstanten

sind. Es ergibt sich somit ein linearer Zusammenhang zwischen der Dehngrenze und der reziproken Wurzel der Korngröße, wobei für Kupfer $\sigma_0 = 25 \text{ MPa}$ und $k_y = 3.48 \cdot \text{MPa}\sqrt{\text{mm}}$ ist [25].

Aus den von S. Miura et al. [26] in ihrer Untersuchung zur Hall-Petch-Beziehung für Kupfer und Kupferlegierungen angegebenen Messwerten für Korngröße und $R_{p0.5}$ ergibt sich nach einem linearen Fit im Hall-Petch-Diagramm: $\sigma_0 = 23 \text{ MPa}$ und $k_y = 3.50 \text{ MPa}\sqrt{\text{mm}}$.

Somit ist erkennbar, dass die mechanischen Eigenschaften des gefertigten Drahtes maßgeblich von der bei der Wärmebehandlung eingestellten Korngröße abhängen, weshalb im nachfolgenden Kapitel auf die Rekristallisationseigenschaften von Kupfer näher eingegangen wird.

2.7 Rekristallisationsverhalten von Kupfer

Rekristallisationsglühungen werden eingesetzt, um vorangegangene Kaltverfestigung im Kupfer zu beseitigen. So können nach der Wärmebehandlung weitere Verformungsschritte durchgeführt werden. Sollte ein Endprodukt mit niedriger Zugfestigkeit, Dehngrenze und Härte gewünscht sein, so ist es möglich, die erforderlichen mechanischen Eigenschaften durch eine Rekristallisationsglühung nach dem letzten Verformungsschritt zu erreichen. Wie in Kapitel 2.3.1 bereits angeführt, soll bei der Herstellung von Photovoltaik-Zellverbindern eine möglichst niedrige 0.2 % Dehngrenze erzielt werden, um die thermomechanischen Spannungen im Lötprozess zu limitieren.

Mit steigender Glühtemperatur laufen im Kupfer folgende Prozesse ab [27]:

Erholung: Die treibende Kraft der Erholung ist der Abbau mechanischer Energie durch die teilweise Auslöschung und Umlagerung von Versetzungen. Das Korngefüge bleibt hierbei erhalten, es bilden sich aber durch das Umlagern der Versetzungen neue Subkörner. Die Festigkeit des Werkstoffes sinkt leicht, während seine Duktilität ansteigt. Reine Erholungs-glühungen haben für die Produktion von Kupferflachdrähten für die Photovoltaik-Industrie keine Bedeutung. Erholung kann in der Aufheizphase einer Rekristallisationsglühung aber insofern eine Rolle spielen, als eine der Rekristallisation vorangegangene Erholung die Triebkraft für die Rekristallisation verringert.

Rekristallisation: Hier entsteht aus dem verformten Gefüge mit hoher Versetzungsdichte ein neues weiches, versetzungsarmes Gefüge durch Bildung neuer globularer Körner. Die treibende Kraft ist der Abbau mechanischer Energie durch die Reduzierung der Versetzungsdichte. Rekristallisationsglühungen sind ein wichtiger Prozessschritt in der Fertigung von Kupferflachdrähten, um nach vorangegangener Kaltverformung ein unverformtes Gefüge für weitere Verformungsschritte zu erzeugen und um ein weiches Endprodukt zu erhalten.

Kornvergrößerung: Nach vollständiger Rekristallisation kann das Gefüge weiter vergrößern. Die treibende Kraft ist die Verringerung der Korngrenzflächenenergie. Die mittlere Korngröße steigt unter Auflösung kleinerer Körner. Welche Körner wachsen und welche sich auflösen, ist weitgehend durch die Korngrenzgeometrie der einzelnen Körner bedingt. Die Form der Korngrößen-Verteilung bleibt dabei weitgehend erhalten. Der Mittelwert verschiebt sich jedoch zu höheren Korngrößen. Dies ist eine wichtige Abgrenzung zur sekundären Rekristallisation, die in Kapitel 2.7.3 beschrieben wird. Kornvergrößerung wird in der Herstellung von Kupferflachdrähten für die Photovoltaik-Industrie gezielt eingesetzt, um im Rahmen der letzten Wärmebehandlung möglichst weiche Drähte zu erhalten.

2.7.1 Zeitlicher Verlauf der Rekristallisation

Die einzelnen Prozesse, die im Rahmen der Rekristallisationsglühung auftreten können, sind in Abbildung 2.13 schematisch an Hand der Duktilitätskennwerte (z.B. Bruchdehnung) und Festigkeitskennwerte (z.B. Streckgrenze oder Härte) über die Glüh Temperatur dargestellt.

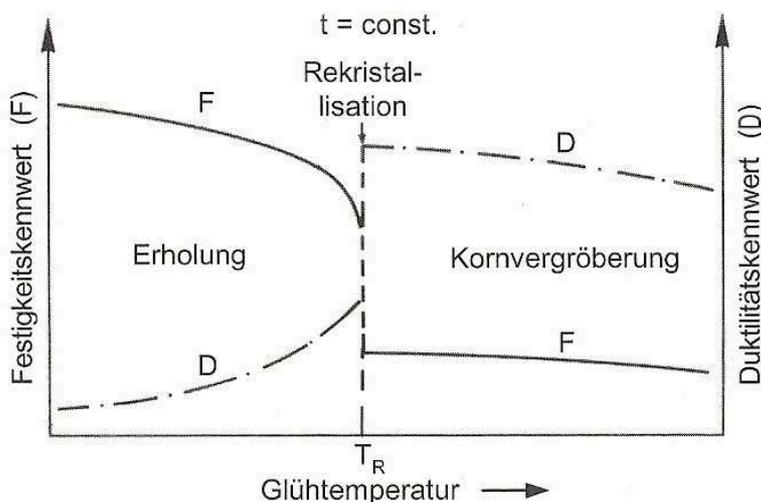


Abbildung 2.13: Schematischer Verlauf der Festigkeits- und Duktilitätskennwerte bei der Erholung, Rekristallisation und Kornvergrößerung [27]

In der Praxis sind die einzelnen Bereiche nicht so klar gegeneinander abgegrenzt, wie aus Abbildung 2.14 ersichtlich wird. Das Diagramm zeigt die Veränderung der mechanischen Kennwerte in Abhängigkeit von der Glüh-Temperatur nach einstündiger Glühung von 50 % dickenverformten Kupferblechen [16]. Auf den aus dem Diagramm ersichtlichen Unterschied im Rekristallisationsverhalten zwischen den beiden abgebildeten Kupfersorten wird in Kapitel 2.7.4 näher eingegangen.

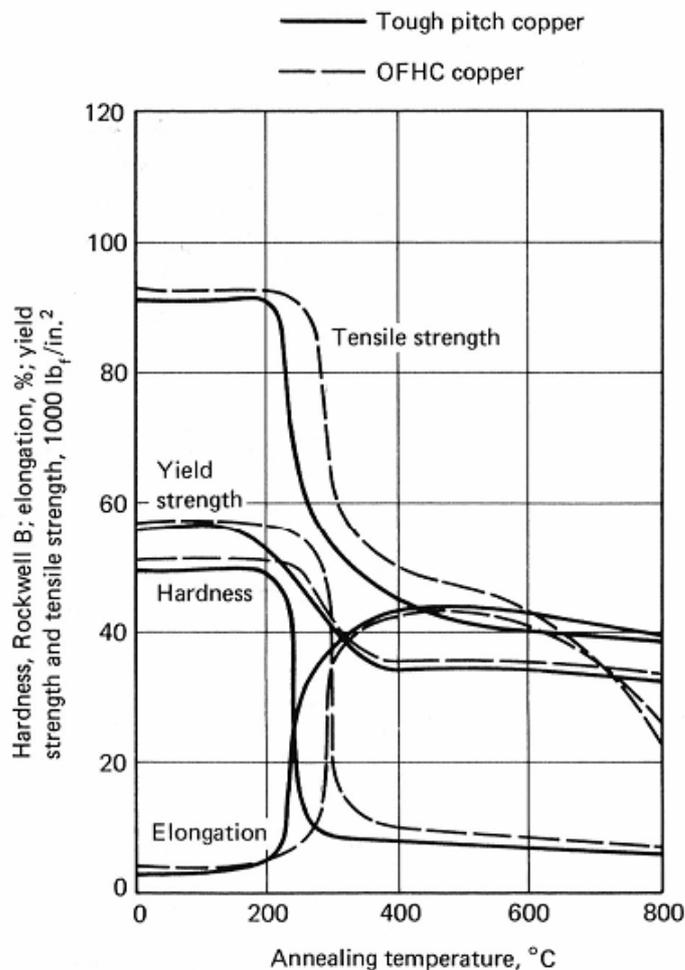


Abbildung 2.14: Rekristallisationsverhalten von sauerstofffreiem (OFHC copper) und zähgepoltem Kupfer (Tough pitch copper) mit 0.05 % Sauerstoff nach 50 % Dickenverformung [16]

Bereits unterhalb von 200 °C setzt Erholung ein, welche eine leichte Veränderung der mechanischen Kennwerte bedingt. Bei höheren Temperaturen (ab ca. 250 °C) findet Rekristallisation statt, was einen deutlichen Abfall der Zugfestigkeit und Dehngrenze und einen Anstieg der Bruchdehnung bewirkt. Bei weiterer Erhöhung der Glühtemperatur tritt Kornwachstum auf, das einen weiteren Abfall der Zugfestigkeit und Dehngrenze und ein Absinken der Bruchdehnung nach sich zieht. Dies ist hier ab 500 °C und darüber sichtbar [16].

Der Übergang zwischen Erholung und Rekristallisation und vor allem zwischen Rekristallisation und Kornwachstum erstreckt sich über einen gewissen Temperaturbereich. Der Grund hierfür ist die Kinetik der Rekristallisation. Der zeitliche Ablauf der Rekristallisation ist gekennzeichnet durch Keimbildung mit einer entsprechenden Inkubationszeit und Wachstum der neu gebildeten Körner, bis diese das gesamte Gefüge aufgezehrt haben [27]. Diese Abfolge ist schematisch in Abbildung 2.15 dargestellt, wobei

steigende Verformungsgrade, höhere Temperaturen und sinkende Ausgangskorngrößen die Kurve zu kürzeren Zeiten verschieben.

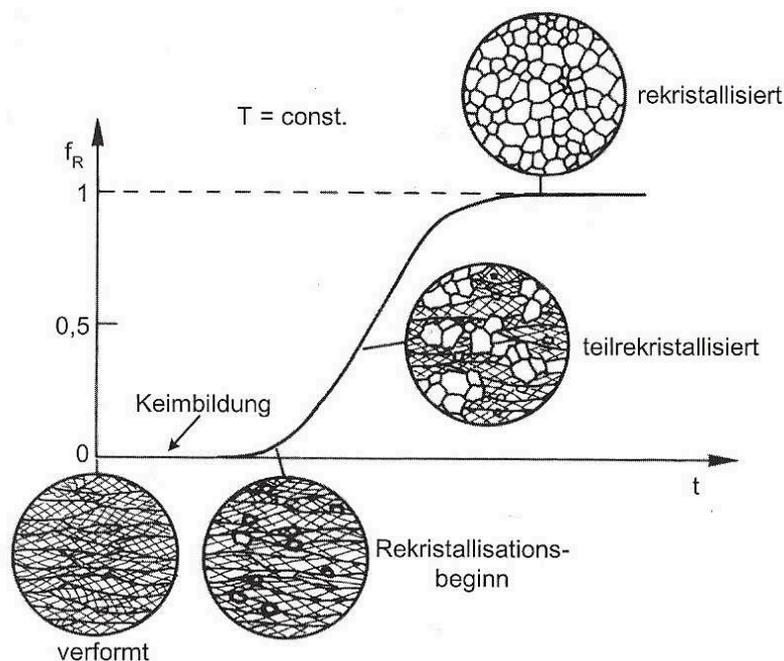


Abbildung 2.15: Zeitlicher Verlauf der Rekristallisation mit schematischen Gefügebilder [27]

2.7.2 Einflussgrößen auf die primäre Rekristallisation

Das Ergebnis der Rekristallisationsglühung hängt stark vom Ausmaß der vorangegangenen Kaltverformung ab (siehe Abbildung 2.16). Einerseits ist ein gewisser Verformungsgrad notwendig, damit Rekristallisation überhaupt stattfindet. Dieses Mindestmaß an Verformung ist umso größer, je niedriger die Glühtemperatur und je größer die Ausgangskorngröße ist [28]. Andererseits erhöht sich mit steigendem Umformgrad die Keimbildungsgeschwindigkeit und die Keimwachstumsgeschwindigkeit.

Daraus ergibt sich folgender Effekt:

Die Rekristallisationstemperatur, die Rekristallisationszeit und die Rekristallisationskorngröße sinken bei Erhöhung der Kaltverformung. Das führt zu höheren Festigkeiten nach der Glühung, wie in Abbildung 2.16 anhand der Entwicklung der Härte mit steigender Glühtemperatur für unterschiedliche Verformungsgrade von Kupfer gezeigt ist.

Oft wird dieser Effekt gezielt genutzt, um möglichst feine Gefüge mit hoher Festigkeit und Duktilität zu erzeugen. Im Fall der Flachdrahtfertigung für die Photovoltaikindustrie ist es jedoch im Regelfall das Ziel, möglichst niedrige Streckgrenzen zu erreichen, weshalb geringe Vorformungsgrade durchaus von Vorteil sind. Hierfür ist es aber notwendig, mindestens einen weiteren Glühschritt knapp vor Erreichen der Enddimension durchzuführen, um dann in

einem weiteren Verformungsschritt nur geringe Deformationen aufzubringen, was natürlich zusätzliche Kosten verursacht.

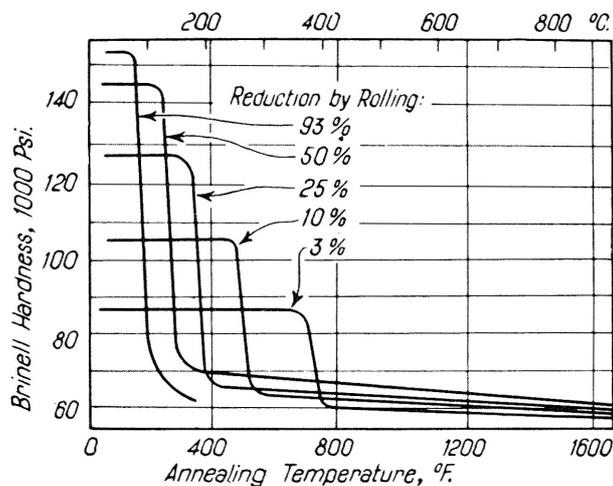


Abbildung 2.16: Einfluss des Verformungsgrades auf die Rekristallisationstemperatur und die Härte von Kupfer [29]

Kleine Ausgangskorngrößen führen zu kurzen Rekristallisationszeiten sowie zu niedrigeren Rekristallisationstemperaturen [27].

Die Rekristallisationstemperatur hat im Allgemeinen keinen Einfluss auf die Rekristallisationskorngröße, solange nur die primäre Rekristallisation betrachtet wird. Wenn jedoch Glühergebnisse bei variierten Rekristallisationstemperaturen und gleich bleibenden Glühzeiten verglichen werden, wie dies bei der Erstellung von Rekristallisationsschaubildern gemacht wird, ist bei steigenden Temperaturen mit Kornvergrößerung zu rechnen. Die Rekristallisationszeit nimmt nämlich mit steigender Temperatur stark ab und somit steht Zeit für das Kornwachstum zur Verfügung. Abbildung 2.17 zeigt das Rekristallisationsschaubild für Elektrolyt-Kupfer (E-Cu) mit den aus Umformgrad und Glühtemperatur resultierenden Korngrößen.

In der Praxis sind solche Rekristallisations-Schaubilder von begrenztem Nutzen, da im Regelfall Temperatur und Zeit variiert werden. Dies gilt vor allem bei kontinuierlichen Glühprozessen, wie sie in der Band- und Drahtfertigung eingesetzt werden. Hierbei sind die Glühzeiten extrem kurz und meist durch die Prozessgeschwindigkeiten vorgegeben.

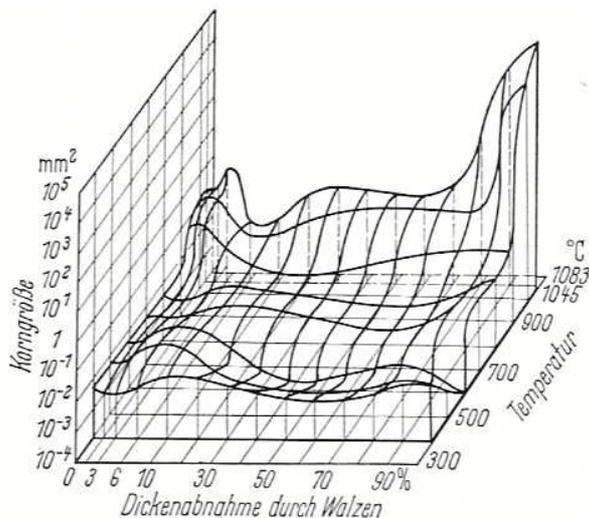


Abbildung 2.17: Rekristallisationsschaubild von Kupfer erstellt an E-Cu Blechen nach zweistündiger Rekristallisationsglühung [30]

2.7.3 Sekundäre Rekristallisation

Unter bestimmten Umständen kann es bei der Behinderung von kontinuierlicher Kornvergrößerung zum überproportionalen Wachstum einzelner Körner kommen. Dieser Effekt wird als sekundäre Rekristallisation bezeichnet. Sobald die sekundäre Rekristallisation einsetzt, ist in Abgrenzung zum kontinuierlichen Kornwachstum eine bimodale Korngrößenverteilung vorhanden [31]. Dieser Prozess kann sich fortsetzen, bis die wenigen wachsenden Körner das ursprünglich feine Gefüge vollständig aufgezehrt haben.

Sekundäre Rekristallisation wird oft beobachtet, wenn Ausscheidungen an den Korngrenzen das Kornwachstum behindern. Wenn diese Teilchen nun vergrößern oder sich auflösen, können einzelne Körner die hemmende Wirkung der Ausscheidungen eher überwinden und überproportional wachsen [27]. Weiters kann sekundäre Rekristallisation auch durch vor der Glühung vorhandene ausgeprägte Texturen ausgelöst werden [32].

Auch in Abbildung 2.17 existiert bei hohen Verformungen und Glühtemperaturen ein Bereich, in dem überproportional hohe Korngrößen auftreten. Von Dahl und Pawlek [30] wurde an gewalzten Kupferblechen beobachtet, dass dem überproportionalen Wachstum einzelner Körner die Bildung einer ausgeprägten Walztextur und darauf folgend das Entstehen einer [100] Rekristallisationstextur vorangeht. Wie aus Abbildung 2.18 ersichtlich wird, hat auch die Ausgangskorngröße einen Einfluss auf das Auftreten der sekundären Rekristallisation.

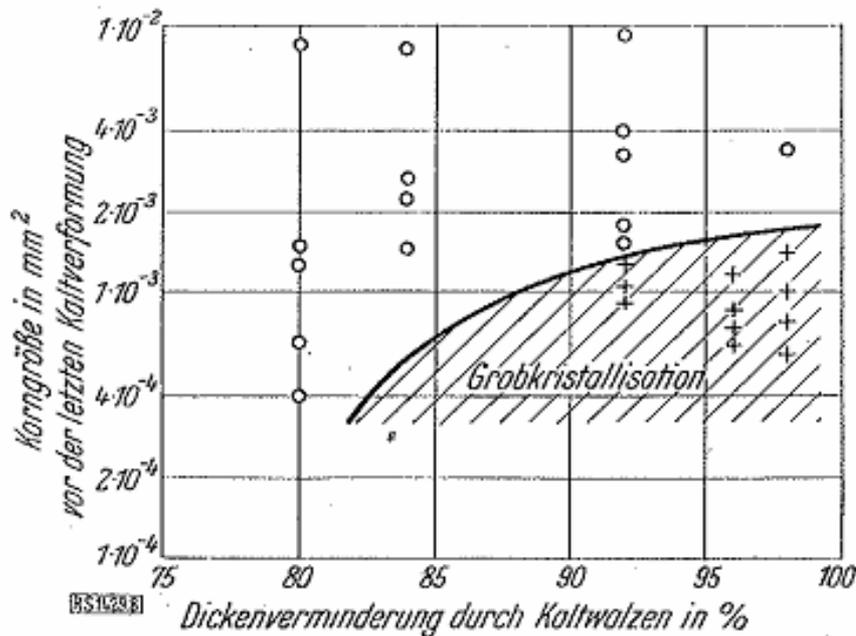


Abbildung 2.18: Einfluss der Korngröße vor der letzten Kaltverformung und des Walzgrades auf die Rekristallisationskorngröße von Kupferblechen [30]

Bei niedrigen Umformgraden ist eine kleine Korngröße notwendig, damit sekundäre Rekristallisation stattfindet [30].

Das gezielte Herbeiführen von sekundärer Rekristallisation wäre durchaus eine Möglichkeit, extrem niedrige Dehngrenzen zu erreichen. Obwohl die Umformgrade bei der Drahtfertigung extrem hoch sein können, ist die durch Walzen erzeugbare Dickenreduktion stark limitiert, und es ist fragwürdig, ob die für die sekundäre Rekristallisation notwendige, starke Walztextur erreicht werden kann.

2.7.4 Einfluss von Verunreinigungen auf das Rekristallisationsverhalten

Gelöste Fremdatome behindern prinzipiell die Rekristallisation, da sie die Bewegung der Korngrenzen verzögern [27]. Dies gilt natürlich auch für Kupfer, wie in Abbildung 2.19 sichtbar wird. Die Verlangsamung der Rekristallisation muss durch eine Erhöhung der Glüh-temperatur ausgeglichen werden. Bei einer Silberkonzentration von 0.05 % steigt die Rekristallisationstemperatur bereits von 140 °C auf 340 °C. Wenn also niedrige Glüh-temperaturen und hohe Reproduzierbarkeit des Wärmebehandlungsergebnisses gewünscht werden, empfiehlt es sich, einer Legierung mit eingegrenztem Silbergehalt, wie zum Beispiel Cu-ETP1 oder Cu-OF1, gegenüber Kupferqualitäten wie Cu-ETP oder Cu-OF den Vorzug zu geben.

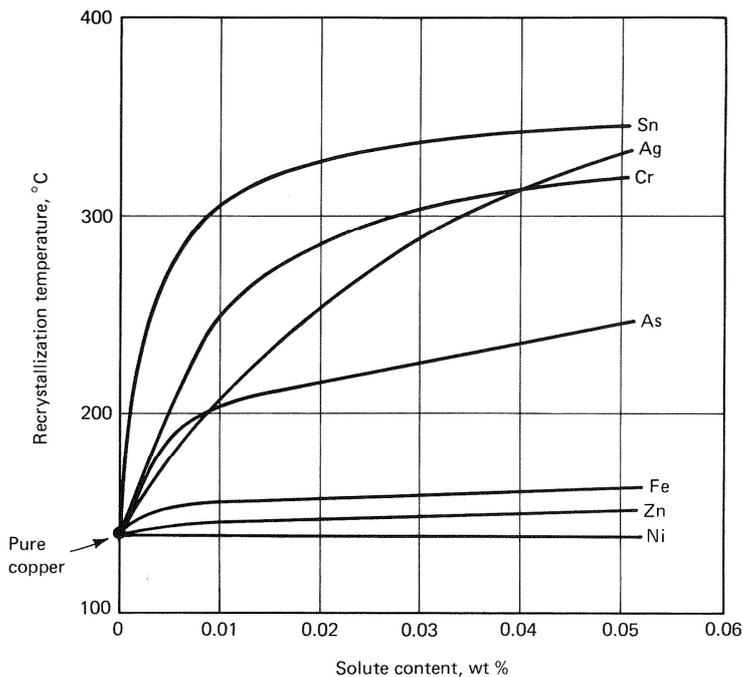


Abbildung 2.19: Einfluss des Gehalts an Verunreinigungen auf die Rekristallisationstemperatur von sauerstofffreiem Kupfer nach 75% Dickenabnahme durch Walzen [33]

Die meisten anderen Verunreinigungen liegen im Kupfer als Oxidausscheidungen vor, wenn genügend Sauerstoff zur Verfügung steht. Dies limitiert auch ihren Einfluss auf die Rekristallisation. So ist erklärbar, dass die Rekristallisation von Cu-ETP etwas früher erfolgt als jene von sauerstofffreiem Kupfer mit vergleichbarem Reinheitsgrad, wie in Abbildung 2.14 gezeigt wurde.

2.7.5 Rekristallisationsglühverfahren bei der Kupferdrahtherstellung

In der Drahtherstellung bieten sich prinzipiell zwei Wege zur Realisierung von Rekristallisationsglühungen an:

- Ofenglühung:

Hierbei wird eine größere Menge Draht in einem geschlossenen Ofen (z.B. Hauben oder Schachtofen) gleichzeitig wärmebehandelt.

- Durchlaufglühung:

In diesem Fall wird der Draht kontinuierlich durch die Wärmebehandlungszone gezogen, was durch die deutlich kürzeren Glühzeiten entsprechend höhere Glühtemperaturen erfordert.

Wird die Wärmebehandlung im Durchlaufverfahren realisiert und mit anderen Verfahrensschritten, wie Zieh-, Walz- oder Beschichtungsprozessen, in einer Anlage kombiniert spricht man vom Inlineglühen. Aus Produktivitätsgründen wird im Regelfall, wo immer prozesstechnisch möglich, auf Inlineglühverfahren zurückgegriffen.

Ein Nachteil der Durchlaufglühverfahren ist, dass der Draht während der Wärmebehandlung unter Spannung gehalten werden muss. Dies kann zu Problemen führen, da bei den notwendigen Temperaturen die Festigkeit des Kupfers sehr gering ist.

Es sind verschiedene Verfahren für die Durchlaufglühung bekannt. Im Folgenden soll kurz auf die einzelnen Verfahren sowie auf ihre Vor- und Nachteile bei der Rekristallisationsglühung von Kupferflachdrähten eingegangen werden.

