



TU Clausthal

Clausthal University of Technology

Herstellung von Ni-Funktions- flächen auf Graphit-Compound- Platten mittels Ultraschallschweißen

**V. Wesling, U. Kunz, T. Hickmann, P. Giese,
H. Grimm, A. Al Masri**

Technical Report Series

Fac3-15-03



Faculty of
Mathematics/Computer Science
and Mechanical Engineering
Clausthal University of Technology

Impressum

Publisher: Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau,
Technische Universität Clausthal
Am Regenbogen 15, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

Editor-in-chief: Alfons Esderts

Technical editor: Martina Wächter

Contact: martina.waechter@tu-clausthal.de

URL: <http://www.fakultaet3.tu-clausthal.de/forschung/technical-reports/>

ISSN: 1869-8018

The Faculty of Mathematics/Computer Science and Mechanical Engineering Review Board

Prof. Dr. Frank Endres

Prof. Dr. Alfons Esderts

Prof. Dr. Stefan Hartmann

apl. Prof. Dr. Günter Kemnitz

Prof. Dr. Armin Lohrengel

Prof. Dr. Norbert Müller

Prof. Dr. Hubert Schwarze

Prof. Dr. Volker Wesling

Herstellung von Ni-Funktionsflächen auf Graphit-Compound-Platten mittels Ultraschallschweißen

V. Wesling
U. Kunz
T. Hickmann
P. Giese
H. Grimm
A. Al Masri

TU Clausthal-Institut für Schweißtechnik und Trennende Fertigungsverfahren
Agricolastraße 2
38678 Clausthal-Zellerfeld
05323 / 722503

Institut für Chemische Verfahrenstechnik
Gebäude C16
Leibnizstr. 17
38678 Clausthal-Zellerfeld
05323 / 72-2187

Abstract

In einer idealen Brennstoffzelle laufen die für die elektrochemische Reaktion maßgeblichen Vorgänge (Katalyse, Stofftransport, Ionenleitung durch die Membran) über die gesamte aktive Fläche gleichmäßig verteilt ab. Dies ist in einer realen Brennstoffzelle nicht der Fall, so dass in einer Bipolarplatte zwischen zwei benachbarten Zellen Ausgleichsströme parallel zur Plattenebene fließen müssen, um Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen gegenüberliegenden Flächenelementen auszugleichen. Diese Ausgleichsströme müssen einen erheblich größeren elektrischen Widerstand überwinden als die Ströme senkrecht zur Plattenebene, und bedingen daher einen zusätzlichen Verlust an Nutzenergie.

Durch die Einarbeitung von flächigen Metallstrukturen parallel zur Plattenebene könnte die elektrische Leitfähigkeit der Bipolarplatten erheblich vergrößert und der durch Ausgleichsströme bedingte Energieverlust nahezu vollkommen vermieden werden. Eine vielversprechende Möglichkeit zum formschlüssigen Auf- oder Einbringen von Metallstrukturen auf polymerbasierte Bauteile ist das Ultraschallschweißverfahren.

Es wird gezeigt, unter welchen Bedingungen mit Hilfe des Ultraschallschweißverfahrens ein Metallnetz mit einem Graphit-Polymer-Compound verschweißt werden kann. Durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an den gewonnenen Materialproben konnte ein positiver Einfluss eines integrierten Metallnetzes noch nicht belegt werden, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass der positive Effekt des Metallnetzes durch eine Beschädigung des Materialgefüges aufgrund nicht optimal angepasster Schweißparameter kompensiert oder gar überkompensiert wird.

1 Einleitung

Eine technisch nutzbare Brennstoffzelle enthält neben der Membran weitere Funktionskomponenten, wie z. B. Gasdiffusionsschichten, und wird beidseitig begrenzt durch strukturierte Monopolarplatten (MPPs) mit elektrodenseitig eingearbeiteten Kanalstrukturen, sogenannten Flowfields, die für den An- und Abtransport der Reaktanden und Reaktionsprodukte benötigt werden. In Brennstoffzellen-Stacks grenzen Bipolarplatten (BPPs) mit beidseitig eingearbeiteten Kanalstrukturen die in Reihe geschalteten Einzelzellen voneinander ab.

