

# Thermodynamische Berechnungsmethoden zur Beurteilung der Phasenausbildung in Hochtemperaturlötverbindungen

Termodynamiczne metody obliczeniowe wyznaczania tworzących się faz w połączeniach lutowanych wysokotemperaturowo

## Abstract

Heute industriell eingesetzte Lote sowie die angewandten Temperatur-Zeit-Zyklen wurden mit hohem Aufwand experimentell entwickelt. Die Abschätzung der sich in Multikomponentensystemen ausbildenden Phasen sowie die Vorhersagen des Schmelzbereiches bzw. möglicher Arbeitstemperaturen ist, insbesondere wenn auch die Diffusion zwischen schmelzflüssigem Lot und den zu fügenden Werkstoffen Berücksichtigung finden soll, schwierig. Moderne thermophysikalische Berechnungsmethoden bieten diesbezüglich heute weitgehend ungenutzte Möglichkeiten. Ausgehend von den thermodynamischen Grundlagen werden exemplarisch Berechnungen zur Phasenausbildung und dem Schmelzverhalten von Nickelbasisloten vorgestellt. Im Rahmen einer Toleranzanalyse wird der Einfluss der in den Normen vorgegebenen zulässigen Toleranzen der Legierungsgehalte ermittelt und diskutiert. In einem zweiten Schritt wird die Diffusion zwischen Lot und Grundwerkstoff untersucht und deren Einfluss auf die Phasenausbildung dargestellt. Die berechneten Ergebnisse werden abschließend mit den in der Literatur verfügbaren Werten verglichen.

## Streszczenie

Stosowane dzisiaj luty w przemyśle dla określonych cykli temperatura – czas są dzisiaj rozwijane dużym nakładem środków. Oszacowanie tworzących się faz w układach wieloskładnikowych jest trudne podobnie jak określenie zakresu temperatury topnienia lub temperatury lutowania zwłaszcza przy uwzględnieniu dyfuzji zachodzącej między ciekłym lutem a łączonymi materiałami. Nowoczesne termofizyczne metody obliczeniowe oferują dzisiaj daleko idące niewykorzystane możliwości. Wychodząc z podstaw termodynamicznych przedstawiono obliczenia tworzących się faz i zachowanie lutów na podstawie niklu podczas ich topnienia. W ramach analizy określono i przedyskutowano wpływ podanych w normach dopuszczalnych tolerancji zawartości składników stopowych lutu. Następnie badano oddziaływanie dyfuzji między ciekłym lutem a materiałem łączonym i przedstawiono jej wpływ na tworzące się fazy. Obliczone wartości porównano z dostępnymi danymi z literatury.

## Einleitung

Löten ist das älteste stoffschlüssige Fügeverfahren und hat sich über Jahrzehnte in der Schmuck-, Elektro- und Hausinstallationsindustrie bewährt. In diesen Bereichen sind mechanische Eigenschaften wie zum

**Prof. Dr.-Ing. habil. Johannes Wilden, B. Eng.**  
**Thomas Wirtz** - Hochschule Niederrhein, Niemcy

Beispiel Zug- oder Scherfestigkeit meist von untergeordneter Bedeutung. Für Fügeverbindungen, bei denen hohe Festigkeiten gefordert werden, kommen verbreitet Schweißverfahren zur Anwendung, die neben guter chemischer und thermischer Beständigkeit auch flexibel vor Ort angewendet werden können. Nachteilig beeinflusst die hohe lokale Wärmeeinbringung den Grundwerkstoff, der dadurch über die eigentliche Schmelzzone hinaus auch in der Wärmeeinflusszone meist geringe Festigkeiten aufweist. Weiterhin kommt

es in Folge der Wärmeerbringung zu Eigenspannungen und Verzug. In einer Vielzahl von Anwendungen kann das Hart- und Hochtemperaturlöten mit hochfesten Loten eine Alternative zum Schweißen darstellen. Vorteilhaft ist des Weiteren, dass Lötverbindungen auch an von außen nicht zugänglichen Stellen eingebracht werden können und so höhere konstruktive Freiheiten ermöglichen. Im Idealfall können daher durch einen reduzierten Fertigungsaufwand Fertigungskosten eingespart werden [2].