- Rohrglühverfahren:

Bei diesem Verfahren wird das Glühgut durch einen rohrförmigen Ofen gezogen. Dieser ist mit einer reduzierenden Atmosphäre beaufschlagt, um Oxidation zu vermeiden. Da die Erwärmung des Glühgutes vorwiegend über die Wärmeleitung der Ofenatmosphäre erfolgt, wird vorzugsweise Wasserstoff eingesetzt. Für Glühungen bei hohen Temperaturen, die notwendig sind, um niedrige Dehngrenzen zu erreichen, können deshalb nur sauerstofffreie Kupfersorten zum Einsatz kommen, da sonst mit dem Auftreten der Wasserstoffkrankheit des Kupfers gerechnet werden muss (vgl. Kapitel 2.5).

Vorteile ergeben sich bei diesem Verfahren daraus, dass nur geringe Drahtspannungen benötigt werden. Weiters führen lokale Querschnittsschwankungen zu keinen nennenswerten Temperaturänderungen am Draht, was bei anderen Verfahren sehr wohl der Fall ist. Hieraus resultiert ein vergleichsweise geringes Drahtbruchrisiko bei hohen Glühtemperaturen. Aus diesen Gründen sind extrem niedrige Dehngrenzen von unter 50 N/mm² realisierbar.

Ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist die Trägheit in der Temperatursteuerung, was die Flexibilität im Produktionsbetrieb beträchtlich reduziert. Weiters stellt die durch die Verwendung von Wasserstoff bestehende Explosionsgefahr immer ein Sicherheitsrisiko dar, welches entsprechende Vorkehrungen nötig macht. Entweder muss Formiergas (Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff) eingesetzt werden, das eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit als Wasserstoff besitzt und so die Glühzeit bei gleicher Gastemperatur erhöht, oder es müssen an der Anlage entsprechende Sicherheitseinrichtungen realisiert werden [23].

- Kontaktglühverfahren:

Bei diesem Verfahren, das auch konduktive Glühung genannt wird, läuft der Draht über zwei Kontaktrollen, an die eine elektrische Spannung angelegt wird. Indem

Strom durch den Draht fließt und durch die damit einhergehenden ohmschen Verluste, entsteht die notwendige Wärme für die Glühung [23].

Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Möglichkeit, das Glühergebnis durch die Variation der Stromstärke augenblicklich ändern zu können, was eine gute Regelung des Prozesses erlaubt.

Um Kontaktfunken zwischen den stromführenden Rollen und dem Draht zu vermeiden, muss allerdings eine im Vergleich zur Rohrglühe stärkere Drahtspannung aufrechterhalten werden. Das limitiert die erreichbare Weichheit des Drahts. Weiters bedingen Querschnitts-Veränderungen einen lokalen Anstieg des elektrischen Widerstandes, woraus sich Temperaturschwankungen im Draht ergeben. Zusätzlich ist an Stellen mit reduziertem Querschnitt auch das zu erwärmende Volumen geringer, was die Temperatur dort weiter erhöht. Dies kann zu Schwankungen im Glühergebnis führen und hat im Extremfall Drahtbrüche durch Abschmelzen zur Folge [23].

Aus diesem Grund ist eine hohe Maßhaltigkeit des Glühgutes Voraussetzung für einen erfolgreichen Einsatz der Glühmethode. In der Runddrahtproduktion ist dies im Regelfall kein Problem, da Ziehprozesse eine hohe Querschnittskonstanz gewährleisten. Walzdraht hingegen zeigt im Regelfall höhere Toleranzschwankungen und ist auf Kontaktglühen schwieriger zu verarbeiten [23].

- Induktionsglühverfahren:

Reine Induktionsglühung wird für Kupferdrähte im Regelfall nicht eingesetzt, da der Wirkungsgrad wegen des hohen Leitwertes des Kupfers sehr ungünstig ist. Es werden jedoch kombinierte konduktiv-induktive Verfahren verwendet. Im Vergleich zum rein konduktiven Verfahren haben diese den Vorteil, dass der Effekt der lokalen Widerstandserhöhung bei Durchmesserabweichungen weniger stark auftritt, wodurch tendenziell höhere Glühtemperaturen erreicht werden können.

- Plasmaglühverfahren:

Bei diesem Verfahren wird der Draht vor und nach dem Glühbereich durch ein System von Schleusen geführt, welche es ermöglichen, in der Behandlungskammer einen Gasdruck von wenigen Millibar zu realisieren. Im Regelfall wird Stickstoff als Prozessgas eingesetzt. Dadurch lässt sich mittels einer an der Kammerwand angelegten gepulsten Gleich- oder Wechselspannung im Kiloherz-Frequenzbereich ein Gasplasma zünden. Die entstandenen Gasionen werden im elektrischen Feld in Richtung Drahtoberfläche beschleunigt, sodass diese erwärmt wird. Gleichzeitig wird sie durch den Sputtereffekt der auftretenden Gasionen gereinigt und aktiviert [23].

Hohe Anforderungen stellt das Verfahren an die Sauberkeit des verwendeten Drahtes, da Verunreinigungen der Oberfläche, zum Beispiel Schmiermittelreste, das Plasma stören und so zu Prozessschwankungen führen [23].

Als vorteilhaft erweisen sich das schnelle Regelungsverhalten und die geringen benötigten Drahtspannungen. Lokale Querschnittsschwankungen wirken sich im Vergleich zur Kontaktglühung schwächer auf die Drahttemperatur aus. So sind ausgesprochen gleichmäßige Glühergebnisse bei niedrigen Dehngrenzen von 60-70 N/mm² erzielbar [23].

Normalerweise ist zum Beschichten des Drahtes im Lotbad der Einsatz von Flussmitteln notwendig. Der Reinigungseffekt des Plasmaglühverfahrens kann jedoch dazu genutzt werden, im Anschluss an die Glühung unter Schutzgas den Draht direkt in ein Zinnbad zu führen. Die so erzielte Beschichtungsqualität ist sehr gut und stellt neben der Kosteneinsparung durch den Verzicht auf Flussmittel ein weiteres gewichtiges Argument für den Einsatz dieser Technologie dar [23].

2.8 Heißverzinnung von Kupferdrähten

Der überwiegende Teil der in der PV-Industrie eingesetzten Kupferdrähte wird mit Hilfe von Heißverzinnungsverfahren beschichtet. Dabei wird zuerst die Oberfläche des Kupferdrahtes von Verunreinigungen und Oxiden befreit, wozu häufig Flussmittel eingesetzt werden. Zur Verwendung kommt eine Vielzahl verschiedener Formulierungen. Das Spektrum reicht von Zinkchlorid- oder Ammoniumbromid-Lotwässern bis zu sogenannten No-Clean-Flussmitteln aus der Elektronikindustrie auf der Basis von Carbonsäuren.

Das Flussmittel ist notwendig, damit das Lot die Kupferoberfläche benetzen kann. Im Anschluss wird der Draht durch ein mit flüssigem Lot gefülltes Becken gezogen, wobei die Lotschmelze die Kupferoberfläche benetzt. Beim Austritt des Drahtes aus dem Bad verbleibt eine noch flüssige Lotschicht auf der Drahtoberfläche. Die Dicke der Belotung wird, unter Verwendung von Abblasdüsen, auf einen für die Weiterverarbeitung günstigen Wert eingestellt. Typische Produktspezifikationen fordern Schichtdicken von 15 - 25 µm. Der metallographische Querschliff eines entsprechenden Drahtes ist in Abbildung 2.20 zu sehen.

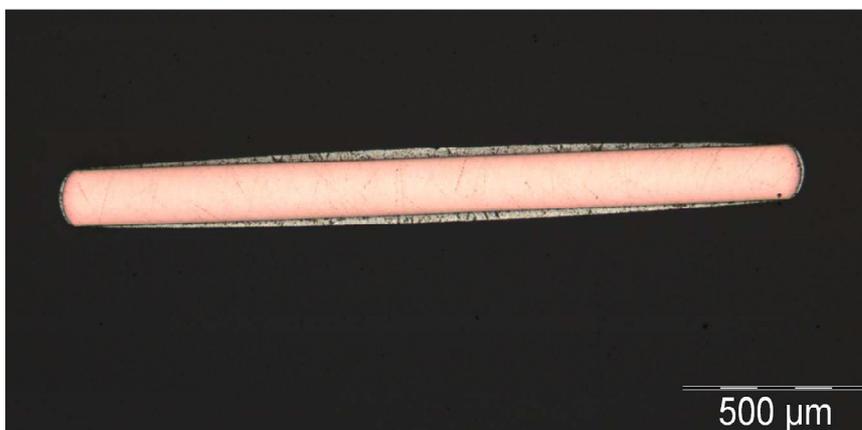


Abbildung 2.20: Querschliff durch einen lotbeschichteten Kupferflachdraht [11]

Bedingt durch die Oberflächenspannung des Lotes bildet sich eine konvexe Schichtverteilung aus, deren dickste Stelle in der Drahtmitte ist.

2.8.1 Beschichtungslegierungen für Zellverbinder

Die Lotlegierungen, die in der Photovoltaik-Industrie in relevanten Mengen eingesetzt werden, um kristalline Solarzellen zu verlöten, sind zinnhaltige Weichlote.

Am häufigsten gelangt Sn62Pb36Ag2 zum Einsatz. Weitere verwendete Lotlegierungen sind Sn96.5Ag3.5 und Sn60Pb40 oder Sn63Pb37. Niedrigschmelzende Legierungen, wie Wismut- oder Indiumlegierungen, werden in deutlich geringerem Ausmaß verarbeitet [34].

Für den Modulhersteller sind hauptsächlich das Benetzungsverhalten im Lötprozess und die Erstarrungstemperatur von Relevanz. Letztere hat einen direkten Einfluss auf die Höhe der thermomechanischen Spannung nach dem Löten. Durch den niedrigeren Schmelzpunkt und die guten Benetzungseigenschaften weisen bleihaltige Lote gegenüber den meisten bleifreien Loten deutliche Vorteile auf [35].

Die chemischen Zusammensetzungen, nach EN ISO 9453:2006 [36], für die am häufigsten eingesetzten Legierungen Sn62Pb36Ag2, Sn60Pb40 und Sn96.5Ag3.5 sind in Tabelle 2.3 ersichtlich.

Tabelle 2.3: Chemische Zusammensetzung verschiedener Weichlote nach EN ISO 9453:2006, Masseprozent [36]

Legierung	Sn	Pb	Sb	Bi	Cd	Cu	Au
Sn62Pb36Ag2	61.5-62.5	Rest	0.2	0.1	0.002	0.08	0.05
Sn60Pb40	59.5-60.5	Rest	0.2	0.1	0.002	0.08	0.05
Sn96.5Ag3.5	Rest	0.1	0.1	0.1	0.002	0.05	0.05
Legierung	In	Ag	Al	As	Fe	Ni	Zn
Sn62Pb36Ag2	0.1	1.8-2.2	0.001	0.03	0.02	0.01	0.001
Sn60Pb40	0.1	0.1	0.001	0.03	0.02	0.01	0.001
Sn96.5Ag3.5	0.1	3.3-3.7	0.001	0.03	0.02	0.01	0.001

Zinn, das Hauptlegierungselement, bildet die stoffschlüssige Verbindung zum Kupfer einerseits und zum Silber des Zellaufdruckes andererseits. Dies geschieht durch die Bildung der intermetallischen Phasen (IMC – Inter metallic compound), in diesem Fall der Zinn-Kupfer- und Zinn-Silber-Phasen [37].

Blei bildet ein Eutektikum mit Zinn und senkt so die Erstarrungstemperatur des Lotes. Zusätzlich verringert es die Oberflächenspannung, was die Benetzungseigenschaften des

Lotes verbessert. Ein Festigkeitsmaximum wird bei der eutektischen Zusammensetzung erreicht [10].

Silber bildet ebenfalls ein Eutektikum mit Zinn, wodurch die Liquidustemperatur im Vergleich zu reinem Zinn leicht sinkt, und die Festigkeit des Lotes durch das Vorhandensein intermetallischer Zinn-Silber-Phasen steigt. Ein weiterer Grund, warum Silber zulegiert wird, besteht in der Tatsache, dass sich so die Auflösung der zu lötenden Silberoberflächen reduzieren lässt. Die Auflösungsgeschwindigkeit der benetzten Oberfläche ist abgesehen von der Temperatur noch direkt abhängig vom Silbergehalt des Lotes. Im Fall kristalliner Solarzellen ist der Lötpartner eine Silber-Dickschichtmetallisierung, welche hauptsächlich aus Silber und der sogenannten Fritte, einem Pulver aus niedrig schmelzenden Gläsern, besteht. Wird zu viel Silber aus der Oberfläche gelöst, nimmt die Festigkeit dieser Dickschichtmetallisierung ab. Dadurch sinkt die Festigkeit des Gesamtverbundes deutlich [37].

Da der überwiegende Anteil der Zellverbinder, die im europäischen Raum verarbeitet werden, mit Sn62Pb36Ag2 beschichtet ist, wird hier auf dieses Lot näher eingegangen.

2.8.2 Phasendiagramme des Systems Zinn-Blei-Silber

Im folgenden Abschnitt wird mithilfe der binären Phasendiagramme Sn-Pb, Sn-Ag und Pb-Ag, welche die Randsysteme des ternären Sn-Pb-Ag-Systems darstellen, und anhand der Liquidusprojektion dieses Systems illustriert, welche Phasen in den oben vorgestellten üblichen Lotes zu finden sind. Weiters wird das System Kupfer-Zinn betrachtet, da dieses für das Verständnis des Beschichtungsprozesses von Relevanz ist. Alle chemischen Zusammensetzungen sind in Masseprozent angegeben.

- Zinn-Blei

Zinn und Blei formen ein Eutektikum bei einer Temperatur von 183 °C und einer Zusammensetzung von 61.9 % Zinn und 38.1 % Blei. Der Zinn-Mischkristall hat eine maximale Bleilöslichkeit von 2.2 % Blei. Der Blei-Mischkristall kann maximal 18.3 % Zinn lösen [38]. Bei weiterer Abkühlung verarmen beide Mischkristalle am jeweiligen Legierungspartner, wie aus dem Phasendiagramm in Abbildung 2.21 zu erkennen ist.

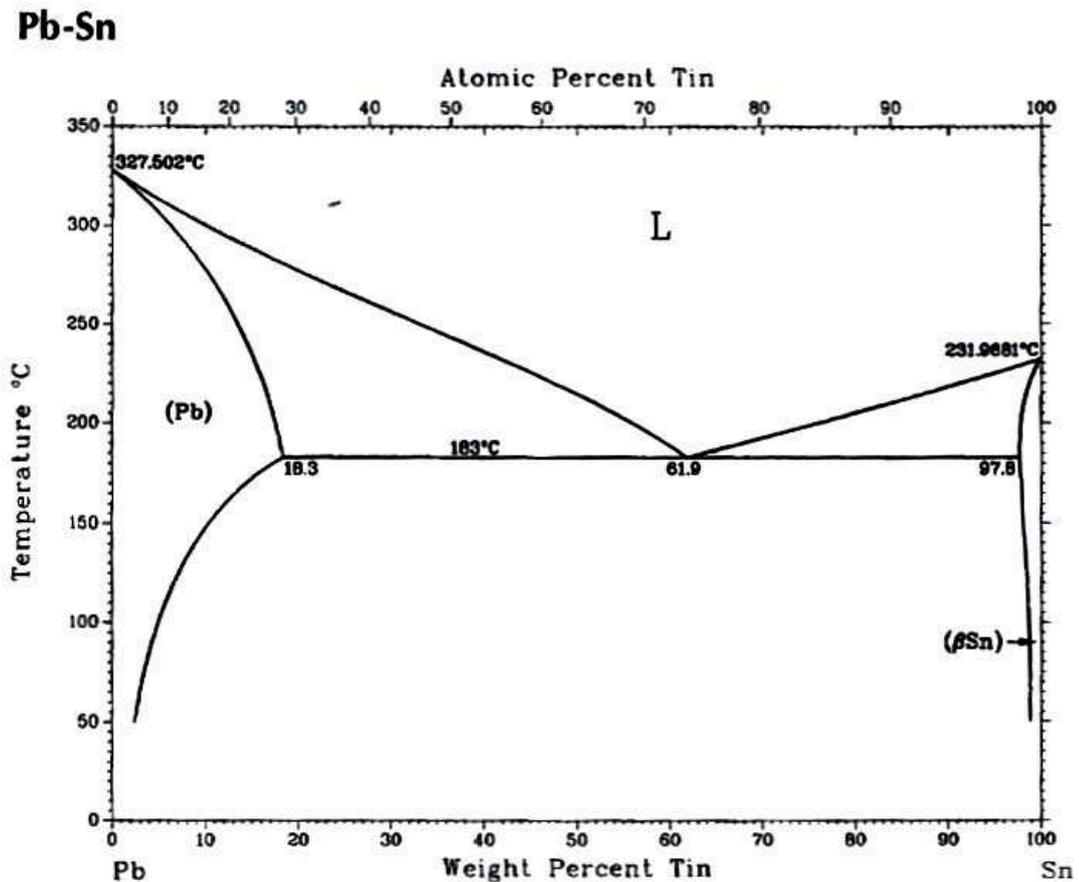


Abbildung 2.21: Phasendiagramm Pb-Sn [38]

Das Lot Sn60Pb40 erstarrt unter Bildung von primärem Blei und mit eutektischer Erstarrung der Restschmelze. In der europäischen Elektronikindustrie wurde meist die näher am eutektischen Punkt angesiedelte Legierung Sn63Pb37 verwendet. Durch die Einführung der Europäischen Richtlinie „Restriction of Hazardous Substances“ (RoHS) wurde Blei aus den meisten Anwendungen in der Elektronikindustrie verboten. Für Anwendungen in der Photovoltaik gilt zum gegenwärtigen Zeitpunkt eine Ausnahmeregelung, die die Verwendung von Blei erlaubt. Diese wird im Jahr 2014 reevaluiert, was zu einem Verbot der Verwendung von Schwermetallen bei der Herstellung von Photovoltaikmodulen führen könnte.

- Zinn-Silber

Zinn und Silber bilden bei 221 °C ein Eutektikum bei 3.5 % Silber. Zinn besitzt eine maximale Löslichkeit von 0.08 % für Silber. Die zweite Phase im Eutektikum, die intermetallische ϵ -Phase (Ag_3Sn), hat einen Zinngehalt von 25.5 bis 27 % [39, 40].

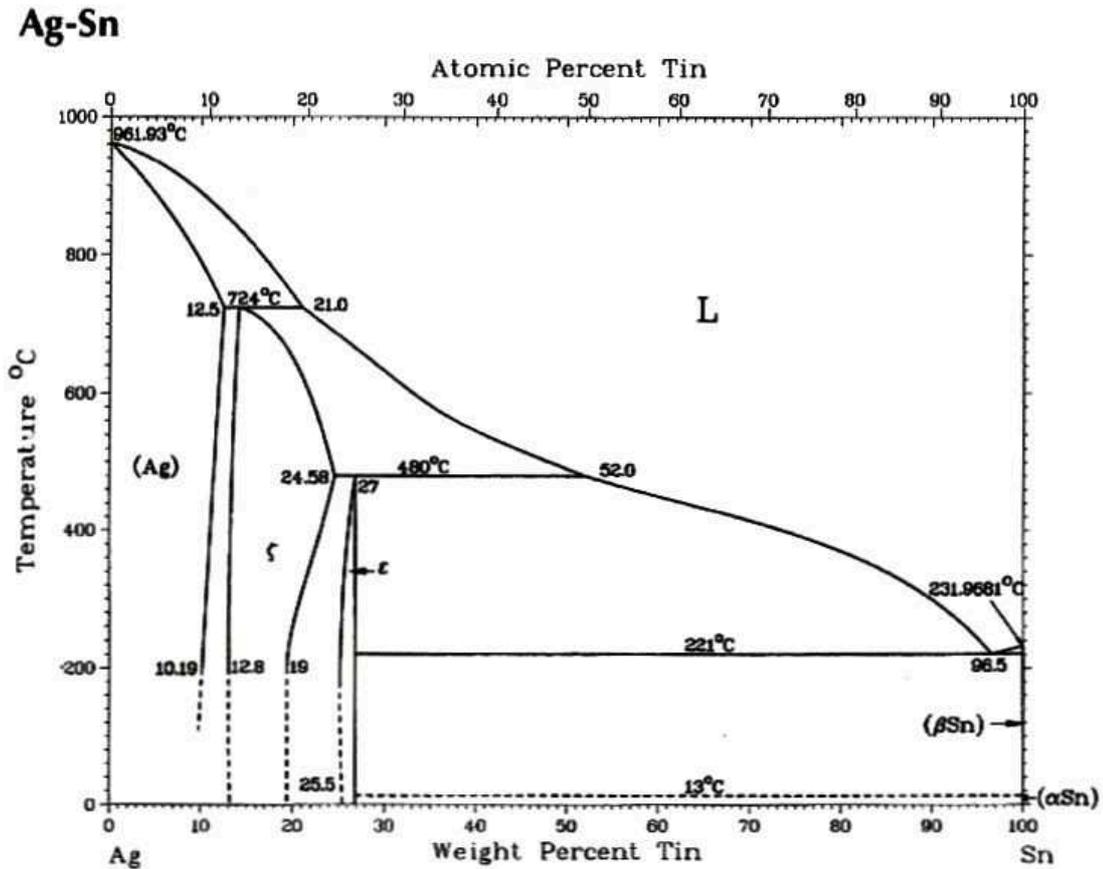


Abbildung 2.22: Phasendiagramm Ag-Sn [39]

Da der in der Norm EN ISO 9453:2006 für das Lot Sn96.5Ag3.5 spezifizierte Silbergehalt 3.3 – 3.7 % ist, können bei der Erstarrung geringe Mengen primären Zinns oder Ag₃Sn entstehen.

- Blei-Silber

Das dritte Randsystem im Dreistoffsystem Sn-Pb-Ag ist das System Ag-Pb. Auch Blei und Silber bilden ein Eutektikum, wobei der eutektische Punkt bei 2.4 % Silber und 304 °C liegt. Es treten nur geringe Randlöslichkeiten auf [41].

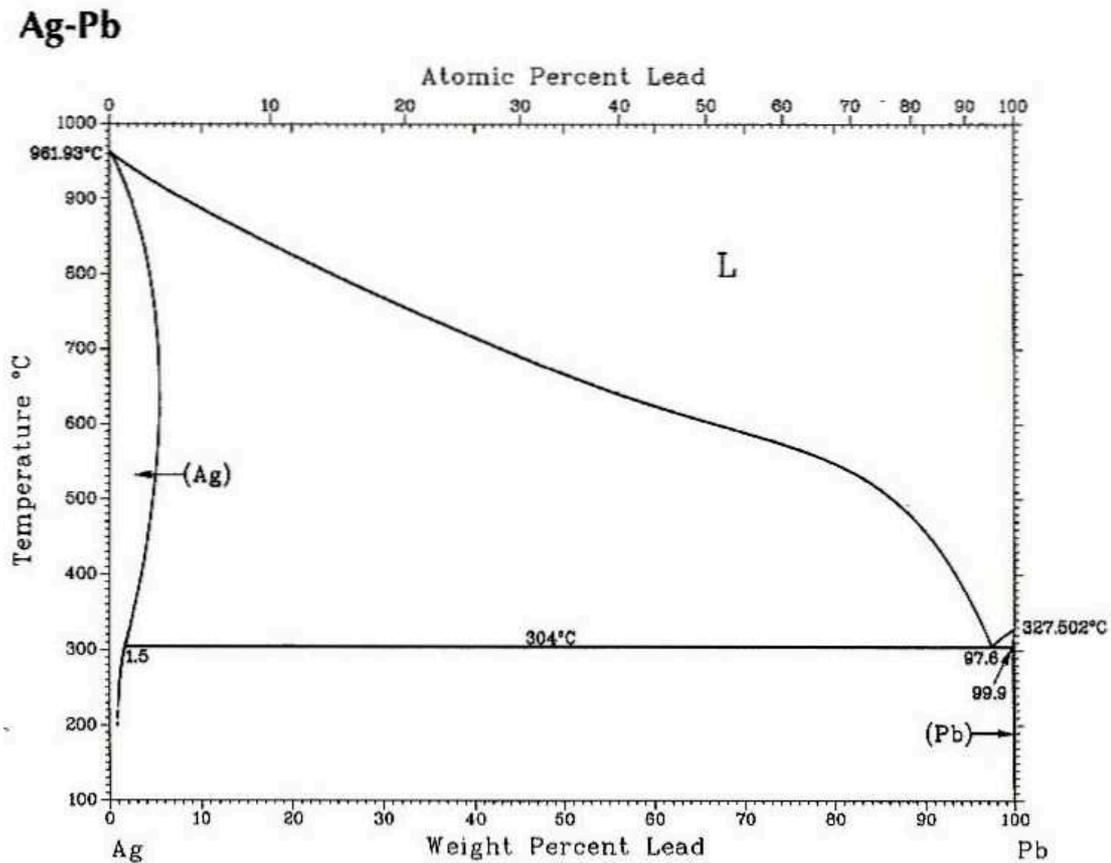


Abbildung 2.23: Phasendiagramm Ag-Pb [41]

- Zinn-Blei-Silber

Im System Sn-Pb-Ag existiert ein ternäres Eutektikum bei 1.5 % Ag und 36.43% Pb. Die eutektische Temperatur beträgt 177.3 °C [40]. Die Zusammensetzung der einzelnen eutektischen Spezies bei dieser Temperatur ist aus Tabelle 2.4 ersichtlich. Abbildung 2.24 zeigt die Liquidusprojektion des Systems Sn-Pb-Ag.