Als potenzielle Werkstoffe für MPPs und BPPs mit sehr geringem elektrischem Widerstand kämen grundsätzlich Metalle und Graphit in Betracht. Aus Metallen durch Korrosionsvorgänge herausgelöste Metallionen können jedoch die Funktionsfähigkeit der Membran erheblich beeinträchtigen, während Graphit als Werkstoff für dünne mechanisch belastete Bauteile zu brüchig ist. Daher werden MPPs und BPPs derzeit aus Gründen der Korrosionsbeständigkeit vorwiegend aus Graphit-Polymer-Compounds (GPCs) hergestellt. Da diese Platten einen hohen Graphitanteil aufweisen, werden sie üblicherweise einzeln und mittels teurer spanender Fertigungsverfahren hergestellt. Eine Alternative ist heutzutage das Heißpressen oder Spritzgießen als kostengünstige Variante in der Serienfertigung.

Die durch Ausgleichsströme verursachten ohmschen Verluste könnten grundsätzlich verringert werden, wenn es gelänge, Metallbleche oder -netze in die BPPs zu integrieren, da hierdurch die Leitfähigkeit der Platten parallel zur Plattenebene erheblich verringert würde. Auch das schlüssige Aufschweißen eines Metallblechs oder -netzes auf die Rückseite von MPPs könnte im Vergleich zu dem üblichen Hinterlegen der MPPs mit einem Metallblech als Stromsammel vorteilhaft sein. Bei hinterlegten Metallblechen könnte durch die Bildung einer Oxidschicht oder durch Korrosionserscheinungen der Übergangswiderstand zwischen MPP und Metall erheblich größer werden, während ein schlüssig aufgeschweißtes Metallnetz an den Kontaktflächen vor dem Zutritt korrosiver Medien geschützt wäre.

Als bislang nicht für die Erzeugung einer schlüssigen Verbindung zwischen GPCs und Metallen eingesetztes Verfahren soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Ultraschallschweißen hinsichtlich seiner grundsätzlichen Eignung erprobt werden. Als Maß für eine erfolgreiche Ausführung der Schweißverbindung soll die elektrische Leitfähigkeit entsprechender Probenmuster herangezogen werden.

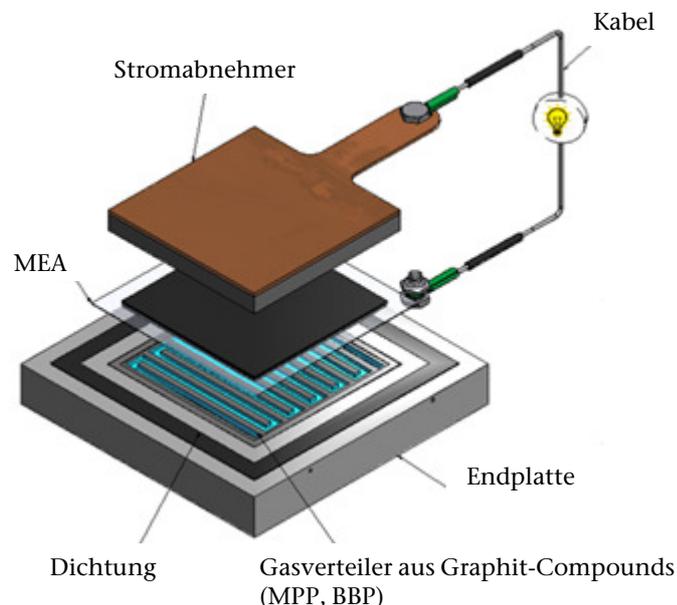


Abbildung 1: Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle

2 Grundlagen und experimenteller Aufbau

Gemäß DIN 1910 ist das Ultraschallschweißen den Pressschweißverfahren zuzuordnen und definiert als „das Verbinden von Werkstücken an den Stoßflächen durch Einwirkung von Ultraschall ohne oder mit gleichzeitiger Wärmezufuhr unter Anwendung von Kraft vorzugsweise ohne Schweißzusatz geschweißt“ [Böh92].