Zum Hochtemperaturlöten haben sich seit vielen Jahren Nickelbasislote etabliert. Nickelbasislote erfordern eine präzise Bauteilvorbereitung zum Hochtemperaturlöten, dazu gehört unter anderem das Einhalten geringer Fertigungstoleranzen und das präzise Einhalten der Lötspaltbreite. Entscheidend ist hier die Abhängigkeit der Bildung von Sprödphasen in der Fügezone von der Lötspaltbreite. Zusätzliche Wärmebehandlungen können einerseits den Gehalt an Sprödphasen deutlich reduzieren und andererseits das Risiko einer Gefügeveränderung und ein schlechteres Bruchverhalten bewirken. Die Sprödphasenbildung wurde in der Literatur schon umfangreich experimentell untersucht. Gleichwohl besteht weiterhin die Frage, ob die bisher eingesetzten Temperatur-Zeit-Zyklen das Optimum darstellen oder ob es durch eine veränderte Strategie möglich ist, die Sprödphasenbildung sicher zu vermeiden, welches u.a. schon von Löttgers [5] untersucht wurde. Mittels thermodynamischer Berechnungen sollen veränderte Temperatur-Zeit-Zyklen entwickelt werden, um die Sprödphasenbildung zu vermeiden. Dieses erfolgt mit dem Computerprogramm Thermo-Calc welches mit Hilfe der Calphad-Methode das thermodynamische Gleichgewicht berechnet.

## Calphad Methode

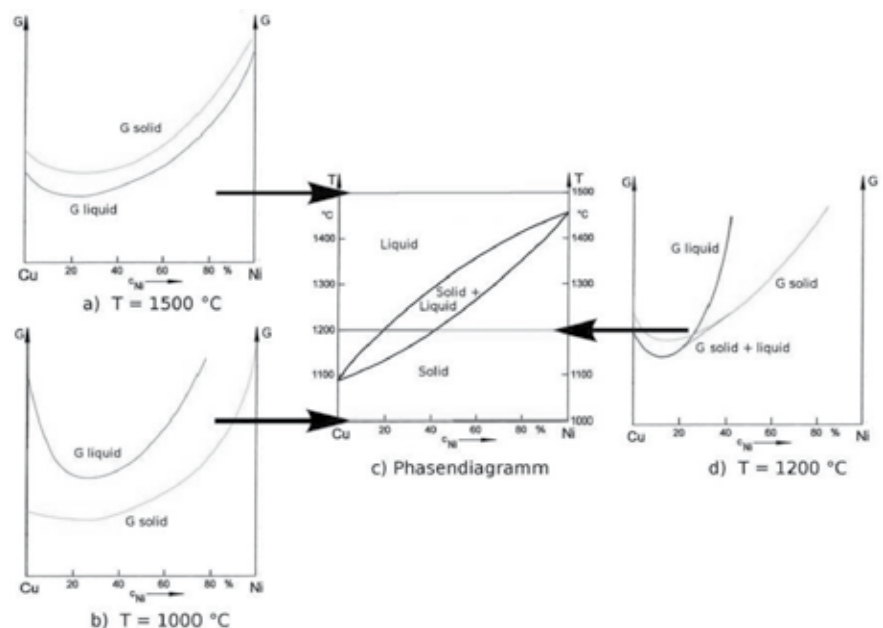
Das Abschätzen von Eigenschaften wie Konstitution und Schmelzverhalten erfolgt mittels Phasendiagrammen. Die Problematik ist hierbei, dass bei der experimentellen Bestimmung von Phasendiagrammen mit zunehmender Anzahl an Komponenten der Aufwand drastisch ansteigt. Eine Alternative bieten heute hierzu thermodynamische Berechnungsmethoden. Mit Hilfe der Calphad-Methode können problemlos Phasendiagramme für beliebige Zusammensetzungen mehrkomponentiger Systeme berechnet und grafisch abgebildet werden. Die Calphad-Methode (Calculation of Phase Diagrams) wurde 1970 von Larry Kaufmann entwickelt und ist bis zum heutigen Tage die Grundlage für Softwareprogramme zur Ermittlung von Phasendiagrammen.