Tabelle 2.4: Eutektische Phasen im System Sn-Pb-Ag [40]

Phase	Ag [%]	Pb [%]	Sn [%]
Liquid	1.50	36.34	62.16
Ag ₃ Sn	73.17	0	26.83
(Pb)	0.01	82.34	17.65
(Sn)	0.04	3.24	96.72

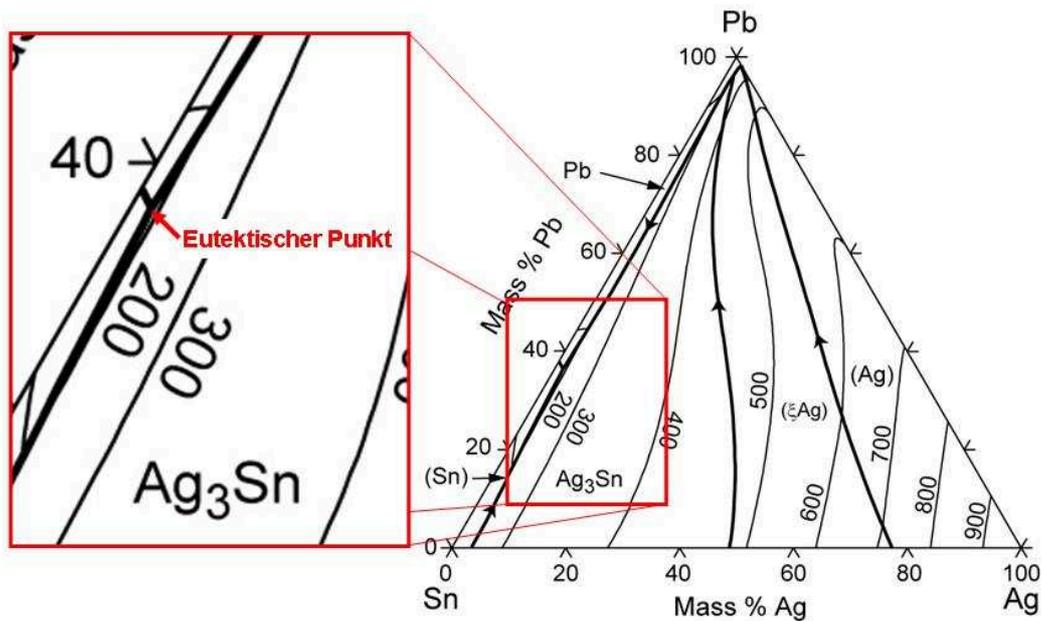


Abbildung 2.24: Liquidusprojektion des ternären Systems Sn-Pb-Ag [40]

Das Lot Sn₆₂Pb₃₆Ag₂ erstarrt unter Bildung eines geringen Anteils an primären Ag₃Sn, da je nach Legierungslage innerhalb des Toleranzfensters mit einem Silberüberschuss von 0.3 % bis 0.7 % zu rechnen ist. Der Hauptteil der Schmelze erstarrt jedoch eutektisch unter der Bildung von Ag₃Sn und Zinn-Mischkristallen, die hauptsächlich Blei gelöst haben, sowie Bleimischkristallen, welche hauptsächlich Zinn beinhalten.

- Kupfer-Zinn

Im für Kupfer-Tauchverzinnungsprozesse relevanten Temperaturbereich bis ca. 300 °C können Zinn und Kupfer die zwei intermetallischen Phasen ϵ (CuSn₃) und η (Cu₆Sn₅) bzw. η' unterhalb von 186 °C bilden, was aus dem folgenden Phasendiagramm in Abbildung 2.25 ersichtlich ist.

Sobald im Beschichtungsprozess das flüssige Lot die Kuperoberfläche benetzt, bildet sich an der Grenzfläche zwischen Lot und Kupfer eine dünne Schicht aus intermetallischen Zinn-Kupfer-Verbindungen. Diese bilden in weiterer Folge die stoffschlüssige Verbindung zwischen Lot und Kupfer. Gleichzeitig löst sich die intermetallische Phase wieder im Lot auf. In der Folge ergibt sich eine Kupferanreicherung im Lotbad.

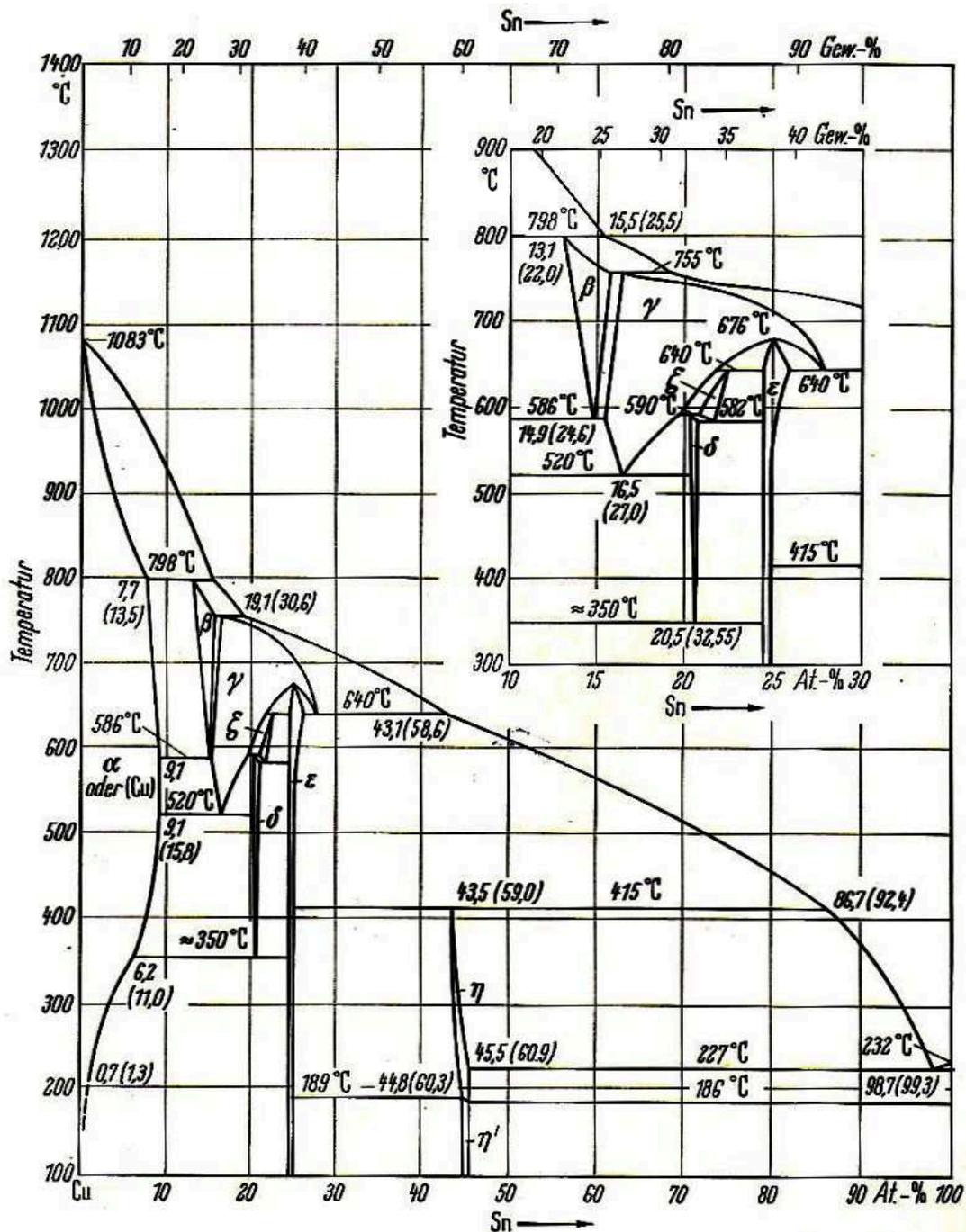


Abbildung 2.25: Phasendiagramm Kupfer-Zinn [42]

Wird eine binäre Legierung wie SnAg als Lot eingesetzt, entsteht durch die Kupferanreicherung eine ternäre SnAgCu-Lotlegierung. Im Fall von SnPbAg führt dieser Effekt zu einer SnPbAgCu-Beschichtung. Die sich im Lotbad einstellende Kupferkonzentration ergibt sich als Funktion der Ausgangszusammensetzung des Lotes, der Temperatur, der Strömungsverhältnisse an der Grenzfläche und dem Massentransport von frischem Lot in das Lotbad sowie von kupferhaltigem Lot, das als am Draht haftende Beschichtung dem Lotbad entnommen wird.

Für die technische Umsetzung hat dieser Effekt weit reichende Konsequenzen. Es ist nicht möglich, kupferfreie Lote auf der Drahtoberfläche abzuscheiden. Durch das komplexe dynamische Gleichgewicht lässt sich der Kupfergehalt in der Praxis kaum konstant halten. Wenn der Kupfergehalt möglichst klein bleiben soll, ist dies am effektivsten über eine Verringerung der Beschichtungstemperatur möglich, da so die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers verlangsamt werden kann. Niedrigere Beschichtungstemperaturen bedingen jedoch längere Benetzungszeiten. Aus diesem Grund ist je nach getauchter Drahtlänge und Prozessgeschwindigkeit eine Mindesttemperatur erforderlich [23].

Nach der Erstarrung wird das Wachstum der intermetallischen Schicht kontrolliert durch die Diffusion der Reaktionsteilnehmer durch die bereits bestehende Schicht [43]. Die Schichtdicke d zum Zeitpunkt t lässt sich über die Gleichung

$$d = d_0 + k\sqrt{t} . \quad (2.2)$$

beschreiben, wobei d_0 die Anfangsdicke bei $t = 0$ und k die Wachstumskonstante bei einer bestimmten Temperatur T ist. Die Temperaturabhängigkeit von k ergibt sich aus

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

mit k_0 als Faktor, Q der Aktivierungsenergie, R der idealen Gaskonstante und T der Temperatur in Kelvin [43].

Beide aus dem Phasendiagramm Kupfer-Zinn (Abbildung 2.25) zu erwartenden intermetallischen Phasen können in den Gefügen warm ausgelagerter Lötstellen nachgewiesen werden, wie in Abbildung 2.26 zu erkennen ist.



Abbildung 2.26: Lichtmikroskopischer Querschliff eines SnAgCu-Lot auf einem Kupfersubstrat nach 500 h künstlicher Alterung bei 200 °C [44]

Die lichtmikroskopische Aufnahme zeigt eine 500 Stunden bei 200 °C gealterte Lötverbindung aus SnAgCu-Lot auf einem Kupfersubstrat. Unten im Bild ist rötlich das Kupfer zu erkennen. Darüber liegen die kupferreiche intermetallische Cu_3Sn -Schicht (grau) und das zinnreichere Sn_6Cu_5 (weiß), gefolgt von der über 100 μm starken Lotschicht [44].

Im Fall von SnPbAg-Lot auf Kupfersubstrat kann mit einer Mikrostruktur aus Zinn- und Bleimischkristallen, Ag_3Sn und Cu_6Sn_5 gerechnet werden.

Abbildung 2.27 zeigt die Mikrostruktur einer Sn62Pb36Ag2-Lötstelle mit einem Bleidendriten im Zentrum des Bildes. Dieser ist umgeben von einem feinkörnigen eutektischen Gefüge sowie einer Ag_3Sn -IMC oben rechts und einer Cu_6Sn_5 -IMC in der Mitte des Bildes.

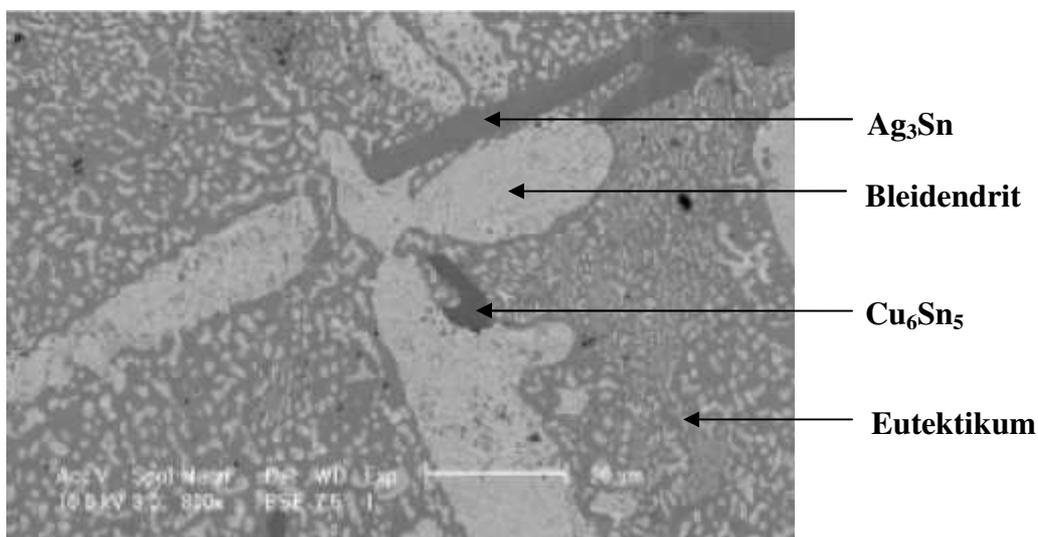


Abbildung 2.27: Gefüge einer Sn62Pb36Ag2-Lötstelle [45]

Einen Detailausschnitt des Gefüges aus Abbildung 2.27 zeigt Abbildung 2.28. Das Kreuz mit dem Buchstaben G kennzeichnet eine eutektische Ag_3Sn -IMC [45].

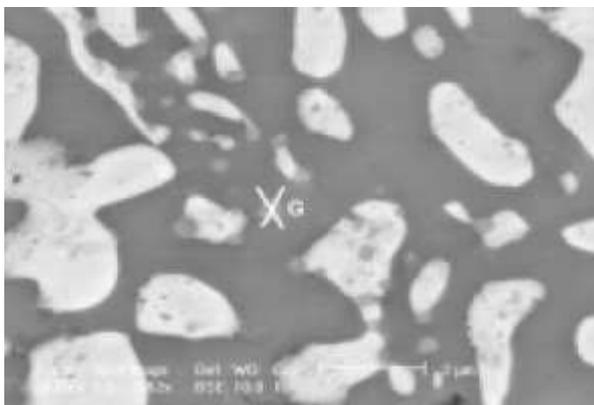


Abbildung 2.28: Gefüge einer Sn62Pb36Ag2-Lötstelle [45]; Detail aus Abbildung 2.27

2.9 Zellverbinder unter zyklischer mechanischer Beanspruchung

Bei zyklischer Beanspruchung versagen Werkstoffe bereits bei Spannungen und Dehnungen, die deutlich unter den im Zugversuch ermittelten Kennwerten, wie Zugfestigkeit (R_m) und Gleichmaßdehnung (A_g), liegen. Selbst bei Beanspruchungen unterhalb der Streck- oder Dehngrenze sind Schädigungen beobachtbar [46]. Die Vorgänge im Werkstoff bis zum Bruch unter zyklischer Belastung werden als Ermüdung bezeichnet.

Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, unterliegen Zellverbinder in PV-Modulen einer zyklischen Biegewechselbeanspruchung. Diese ist überwiegend dehnungskontrolliert [4]. Wenn von einem Temperaturzyklus pro Tag ausgegangen wird, ergeben sich für die von den Herstellern garantierte Lebensdauer von 20 bis 25 Jahren Lastspielzahlen von ca. 10^4 .

Die Wechselbelastungen, die ein Werkstoff erträgt, sind stark von der Dehnungsamplitude abhängig. Treten signifikante plastische Dehnungsanteile auf, versagen metallische Werkstoffe im Regelfall, bevor 10^4 Lastwechsel erreicht werden. In diesem Bereich spricht man von Kurzzeitermüdung oder „Low Cycle Fatigue“ (LCF). Im LCF-Bereich kann das Ermüdungsverhalten gut durch das Manson-Coffin-Gesetz

$$\varepsilon_{a,p} = \varepsilon_B^* \cdot (2 \cdot N_B)^c \quad (2.4)$$

beschrieben werden [47]. Hierbei ist $\varepsilon_{a,p}$ die plastische Dehnungsamplitude, ε_B^* der Ermüdungsdehnungskoeffizient, welcher proportional zur wahren Bruchdehnung ist. Der Exponent c ist der Ermüdungsdehnungsexponent und N_B die Zyklenzahl bis zum Bruch [47]. Die plastische Dehnungsamplitude ist im LCF-Bereich die hauptsächlich werkstoffschädigende Größe.

Das Manson-Coffin-Gesetz wurde für viele Werkstoffe bestätigt. Abbildung 2.29 zeigt dies unter anderem für OFHC-Kupfer (oxygen-free high conductivity copper), wobei $\Delta\varepsilon_{pl}$ die doppelte plastische Dehnungsamplitude $\varepsilon_{a,p}$ über N_B aufgetragen ist [48].

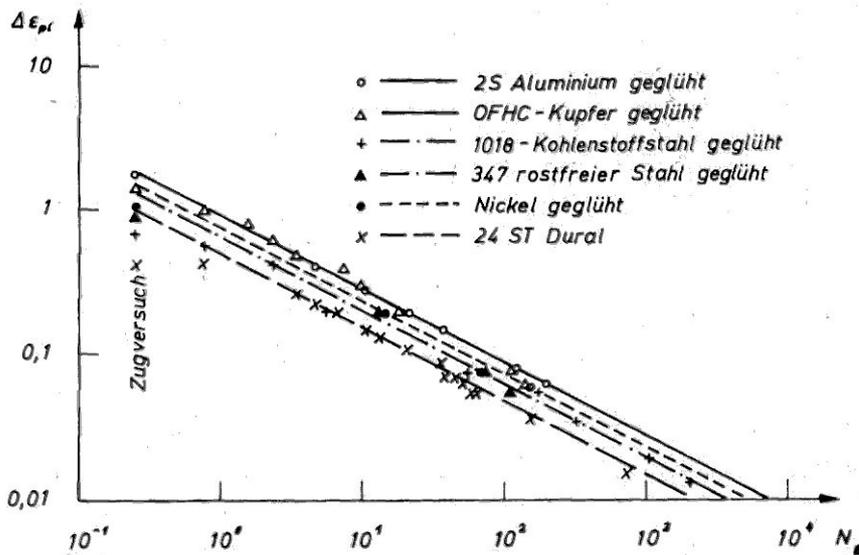


Abbildung 2.29: Manson-Coffin-Gesetz für einige Werkstoffe [48]

Ist der elastische Anteil der Dehnungsamplitude der dominierende Anteil der Belastung, werden höhere Zyklenzahlen erreicht, und es wird von Langzeitermüdung beziehungsweise „High Cycle Fatigue“ (HCF) gesprochen [47]. Im HCF-Bereich lässt sich das Ermüdungsverhalten gut durch das Basquin-Gesetz

$$\sigma_a = \sigma_B^* \cdot (2 \cdot N_B)^b \quad (2.5)$$

beschreiben. Hierbei ist σ_a die wahre Dehnungsamplitude, σ_B^* der Ermüdungsfestigkeitskoeffizient, welcher in etwa mit der wahren Reißfestigkeit korreliert, und b der Ermüdungsfestigkeitsexponent [47].

Die Gesamtdehnungsamplitude $\varepsilon_{a,t}$ ergibt sich aus

$$\varepsilon_{a,t} = \varepsilon_{a,p} + \varepsilon_{a,e} \quad (2.6)$$

wobei $\varepsilon_{a,e}$ die elastische Dehnungsamplitude ist. Nach dem Hooke'schen Gesetz

$$\sigma_a = E \cdot \varepsilon_{a,e} \quad (2.7)$$

unter Einbeziehung des Elastizitätsmodul E ergibt sich die Gesamtdehnungsamplitude zu

$$\varepsilon_{a,t} = \frac{\sigma_B^*}{E} \cdot (2 \cdot N_B)^b + \varepsilon_B^* \cdot (2 \cdot N_B)^c \quad (2.8)$$

Gleichung 2.8 beschreibt das Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe über einen weiten Bereich von Dehnungsamplituden [47].

Ergebnisse von dehnungsgesteuerten Ermüdungsversuchen liegen im Dehnungswöhlerschaubild auf einer sich aus der Gleichung (2.8) ergebenden Kurve, wie dies in Abbildung 2.30 zu sehen ist.

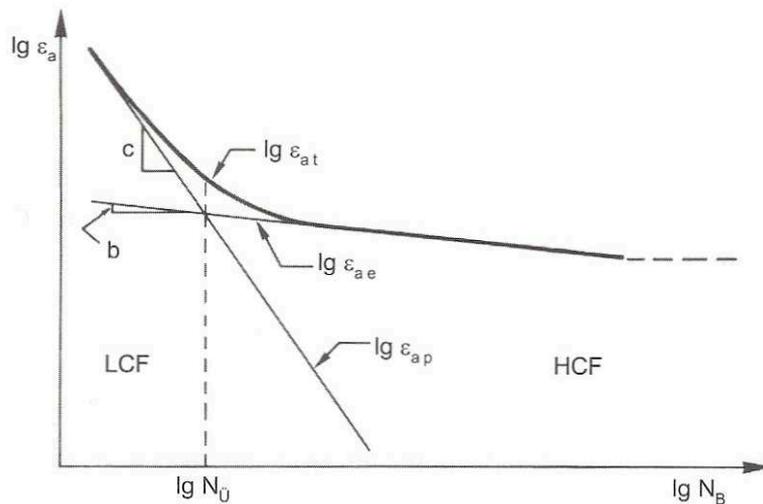


Abbildung 2.30: Schematische Dehnungswöhlerkurve für Mittelspannung und Mitteldehnung gleich null [47]

Im Bereich hoher Gesamtdehnungsamplituden und den daraus resultierenden niedrigen Zyklenzahlen ist der elastische Anteil vernachlässigbar. Im Gegensatz dazu ist bei hohen Zyklenzahlen beziehungsweise niedrigen Gesamtdehnungsamplituden der plastische Anteil fast verschwindend klein. Die Übergangszyklenzahl $N_{\dot{U}}$ kennzeichnet den Übergang zwischen diesen beiden Bereichen und stellt somit die Grenze zwischen LCF und HCF dar. Für viele Werkstoffe liegt die Übergangszyklenzahl im Bereich 10^3 bis 10^4 Zyklen. Sie kann aber für hochfeste Werkstoffe auch deutlich niedriger liegen. Werkstoffe mit niedriger Festigkeit und hoher Duktilität weisen größere Übergangszyklenzahlen auf als hochfeste Werkstoffe mit niedriger Duktilität [47].

Für den Ermüdungswiderstand von Zellverbindern in Photovoltaikmodulen sind die oben besprochenen Zusammenhänge aus folgenden Gründen relevant. In den letzten Jahren wurden die Dehngrenzen der eingesetzten Verbinder kontinuierlich gesenkt. Damit verbunden ist im Regelfall ein Rückgang der Bruchdehnung, da die Reduzierung der Dehngrenzen über höhere Korngrößen erreicht wurde. Aufgrund der niedrigeren Duktilität solcher Materialien ist mit niedrigerem Ermüdungswiderstand im LCF-Bereich zu rechnen, wie dies auch von S. Aoyama und R. Urao [49] mittels Biegewechselversuchen an sauerstofffreiem Kupfer gezeigt wurde.

Die geringen Dehngrenzen gehen im Normalfall mit niedrigeren Zugfestigkeiten einher. Aus diesem Grund ist auch im HCF-Bereich mit einer Verschlechterung der Ermüdungseigenschaften zu rechnen [47].

3 Versuchsdurchführung

Zur Untersuchung des Wärmebehandlungsverhaltens und der sich daraus ergebenden statischen und dynamischen mechanischen Eigenschaften von Zellverbindern für PV-Module wurden für diese Arbeit mit Lot beschichtete und unbeschichtete Kupferflachdrähte gefertigt. Die gefertigten Proben wurden zunächst hinsichtlich Schichtaufbau und Kupfergefüge charakterisiert und im Anschluss daran in Bezug auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. Die hierbei gewählte Vorgehensweise wird in den folgenden Absätzen erläutert.

3.1 Probenherstellung

Die Herstellung der Proben erfolgte ausschließlich mit Vormaterialien, Maschinen und Prozessen aus der industriellen Serienfertigung, um größtmögliche Vergleichbarkeit zu unter realen Produktionsbedingungen hergestellten Materialien zu gewährleisten.

Als Versuchsdimension wurde eine Kupferkernabmessung von 2.0 mm Breite und 0.13 mm Dicke gewählt. Beschichtet wurden die Kupferdrähte mit 15-25 μm Sn62Pb36Ag2. Die angegebene Schichtstärke bezieht sich auf die dickste Stelle in der Mitte der Drahtbreite. Bei der gewählten Dimension und Beschichtungsdicke handelt es sich um eine durchaus verbreitete Spezifikation zur Verarbeitung von Solarzellen mit drei Busbars.

Die Fertigung erfolgte dabei in zwei Schritten, auf die in den Kapiteln 3.1.2 und 3.1.3 näher eingegangen wird. Variiert wurden die Wärmebehandlung, die eingesetzte Kupferqualität und der Beschichtungszustand.

3.1.1 Ausgangsmaterialien

Zur Herstellung der Proben wurde als Ausgangsmaterial Kupferrunddraht mit einem Durchmesser von 1.25 mm verwendet, der von der Nexans Deutschland GmbH bezogen wurde. Es kamen zwei verschiedene Kupferqualitäten (Cu-ETP1 und Cu-OF1) zum Einsatz.

Die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Vormaterialien laut Herstellerangabe ist in Tabelle 3.1 festgehalten und den Anforderungen der anzuwendenden Norm gegenübergestellt.

Tabelle 3.1: Chemische Analyse der verwendeten Vormaterialien lt. Nexans

Element	Cu-ETP1	Cu-OF1	EN 13602:2002 [18]
Cu	> 99.99 %	> 99.99 %	Rest
O	< 400 ppm	< 10 ppm	< 400 ppm (Cu-ETP1) wasserstoffbeständig nach EN 1976
Ag	< 15 ppm	< 10 ppm	< 25 ppm
Se	< 1.0 ppm	< 0.5 ppm	< 2.0 ppm
Cr	< 1.5 ppm	< 0.5 ppm	
As	< 0.5 ppm	< 0.5 ppm	< 5 ppm
Ni	< 2.0 ppm	< 1.0 ppm	
Co	< 2.0 ppm	< 0.5 ppm	
Te	< 2.0 ppm	< 1.0 ppm	< 2.0 ppm
Mn	< 1.5 ppm	< 1.0 ppm	
P	< 1.5 ppm	< 3.0 ppm	
Fe	< 3.0 ppm	< 5.0 ppm	< 10 ppm
S	< 3.0 ppm	< 5.0 ppm	< 15 ppm
Bi	< 2.0 ppm	< 0.5 ppm	< 2.0 ppm
Sb	< 4.0 ppm	< 1.0 ppm	< 4.0 ppm
Pb	< 2.0 ppm	< 3.0 ppm	< 5 ppm
Sn	< 2.0 ppm	< 0.5 ppm	
Cd	< 1.5 ppm	< 1.0 ppm	
Si	< 2.0 ppm	< 0.3 ppm	
Zn	< 2.0 ppm	< 2.0 ppm	

3.1.2 Zieh- und Walz-Prozess

Der erste Arbeitsgang ist ein kombinierter Zieh- und Walzprozess. Die eingesetzte Anlage besteht aus einer vierstufigen Ziehanlage aus dem Ulbrich-Anlagenbau in Kombination mit einem viergerüstigen Flachdrahtwalzwerk der Firma Bühler Würz Kaltwalztechnik GmbH. Da in den vier Walzgerüsten nur in der Dickenrichtung verformt wird, ist ein Ausgangsdurchmesser von 0.81 mm vor dem ersten Walzstich notwendig, um die gewünschte Breite zu erreichen. Dieser Durchmesser wird über die vier dem Walzen vorgelagerten Ziehstufen eingestellt. Die verwendete Anlage ist mit einer Reinigungsstrecke ausgestattet, in der überhitzter Wasserdampf zur Reinigung der Oberfläche eingesetzt wird. Im Anschluss an die Reinigung wird der Draht mit Hilfe von Druckluft und Heißluft getrocknet, um eine problemlose Weiterverarbeitung zu gewährleisten. Sowohl die Breite als auch die Dicke

werden mit Hilfe der in die Linie integrierten Messmittel kontinuierlich überwacht. Die gemessenen Dickenschwankungen bei der Herstellung der Versuchsmaterialien waren $\pm 3 \mu\text{m}$, die Breitenabweichungen $\pm 0.05 \text{ mm}$. Am Ende dieses Prozessschrittes wird das Material annähernd lagengerecht auf Spulen mit 600 kg Fassungsvermögen gespult.