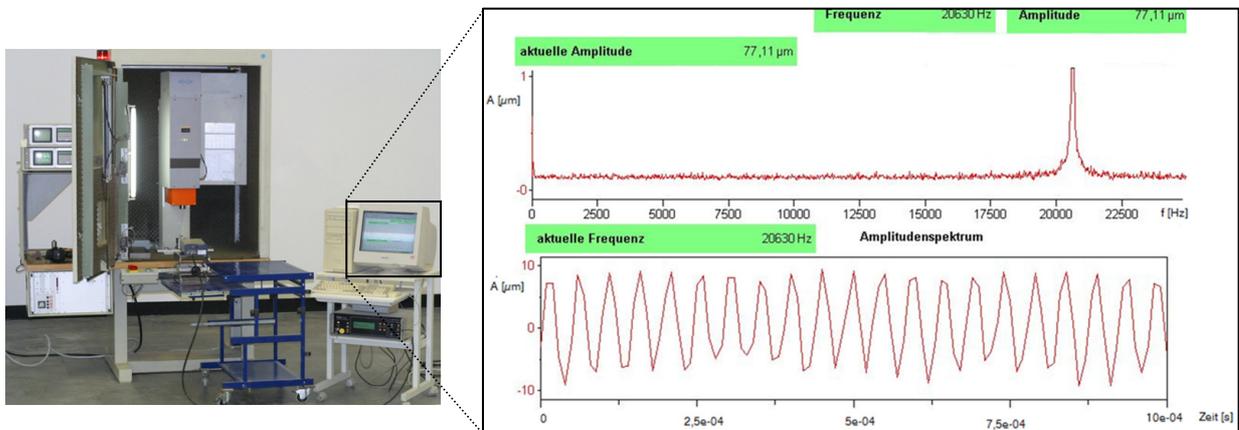


Abbildung 2: Ultraschallschweißanlage und Versuchsaufbau des Sonotroden-Einmessungssystems

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden eine Ultraschallschweißanlage von Fa. Herfurth mit einer maximalen Leistung von 2400 W und eine Cosonic H86ks-Steuerung verwendet. Die Einmessung der Sonotrode geschah mittels eines Laserinterferometers OFV 3000 inkl. Laserkopf 302 der Firma Polytec. Die Messdaten wurden unter LabView aufbereitet und zeigen Eigenfrequenz und Amplitude der Sonotrode im Leerlauf (Abbildung 2).

3 Durchgeführte Versuche und Ergebnisse

3.1 Schweißversuche und optisch-mechanische Untersuchungen

Die zunächst eingesetzten GPC-Versuchsplatten maßen ca. 50 mm x 50 mm x 3 mm. Die verwendeten Materialien waren PPG86 und BMA5 (Firma Eisenhuth, Osterode), Compounds aus Graphit und Polypropylen bzw. Polyvinylidenfluorid.

Zunächst wurden orientierende Versuche durchgeführt mit dem Ziel, Erkenntnisse zum Fügeverhalten graphithaltiger Thermoplaste (in diesem Fall PPG86) zu gewinnen. Da die PPG86-Platten vergleichsweise spröde sind, musste besonderes Augenmerk auf die Vermeidung von Brüchen durch den Druck der Sonotrode ($\varnothing 12$ mm) gerichtet werden. Es wurden erste Versuche mit der Schweißzeit $t_s = 0,2$ s, der Haltezeit $t_h = 0,5$ s, der Energie $E = 30$ J und der Presskraft $F = 70$ N durchgeführt. Das Verschweißen der Platten gelang nicht, stattdessen wurden die Platten durch die hohe mechanische Belastung zerstört.