Für die Berechnung wird das thermodynamische Gleichgewicht, bzw. die minimale freie Enthalpie der gesamten Abläufe eines Stoffsystems gesucht, der thermodynamisch stabile Zustand. Phasen, bei denen das thermodynamische Gleichgewicht nicht ermittelt werden kann, werden als metastabil deklariert. Abkühlgeschwindigkeit, Druck und Temperatur werden bei der Ermittlung der minimalen freien Enthalpie  $G$  als konstant angenommen. Dementsprechend ergibt sich:

$$G = H - TS$$

wo:  $G$  - freie Enthalpie;  $H$  - Enthalpie;  $T$  - Temperatur;  $S$  - Entropie.

Mit steigender Temperatur vergrößert sich demnach das mit der Entropie verbundene Produkt und senkt durch Subtraktion von der Enthalpie  $H$  die freie Enthalpie. Aus diesem Grund liegen im Bereich höherer Temperatur im flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand bei Materialien überwiegend ungeordnete Verteilungen der Atome im Gegensatz zum festen Zustand vor. Schematisch kann die Existenz und Bildung von stabilen bzw. metastabilen Phasen auch an Hand von Diagrammen erklärt werden. Trägt man die freie Enthalpie über der Konzentration eines chemischen Elementes auf, wie im dargestellten Beispiel Ni-Cu, befindet sich die Liquidusphase bei  $1500^{\circ}\text{C}$  unterhalb der Solidusphase. Nickel ist bei dieser Temperatur vollständig geschmolzen. Berechnet man die freie Enthalpie bei  $1000^{\circ}\text{C}$ , liegt die Solidusphase unterhalb der Liquiduslinie. Demzufolge stellt sich der feste Zustand ein. Schneiden sich jedoch beide Linien in einem Punkt, besteht eine Koexistenz zwischen beiden Phasen. Das thermodynamische Gleichgewicht ist jedoch nur im Schnittpunkt vorhanden und wird in Abb. 1 über



**Abb. 1.** Schematischer Verlauf der freien Enthalpien von Flüssig- und Festphase (a, b, c), Resultierendes Phasendiagramm (d) [6]

**Rys. 1.** Schematyczny przebieg swobodnej entalpii ciekłej i stałej fazy (a,b,c), końcowy wykres równowagi faz (d) [6]

die gemeinsame Tangente unterhalb der beiden Linien hervorgehoben [6].

Mit der von Gibbs erweiterten Fundamentalgleichung:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dx_i$$

kann direkt auch die Tangente berechnet werden. Sind Druck und Temperatur konstant, ergibt sich mit der Gleichgewichtsbedingung  $dG = 0$ .

Mit Verwendung des Indexes  $i$  in den Phasen  $\alpha$  &  $\beta$  gilt der folgende Zusammenhang:

$$\mu_i^\alpha dx_i^\alpha + \mu_i^\beta dx_i^\beta = 0$$

und resultierend aus der Massenerhaltung in einem geschlossenen System folgt:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Geometrisch gesehen stellt diese Tangente den Zusammenhang der freien Enthalpie an der Solidus- und Liquiduslinie dar. Für die Tangentensteigung als Funktion des Molbruches gilt:

$$\mu_i^\alpha = \frac{\partial G}{\partial X} \quad P, T = \text{const}$$

Die freie Enthalpie stellt das momentane chemische Potential der Phase dar [1]. Mit dem angegebenen Zusammenhang und den dargestellten resultierenden Diagrammen können nachfolgend die Phasenverhältnisse von Stoffsystemen bzw. Legierungen ermittelt und ausgewertet werden. Die beschriebene Vorgehensweise der Calphad-Methode wird rechnergestützt im Programm Thermo-Calc umgesetzt. Die erforderlichen

Datenbanken beinhalten experimentell ermittelte Größen für verschiedene Temperaturen, Wechselwirkungen, Aktivitäten etc. bei unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen. Diese fließen in die Berechnungen zur Bestimmung der freien Enthalpie mit ein [7].