Zur Herstellung der Dimension 2.0 mm x 0.13 mm wurden die in Tabelle 3.2 aufgezeigten Umformschritte angewendet. Pro Legierung wurden 200 kg Flachdraht für die Untersuchungen hergestellt.

Tabelle 3.2: Umformschritte der Walzdrahtherstellung

Arbeitsschritt	Durchmesser bzw. Dicke	Flächen- bzw. Dickenverformung
Startdimension	1.25 mm	- -
Ziehen	1.10 mm	22.56 %
Ziehen	1.00 mm	17.36 %
Ziehen	0.89 mm	20.79 %
Ziehen	0.81 mm	17.17 %
Walzen	0.42 mm	48.15 %
Walzen	0.275 mm	34.52 %
Walzen	0.185 mm	32.73 %
Walzen	0.130 mm	29.73 %
Enddimension	2.0 mm x 0.13 mm	Gesamtverlängerung = 90.3 %

3.1.3 Wärmebehandlungs- und Beschichtungsprozess

Der anschließende Prozess wird auf einer zweiten Anlage realisiert. Das Kernstück der Anlage sind zwei Plasma-Glühkammern der Firma Plasmait GmbH. Die restliche Anlagentechnik stammt aus dem Ulbrich Anlagenbau. In den Plasmakammern, in denen der Draht einer Reinigung und Wärmebehandlung unterzogen wird, herrscht ein Unterdruck von wenigen Millibar. Um Oxidation während der Wärmebehandlung zu vermeiden, wird eine reine Stickstoff-Atmosphäre eingesetzt. In der Glühkammer wird durch das Anlegen einer hochfrequenten, gepulsten Spannung an die Reaktorwände ein Stickstoffplasma gezündet. Durch den so erzeugten Ionenbeschuss wird der Draht stark erwärmt. Gleichzeitig wird durch den Sputtereffekt der Ionen, die Anwesenheit von Radikalen sowie die hohen Temperaturen und den gegebenen Unterdruck die Drahtoberfläche von Verunreinigungen befreit und aktiviert. Dies ermöglicht in weiterer Folge die Benetzung des Drahtes durch das flüssige Lot ohne Einsatz von Flussmitteln.

Insgesamt besteht der Prozess aus folgenden Teilschritten:

- Abspulen des Materials
- Wärmebehandlung im Stickstoffplasma
- Drahtkühlung
- Verzinnung im Tauchbad
- Schichtstärken-Einstellung am noch schmelzflüssigen Zinnüberzug
- Reckrichten
- Vollautomatisches Wickeln auf Lieferspulen

Die dafür verwendete Anlage ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

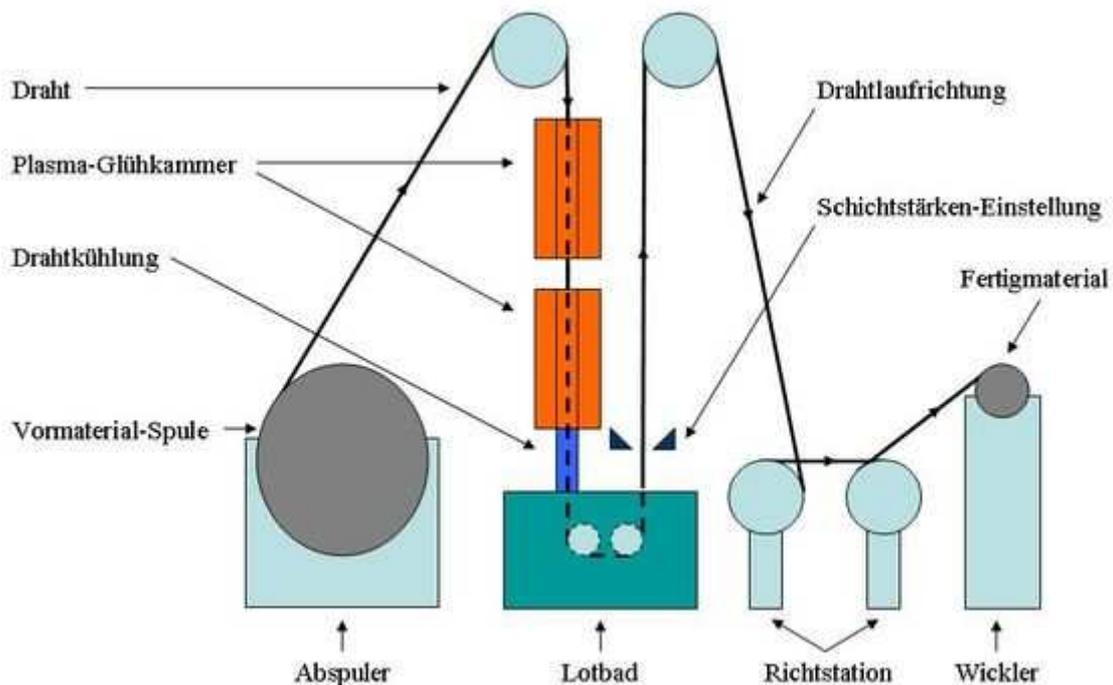


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Glüh-Beschichtungsanlage

Im Rahmen dieser Arbeit war es das Ziel der Glühung, Proben mit unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen zu erzeugen. Das Spektrum sollte nach Möglichkeit den Bereich beginnender Rekristallisation bis zur Grobkornglühung abdecken. Alle Versuche wurden mit einer konstanten Anlagengeschwindigkeit von 2 m/s durchgeführt.

Auf Grund der Tatsache, dass zum Zünden des Plasmas eine gewisse Mindestleistung notwendig ist, ist die umsetzbare Leistung nach unten limitiert. Auch die maximal einkoppelbare Leistung ist begrenzt, wofür neben der hohen Drahttemperatur, die sich durch die hohe eingebrachte Leistung ergibt, auch die notwendige Drahtspannung sowie systemimmanente Prozessschwankungen verantwortlich sind. Im oberen Grenzbereich der Glühtemperatur

können geringe Querschnittsänderungen oder Schwankungen im Energieeintrag zu lokalen Überschreitungen des Schmelzpunktes des Kupfers und somit zu Drahtbruch führen.

Die eingekoppelte Leistung kann über die Prozessgeschwindigkeit und die Drahtdimension zu Vergleichszwecken skaliert werden. Es ergibt sich so eine Vergleichsgröße der Dimension $[J/mm^3]$, welche im Weiteren als Glühleistung bezeichnet wird. Die Behandlungszeit in der Plasmaglühe resultiert aus der Länge der Plasmakammern und der gewählten Prozessgeschwindigkeit von 2 m/s. Die resultierende Behandlungszeit beträgt 0.5 Sekunden.

Die Probenmatrix mit den verwendeten Glühleistungen ist in Tabelle 3.3 dargestellt.

Von beiden Versuchsmaterialien wurden sowohl beschichtete als auch unbeschichtete Proben hergestellt. Zur Fertigung der blanken Proben wurde der Draht nicht durch das Lotbad geführt. Hierzu wurde das Lotbad nach unten abgesenkt. Da der Draht vor der Verzinnung bereits auf die Lottemperatur von 220 °C abgekühlt wird, wird durch das Fehlen der Verzinnung nur die weitere Abkühlung ab dieser Temperatur leicht beschleunigt. Der restliche Prozess bleibt unverändert.

Tabelle 3.3: Probenmatrix Glühversuche, Prozessgeschwindigkeit 2 m/s

Glühleistung [J/mm ³]	Beschichtet		Unbeschichtet	
	Cu-OF1	Cu-ETP1	Cu-OF1	Cu-ETP1
1.50	X	X	X	X
1.75	X	X	X	X
2.00	X	X	X	X
2.25	X	X	X	X
2.50	X	X	X	X
3.00	X	X	X	X
4.00	X	X	X	X
5.00	X	X	X	X
6.00	X	X	X	X
7.00	X	--	X	--

X.....durchgeführt
 --.....nicht realisierbar

Glühleistungen von 7 J/mm³ konnten mit der Legierung Cu-ETP1 nicht dargestellt werden, da kein stabiler Prozess mehr erreicht werden konnte. Es traten bereits vor Erreichen der Liniengeschwindigkeit von 2 m/s Drahtbrüche auf. Auch bei der Verwendung von Cu-OF1 kam es bei 7.00 J/mm³ nach kurzer Laufzeit zu Drahtbrüchen. Es konnte aber genug Draht für die weiteren Versuche sichergestellt werden.

3.2 Untersuchungsmethodik und Equipment

3.2.1 Metallographische Untersuchung

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Lotbeschichtung wurden am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben und am Kompetenzzentrum für elektrochemische Oberflächentechnologie GmbH (CEST), Wiener Neustadt, durchgeführt. Diese Untersuchungsmethode wurde gewählt, da lichtmikroskopische Untersuchungen eine zu geringe Auflösung bieten und keinen Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der gefundenen Gefügebestandteile zulassen.

Für die Beurteilung des Kupfergefüges wurde ein optisches Auflichtmikroskop (Olympus, BX51M) mit fünfzig- bis eintausendfacher Vergrößerung eingesetzt. Die Präparation der Proben erfolgte mittels Kalteinbettung (Technovit 4002) und anschließender halbautomatischer Präparation auf einem Schleif- und Polierautomaten (Bühler, Beta Grinder-Polisher & Vector Power Head). Die Präparation erfolgte in 6 Schritten, wobei die Endpolitur mit einer kolloidalen 0,05 µm Aluminiumoxid-Suspension erfolgte.

Anschließend wurden die Schriffe im Ultraschallbad mit Alkohol gereinigt und mit Warmluft getrocknet. Die Ätzung erfolgte mit einer Ätzlösung bestehend aus H₂O, Natriumthiosulfat und Kaliummetabisulfit, wobei die benötigten Ätzzeiten stark vom Wärmebehandlungszustand der Proben abhängig waren. Grobkörnige Proben zeigten bereits nach 30 s gut entwickelte Gefüge, während die feinkörnigsten Proben bis zu 120 s geätzt werden mussten.

Die Gefügebeurteilung erfolgte an digitalen Photographien der Querschliffe. Zur Bestimmung der mittleren Korngröße wurden mit Hilfe der Linienschnittmethode nach EN ISO 2624 [50] pro Wärmebehandlungszustand ca. 300 Körner vermessen. Auf Grund der im Verhältnis zur Probendicke teils hohen Korngröße wurden die Schnittlinien parallel zur Breitenachse des Drahtes, in der Mitte der Probe, gezogen.

3.2.2 Zugversuch

Für die Durchführung der Zugversuche wurde eine Zugprüfmaschine der Firma Messphysik (Typ: Retrofit 10 kN) eingesetzt, welche mit einer 1kN Kraftmessdose und einem Videoextensometer ausgerüstet ist. Die Prüfbedingungen wurden weitgehend konform zu der zum Zeitpunkt der Versuche gültigen Norm DIN EN 10002-1:2001-12 Anhang C [51] gestaltet. Geprüft wurden Probenabschnitte des fertigen Drahtes. Um im elastischen Bereich der Zugversuchskurve verlässliche Dehnungsmessungen mit dem Videoextensometer zu ermöglichen, war es notwendig, Vorspannungen von 20 MPa zu verwenden.

Im Detail ergaben sich daraus die folgenden Prüfbedingungen:

- Einspannlänge: 130 mm
- Ausgangsmesslänge: 100 mm
- Vorspannung: 20 MPa
- Prüfgeschwindigkeit bis Vorlast: 1 mm/min
- Prüfgeschwindigkeit ab Vorlast: 5 MPa/sec
- Prüfgeschwindigkeit ab $R_{p0.2}$: 5 %/min
- Prüfgeschwindigkeit ab R_{p1} : 10 %/min

An jedem erzeugten Probenzustand wurden auf diese Art zehn Zugprüfungen durchgeführt.

Eine Abweichung zur oben genannten Norm ergibt sich in Bezug auf die zur Berechnung der Spannungen herangezogene Querschnittsfläche. Die Beschichtung handelsüblicher Solardrähte kann stark variieren und einen Flächenanteil von bis zu 30 % erreichen. Im vorliegenden Fall sind es etwa 20 %. Wie in Kapitel 2.3 bereits dargestellt, stellt die Dehngrenze der Drähte einen wichtigen Parameter für deren Verarbeitbarkeit im String-Prozess dar. Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Produkten mit unterschiedlicher Schichtstärke bezüglich dieses wichtigen Parameters ist relativ gut gewährleistet, wenn für die Berechnung der Spannungen ausschließlich die Kupfer-Querschnittsfläche verwendet wird. Wenn hingegen die Dicke der Beschichtung in der Querschnittsfläche für die Zugprüfung berücksichtigt wird, können Schichtstärkenunterschiede die Unterschiede zwischen zwei Produkten hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften des Kupferkerns überdecken.

Weiters entspricht die Querschnittsfläche des Kupfers nicht einem perfekten Rechteck. Die ungewalzten Seitenflächen weisen keine definierte Geometrie auf. Ihre Form ergibt sich aus dem Walzprozess, da nicht allseitig, sondern nur zweiseitig gewalzt wird. Die daraus resultierenden Unterschiede zwischen der idealen und realen Geometrie wurden im metallographischen Querschliff untersucht. Es wurden Abweichungen von 0.7 – 0.9 % gemessen. Da die Geometrie der Proben nicht eindeutig definiert ist, und diese sich noch dazu durch die aufgebrauchte Beschichtung einer direkten, zerstörungsfreien Messung an der Probe entzieht, wird in der Norm SEMI PV19-0811 [52] empfohlen, die Nennabmessungen des Kupferdrahtes (Nennbreite und Nenndicke) für die Bestimmung des Ausgangsquerschnittes heranzuziehen.

Alle hier verwendeten Querschnittsflächen verstehen sich also als Produkt der Nennbreite von 2.000 mm und der Nenndicke von 0.130 mm des Kupferkerns. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird darauf nicht mehr gesondert hingewiesen.

3.2.3 Wechselbiegetest

Auf die Zellverbinder wirken im Modul zyklische Biegebelastungen aufgrund wechselnder Temperaturen und der daraus resultierenden Verschiebungen der Solarzellen zueinander, wie in Kapitel 2.4 beschrieben. Die hierbei auftretenden plastischen Dehnungen liegen zwischen 0.3 und 1 % [3] und können zu Ermüdungsbrüchen der Zellverbinder führen.

Vor diesem Hintergrund wurde entschieden, Ermüdungsversuche an Zellverbindern mit Hilfe einer Wechselbiege-Prüfeinrichtung durchzuführen. Unterschiedliche Randfaserdehnungen sollen dabei über verschiedene Biegeradien verwirklicht werden. Das Prüfgerät wurde so konzipiert, dass es für die Qualitätssicherung weiterverwendet werden kann.

Die Normen, welche als Ausgangspunkt für die Konstruktion eines entsprechenden Wechselbiegeprüfstandes herangezogen wurden, sind: DIN EN ISO 7799:2000-07 [53], sie definiert Prüfbedingungen für Bleche und Bänder unter 3 mm Dicke, und DIN ISO 7801:2008-10 [54] für Drähte mit einem Minstdurchmesser von 0.3 mm. Es wurde versucht, sich den vorgeschlagenen Testbedingungen weitgehend anzunähern. Beide Standards schlagen den in Abbildung 3.2 dargestellten Prüfaufbau vor.

Die Probe wird dabei zwischen zwei Spannbacken gehalten. An diese schließen Biegezyylinder mit einem definierten Radius an. Der Abstand der Biegeachse vom oberen Ende der Biegezyylinder beträgt 1 mm. Die Spannbacken stehen gegenüber den Biegezyindern um 0.1 mm vor. Mit Hilfe eines Mitnehmers, der ein Führungsloch für die Probe aufweist, wird diese wechselseitig um die Radien gebogen.

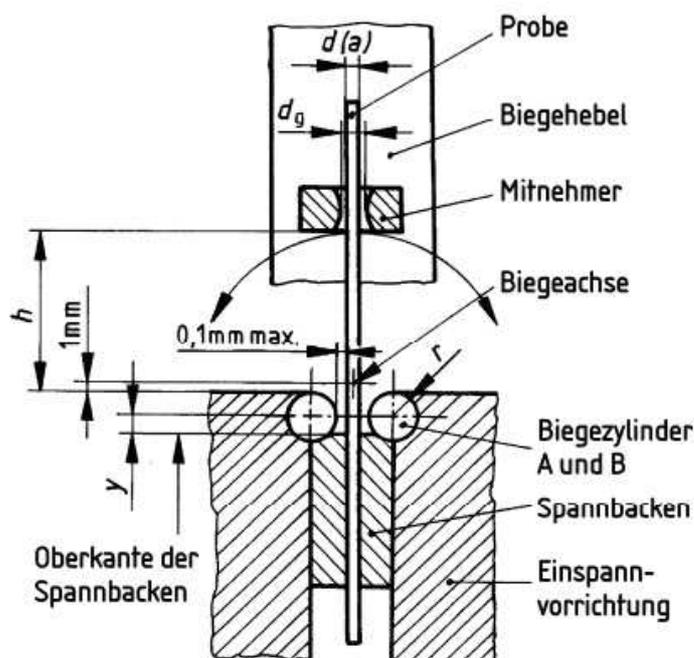


Abbildung 3.2: Aufbau Hin- und Herbiegegerät nach DIN EN ISO 7799:2000-07 [53]

Da die in dieser Arbeit zu untersuchenden Proben eine geringe Dicke und Steifigkeit aufweisen, ist es nicht möglich, das Anschmiegen der Proben an Biegezyylinder mit kleinen Radien ausschließlich über den Mitnehmer zu gewährleisten. Beide Normen [53] [54] sehen in diesem Fall vor, die Probe unter einer definierten Vorlast von maximal 2 % der Nennzugfestigkeit zu halten. Dies entspricht bei den hier untersuchten Proben (Breite: 2 mm, Dicke 0.13 mm, Zugfestigkeit 220 bis 450 N/mm²) einer Zugspannung von 4.4 bis 9 N/mm² beziehungsweise einer Vorspannkraft von 1.4 bis 2.34 N.

Vorversuche haben gezeigt, dass reproduzierbarere Ergebnisse erreicht werden, wenn auf den Mitnehmer verzichtet wird, und das Anschmiegen der Proben an den Biegeradius rein über eine Zugbelastung der Probe realisiert wird. Dazu wurde der in Abbildung 3.2 dargestellte Aufbau so verändert, dass die Proben hängend geprüft werden können. Die restlichen Anforderungen an die Geometrie der Prüfvorrichtung wurden aus der Norm übernommen.

Entgegen der Darstellung in den oben angeführten Normen wird nicht die Probe bewegt, sondern die Klemme rotiert um den in der Norm definierten Drehpunkt. Die Probe ist am oberen Ende eingespannt und am unteren Ende ist ein auf den Standort geeichtes Gewicht zur Aufbringung einer definierten Zugkraft angebracht.

Abbildung 3.3 zeigt eine schematische Darstellung des veränderten Versuchsaufbaus.

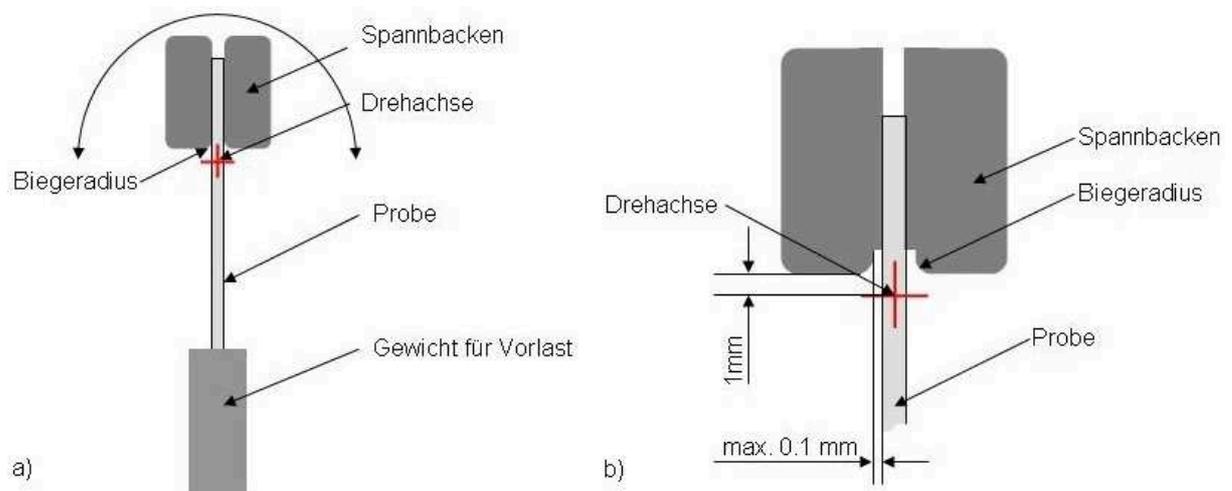


Abbildung 3.3: Prinzipskizze Hin- und Herbiegegerät, a) Übersicht, b) Detail

Die verwendeten Gewichte erlauben eine Vorspannung des Drahtes mit einer Kraft von 0.1 bis 5 N in Schritten von 0.1 N. Der Prüfstand wurde so konzipiert, dass die Versuche halbautomatisch durchgeführt werden können. Dazu wurden die Spannbacken mit einem pneumatischen Schließ- und Öffnungsmechanismus und einem elektrischen Antrieb für die Rotationsachse ausgestattet. Die Zyklenzahl bis zum Bruch wird elektronisch mitgezählt. So ist auch die Durchführung von Versuchen mit sehr hohen Zyklenzahlen möglich.

Die Vorschrift zur Zählung der Biegezyklen wurde aus den oben genannten Normen übernommen, wobei eine Biegung von 90° hin und retour als ein Zyklus gezählt und der

Zyklus, bei dem der Bruch auftritt, nicht berücksichtigt wird. Abbildung 3.4 verdeutlicht die Zählkonvention.

Die in der Normung zum Wechselbiegetest [53] [54] vorgeschriebene Prüffrequenz von einer Biegung pro Sekunde wurde für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche umgesetzt.

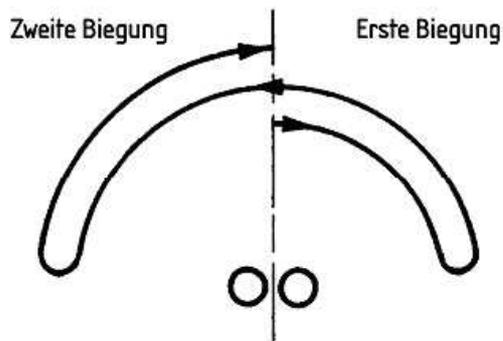


Abbildung 3.4: Zyklenzählung nach DIN EN ISO 7799:2000-07 [53]

Der gesamte Prüfaufbau ist in Abbildung 3.5 abgebildet.

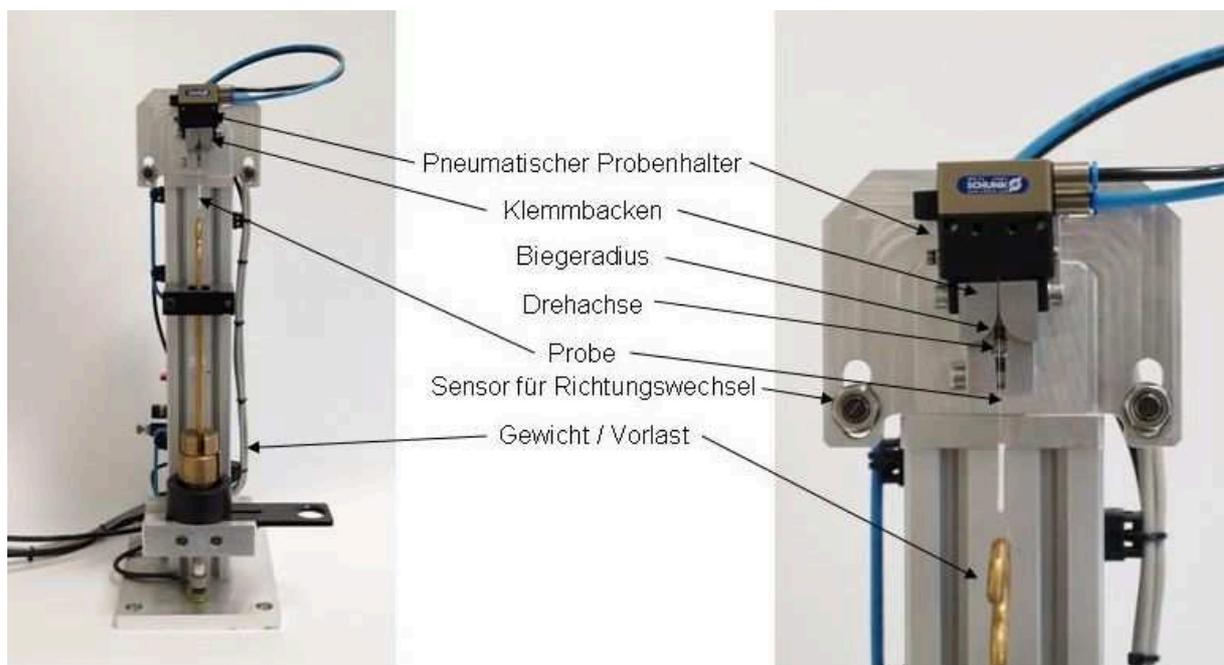


Abbildung 3.5: Wechselbiege-Prüfgerät mit eingespannter Probe und Gewicht

Um geeignete Biegeradien für die Versuche auszuwählen, wurde die Randfaserdehnung unter folgenden Annahmen vereinfacht abgeschätzt:

- Die Auswirkung der Vorlast wurde vernachlässigt.
- Die neutrale Faser liegt in der Mitte der Drahtdicke.