Aus diesem Grund war es notwendig, unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung des Graphit-Compounds (>85 % Graphit) eine entsprechende Sonotrode zu entwickeln und die erforderliche Amplitude zu ermitteln, um GPC-Platten mittels Ultraschall miteinander und mit Metallen zu verschweißen, ohne das Material zu beschädigen. Es wurden zwei stufenförmige Sonotroden nach DVS-Richtlinie 2216-5 entwickelt und optimiert. Die erste ermöglicht Schweißungen mit einer kreisförmigen Fügezone von $\varnothing 16$ mm und die zweite mit einer rechteckigen Spitze 30 mm * 30 mm (Abbildung 3). Um Materialschäden aufgrund der im Bereich von Kanten besonders hohen Belastungen weitgehend zu vermeiden, wurde das Ende der runden Sonotrode mit einem Radius von 1 mm verrundet.

Als Grund für die nicht erfolgte Verschweißung des Netzes mit der GPC-Platte wurde die im Vergleich zu PP erheblich höhere Wärmeleitfähigkeit des PPG86, die durch den hohen Graphitanteil bedingt ist, diskutiert. Da die Wärmeableitung proportional zur Temperaturdifferenz zwischen aufzuheizender Schweißstelle und dem übrigen Plattenmaterial ist, kann die Wärmeableitung durch Vorheizen der Platte auf eine Temperatur unterhalb des Schmelz- bzw. Erweichungspunktes entsprechend verringert werden. Bei einer Temperatur von ca. 45 °C wurde eine beginnende Verformung des Materials durch das Gewicht (beginnendes Einsinken) beobachtet. Bei weiterer Aufheizung wurde die Erweichung deutlicher, bis bei ca. 100 °C das Gewicht ganz durch die Platte hindurch gesunken war.

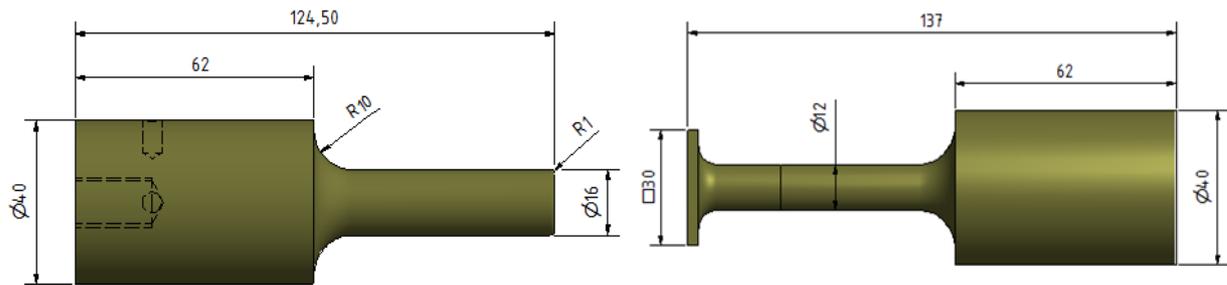


Abbildung 3: CAD Modell der verwendeten Sonotroden

Um Verformungen der PPG86-Platten während des Schweißvorgangs zu vermeiden, wurden diese im Folgenden auf eine Temperatur bis zu ca. 30 °C vorgeheizt, schnellstmöglich auf der Unterlage der Ultraschallschweißanlage befestigt und sofort mit dem Schweißvorgang begonnen. Durch die Vorerwärmung des PPG86-Materials gelang das Verschweißen sowohl mit einem unbeschichteten als auch mit einem mit Gold beschichteten Nickelnetz.

Von der erfolgreich mit dem Ni-Netz verschweißten PPG86-Platte wurde ein Querschliff angefertigt und metallographisch untersucht (Abbildungen 4-5). Es ist zu erkennen, dass das Metallnetz teilweise vollständig in das PPG86 eingedrungen ist und von diesem umschlossen wird. Eine Anreicherung von der Polymerkomponente um die Metalldrähte herum ist nicht erkennbar, was auf einen im Prinzip möglichen guten elektrischen Kontakt zwischen PPG86 und Metall hindeutet.