- Die Dehnungsverteilung ist linear über die Drahtdicke.
- Es kommt zu keiner Dickenänderung des Bandes.

Unter diesen Annahmen ergeben sich symmetrische positive und negative Längenänderungen an der außen- und innen liegenden Randfaser (Abbildung 3.6). Die Randfaserdehnung ε ergibt sich als

$$\varepsilon = \frac{d}{2 \cdot r + d} \quad (3.1)$$

aus dem Biegeradius r und der Drahtdicke d .

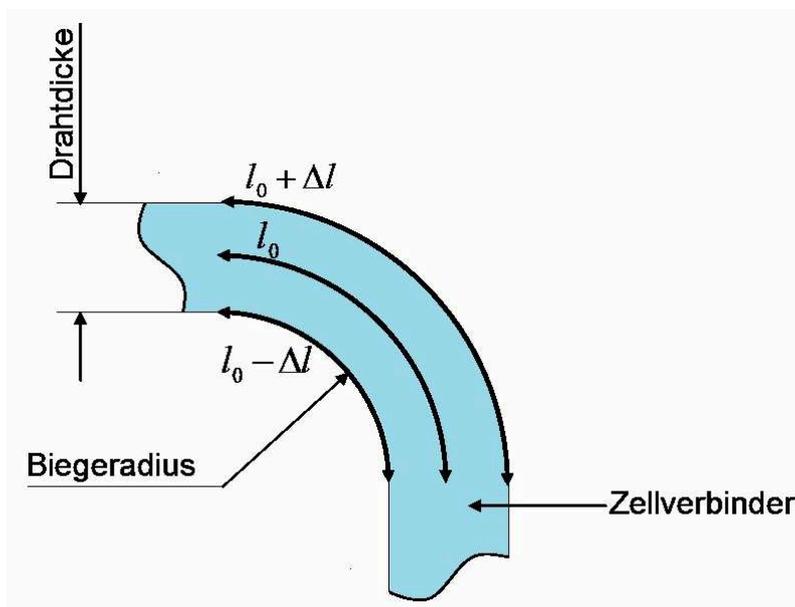


Abbildung 3.6: Längenänderungen der Randfasern und Länge der neutralen Faser des um den Biegeradius gebogenen Drahtes.

In der Norm DIN ISO 7801:2008 [54] wird für die kleinsten genannten Drahtdurchmesser (0.3 mm bis 0.5 mm) ein Biegeradius von 1.25 ± 0.05 mm gefordert. DIN EN ISO 7799:2000 [53] gibt für Banddicken unter einer Dicke von 0.3 mm einen Biegeradius von 1.0 ± 0.1 mm an.

Für verschiedene Biegeradien und Drahtdicken werden die aus den obigen Überlegungen resultierenden Randfaserdehnungen in Abbildung 3.7 gezeigt.

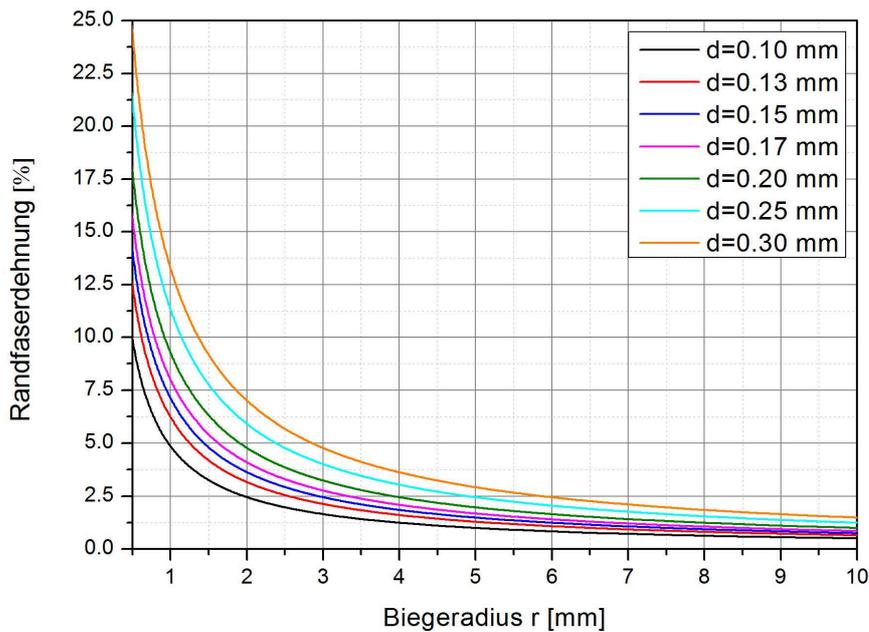


Abbildung 3.7: Errechnete Randfaserdehnung (ε) nach Gleichung 3.1 in Abhängigkeit vom Biegeradius (r) für unterschiedliche Drahtdicken (d)

Der aus Konstruktionsgründen größte mögliche Biegeradius beträgt 10 mm. Aus diesen Gründen wurde beschlossen, Biegeradien zwischen ein und zehn Millimetern umzusetzen. Die gewählte Staffelung ist: 1.0 mm, 1.25 mm, 2.5 mm, 5.0 mm, 7.5 mm, 10.0 mm. Die Fertigungstoleranz der Einspannbacken für den Radius wurde vom Hersteller mit ± 0.05 mm angegeben. Auch daraus resultieren Unterschiede in der Randfaserdehnung, die in der Tabelle 3.4 für den größten und den kleinsten gewählten Radius exemplarisch gezeigt werden.

Durch die konvexe Oberfläche der Beschichtung ergibt sich an der Oberfläche des Kupferkerns und an der Beschichtungs Oberfläche nahe der Drahtkante die gleiche Dehnung. In der Mitte des Drahtes ist die Dehnung an der Oberfläche der Beschichtung höher als jene an der Oberfläche des Kupferkerns, da der Abstand zur neutralen Faser größer ist. Weitere Unsicherheiten ergeben sich aus der zwischen 15 und 25 μm schwankenden Schichtstärke.

Für einige dieser Fälle sind die abgeschätzten Randfaserdehnungen in Tabelle 3.4 aufgelistet. Es kommt durch die unterschiedlichen Betrachtungen zu gravierenden Differenzen in den abgeschätzten Dehnungen. Bei einem Biegeradius von 1 mm liegen die Werte zwischen 5.70 und 8.65 %, bei 10 mm sind es 0.641 und 0.896 % Randfaserdehnung.

Dies macht zusammen mit den bereits getroffenen Annahmen deutlich, dass die abgeschätzten Randfaserdehnungen nur für qualitative Aussagen herangezogen werden können. Eine quantitative Aussage über die real zu erwartenden Dehnungen an den Proben kann nicht erfolgen. Ziel dieser Arbeit ist, unterschiedlich hergestellte Zellverbinder qualitativ bzw. vergleichend zu untersuchen. Hierzu sollte der Versuchsaufbau geeignet sein, da die meisten der oben genannten Einschränkungen entweder über alle verschiedenen Materialien gleich bleiben (z.B. der Radius der Biegebacken) oder sich über die Statistik der Ergebnisse

herausmitteln (z.B. Schichtstärkenschwankungen). Aus diesem Grund werden in der weiteren Arbeit die in Tabelle 3.4 angegebenen Mittelwerte verwendet.

Tabelle 3.4: Unsicherheiten in der Randfaserdehnung

Radius	Abgeschätzte Randfaserdehnung ϵ [%]				Mittelwert
	Kupferoberfläche, Beschichtung Rand		Beschichtung höchster Punkt		
	Besch.: 15 μm	Besch.: 25 μm	Besch.: 15 μm	Besch.: 25 μm	
0.95	6.31	6.25	7.77	8.65	
1.00	6.02	5.96	7.41	8.26	6.9
1.05	5.75	5.70	7.08	7.89	
1.25	4.89	4.85	6.02	6.72	5.6
2.50	2.52	2.51	3.10	3.47	2.9
5.00	1.28	1.28	1.57	1.77	1.5
7.50	0.858	0.856	1.06	1.19	1.0
9.95	0.648	0.647	0.798	0.896	
10.00	0.645	0.644	0.794	0.892	0.74
10.05	0.642	0.641	0.790	0.888	

Im Rahmen der Vorversuche wurden Messreihen an beschichteten Proben aus Cu-ETP1 mit unterschiedlichen Vorspannungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 3.8 dargestellt sind. Zum Einsatz kam ein Spannbackenradius von 1.25 mm. Die Prüffrequenz betrug, wie in Kapitel 3.2.3 angeführt, eine Biegung pro Sekunde.

Die Anzahl der erreichten Biegezyklen lässt eine starke Abhängigkeit von der Vorlast erkennen. Höhere Vorlasten führen zu reproduzierbareren Ergebnissen. Der Variationskoeffizient der Zyklenzahl bis zum Probenbruch sinkt mit steigender Vorlast, wie aus Abbildung 3.9 ersichtlich wird. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Versuche die Vorlast mit 4 N festgelegt, was bei einer Dimension von 2 mm x 0.13 mm einer Zugspannung von 15.4 N/mm² entspricht und über den Forderungen der entsprechenden Normen liegt, hier jedoch sinnvoll erscheint. Bei kleinen Biegeradien kann sonst nicht sichergestellt werden, dass die Proben wirklich den Radius des Biegezyllinders annehmen.

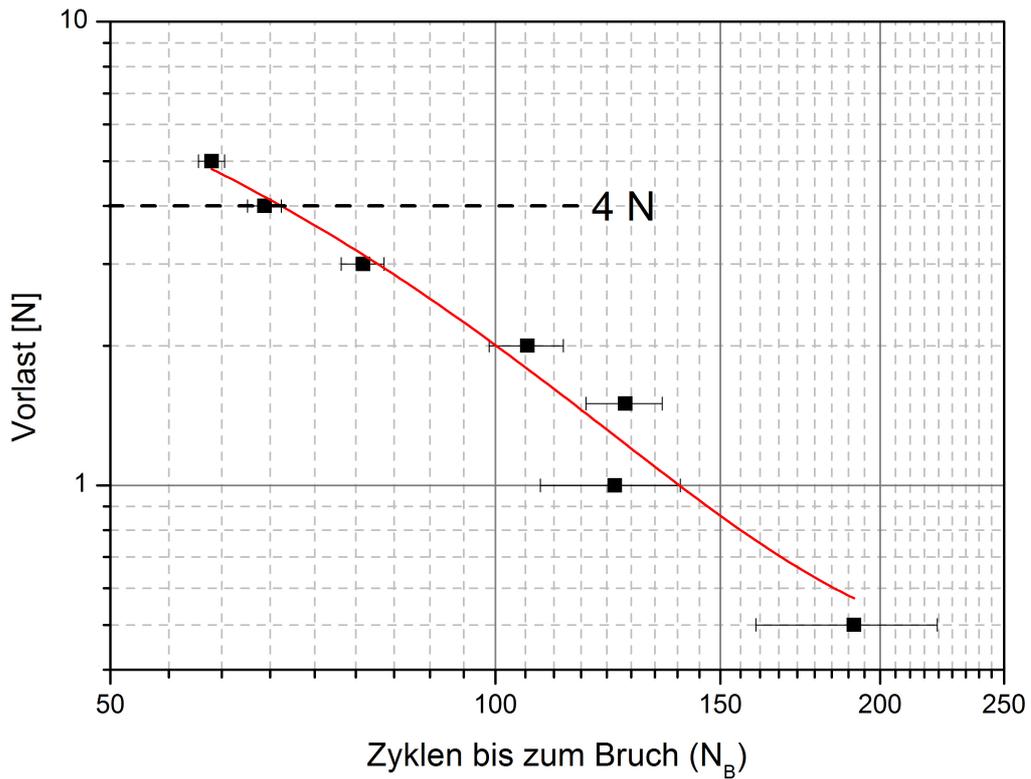


Abbildung 3.8: Einfluss der Vorlast auf die erreichten Biegezyklen bis zum Bruch; Cu-ETP1, beschichtet; Biegeradius: 1.25 mm

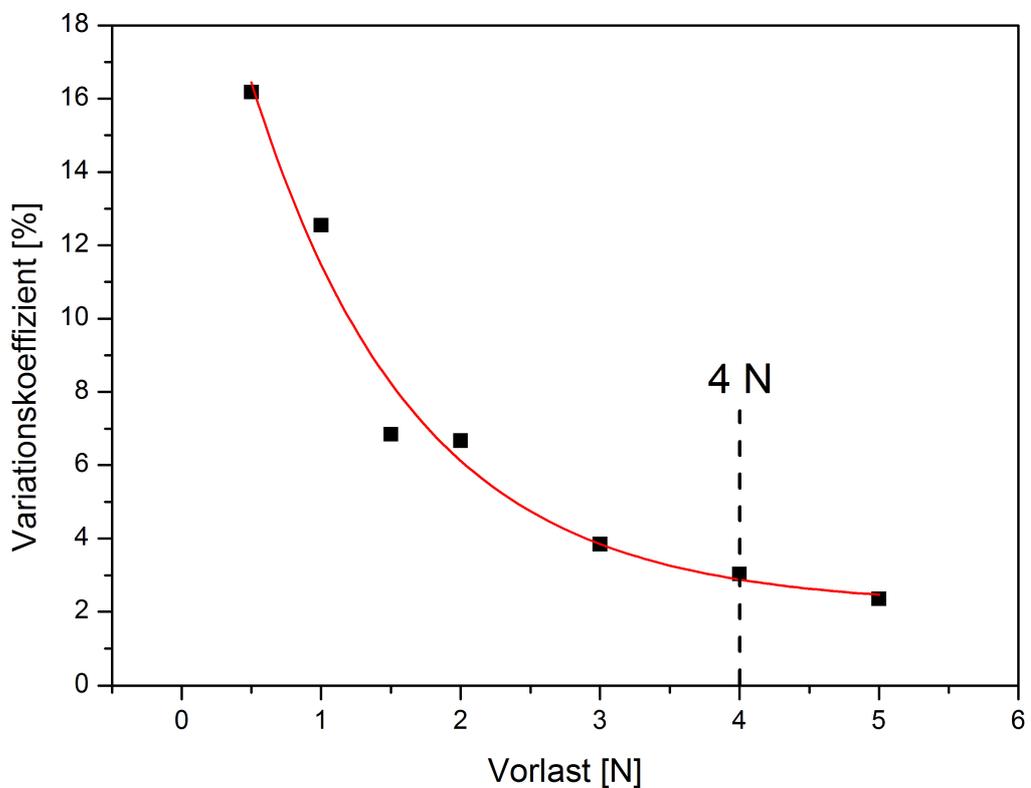


Abbildung 3.9: Streuung der ertragenen Biegewechselzyklen in Abhängigkeit von der Vorlast, Cu-ETP1 beschichtet, Biegeradius: 1.25 mm

4 Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen

4.1 Charakterisierung der Lotbeschichtung und der Grenzfläche Lot-Kupfer

Zur Charakterisierung der Schichtbeschaffenheit der lotbeschichteten Proben wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Betrachtet wurden sowohl die Oberfläche der Lotbeschichtung als auch die Ausbildung der Schicht im Querschliff.

Die Schichtoberfläche zeigt in den Rückstrahlelektronen (BSE)-Aufnahmen ein feines eutektisches Gefüge, wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist. Aufnahmen mit höherer Vergrößerung machen die einzelnen Gefügebestandteile besser sichtbar, wie Abbildung 4.2 zeigt.

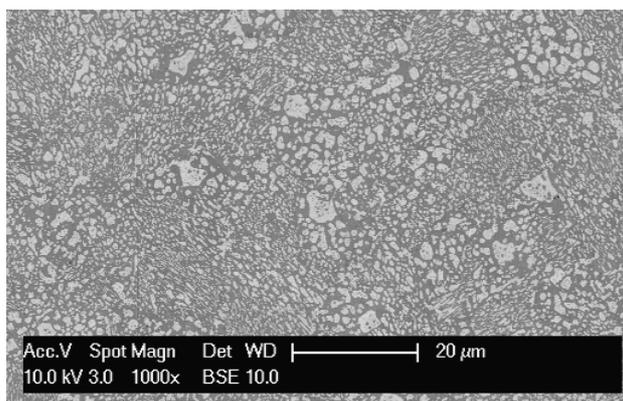


Abbildung 4.1: Elektronenmikroskopische BSE-Aufnahme der Drahtoberfläche

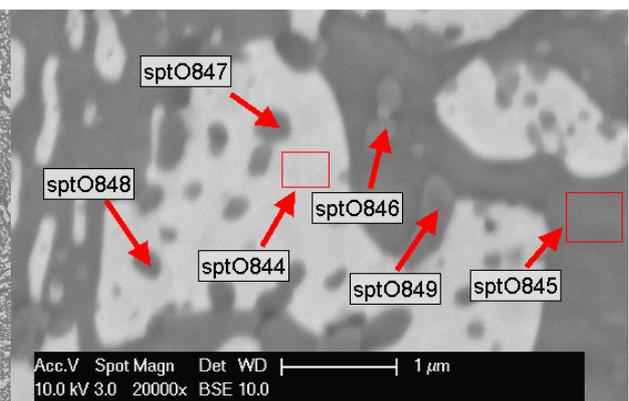


Abbildung 4.2: Elektronenmikroskopische BSE-Aufnahme der Lotoberfläche mit EDX-Messpunkten

An den in Abbildung 4.2 eingezeichneten Messpunkten wurden energiedispersive Röntgenfluoreszenzmessungen (EDX) durchgeführt. EDX-Messungen sind auf Grund der geringen Größe der einzelnen Phasen nur bedingt geeignet, um diese eindeutig zu identifizieren, da bei der Messung an kleinen Gefügebestandteilen das umliegende Gefüge mit angeregt wird, was die Messergebnisse verfälscht. Mit Hilfe von vergleichbaren Gefügebildern und Phasendiagrammen können jedoch trotzdem Rückschlüsse gezogen werden, um welche Phasen es sich handelt.

Die Messergebnisse in Masseprozent (m. %) und Atomprozent (at. %) können der Tabelle 4.1 entnommen werden.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der EDX-Analyse der Lotoberfläche

	Phase	Sn	Sn	Pb	Pb	Ag	Ag	Cu	Cu
		[m. %]	[at. %]						
sptO844	(Pb)	3.1	5.2	97.0	94.8	0.0	0.0	0.0	0.0
sptO845	(Sn)	96.59	98.0	3.4	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
sptO846	Ag ₃ Sn	64.0	61.2	1.9	1.0	33.4	35.1	0.0	0.0
sptO847	Ag ₃ Sn	18.5	20.9	36.6	23.6	44.9	55.5	0.0	0.0
sptO848	Cu _x Sn _y	15.9	12.4	34.2	15.2	0.0	0.0	49.9	72.4
sptO849	Ag ₃ Sn	36.4	34.4	5.3	2.9	57.6	50.0	0.0	0.0

Die hellen bzw. dunklen Gefügebestandteile, die den überwiegenden Flächenanteil einnehmen und auf denen die Messungen sptO844 und sptO845 durchgeführt wurden, sind Blei-beziehungsweise Zinnmischkristalle. Bei sptO846 und sptO849 handelt es sich um Ag₃Sn, wobei das Messergebnis durch die umliegende Zinnmischkristall-Matrix verfälscht wurde. Die Schlussfolgerung resultiert aus der Tatsache, dass sich auf der zinnreichen Seite des binären Systems Ag-Sn ein Eutektikum aus Zinn und Ag₃Sn befindet. sptO847 liefert ein ähnliches Bild. Hier ist das Ergebnis durch den umgebenden Bleimischkristall verfälscht. Das Atomprozent-Verhältnis von Ag:Sn ist aber annähernd 3:1, was zu dem Schluss führt, dass es sich auch hier um Ag₃Sn handelt. In beiden Fällen ist es nicht gelungen, das angeregte Volumen auf die zu untersuchende Phase zu begrenzen. Bei dem Gefügebestandteil unter dem Analysepunkt sptO848 handelt es sich um eine intermetallische Zinn-Kupfer-Phase. Die gemessene Zusammensetzung lässt keine exakten Schlüsse darüber zu, um welche der beiden möglichen Phasen (Cu₃Sn und Cu₆Sn₅) es sich handelt. Der hohe Kupferanteil deutet jedoch auf die kupferreichere Cu₃Sn hin.

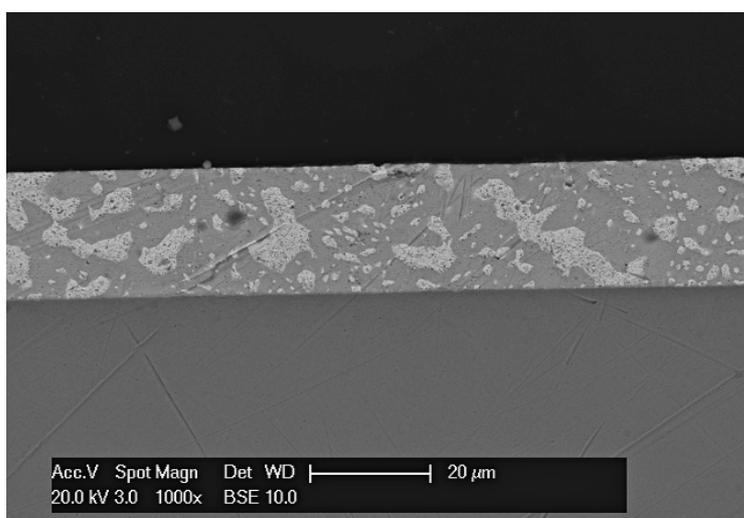


Abbildung 4.3: Elektronenmikroskopische BSE-Aufnahme der Beschichtung im Querschliff

Abbildung 4.3 zeigt das Gefüge der Lotbeschichtung im Querschliff. Deutlich erkennbar ist das eutektische Gefüge mit der Bleimischkristall-Phase (im Bild hell) und dem Zinnmischkristall (im Bild dunkler) sowie das am unteren Bildrand zu sehende Kupfer-Grundmaterial.

Zur Bestimmung der Dicke der intermetallischen Phase zwischen Lotbeschichtung und Kupfer wurde ein EDX-Linescan über den entsprechenden Bereich durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 dargestellt.

Die Intensitätsverläufe zeigen einen stufenförmigen Verlauf mit einem wenig ausgeprägten Plateau zwischen den Bereichen der maximalen und minimalen Intensität. Der Übergangsbereich im Kupfer- und Zinnsignal zwischen Maxima und Minima beträgt ca. $0.5\ \mu\text{m}$. Dieser Bereich stellt sich in der BSE-Aufnahme (Abbildung 4.4) auch etwas dunkler als der angrenzende Zinn-Mischkristall dar. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich hierbei um die intermetallische Phase zwischen Zinn und Kupfer handelt.

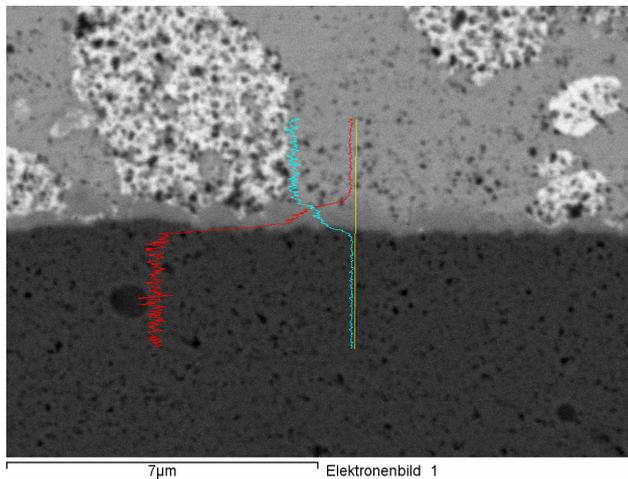


Abbildung 4.4: Elektronenmikroskopische BSE-Aufnahme des Lot-Kupfer-Interfaces mit Position des Linescans (gelb: Messlinie, rot: gemessene Kupferintensität, türkis: gemessene Zinnintensität)

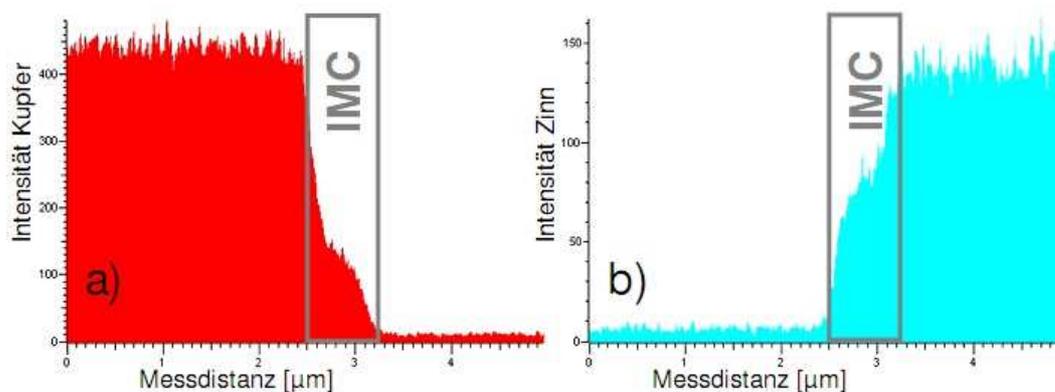


Abbildung 4.5: EDX-Linescan über das Lot-Kupfer-Interfaces aus Abbildung 4.4; a) Intensitätsverlauf Kupfer, b) Intensitätsverlauf Zinn

Mit Hilfe einer weiteren EDX-Messung an einem ionengeätzten metallographischen Querschliff (Abbildung 4.6) wurde bestimmt, um welche der beiden möglichen intermetallischen Zinn-Kupfer-Phasen es sich handelt. Auf dem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)-Bild ist zwischen dem Kupfer (unten) und dem Lot (oben) die intermetallische Phase mit dem Messpunkt sptO884 deutlich zu erkennen, welche eine Dicke von 0.5 μm aufweist. Die in Tabelle 4.2 dokumentierten Resultate der EDX-Messung zeigen, dass das Atomprozentverhältnis Cu:Sn annähernd 3:1 ist. Es handelt sich also um die kupferreiche Cu_3Sn -Phase. Die zweite mögliche intermetallische Zinn-Kupfer-Phase Cu_6Sn_5 konnte nicht nachgewiesen werden.