Material	PPG 86	BMA5
Sonotrodengeometrie an der Fügezone	Ø16mm	□ 30 mm * 30 mm □ 25 mm * 25 mm
Sonotroden-Amplitude [µm]	29	5 (Mittelpunkt)
Sonotroden-Frequenz [Hz]	19486	18316
Schweißzeit t_s [s]	0,7	4
Haltezeit t_h [s]	0,5	3,5
Schweißenergie E [J]	30	2000
Anpresskraft P [N]	130	2000
Vorerwärmungstemperatur T	45°C	110°C

Tabelle 1: verwendete Schweißparameter

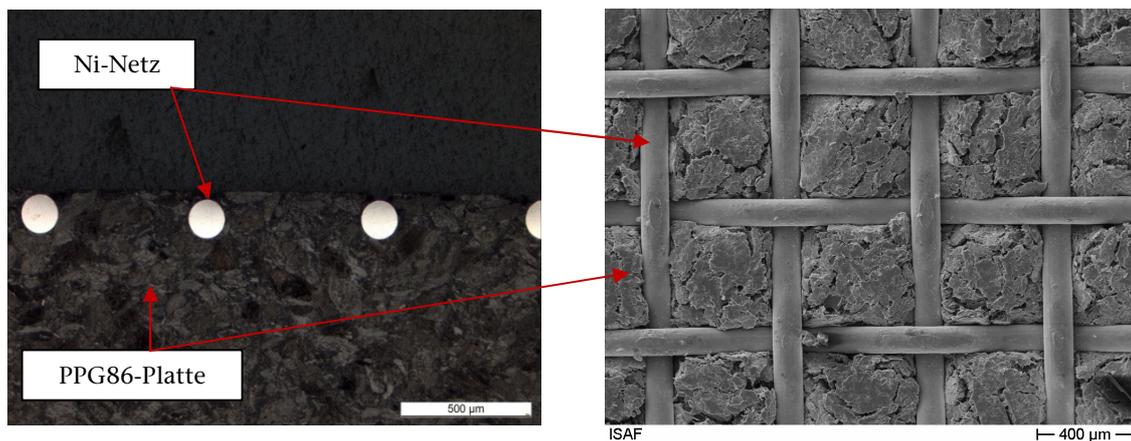


Abbildung 4: Schliffbild und REM-Aufnahme der Fügezone einer Ultraschall-Schweißung einer PPG86-Platte mit einem Ni-Netz unter Vorerwärmung mit Sonotrode

An BMA5 Proben (30 mm * 30 mm) wurden mehrere Schweißversuche mit der rechteckigen Sonotrode zur ganzflächigen Verschweißung vorgenommen. Dabei wurden diese Platten aufgrund des höheren Erweichungspunktes von PVDF im Vergleich zu PP auf 110°C erwärmt.

Da die beiden Sonotroden deutlich unterschiedliche Schwingungsamplituden aufweisen, mussten die Schweißparameter hinsichtlich der Erzielung einer Schweißverbindung angepasst werden: Schweißzeit, Schweißenergie sowie der Anpressdruck wurden erhöht. Da hier aber nur feste, ebene Strukturen (Platten und Netze) verbunden werden, stellt die Druckerhöhung im Gegensatz zu anderweitig untersuchten Schweißungen an durchlässigen Gasdiffusionsschichten keine

Einschränkung dar [Wes15]. Während die kreisförmige Sonotrode mit einer in der gesamten Kontaktfläche nahezu konstanten Amplitude von ca. 30 µm schwingt, was laut Literaturangaben ausreichend für teilkristalline Thermoplaste ist, zeigt die rechteckige Sonotrode neben einer Verringerung auch eine lokale Variation der Amplitude. Die gemessenen Werte lagen in der Mitte der Sonotrodenfläche bei ca. 5 µm, während sie an den Rändern bzw. Ecken ca. 25 µm erreichten. Dies führte zu Problemen bezüglich der Reproduzierbarkeit der mit dieser Sonotrode erzeugten Schweißverbindungen.