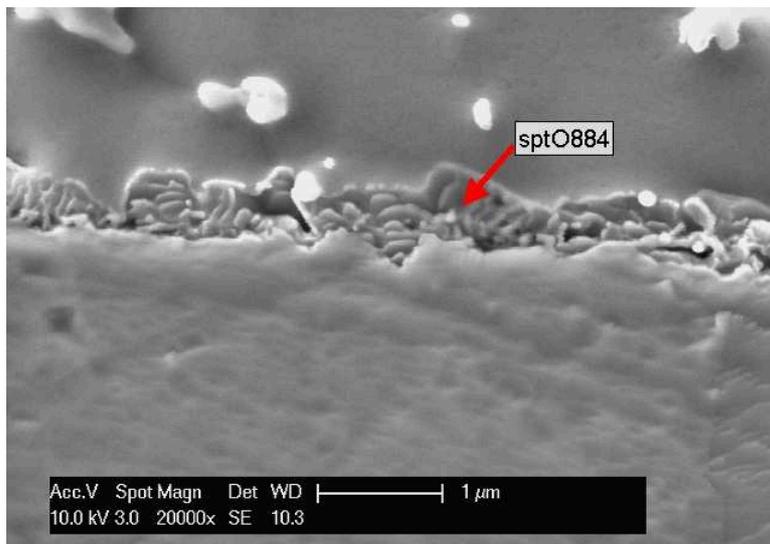


Abbildung 4.6: ESEM-Sekundärelektronen-Detailaufnahme der intermetallischen Phase mit markiertem EDX-Messpunkt sptO884

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der intermetallischen Phase laut EDX (sptO884)

EDX-Messung sptO884	Masseprozent [m. %]	Atomprozent [at. %]
Zinn	33.9	21.5
Kupfer	63.7	75.4

4.2 Ergebnisse der Zugversuche

4.2.1 Einfluss der Kupferqualität auf die mechanischen Eigenschaften

An beschichteten und unbeschichteten Proben aus den beiden Kupferqualitäten Cu-OF1 und Cu-ETP1 sollte untersucht werden, ob die Kupferqualität einen fertigungsrelevanten Einfluss

auf die mechanischen Eigenschaften zeigt. Die entsprechenden Ergebnisse der Zugprüfung sind in Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 zu finden. Steigende Glühleistungen entsprechen steigenden Wärmebehandlungstemperaturen. Die Wärmebehandlungszeit ist konstant, da die Liniengeschwindigkeit für alle Versuche identisch war.

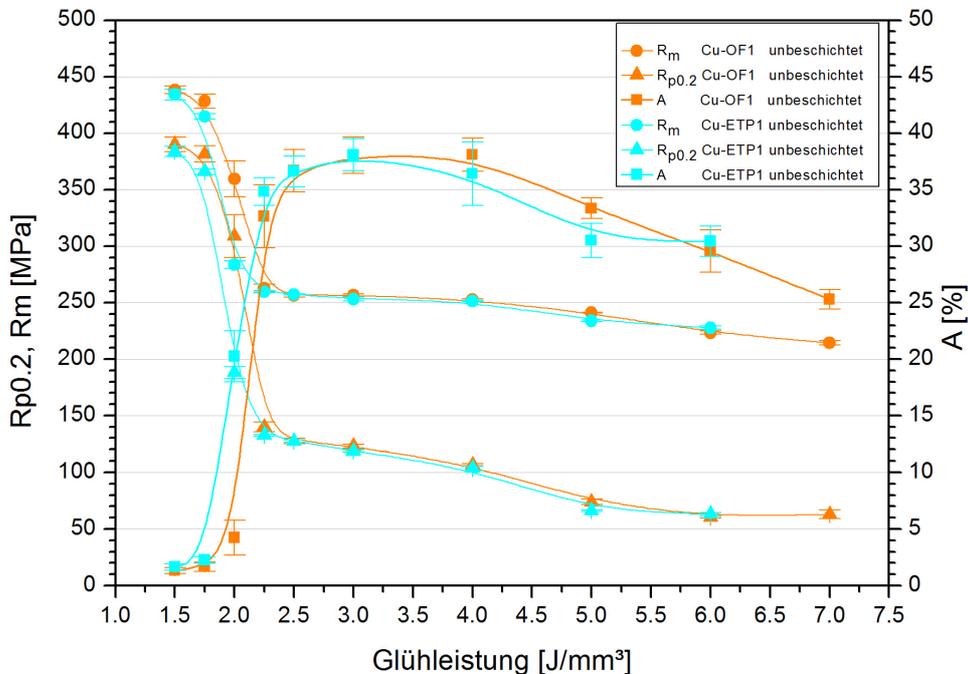


Abbildung 4.7: Einfluss der Kupferqualität auf die durch die Wärmebehandlung erreichten mechanischen Eigenschaften unbeschichteter Proben

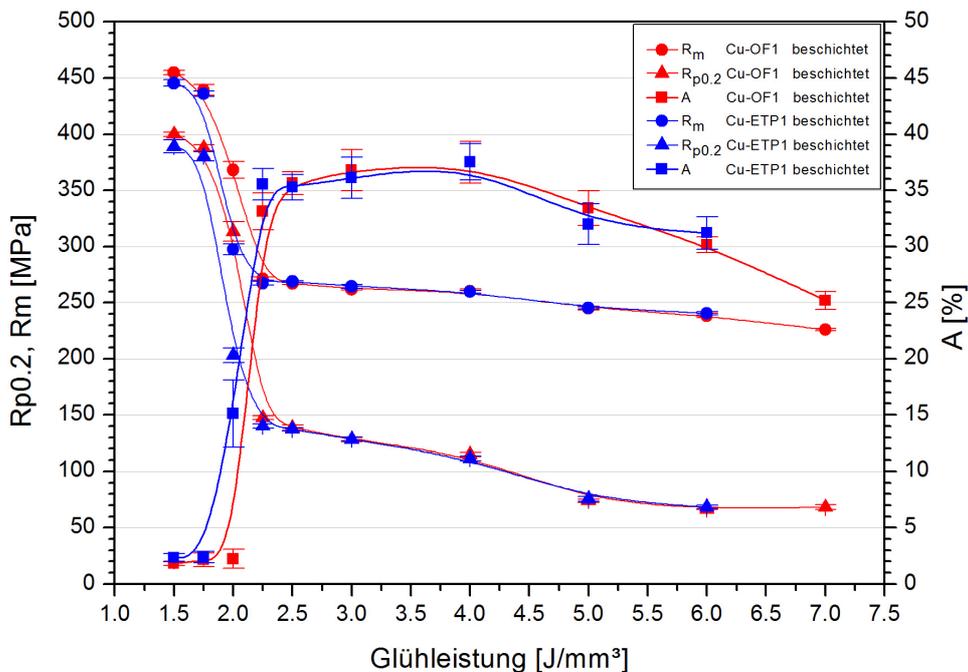


Abbildung 4.8: Einfluss der Kupferqualität auf die durch die Wärmebehandlung erreichten mechanischen Eigenschaften beschichteter Proben

Mit Hilfe der beiden Diagramme lässt sich erkennen, dass bei niedrigen Glühleistungen bis 1.75 J/mm^3 die Zugfestigkeit und Dehngrenze leicht abfallen. Hier findet Erholung statt. Oberhalb dieser Temperatur (Glühleistung) setzt Rekristallisation ein, wobei die Grenze zwischen Rekristallisation und Erholung aus den vorliegenden Versuchen nicht genau ableitbar ist.

Bei 2.25 J/mm^3 sind Zugfestigkeit und Dehngrenze bereits deutlich abgefallen und verändern sich mit steigender Temperatur (Glühleistung) nur noch geringfügig. Daraus wäre eigentlich zu schließen, dass bei diesen Glühleistung die Temperatur ausreichend hoch war, um das Gefüge vollständig zu rekristallisieren, und dass ab diesem Punkt Kornwachstum einsetzt.

Die Bruchdehnungen haben bei dieser Glühtemperatur jedoch ihr Maximum noch nicht erreicht. Dieses liegt zwischen 3 und 4 J/mm^3 . Daraus folgt, dass die Glühzeit bei einer Liniengeschwindigkeit von 2 m/s und einer Glühleistung von 2.5 bis 3 J/mm^3 nicht ausreicht, um das Gefüge vollständig zu rekristallisieren, auch wenn schon ein Großteil des verformten Gefüges durch neu entstandene Körner aufgezehrt wurde.

Im Bereich zwischen 4 und 6 J/mm^3 fallen beide Festigkeitskennwerte und die Bruchdehnung kontinuierlich weiter ab. In diesem Temperaturbereich findet Kornwachstum statt, welches mit steigenden Temperaturen zu immer höheren Korngrößen führt.

Wie in Kapitel 3.1.3 bereits beschrieben, war ein stabiler Prozess bei 7 J/mm^3 im Fall von Cu-OF1 nur noch eingeschränkt und mit Cu-ETP1 nicht mehr möglich, da es laufend zu Drahtbrüchen kam. Die bei dieser Leistung wärmebehandelten Proben aus sauerstofffreiem Kupfer zeigen trotz weiteren Abfalls der Zugfestigkeit und Bruchdehnung keine signifikante Veränderung der 0.2% Dehngrenze mehr, was bei weiterer Gefügevergrößerung aber der Fall sein sollte.

Ein mögliche Erklärung hierfür ist, dass es durch höhere Temperaturen zwar zu weiterer Gefügevergrößerung kommt, die jedoch an der Dehngrenze nicht sichtbar wird, da diese durch im Prozess aufgebrachte plastische Verformungen wieder angehoben wird. Die Dehngrenze reagiert von den drei genannten mechanischen Eigenschaften am sensibelsten auf plastische Deformationen. Als Ort der Entstehung kommen am ehesten die Umlenkrollen im Zinnbad in Frage. Diese haben den geringsten Durchmesser aller eingesetzten Rollen, wodurch bei der Umlenkung des Drahtes vergleichsweise hohe Randfaserdehnungen auftreten. Außerdem weisen diese Rollen konstruktionsbedingt eine hohe Reibung auf, wodurch die Drahtspannung steigt und den vorhandenen Biegespannungen eine zusätzlich Zugspannungskomponente hinzugefügt wird. Zusätzlich ist an diesem Punkt im Prozess mit einer geringeren Dehngrenze des Kupfers zu rechnen, da sich der Draht noch auf einer Temperatur von $220 \text{ }^\circ\text{C}$ befindet. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass bei diesen hohen Glühleistungen die Zugspannung im Bereich der Plasmaglühe die Warmdehngrenze des Kupfers erreicht beziehungsweise überschreitet.

Bezüglich des Unterschiedes zwischen beiden eingesetzten Kupferqualitäten können nachstehende Schlussfolgerungen ausgeführt werden. Diese gelten sowohl für den unbeschichteten

(Abbildung 4.7) als auch für den beschichteten Zustand (Abbildung 4.8). Das zähgepolte Kupfer (Cu-ETP1) zeigt bereits bei etwas geringeren Glühleistungen als das sauerstofffreie Kupfer (Cu-OF1) einen Anstieg der Bruchdehnung sowie ein Abfallen der Zugfestigkeit und Dehngrenze. Während das Cu-OF1 bei einer Glühung mit 2 J/mm^3 noch eine Bruchdehnung von 2 % hat, ist diese beim Cu-ETP1 bereits auf 15 % angestiegen.

Der frühere Rekristallisationsstart des Cu-ETP1 lässt sich dadurch erklären, dass das zähgepolte Kupfer einen höheren Sauerstoffgehalt aufweist. Der vorhandene Sauerstoff im Kupfer hat die Eigenschaft mit den metallischen Verunreinigungen Oxide zu bilden [19]. Hierdurch verarmt die Kupfermatrix an Spurenelementen, die die Eigenschaft haben, die Rekristallisation zu höheren Temperaturen zu verschieben [33]. Es ergibt sich somit eine niedrigere Rekristallisationsstart-Temperatur (siehe Kapitel 2.7.4). Ab Glühtemperaturen, die zu einer Dehngrenze von 130 MPa und weniger führen, verhalten sich beide Materialien ähnlich. Da im Regelfall Zellverbinder mit Dehngrenzen zwischen 80 N/mm^2 und 110 N/mm^2 eingesetzt werden, lässt sich somit aus den durchgeführten Versuchen kein fertigungsrelevanter Unterschied zwischen den beiden verwendeten Kupfersorten nachweisen.

4.2.2 Einfluss der Beschichtung auf die mechanischen Eigenschaften

In den Versuchen wurde die Wärmebehandlung für beide Materialien, beschichtete wie unbeschichtete, gleich gehalten. Die Ergebnisse der Zugprüfung von beschichteten und unbeschichteten Proben aus der Kupferlegierung Cu-ETP1 sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

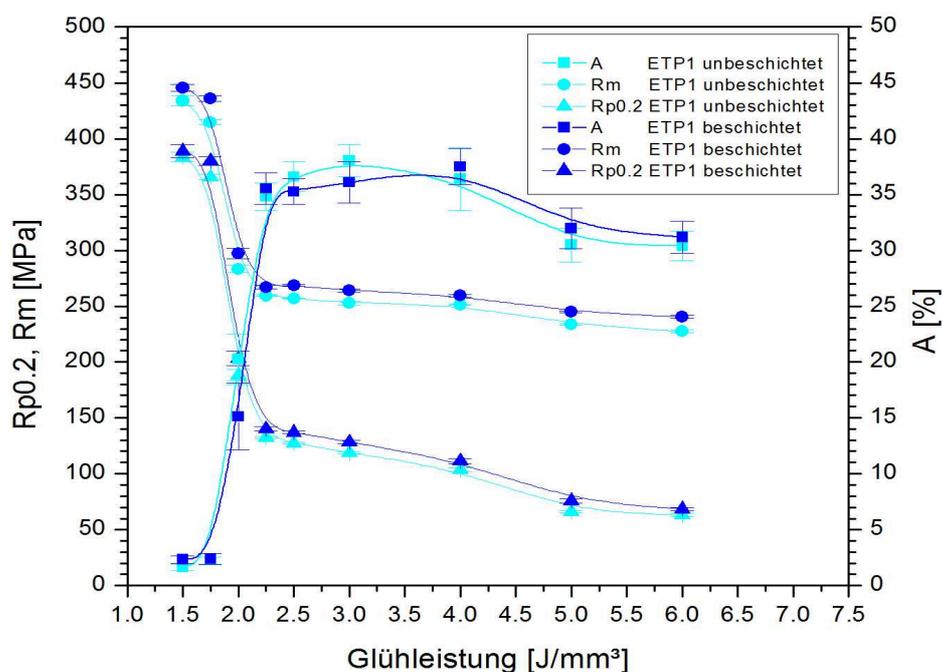


Abbildung 4.9: Mechanische Kennwerte von Cu-ETP1, beschichtet - unbeschichtet

Auf diesem Wege lässt sich der Einfluss, den die Beschichtung auf die mechanischen Kennwerte der Proben ausübt, herausfiltern.

Bei den beschichteten Proben handelt es sich im Grunde genommen um einen Parallelverbund aus Lot und Kupfer, wobei das Kupfer den überwiegenden Flächenanteil ausmacht.

Es zeigt sich, dass die Lotbeschichtung sowohl die Zugfestigkeit als auch die Dehngrenze über den gesamten Wärmebehandlungsbereich um ca. 10 MPa erhöht. Durch die Tatsache, dass Zinnbasislote in der Regel keine nennenswerte Verfestigung im Zugversuch zeigen (siehe Tabelle 2.1), lässt sich auch erklären, wieso der Beitrag des Lotes zur Zugfestigkeit nicht höher ist als jener zur Dehngrenze.

Die Unterschiede in der Bruchdehnung zwischen den beschichteten und unbeschichteten Proben können als nicht signifikant bewertet werden, da sich die Streubalken deutlich überlappen.

Im Vergleich unbeschichteter und beschichteter Proben aus Cu-OF1 können dieselben Schlüsse wie aus Abbildung 4.9 gezogen werden, wie aus dem Vergleich von Abbildung 4.7 mit Abbildung 4.8 ersichtlich ist, weshalb die Ergebnis hier nicht gesondert dargestellt werden.

4.3 Untersuchung der Mikrostruktur von Kupfer

An den wärmebehandelten Proben wurden Korngrößenbestimmungen mittels metallographischer Querschliffe durchgeführt. Lichtmikroskopisch ließen sich nur jene Gefüge eindeutig hinsichtlich ihrer Korngröße beurteilen, welche mit 3 J/mm^3 oder mehr gegläht wurden. An Proben, welche bei geringerer Temperatur (Glühleistungen) gegläht wurden, gelang beim Ätzen der Proben keine ausreichende Gefügeentwicklung, die es ermöglicht hätte, die einzelnen Körner im Lichtmikroskop eindeutig zu unterscheiden. Dies liegt begründet in der begrenzten Auflösung des Lichtmikroskops und dem feinen nur zum Teil rekristallisierten Gefüge (vgl. Kapitel 4.2.1).

Bei 3 und 4 J/mm^3 ergibt sich ein feinkörniges, homogenes Gefüge (Abbildung 4.10 und Abbildung 4.12). Ab 5 J/mm^3 tritt deutlich Kornwachstum auf (Abbildung 4.11 und Abbildung 4.13), welches sich bis zu den höchsten Glühleistungen von 7 J/mm^3 fortsetzt (Abbildung 4.14). Alle Wärmebehandlungszustände zeigen Rekristallisationszwillinge. Die Abbildung 4.10 bis Abbildung 4.14 zeigen exemplarisch einige der lichtmikroskopischen Gefügaufnahmen. In den Bildern sind auch die Korngrößenmessungen an der Mittelachse des Drahtes erkennbar. Deutlich ist die zunehmende Korngröße mit zunehmender Wärmebehandlungstemperatur beziehungsweise Glühleistungen sichtbar.

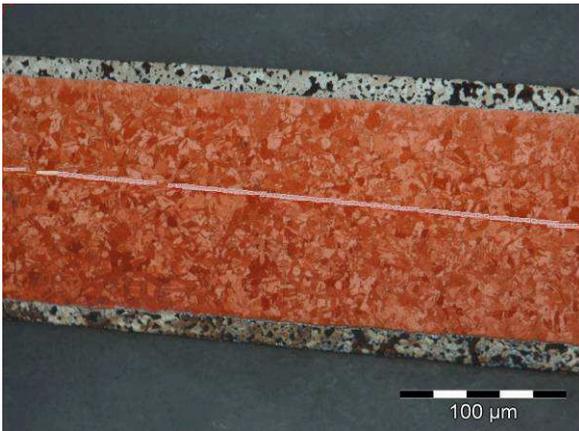


Abbildung 4.10: Gefügeausbildung von Cu-OF1 bei 3 J/mm³ Glühleistung

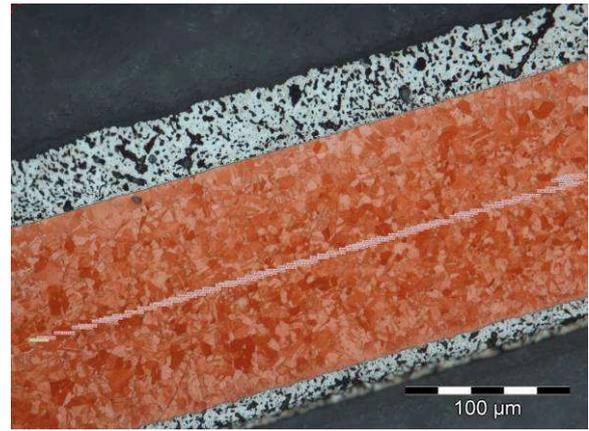


Abbildung 4.11: Gefügeausbildung von Cu-OF1 bei 4 J/mm³ Glühleistung

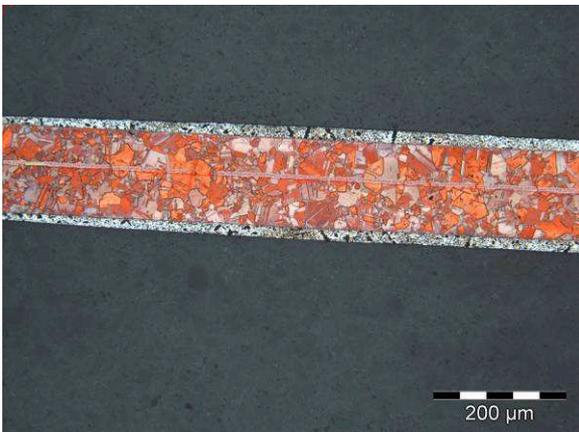


Abbildung 4.12: Gefügeausbildung von Cu-OF1 bei 5 J/mm³ Glühleistung

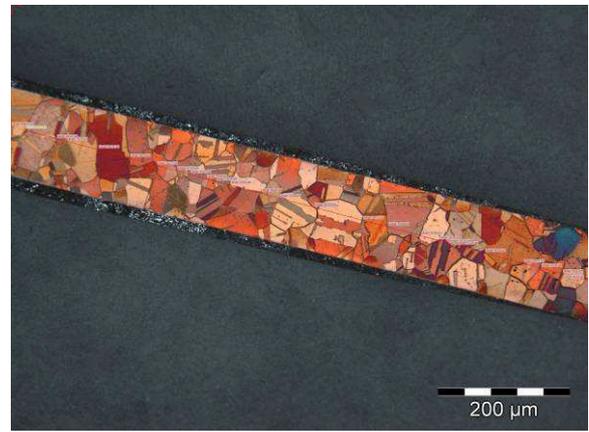


Abbildung 4.13: Gefügeausbildung von Cu-OF1 bei 6 J/mm³ Glühleistung



Abbildung 4.14: Gefügeausbildung von Cu-OF1 bei 7 J/mm³ Glühleistung

Abbildung 4.15 und Abbildung 4.16 zeigen die Verteilungen der gemessenen Linienschnittlängen für Cu-ETP1 und Cu-OF1 bei jenen Proben, die oberhalb von 3 J/mm^3 gegläht wurden. Gemessen wurde hierbei von Großwinkelkorngrenze zu Großwinkelkorngrenze.

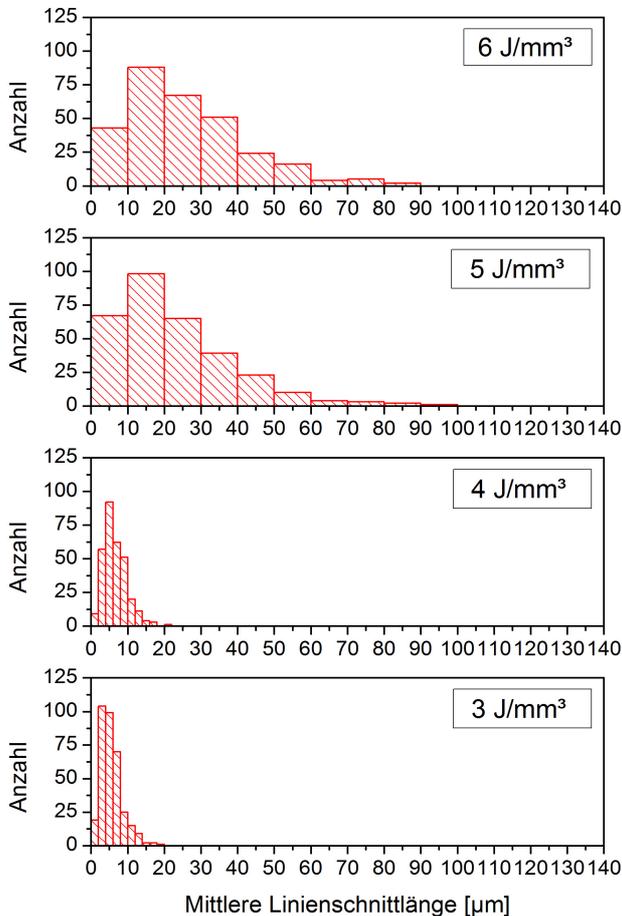


Abbildung 4.15: Verteilung der Linienschnittlänge; Cu-ETP1

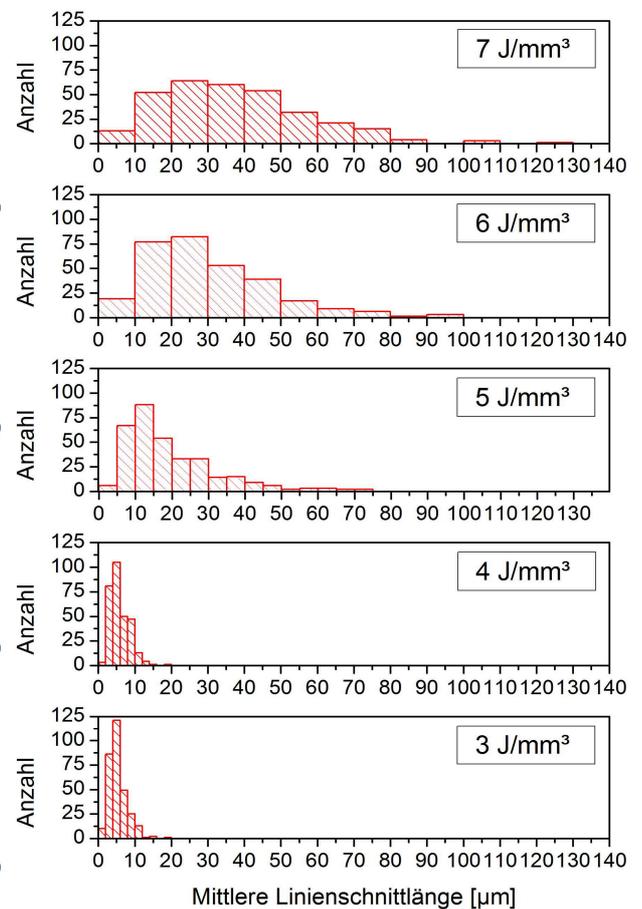


Abbildung 4.16: Verteilung der Linienschnittlänge; Cu-OF1

An jenen Proben, die Kornwachstum zeigen, wurden einzelne Körner mit größeren Durchmessern gemessen. Die Korngrößenverteilungen sind jedoch nicht symmetrisch um den Mittelwert, sondern laufen in allen Fällen in Richtung größerer Korngrößen flach aus.

Daraus wird geschlossen, dass es sich bei den einzelnen überdurchschnittlich großen Körnern um statistische Ausreißer handelt. Es lässt sich somit weder aus den Histogrammen der Abbildung 4.15 und Abbildung 4.16 eine bimodale Korngrößenverteilung ableiten, noch war eine solche bei der Beurteilung der Gefüge im Mikroskop zu erkennen.

Aus dieser Tatsache wird gefolgert, dass keine sekundäre Rekristallisation aufgetreten ist, die zwangsläufig eine klare bimodale Korngrößenverteilung zur Folge hätte [55].

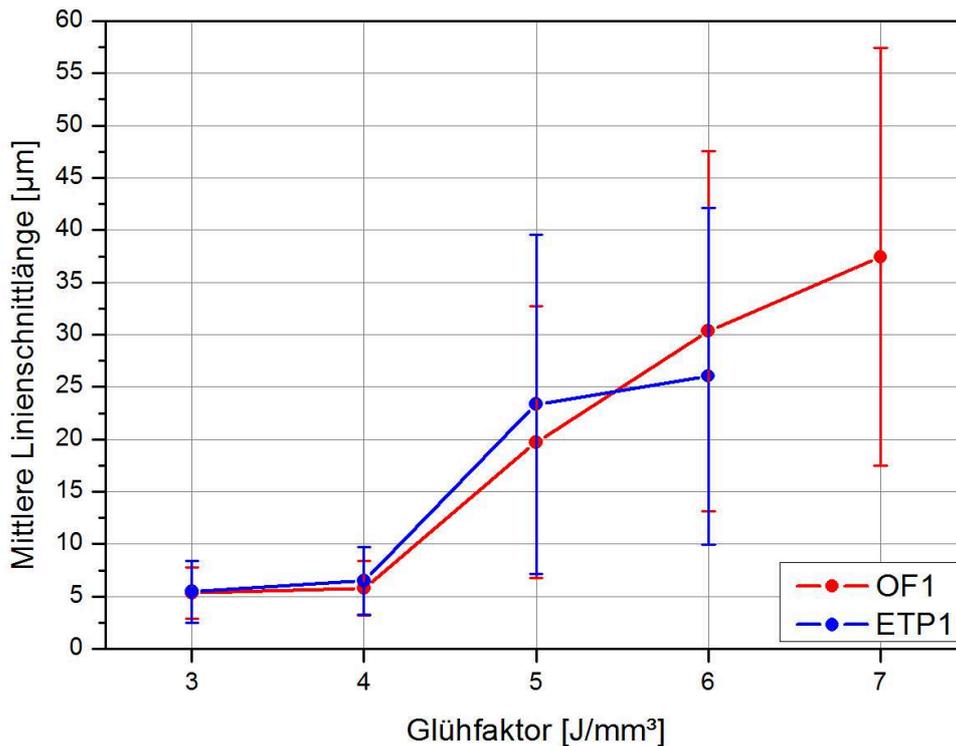


Abbildung 4.17: Vergleich der gemessenen mittleren Linienschnittlänge beider verwendeter Kupferqualitäten bei unterschiedlichen Glühleistungen

In Abbildung 4.17 ist ersichtlich, dass bis zu einem Glühfaktor zwischen 3 J/mm³ und 4 J/mm³ die mittlere Korngröße annähernd gleich bleibt. Die mittlere Linienschnittlänge steigt hier nur schwach von fünf auf sieben Mikrometer. Der Korngrößenunterschied zwischen Cu-ETP1 und Cu-OF1 ist marginal. Bei Glühleistungen von 5 J/mm³ zeigt das sauerstofffreie Kupfer eine etwas kleinere Korngröße als das sauerstoffhaltige Kupfer. Bei 6 J/mm³ ist das Gegenteil der Fall.

Diese Unterschiede in der Korngröße zwischen den beiden Kupfersorten decken sich qualitativ mit den ermittelten geringfügigen Unterschieden der mechanischen Kennwerte, was im Vergleich mit Abbildung 4.7 sichtbar wird. Es ergibt sich aber kein klarer Trend, dass eine der Kupferqualitäten eher zu Gefügevergrößerung neigt. Hier muss davon ausgegangen werden, dass die Unterschiede sich aus den Prozessschwankungen ergeben, da die Unterschiede zwischen den beiden Kupfersorten hinsichtlich ihrer mechanischen Kennwerten nicht größer sind, als die Standardabweichungen innerhalb eines Materials.

Bei einer Glühleistung von 7 J/mm³ ergaben die Messungen eine mittlere Linienschnittlänge von 37 µm, was in etwa einer Versechsfachung der mittleren Korngröße im Vergleich zu den bei 3 J/mm³ wärmebehandelten Proben entspricht.

Interessanterweise spiegelt sich in Bezug auf die Zugprüfungsergebnisse der Anstieg in der mittleren Korngröße bei Erhöhung der Glühleistung von 6 auf 7 J/mm³ zwar in den gemessenen Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen wider, die Dehngrenze bleibt aber

konstant. Hier stützen die Ergebnisse der Korngrößenmessung die in Kapitel 4.2.1 geäußerte Vermutung, dass dieser Effekt durch die Kaltverfestigung nach der Glühung zustande kommt. Abschließend kann gesagt werden, dass sich die Gefüge von Cu-ETP1 und Cu-OF1 hinsichtlich ihrer Korngröße nicht gravierend voneinander unterscheiden. Die detaillierten Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Korngrößen-Messungen

Cu-Sorte	Glühleist. [J/mm³]	Ausgewertete Körner	Mittelw. [μm]	Stdabw. [μm]	Min. [μm]	Max. [μm]
Cu-ETP1	3.0	346	5.5	3.0	1.1	19.3
Cu-ETP1	4.0	310	6.5	3.2	1.4	20.0
Cu-ETP1	5.0	312	23.3	16.2	3.2	97.3
Cu-ETP1	6.0	300	26.0	16.1	3.8	88.5
Cu-OF1	3.0	308	5.3	2.4	1.3	18.4
Cu-OF1	4.0	305	5.8	2.6	1.5	18.5
Cu-OF1	5.0	337	19.7	13.0	3.1	73.9
Cu-OF1	6.0	306	30.3	17.2	5.0	96.3
Cu-OF1	7.0	319	37.4	20.0	3.9	128.9

In Abbildung 4.18 ist die an den unbeschichteten Proben gemessene 0.2%-Dehngrenze über der reziproken Wurzel der entsprechenden Korngrößen aufgetragen. Das Hall-Petch-Diagramm zeigt einen weitgehend linearen Verlauf und entspricht dahingehend den auf der Hall-Petch-Gleichung basierenden Erwartungen an die Ergebnisse. Die Dehngrenzen liegen aber deutlich über den anhand der Angabe für σ_0 und k_y in [25] zu erwartenden Werten (im Diagramm als grüne Linie dargestellt). Die gemessene 0.2 % Dehngrenze liegen sogar über den von S. Miura in [26] angegebenen $R_{p0.5}$ Werten.

Ein möglicher Grund für diese Diskrepanz liegt, wie oben bereits beschrieben, darin, dass der Draht durch die Umlenkung an diversen Umlenkrollen plastisch verformt wurde. Hieraus folgt, dass falls es gelingen sollte, die Kaltarbeit im Herstellungsprozess weiter zu reduzieren, deutlich niedrigere Dehngrenzen zu erreichen wären.

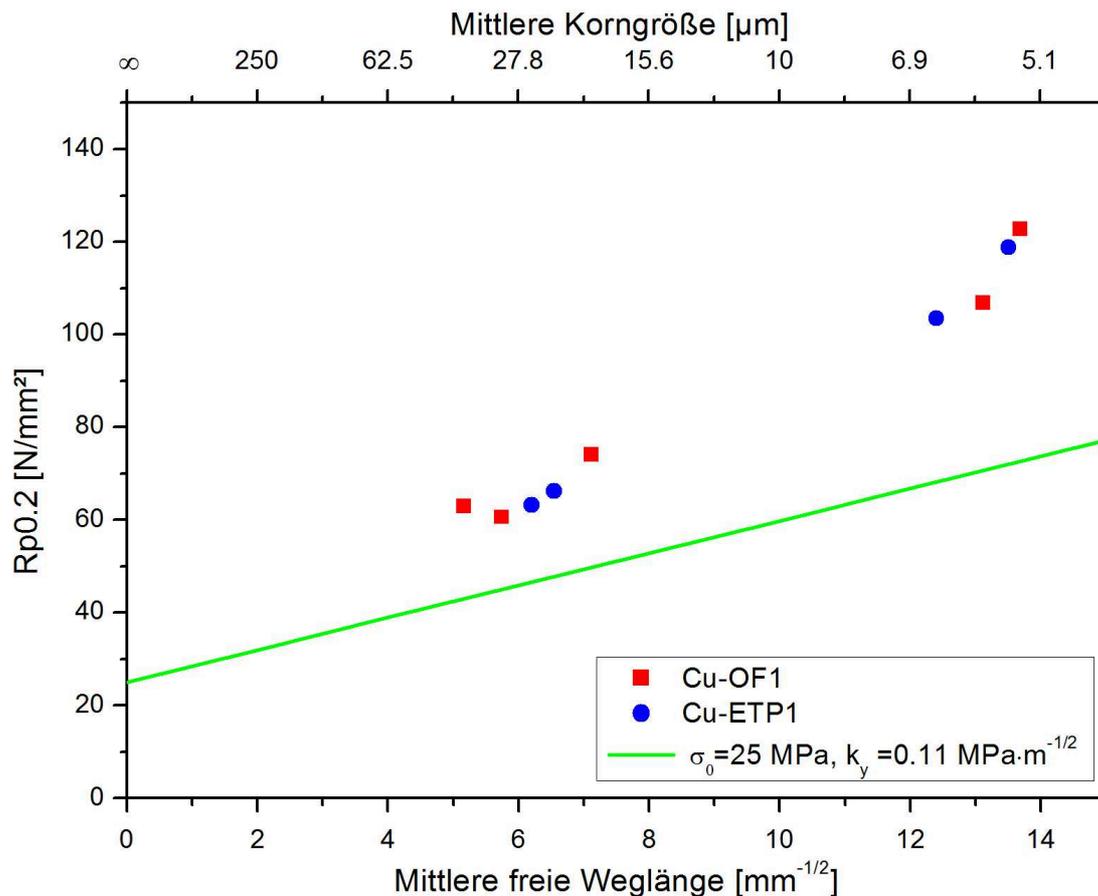


Abbildung 4.18: Abhängigkeit der 0.2%-Dehngrenze von der Korngröße. Grüne Linie berechnet mit $\sigma_0=25$ MPa und $k_y=0.11$ MPa·m^{-1/2} [25]

4.4 Ergebnisse der Wechselbiegeversuche

4.4.1 Einfluss der Kupferqualitäten, des Beschichtungszustandes und des Wärmebehandlungszustandes auf die Lebensdauer

Bei den Wechselbiegeversuchen galt es im ersten Schritt festzustellen, ob zwischen den beiden verwendeten Kupferqualitäten sowie den beschichteten beziehungsweise unbeschichteten Proben ein Unterschied hinsichtlich ihres Low Cycle Fatigue-Verhaltens auftritt. Zu diesem Zweck wurden die Proben mit der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Methode beziehungsweise Versuchseinrichtung untersucht. Der Spannbackenradius betrug 1.25 mm. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 4.19 zu finden. Die Anzahl der Biegewechsel bis zum Bruch von beschichteten und unbeschichteten Proben beider Kupferqualitäten ist über die Glühleistung aufgetragen.

Für alle vier Probenzustände gilt: Die ertragenen Biegezyklen steigen ab 2 J/mm^3 (beginnende Rekristallisation) deutlich an und erreichen bei 3 J/mm^3 (abgeschlossene Rekristallisation) ein Maximum. Bei höheren Glühleistungen fällt die Zyklenzahl kontinuierlich ab. Dieser Verlauf gleicht qualitativ jenem der Bruchdehnung, der aus Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 ersichtlich ist.

Bezüglich des Vergleichs von beschichteten und unbeschichteten Proben lässt sich kein systematischer Unterschied feststellen, obwohl sich für die beiden Probenzustände eigentlich unterschiedliche Randfaserdehnungen ergeben, was hier aus Gründen, die in Kapitel 3.2.3 beschrieben sind vernachlässigt wurde. Zwischen dem Ermüdungsverhalten der zwei unterschiedlichen Kupferqualitäten lässt sich im Rahmen dieses Versuchsaufbaus auch kein systematischer Unterschied erkennen.

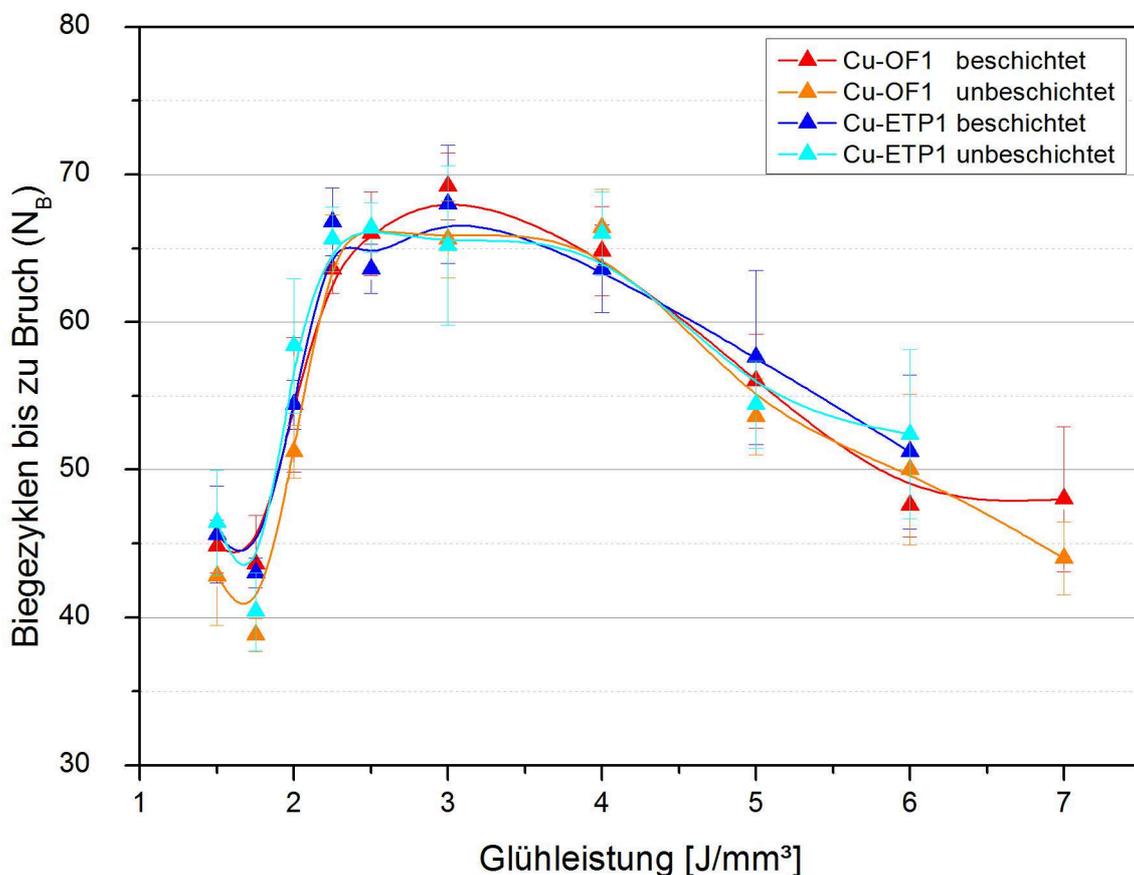


Abbildung 4.19: Biegezyklen in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung, Biegeradius 1.25 mm

Aus Abbildung 4.19 ist zusammen mit den Ergebnissen der Zugprüfung (Abbildung 4.7, Abbildung 4.8) bereits erkennbar, dass Gefüge, welche höhere Bruchdehnungen zeigen, auch bessere Ermüdungseigenschaften im Low Cycle Fatigue-Bereich aufweisen.

Abbildung 4.20 zeigt diesen Zusammenhang nochmals für all jene Proben, die bei Glühleistungen zwischen 2.5 und 7 J/mm^3 wärmebehandelt wurden. Dies ist der

Wärmebehandlungsbereich, in dem Dehngrenzen erreicht wurden, die prinzipiell eine Verarbeitung der Zellverbinder in Photovoltaik-Modulen ermöglichen. Dargestellt ist die Zyklenzahl bis zum Bruch über der gemessenen Bruchdehnung.

Feinkörnige Gefüge führen zu höheren Bruchdehnungen und besserem Low Cycle Fatigue-Verhalten. Dieser Zusammenhang ist aus dem Manson-Coffin-Gesetz ableitbar, da der Ermüdungsdehnungskoeffizient (ε_B^*) proportional zur wahren Bruchdehnung des monotonen Zugversuchs ist.

Für die Prozessgestaltung in der Zellverbinderfertigung hat dieser Zusammenhang direkte Konsequenzen. Die nach der Wärmebehandlung aufgebrachte Kaltarbeit muss so gering wie möglich gehalten werden, um hinsichtlich der für die Verarbeitbarkeit wichtigen Dehngrenze und der für die Lebensdauer wichtigen Ermüdungseigenschaften einen optimalen Kompromiss zu erreichen. Denn wenn die durch Kaltarbeit verursachte Dehngrenzen-Steigerung durch höhere Glühtemperaturen kompensiert wird, vergrößert das Gefüge, was wiederum die Ermüdungseigenschaften des Drahtes verschlechtert.

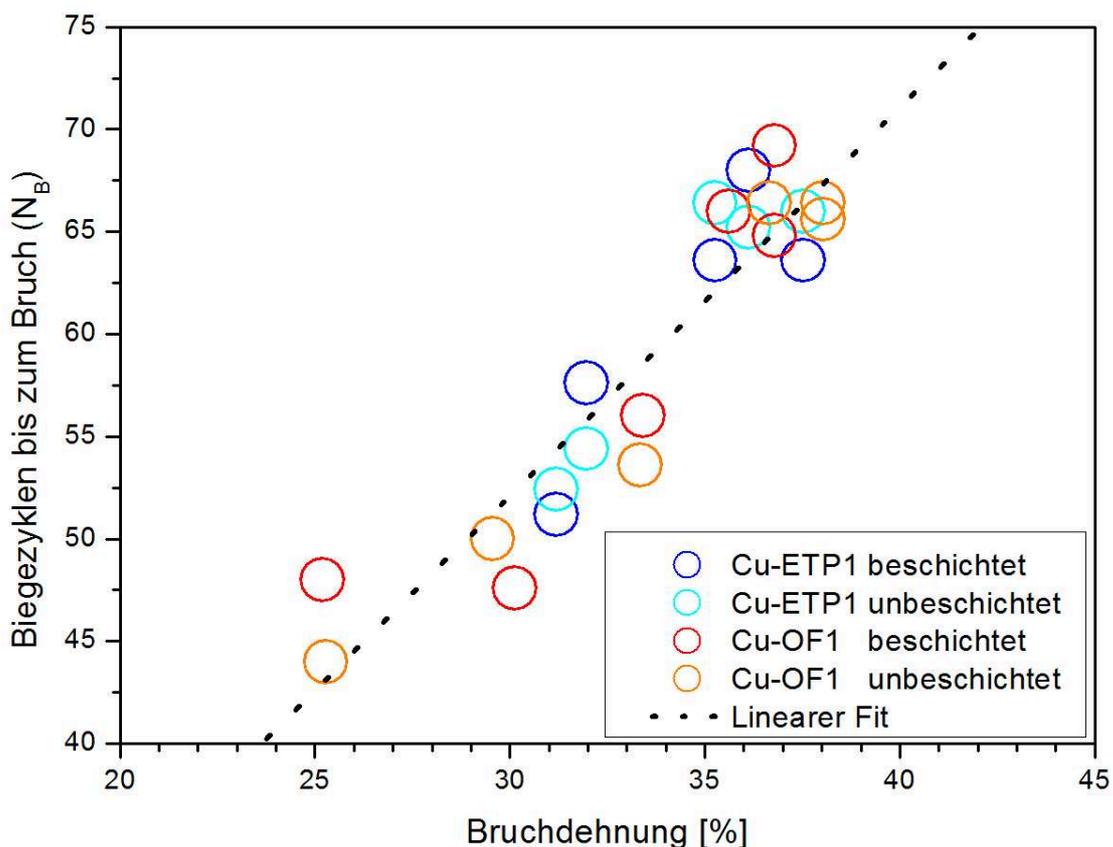


Abbildung 4.20: Korrelation zwischen Biegezyklen bis zum Bruch und Bruchdehnung aller zwischen 2.5 und 7 J/mm³ geblühten Proben, Biegeradius 1.25 mm

4.4.2 Einfluss der Dehnungsamplitude auf die Lebensdauer

Weitere Wechselbiegeversuche wurden durchgeführt, um den Einfluss der Gesamtdehnungsamplitude ($\varepsilon_{a,t}$) auf die ertragenen Biegezyklen zu untersuchen. Dabei wurden verschiedene Biegeradien ausgewählt, aus denen unterschiedliche Randfaserdehnungen resultieren. Die durchgeführte Abschätzung der Randfaserdehnung auf Basis der Biegeradien und der Probengeometrie ist in Kapitel 3.2.3 dokumentiert.

Da die vorangegangenen Versuche keinen signifikanten Unterschied zwischen Cu-ETP1 und Cu-OF1 gezeigt haben, wurden die folgenden Messungen nur an Cu-ETP1 durchgeführt.

Die für diese Versuche ausgewählten lotbeschichteten Proben aus Cu-ETP1 wurden bei 2.25 J/mm^3 , 3 J/mm^3 und 6 J/mm^3 gegläht. Die beiden erstgenannten Proben zeigen identische Bruchdehnungen von 36 %, wobei Proben, die bei 2.25 J/mm^3 wärmebehandelt wurden, eine geringfügig höhere Dehngrenze aufweisen. Das bei 6 J/mm^3 geglähte Material ist deutlich weicher und zeigt Bruchdehnungen von 31 %. Die in Abbildung 4.21 gezeigten Ergebnisse entsprechen insofern den Erwartungen, als die Anzahl der ertragenen Biegezyklen in doppelt logarithmischer Auftragung annähernd linear mit der sinkenden Randfaserdehnung zunehmen. Das kann im Low Cycle Fatigue-Bereich aus dem Manson-Coffin-Gesetz vorhergesagt werden. Die Abweichungen von der Linearität bewegen sich für fast alle Ergebnisse in der Größenordnung der Standardabweichung und zeigen keine Systematik.

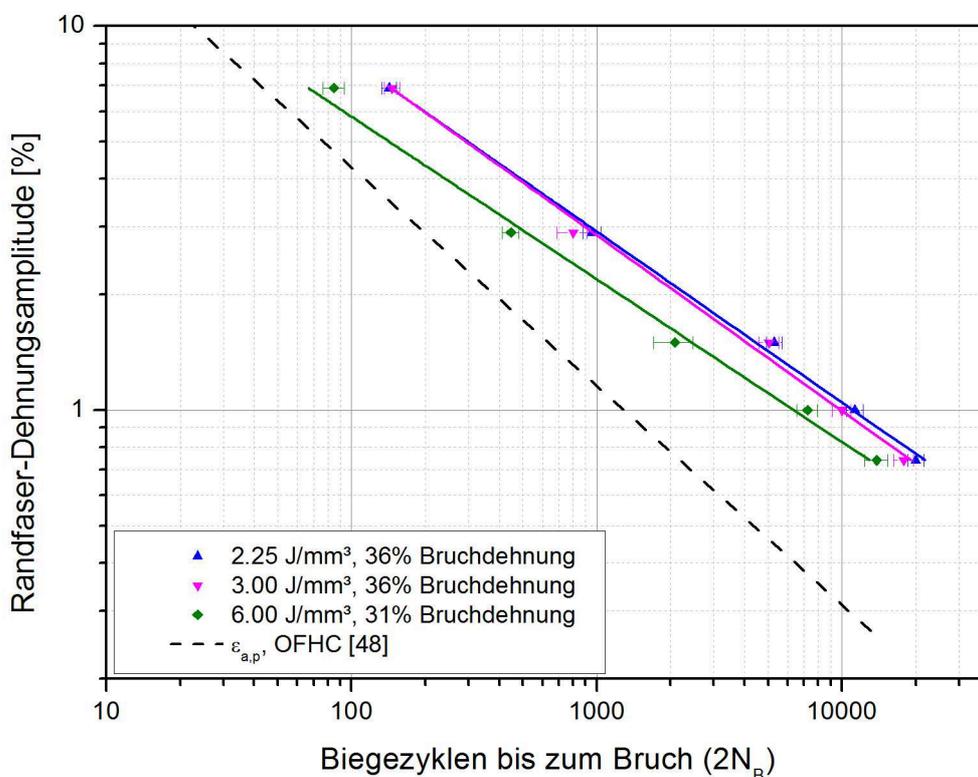


Abbildung 4.21: Dehnungswöhlerkurve für drei Wärmebehandlungszustände, Cu-ETP1, beschichtet; mit Literaturwerten für $\varepsilon_{a,p}$ von OFHC [48]

Bedingt durch den Versuchsaufbau ist es nicht möglich, die tatsächlichen elastischen und plastischen Dehnungsamplituden $\varepsilon_{a,e}$ und $\varepsilon_{a,p}$ kontinuierlich während des Versuches zu erfassen. Aus diesem Grund ist ein direktes Ableiten der Manson-Coffin-Parameter nicht möglich. Die Dehnungsanteile ändern sich ständig mit steigender Zyklenzahl. Es ist zu erwarten, dass für $\varepsilon_{a,p}$ ein Sättigungszustand eintritt beziehungsweise die plastische Dehnungsamplitude mit steigender Zyklenzahl geringer wird. Es tritt somit zyklische Verfestigung auf.

Trotz der zuvor beschriebenen Einschränkung ist im Vergleich zwischen Abbildung 4.21 und der schematische Dehnungswöhlerkurve in Abbildung 2.30 zu erkennen, dass sich qualitativ ähnlicher Verlauf für die Dehnungswöhlerkurve ergibt. Gleiches gilt für die Manson-Coffin-Gerade. In Abbildung 4.21 sind die Manson-Coffin Daten für „OFHC-Kupfer gegläht“ (siehe Abbildung 2.29) eingetragen.

Der Unterschied zwischen den bei 2.25 und 3 J/mm³ geglähten Proben fällt sehr gering aus, wobei sich bei niedrigen Dehnungsamplituden und daraus resultierenden hohen Zyklenzahlen ein geringfügiger Vorteil für das Material mit der etwas höheren Dehngrenze (2.25 J/mm³) abzeichnet. Dieser liegt jedoch wieder in der Größenordnung der Standardabweichung und sollte aus diesem Grund nicht überbewertet werden.