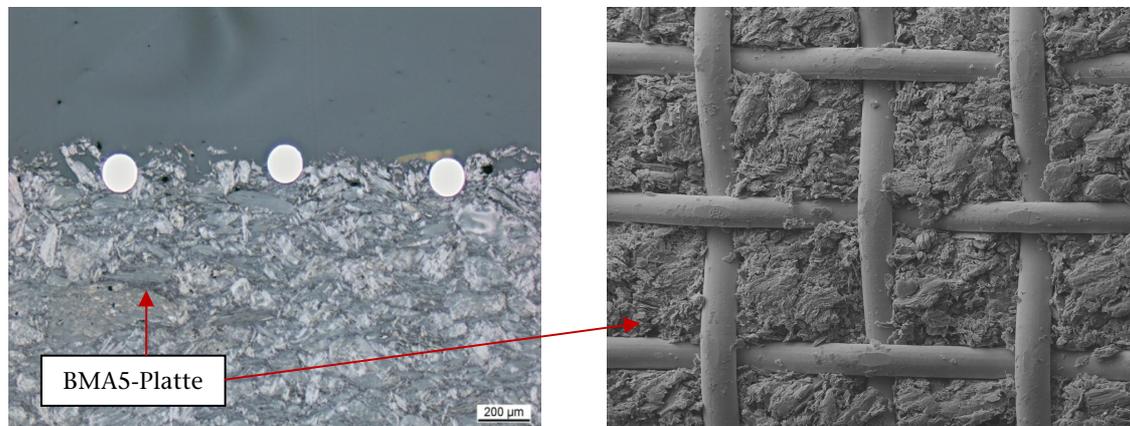


Abbildung 5: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Ultraschallschweißung einer BMA5-Platte mit einem Ni-Netz mit einer Sonotroden-Fügefläche von 30 x 30 mm bei einer Vorerwärmungstemperatur von $T = 110\text{ °C}$

3.2 Leitfähigkeitsmessungen

Um den Kontaktwiderstand zwischen einer BMA5-Platte und einem verschweißten bzw. einem aufgelegten Metallnetz miteinander zu vergleichen, wurden Leitfähigkeitsmessungen mit einer Reihe von eigens hierfür hergestellten Proben und Probenmaterialien vorgenommen. Eine Übersicht über die verwendeten Proben und Probenmaterialien ist in Tabelle 2 aufgeführt.

		BMA5-Platte	Ni-Netz
Probe	Probe Nr.	Abmessungen [mm*mm*mm]	Abmessungen [mm*mm*mm]
Ni-Netz auf BMA5-Platte aufgeschweißt (ganzflächig)	150227-1	26 * 26 * 2,8	42 * 31 * 0,25
Au/Ni-Netz auf BMA5-Platte aufgeschweißt (ganzflächig)	150227-2	26 * 26 * 3,1	42 * 33 * 0,25
Ni-Netz auf BMA5-Platte aufgeschweißt (ganzflächig)	150227-3	26,8 * 26,4 * 2,9	50 * 34 * 0,25
BMA5-Platte	150227-4	24,7 * 24,7 * 2,9	
BMA5-Platte	150227-5	24,7 * 24,7 * 2,8	
Ni-Netz mit angelöteter Stromzufuhr u. Spannungsabgriff (ungefähr entsprechend Probe 3)	150227-6		80 * 32 * 0,25
Au/Ni-Netz mit angelöteter Stromzufuhr u. Spannungsabgriff (breiter)	150227-7		48 * 48 * 0,25
Au/Ni-Netz mit angelöteter Stromzufuhr u. Spannungsabgriff (Abmessungen wie Netz auf Probe 2)	150227-8		42 * 33 * 0,25

Tabelle 2: Für die Leitfähigkeitsmessung herangezogene Proben und Probenmaterialien

Die freien, nicht mit einem Metallnetz verschweißten Kontaktflächen an den BMA5-Proben wurden vor den Messungen geschmirgelt, um die laut Herstellerangabe bei der Herstellung ausgebildete dünne, bezüglich ihres Graphitanteils abgereicherte, Oberflächenschicht mit verminderter Leitfähigkeit [Hick10] abzutragen.