Äquivalent zu den Ergebnissen in Abbildung 4.20 ergibt sich ein signifikanter Unterschied zwischen Proben mit unterschiedlicher Bruchdehnung. Proben mit hoher Bruchdehnung zeigen über den gesamten Bereich der hier untersuchten Randfaserdehnungen ein besseres Ermüdungsverhalten.

S. Aoyama und R. Urao [49] haben mit Hilfe von Biegewechselversuchen an sauerstofffreiem Kupfer (OFHC) gezeigt, dass Kupfer mit geringer Korngröße einen höheren Ermüdungswiderstand zeigt als jenes mit größerem Gefüge. Da geringe Korngrößen die Bruchdehnung erhöhen, stehen diese Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der gegenständlichen Arbeit.

Keines der Materialien zeigt ein Verflachen der Kurve im Bereich höherer Zyklen, wie dies bei einem Übergang vom Low Cycle Fatigue-Bereich zum High Cycle Fatigue-Bereich zu erwarten wäre. Daraus wird geschlossen, dass in dem durch die Versuche abgebildeten Zyklenbereich der plastische Anteil der Dehnungsamplitude die überwiegend materialschädigende Komponente ist.

5 Diskussion und Zusammenfassung

5.1 Abstract

Kupferflachdrähte werden in der Photovoltaik-Industrie zur elektrischen Verschaltung von kristallinen Solarzellen eingesetzt. Die mechanischen Eigenschaften der Drähte, im Speziellen die 0.2 % Dehngrenze, sind ein für die Industrie wichtiges Produktmerkmal. Eine niedrige Dehngrenze ermöglicht eine schonendere Verarbeitung der spröden Solarzelle.

Neben einer niedrigen Dehngrenze ist auch ein möglichst hoher Widerstand des Zellverbinders gegen Ermüdungsbruch von großer Relevanz. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass ein Solarmodul während seiner Lebensdauer sowohl mechanischen Belastungen als auch starken Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. Beides führt zu einer zyklischen Veränderung des Abstandes der Solarzellen zueinander. Da die Zellverbinder mit der Vorderseite einer Zelle und der Rückseite der nächsten verlötet sind, sind sie einer wiederkehrenden Biegewechselbelastung ausgesetzt, die im schlimmsten Fall zum Bruch der Flachdrähte führt. Mögliche Folgen sind erhöhte ohmsche Verluste, teilweiser oder totaler Modulausfall und Sicherheitsrisiken.

Zellverbinder sollen also einerseits eine möglichst niedrige Dehngrenze und andererseits einen hohen Ermüdungswiderstand aufweisen.

Ziel dieser Arbeit war es demnach, die mechanischen Eigenschaften der Zellverbinder, die durch das gewählte Herstellungsverfahren erreicht werden können, zu evaluieren, und zu prüfen, wie sich die aus unterschiedlich starken Glühbehandlungen resultierenden mechanischen Eigenschaften qualitativ auf das Ermüdungsverhalten der Drähte auswirken.

Hierzu wurden Wärmebehandlungsversuche bei unterschiedlichen Glühtemperaturen durchgeführt. Die so erhaltenen Materialien mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften wurden hinsichtlich ihres Gefüges metallographisch beurteilt. Ebenso wurde ihr Verhalten unter Wechselbiegebelastung untersucht. Für die Durchführung entsprechender Wechselbiegetests wurde eine geeignete Prüfeinrichtung konstruiert, die eine einfache, vergleichende Prüfung der Drähte ermöglicht.

5.2 Einleitung

Zuverlässigkeit und Effizienz sind die zwei wichtigsten Qualitätsmerkmale von Solarmodulen. Um Steigerungen in beiden Bereichen zu erzielen, wurde vor allem Modulkomponenten, wie der Zelle, den Einkapselungsmaterialien und der Rückseitenfolie, viel wissenschaftliche Aufmerksamkeit geschenkt.

Die Materialien zur Zellverbindung standen hingegen weniger im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Dabei sind auch hier aus der Praxis Mechanismen bekannt, die sowohl Effizienz als auch Zuverlässigkeit der Solarmodule beeinträchtigen.

Zunächst ist festzuhalten, dass gebrochene Zellverbinder im Solarmodul zu Leistungsverlusten, Modulausfall und Sicherheitsrisiken führen. Der vermutete Schadensmechanismus liegt in der Ermüdung des Verbinders durch zyklische Biegewechselbelastung [3]. Diese wird durch Temperaturwechsel und Verbiegen des Moduls aufgrund von mechanischen Belastungen hervorgerufen [4].

Außerdem können thermomechanische Spannungen, die beim Verlöten von Zellverbinder und Zelle entstehen, zu erheblichen Problemen in Bezug auf die Effizienz des Moduls führen. Für die Herstellung des überwiegenden Anteils der weltweit produzierten kristallinen Photovoltaik-Module werden lotbeschichtete Kupferflachdrähte eingesetzt. Die elektrische und mechanische Verbindung der Solarzellen erfolgt in diesem Fall in einem Reflow-Lötprozess, wobei der Draht auf den Silberaufdruck der Zelle gelötet wird. Die Lotbeschichtung des Verbinders dient als Lotreservoir.

In diesem Schlüsselprozess der Modulfertigung kommt dem Zellverbinder beziehungsweise seinen mechanischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle zu. Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der involvierten Materialien führen während der Abkühlphase nach dem Löten zu thermomechanischen Spannungen, die die Solarzelle schädigen und somit die Modulleistung beeinträchtigen können [1].

In den letzten Jahren wurde aus diesem Grund die Dehngrenze der Zellverbinder deutlich reduziert, da hierdurch die auftretenden Spannungen vermindert werden können. Die Entwicklung immer dünnerer und effizienterer Zellen hat diese Entwicklung verstärkt, da dünnere Zellen einerseits anfälliger für den beim Löten auftretenden Stress sind, und effizientere Zellen andererseits größere elektrische Leitungsquerschnitte verlangen, um die so entstehenden höheren Ströme ohne überproportionale ohmsche Verluste ableiten zu können.

Um Drahtbruch durch Ermüdung sowie Zellschädigung durch zu hohe thermomechanische Spannungen entgegenzuwirken, muss der Draht-Herstellungsprozess insofern optimiert werden, dass möglichst weiche Zellverbinder mit möglichst gutem Ermüdungswiderstand gefertigt werden können. Ein Absenken der Dehngrenze des Kupfers kann über eine Veränderung der Kupferkorngröße oder eine Reduktion der aufgetragenen Kaltverfestigung erreicht werden. Ersteres zieht im Regelfall aber eine Änderung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung des Materials nach sich, deren Auswirkung auf das Ermüdungsverhalten in der Folge zu untersuchen ist.

Es sind bislang keine direkten Untersuchungen bekannt, die dieses Zusammenspiel und die sich daraus ergebenden potenziellen Änderungen im Ermüdungsverhalten von Solarzellen-Verbindern näher beleuchten würden. Um diese Lücke zu schließen, werden hier die Änderungen der mechanischen Eigenschaften durch unterschiedlich starke

Wärmebehandlungen untersucht und die Auswirkungen auf das Ermüdungsverhalten im Wechselbiegeversuch evaluiert.

5.3 Experimenteller Aufbau

Für die Probenherstellung wurden ausschließlich Fertigungsmaschinen verwendet, welche auch in der industriellen Serienfertigung zur Anwendung kommen. Der für die Wärmebehandlungsversuche eingesetzte Kupferflachdraht wurde auf einer kombinierten Zieh-Walzanlage mit vier Ziehstufen und vier Walzgerüsten gefertigt. Die Abmessungen des fertig gewalzten Drahtes waren 2.0 mm (Breite) x 0.13 mm (Dicke). Zum Einsatz kamen dabei zwei verschiedene Kupferqualitäten, einerseits Cu-ETP1 und andererseits Cu-OF1, um zu untersuchen, ob der unterschiedliche Sauerstoffgehalt in der Wärmebehandlung oder bei den Ermüdungsversuchen einen Einfluss auf die Ergebnisse hat.

In einem weiteren Arbeitsgang wurden die beiden Kupfersorten in einer Plasma-Durchlaufglühe wärmebehandelt und mit 15 μm – 25 μm Sn62Pb36Ag2-Lot tauchverzinnt, was bezüglich Lotzusammensetzung und Schichtdicke üblichen Produktspezifikationen entspricht. Es wurden in beiden Fällen auch unbeschichtete Muster gefertigt, um den Einfluss der Beschichtung auf die mechanischen Eigenschaften und das Ermüdungsverhalten zu evaluieren. Der Energieeintrag in der Plasmaglühe wurde bei allen vier Varianten schrittweise erhöht, um den gesamten Bereich von beginnender Rekristallisation bis zu möglichst niedrigen Dehngrenzen abzudecken.

An allen Materialvarianten wurden Zugversuche und metallographische Untersuchungen zur Korngrößenbestimmung durchgeführt.

Zur Durchführung der Wechselbiegetests wurde ein eigener Prüfstand entwickelt. Der Versuchsaufbau ist an die Normen DIN EN ISO 7799:2000-07 [53] und DIN ISO 7801:2008-10 [54] angelehnt. Diese Standards beschreiben die Biegewechselprüfung für Band- und Drahtprodukte.

5.4 Resultate

Mit steigendem Energieeintrag vergrößert das Gefüge zusehends, wobei ein deutliches Kornwachstum erst oberhalb einer eingebrachten Energie von 4 J/mm³ einsetzt (siehe Abbildung 4.17). Die Korngrößenverteilung zeigt bei allen Proben eine ähnliche Form. Mit der Kupferqualität Cu-OF1 konnten etwas höhere Glühleistungen umgesetzt werden. Es konnte aber kein stabiler Prozess mehr realisiert werden, da es nach kurzer Laufzeit zum Drahtbruch durch Abschmelzen kam. Der Vergleich der beiden Legierungen zeigt keine

signifikanten Unterschiede in den erreichten Korngrößen. Beide Kupfersorten scheinen gleich gut für die Hochtemperaturglühung geeignet.

In diesem Bereich, also zwischen 3 und 4 J/mm³, und oberhalb dieser Glühtemperaturen verlaufen die Kurven für Zugfestigkeit, Dehngrenze und Bruchdehnung der beiden Kupfersorten fast deckungsgleich (siehe Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8).

Bei geringen Glühtemperaturen lässt sich jedoch erkennen, dass Cu-ETP1 einen geringfügig früheren Rekristallisationsstart zeigt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass viele der Elemente, die die Rekristallisations-Starttemperatur anheben, eine höhere Sauerstoffaffinität als Kupfer besitzen und aus diesem Grund als Oxid im Gefüge vorliegen. Da in der Herstellung von Zellverbindern im Regelfall jedoch deutlich niedrigere Dehngrenzen angestrebt werden, ist dieses Ergebnis in Bezug auf die industrielle Fertigung von Zellverbindern für die PV-Industrie von untergeordneter Bedeutung.

Auf Basis der Korngrößenmessungen wäre ein weiterer Abfall von Zugfestigkeit, Dehngrenze und Bruchdehnung oberhalb von 6 J/mm³ zu erwarten. Die Zugfestigkeit und Bruchdehnung des Cu-OF1 fällt auch deutlich ab, während die gemessene Dehngrenze konstant bleibt. Da sich das aus der Mikrostruktur des Kupfers nicht erklären lässt, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass dies auf einen Einfluss der im Herstellungsprozess nie ganz vermeidbaren Kaltverformung zurückzuführen ist. Der Draht muss im gesamten Prozess unter einer gewissen Spannung gehalten werden. Jede Biegung über die vorhandenen Führungsrollen führt zu einer Randfaserdehnung am Kupferdraht. Die Dehngrenze reagiert deutlich sensibler auf derartige Verformungen als die Zugfestigkeit, wodurch sich die konstante Dehngrenze bei sinkender Zugfestigkeit erklären lässt.

Vergleicht man Zugfestigkeit, Dehngrenze und Bruchdehnung beschichteter und unbeschichteter Proben (siehe Abbildung 4.9), so zeigt sich, dass die Beschichtung einen relativ konstanten Beitrag über alle untersuchten Wärmebehandlungszustände von ca. 10 MPa liefert.

Betrachtet man den Draht als Parallelverbund von Kupfer und Lot und geht vereinfachend von einem elastisch-idealplastischen Verhalten des Lotes aus, ergibt sich für die Dehngrenze und Zugfestigkeit ein Wert von 42 MPa. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den in [10] angegebenen Werten von 43.3 MPa für die Dehngrenze und 47.6 MPa für die Zugfestigkeit, wenn man berücksichtigt, dass die Querschnittsfläche der Beschichtung nur über die Schichtstärkenmessung in der Mitte des Drahtes abgeschätzt wurde.

Werden die gemessenen Dehngrenzen und Bruchdehnungen im Rahmen eines Hall-Petch-Diagramms (Abbildung 4.18) mit Literaturdaten verglichen, zeigt sich, dass die 0.2 % Dehngrenze zwar annähernd linear mit sinkender Korngröße ansteigt. Im Vergleich zu den in [25] und [26] zu findenden Literaturwerten liegen die Dehngrenzen aber durchwegs zu hoch. Dies legt den Schluss nahe, dass Kaltverformung im Herstellungsprozess die Dehngrenzen signifikant anhebt. Könnte dies in der Fertigung der Drähte verhindert werden, wären bei gleicher Korngröße deutlich niedrigere Dehngrenzen möglich, beziehungsweise könnten mit

deutlich feinerem Gefüge vergleichbare Dehngrenzen erreicht werden. Beides stellt ein interessantes Optimierungspotential für die industrielle Fertigung dar.

An drei unterschiedlich geglähten und beschichteten Drähten aus Cu-ETP1 wurden Wechselbiegetests mit unterschiedlichen Biegeradien durchgeführt. Zwei der ausgewählten Wärmebehandlungszustände liegen im Bruchdehnungsmaximum (Glühleistung: 2.25 J/mm^3 und 3 J/mm^3), zeigen aber leicht unterschiedliche Dehngrenzen. Als dritter Probenzustand wurde jener gewählt, welcher die niedrigste erreichte Dehngrenze und Bruchdehnung aufweist (Glühleistung: 6 J/mm^3). Die Dehnungswöhlerkurve (Abbildung 4.21) zeigt einen linearen Verlauf.

Bei Randfaserdehnungen zwischen 7% und 0.7% wurden ca. 40 bis knapp 10000 Biegezyklen erreicht. Vergleicht man die Proben mit identischer Bruchdehnung, aber leicht unterschiedlichen Dehngrenzen (gegläht bei 2.25 und 3 J/mm^3), kann kein signifikanter Einfluss der unterschiedlichen Dehngrenzen festgestellt werden. Drähte mit 5% niedrigerer Bruchdehnung (Glühleistung 6 J/mm^3) ertragen um circa 50% weniger Biegewechselzyklen. Keines der Materialien zeigt ein Verflachen der Kurve im Bereich höherer Zyklen, wie dies bei einem Übergang vom Low Cycle Fatigue-Bereich zum High Cycle Fatigue-Bereich zu erwarten wäre. Daraus wird geschlossen, dass in dem durch die Versuche abgebildeten Bereich der plastische Anteil der Dehnungsamplitude die überwiegend materialschädigende Komponente ist.

Das bessere Ermüdungsverhalten von Materialien, die höhere Bruchdehnungen im Zugversuch zeigen, steht in Übereinstimmung mit dem Manson-Coffin-Gesetz, mit dessen Hilfe im LCF-Bereich die Ermüdung beschrieben wird.

Zur Beantwortung der Frage, ob die vorhandene oder fehlende Lotbeschichtung oder die Kupfersorte einen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten hat, wurden Biegewechseltests an allen vier Varianten durchgeführt. Es wurden Proben mit unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen und somit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften geprüft. Der Biegeradius betrug 1.25 mm .

Der aus der Literatur [49] bekannte Einfluss der Korngröße auf das Wechselbiegeverhalten von Kupfer bestätigt sich hier.

In der gegenständlichen Arbeit konnte kein signifikanter Unterschied in den erreichten Biegezyklen zwischen den unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten oder den Kupferqualitäten gefunden werden.

5.5 Ausblick

Die gegenständliche Untersuchung zeigt, dass der Herstellungsprozess und das daraus resultierende Mikrogefüge einen signifikanten Einfluss auf das Ermüdungsverhalten von Solarzellenverbindern haben. In der weiteren Produktentwicklung sind aus diesem Grund

möglichst geringe Korngrößen bei möglichst niedrigen Dehngrenzen anzustreben. Nur so lässt sich eine optimale Kombination von Verarbeitbarkeit und Ermüdungswiderstand erreichen. Ziel ist es also bei der Herstellung der Drähte jegliche Kaltverfestigung zu vermeiden.

Im Rahmen der fortschreitenden Solarmoduloptimierung ist ein weiterhin anhaltender Trend zu schmäleren und dickeren Zellverbindern zu beobachten. Diese sind im Lötprozess nur verarbeitbar, wenn die Dehngrenzen weiter gesenkt werden, wodurch sich die Notwendigkeit eines optimierten Herstellungsprozesses noch verstärkt.

Vor dem Hintergrund, dass an Solarmodule Lebensdauererwartungen von 25 Jahren und mehr gestellt werden, sollte auch untersucht werden, ob Alterungseffekte, wie zum Beispiel das Wachstum der intermetallischen Phase zwischen Lot und Kupfer, eventuell negative Auswirkungen auf das Ermüdungsverhalten der Drähte haben.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist nicht bekannt, ob in Zukunft weiterhin mit bleihaltigen Loten gearbeitet werden darf. Da bleifreie Lote im Regelfall ein schnelleres Wachstum der intermetallischen Phase zeigen als bleihaltige Lote, wird man sich in der Zukunft auch mit der Frage auseinandersetzen müssen, inwieweit mit einer Versprödung durch dicke intermetallische Phasen zu rechnen ist, die eventuell mit einem erhöhten Risiko für Verbinderbrüche einhergeht.

Literaturverzeichnis

1. A. M. Gabor, M. Ralli, S. Montminy, L. Alegria, C. Bordonaro, J. Woods, L. Felton: Proceedings 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference: "Soldering induced damage to thin Si solar cells and detection of cracked cells in modules", Dresden, 2006.
2. N. Betzl, S. Wiese, F. Krämer: „Kontaktierungsverfahren als zentrale Modultechnologie“, <http://www.energieland.nrw.de/infopool/page.asp?InfoID=8528>, September 2010.
3. R. Meier, F. Kraemer, S. Wiese: Proceedings 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference: "Thermo-mechanical behaviour of copper-ribbon materials", Hamburg, 2009, S. 3413-3419.
4. R. Meier, F. Kraemer, S. Schindler, S. Wiese, J. Bagdahn: Proceedings 25th Photovoltaic Solar Energy Conference: "Thermal and mechanical induced loading on cell interconnectors in crystalline photovoltaic modules", Valencia, 2010, S. 3740 – 3744.
5. Dantop Solar, Solarmodul, <http://www.dantop-solar.de/meine-pv-anlage/die-photovoltaikanlage/solarmodul/solarmodule.html>, September 2011.
6. Q-Cells, Produkte/ Solarzellen/ Q6LTT3-G2, <http://www.q-cells.com/produkte/solarzellen.html#2719>, September 2011.
7. PTS Austria, Technologieinformation Photovoltaikprodukte, <http://www.pts-austria.at/cms/website.php?id=/de/produkte/photovoltaik/technologien.php>, Dezember 2011.
8. PHOTON Holding GmbH, Solarmodul-Datenbank, http://www.photon.info/AxCMSwebLive_PremiumSample/photon_site_db_solarmodule_de.photon, Dezember 2011.
9. MatWeb, Material Property Data/ Silicon, <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=7d1b56e9e0c54ac5bb9cd433a0991e27&ckck=1>, September 2011.
10. T. Siewert, S. Liu, D.R. Smith, J.C.Madeni, "Database for Solder Properties", http://www.boulder.nist.gov/div853/lead_free/solders.html, März 2010.
11. Qualitätsuntersuchungen bei Ulbrich of Austria GmbH, 2009.
12. J. Wendt, M. Träger, M. Mette, A. Pfennig, B. Jäckel: Proceedings 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference: "The Link between Mechanical Stress Induced by Soldering and Micro Damages in Silicon Solar Cells", Hamburg, 2009. S. 3420-3423.
13. CH Chen, FM Lin, HT Hu, FY Yeh: "Residual stress and bow analysis for silicon solar cell induced by soldering", <http://140.116.36.16/paper/c38.pdf>, September 2011.
14. Targay, Product Info Sheet/ Anti-reflectiv glass, <http://www.targray.com/documents/infosheet-arc-glass.pdf>, September 2011.

15. W. Vaasen, J. Zornikau, „Lichtbogenproblematik bei PV-Anlagen“, http://www.ea-nrw.de/pv/workshop2007/4Vaassen_Lichtbogen.pdf, Dezember 2011.
16. C. R. Brooks: “Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys”, ASM International, Metals Park, 1982, S. 276-281
17. K. Dies: „Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik“, Springer Verlag, Berlin, 1967, S. 70.
18. Norm DIN EN 13602: 2002-07, Gezogener Runddraht aus Kupfer zur Herstellung elektrischer Leiter.
19. H. Pops, “The Metallurgy of Copper Wire”, http://www.litz-wire.com/pdf%20files/Metallurgy_Copper_Wire.pdf, Juni 2011.
20. K. Dies: „Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik“, Springer Verlag, Berlin, 1967, S. 116.
21. K. Dies: „Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik“, Springer Verlag, Berlin, 1967, S. 118.
22. K. Dies: „Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik“, Springer Verlag, Berlin, 1967, S. 127.
23. Prozessevaluierungen bei Ulbrich of Austria GmbH, 2008 -2011
24. R.Bürgel, „Handbuch der Hochtemperaturwerkstoffe“ Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 2006, S. 88.
25. G. Gottstein: „Physikalische Grundlagen der Materialkunde“, Springer, Berlin, 2007, S. 257-261.
26. S.Miura, N. Ono, Y. Nishimura, “Hall-Petch and Twin Boundaries in Pure Copper and Cu-Al Alloys“, http://www.jstage.jst.go.jp/article/jsms/58/10/865/_pdf, September 2011.
27. R.Bürgel, „Handbuch der Hochtemperaturwerkstoffe“ Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 2006, S. 38-63.
28. R.Bürgel, „Handbuch der Hochtemperaturwerkstoffe“ Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 2006, S. 49.
29. C. R. Brooks: “Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys”, ASM International, Metals Park, 1982, S. 30.
30. O. Dahl, F. Pawlek, „Kornordnung und Kornwachstum bei Walzblechen“, Zeitschrift für Metallkunde, 9 (1936) 266-271.
31. R.Bürgel, „Handbuch der Hochtemperaturwerkstoffe“ Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 2006, S. 61.
32. K. Cyrener: in „Metallographie“ (Hrsg. H. Oettel), Wiley-VCH, Weinheim, 2005, S. 508.
33. C. R. Brooks: “Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys”, ASM International, Metals Park, 1982, S. 277-286.
34. Verkaufsdaten der Ulbrich Solar Technologies, Inc., 2011.

35. J. Wendt, M. Köhler, M. Träger, Proceedings 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference: “Quantifying the Solderability of Lead Free Solder Alloys on Solar Cells Using Wetting Balance Analyzer“, Hamburg, 2011. S. 3298 - 3301.
36. Norm ISO 9453:2006, Soft solder alloys - chemical composition and forms.
37. Forschungsergebnisse bei Ulbrich of Austria GmbH, 2010.
38. I. Karakaya, W.T. Thompson: in “Alloy phase diagrams” (Hrsg. ASM International Handbook Committee) American Society for Metals, Materials Park, 1992, S. 2-335.
39. I. Karakaya, W.T. Thompson: in “Alloy phase diagrams” (Hrsg. ASM International Handbook Committee) American Society for Metals, Materials Park, 1992, S. 2-37.
40. National Institute of Standards and Technology, Phase Diagrams & Computational Thermodynamics/ Ag-Sn System, www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agsn.html, September 2011.
41. I. Karakaya, W.T. Thompson: in “Alloy phase diagrams” (Hrsg. ASM International Handbook Committee) American Society for Metals, Materials Park, 1992, S. 2-34.
42. K. Dies: „Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik“, Springer Verlag, Berlin, 1967, S. 505.
43. MH. Poech, „Schädigungsmechanismen in Lötverbindungen bei erhöhter Temperatur“, VTE Aufbau- und Verbindungstechnik in der Elektronik 14 (2002) 12-18.
44. M. Nowottnick, K. Halser, R. Schmidt, „Lötbarkeit und Zuverlässigkeit von Leiterplattenanschlussflächen“, http://www.izm.fhg.de/fhg/Images/Umicore2004_Loetbarkeit_Zuverl_LP_Nowottnick_tcm357-119050.pdf, September 2011.
45. J.W.W. Visser, „Preparation and microstructure analysis of lead-free solder joints“, <http://www.mate.tue.nl/mate/pdfs/2225.pdf>, September 2011.
46. M. Panzenböck, „Ermüdungsverhalten stickstofflegierter Cr-Mn-Austenite“, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 1995.
47. R. Bürgel, „Handbuch der Hochtemperaturwerkstoffe“, Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 2006, S. 209-215.
48. D. Aurich, „Bruchvorgänge in metallische Werkstoffen“, Werkstofftechnische Verlagsgesellschaft m.b.H., Karlsruhe, 2006, S. 266.
49. S. Aoyama, R. Urao, “Effects of Grain Size and Sn Concentration on Bending Fatigue Life of Cu-Sn Alloys”, Journal of the Japan Institute of Metals, Vol. 74, No. 1 (2010), S. 49-54
50. Norm EN ISO 2624:1995-08. Kupfer und Kupferlegierungen – Bestimmung der mittleren Korngröße.
51. Norm DIN EN 10002-1:2001-12. Metallische Werkstoffe – Zugversuch – Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur.
52. Norm SEMI PV19-0811 Guide for testing photovoltaic connector ribbon characteristics.

53. Norm DIN EN ISO 7799:2000-07. Metallische Werkstoffe – Bleche und Bänder mit einer Dicke unter 3 mm – Hin- und Herbiegeversuch.
54. Norm DIN ISO 7801:2008-10. Metallische Werkstoffe – Draht – Hin- und Herbiegeversuch.
55. R. Bürgel, „Handbuch der Hochtemperaturwerkstoffe“ Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 2006, S. 67.