Zur Messung des elektrischen Widerstandes bei einem definierten Anpressdruck wurden die Proben in eine Vorrichtung mit einem integrierten Kraftmessmodul eingespannt und die Anpresskraft der jeweiligen Probenfläche entsprechend justiert, um Anpressdrücke von 0,5, 1,0 und 1,5 MPa zu realisieren, bei denen der Widerstand gemessen wurde. Als Kontaktfläche für die freie BMA5-Fläche wurde eine blankgeschmirgelte Messingfolie verwendet, die mit einer 1,5 mm dicken Silikongummischicht hinterlegt war, um einen weitgehend gleichmäßigen Kontakt über die gesamte Probenfläche zu gewährleisten. Die aufgeschweißten bzw. aufgelegten Metallnetze waren mit jeweils 2 angelöteten Drähten versehen, einem für die Stromzuführung und einem für den Abgriff der elektrischen Spannung. Auch an der Messingfolie befand sich für Stromzufuhr und Spannungsabgriff je ein Kontakt. Aus dem Spannungsabfall zwischen Metallnetz und Messingfolie bei einer Stromstärke von 3,00 A wurde der elektrische Widerstand ermittelt.

Die gemessenen elektrischen Widerstände wurden jeweils mit der Kontaktfläche der betreffenden Probe multipliziert und vom Ergebnis der elektrische Widerstand des Materials bei 1,0 MPa Anpressdruck sowie der Kontaktwiderstand zwischen Messingfolie und BMA5 subtrahiert, um für die unterschiedlich großen Proben vergleichbare Werte für den Kontaktwiderstand zwischen Metallnetz und BMA5 zu erhalten. Angaben zum elektrischen Widerstand des Materials wurden [Eis04] entnommen.

Die Ergebnisse für die Kontaktwiderstände an den Kontaktflächen zwischen BMA5 und damit verschweißtem bzw. aufgelegtem Metallnetz sind in Abbildung 6 dargestellt.

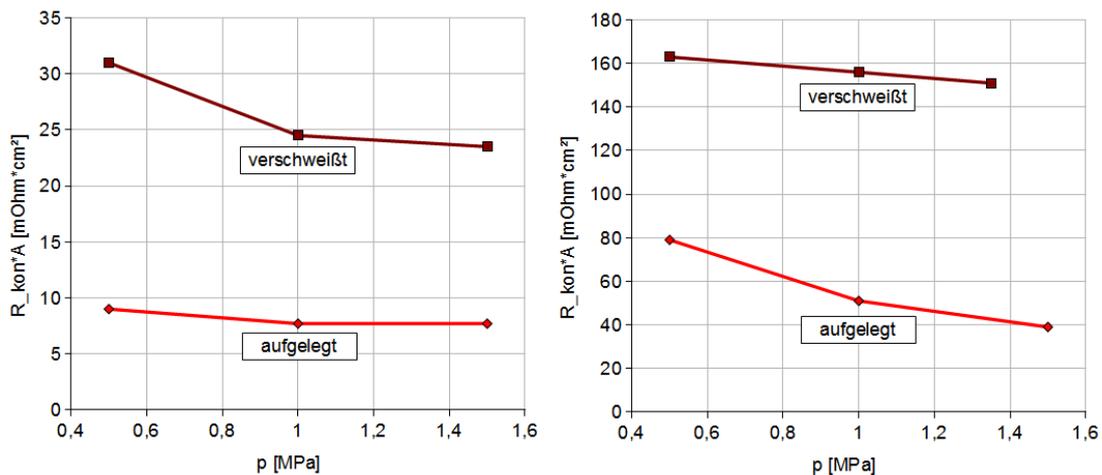


Abbildung 6: Flächen-Kontaktwiderstände $R_{kon} \cdot A$ zwischen Metallnetz und BMA5-Material für ultraschallverschweißte und aufgelegte Metallnetze (linke Grafik: vergoldetes Ni-Netz, rechte Grafik: unbeschichtetes Ni-Netz) bei unterschiedlichen Anpressdrücken p

Die Kontaktwiderstände zwischen vergoldetem Ni-Netz und BMA5 sind in jedem Fall deutlich geringer als zwischen unbeschichtetem Ni-Netz und BMA5. Für beide Netzmaterialien ist der Kontaktwiderstand zwischen BMA5 und aufgelegtem Netz um etwa den Faktor 3 geringer als zwischen BMA5 und mit diesem verschweißtem Netz. Dies steht im Widerspruch zu der Vorstellung, dass durch das Verschweißen und dem damit verbundenen flächenhaften Umschließen des Metallgewebes im Vergleich zum lediglich punktuell aufliegenden Gewebe ein weitaus besserer Kontakt zu realisieren sein sollte. Der Widerspruch zwischen dieser Theorie und den vorliegenden Messergebnissen deutet darauf hin, dass entweder die elektrische Leitfähigkeit des BMA5-Materials selbst durch die Ultraschallbehandlung erheblich vermindert worden ist oder sich beim Schweißvorgang an den Oberflächen der Metalldrähte eine dünne, von Graphit abgereicherte Schicht mit geringer elektrischer Leitfähigkeit gebildet hat, ähnlich wie es bei der Herstellung der BMA5-Platten an den Werkzeugoberflächen geschieht.

Ob die Erhöhung des Übergangswiderstandes beim Ultraschallschweißen auf eine ultraschallinduzierte Materialveränderung im BMA5 zurückzuführen ist, könnte nach Entfernen des verschweißten Metallnetzes von der BMA5-Probe, Blankfräsen der betreffenden Fläche und anschließender Widerstandsmessung an der BMA5-Probe festgestellt werden. Entsprechende Untersuchungen sind vorgesehen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten Versuche zum Ultraschallschweißen von Graphit-Polymer-Compounds (GPCs) untereinander und mit metallischen Komponenten führten im Ergebnis dazu, dass es zwar grundsätzlich gelang, durch Vorheizung der GPCs eine formschlüssige Verbindung mittels eines Ultraschallschweißverfahrens herzustellen, dass jedoch bislang weder eine hohe mechanische Festigkeit dieser Verbindungen erzielt werden konnte noch die elektrischen Kontaktwiderstände an diesen Schweißverbindungen den Erwartungen entsprechen. Es wurde gezeigt, dass durch eine Beschichtung der Metalloberfläche eine deutliche Verminderung des Übergangswiderstandes zwischen GPC und Metall erreichbar ist, sowohl für ultraschallverschweißte als auch für aufgelegte Metallnetze. In Anbetracht dessen, dass zur Zeit lediglich wenige im Ansatz erfolgreiche erste Versuche durchgeführt wurden, kann aus den noch nicht zufriedenstellenden Ergebnissen jedoch nicht der Schluss gezogen werden, dass Ultraschallschweißverfahren zur Herstellung formschlüssiger Materialverbindungen mit Metallstrukturen grundsätzlich ungeeignet sind. Daher und aufgrund der großen potenziellen Bedeutung eines Verfahrens zum formschlüssigen Verbinden von GPCs mit Metallen für eine zukünftige Brennstoffzellentechnik ist eine Weiterführung der Versuche mit modifizierten Anlagen und Komponenten sinnvoll.

5 Literaturverzeichnis

- [Böh92] Böhme, D; Hermann, FD: Handbuch der Schweißverfahren Teil II: Autogentechnik, Thermisches Schneiden, Elektronen-Laserstrahlschweißen, Reib-, Ultraschall- und Diffusionschweißen, Fachbuchreihe Schweißtechnik Band 76/II, DVS-Verlag, Düsseldorf 1992
- [Eis04] Eisenhuth GmbH: Sigracet-Datenblätter Bipolar Plate Materials von 09/2004
http://www.eisenhuth.de/pdf/SIGRACET_Datenblaetter.pdf (10.03.2015)
- [Hick10] Hickmann, Th., Eisenhuth GmbH: persönliche Mitteilung (2010)
- [Wes15] Wesling, V.; Al Masri, A.; Giese, P.; Hamje, J.; Hickmann, T.: [Untersuchungen zum Ultraschallschweißen von Gasdiffusionschichten mit graphithaltigem Gasverteiler in Brennstoffzellen](#), Fac3-15-04 December 2015, 8 pp.