## Berechnung von Phasendiagrammen

Seit über 30 Jahren ist die kommerziell verfügbare Software Thermo-Calc eines der meist benutzten Computerprogramme für die thermodynamische Berechnung von Phasendiagrammen. Die Software nutzt dafür die von Larry Kaufmann entwickelte Calphad-Methode aus den siebziger Jahren. Neben einfachen Phasendiagrammen können damit auch Phasengleichgewichte, Eigenschaftsdiagramme und Diffusion mittels der Scheilnäherung in Systemen berechnet werden, um chemische und mechanische Eigenschaften daraus ableiten zu können. Die Ergebnisse basieren auf schon experimentell analysierten Versuchen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, die in Datenbanken eingepflegt wurden. Diese reichen von Metallen bis zu organischen Werkstoffen. Mit der Anwendung der Gibbs'schen Fundamentalgleichung bzw. der Calphad-Methode und der benötigten Datenbanken können für die auftretenden Phasen neben Molanteil, Masse, Volumen und Temperatur auch Enthalpie, Potential, Aktivität sowie spezielle Zusammensetzung bestimmt werden. In der Kombination aus gewählten Datenbanken und der Calphad-Methode können zudem mit der Software DICTRA auch „Simulationen verschiedener diffusionskontrollierter Phasenumwandlungen in mehrkomponentigen Legierungssystemen“

**Tabelle I.** Zusammensetzung, Solidus- und Liquidustemperatur ausgewählter standardisierter Nickelbasislote [9]

**Tablica I.** Skład chemiczny, temperatura solidus i likwidus wybranych lutów standardowych na osnowie niklu [9]

DIN EN ISO 17672:2010-11	AWS	EN 1004	Ni	Co	Cr	Si	B	Fe	C	P	$T_s - T_L$ °C
				Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	
<b>Ni-Cr-B-Leg.</b>											
Ni 610	Bni-1a	NI 1A1	rest	< 0,1	13÷15	4÷5	2,75÷ 3,5	4÷5	< 0,06	< 0,02	980÷ 1070
Ni 620	Bni-2	NI 102	rest	< 0,1	6÷8	4÷5	2,75÷ 3,5	2,5÷3,5	< 0,06	< 0,02	970÷ 1000
<b>Ni-Si-B Leg.</b>											
Ni 630	BNI-3	NI 103	rest	< 0,1		4÷5	2,75÷ 3,5	< 0,5	< 0,06	< 0,02	980÷ 1040
Ni 631	BNI-4	NI 104	rest	< 0,1		3÷4	1,5÷2,2	< 1,5	< 0,06	< 0,02	980÷ 1040
<b>Ni-Cr-Si-Leg</b>											
Ni 650	BNI-5	NI 105	rest	< 0,1	18,5÷ 19,5	9,75÷ 10,5	< 0,03		< 0,06	< 0,02	1080÷ 1135
<b>Ni-P-Leg.</b>											
Ni 700	Bni-6	NI 106	rest	< 0,1					< 0,06	10÷12	875

ausgewertet werden [8]. Zu beachten ist jedoch, dass mit der Calphad-Methode in Thermo-Calc ausschließlich die freie Enthalpie bzw. das thermodynamische Gleichgewicht berechnet werden. Im Einzelfall gilt es zu hinterfragen in wie weit die berechneten Liquidus- und Solidustemperaturen sowie Gefüge etc. von der Realität abweichen. Die benutzerfreundliche Oberfläche des verwendeten Softwareproduktes verschafft insgesamt den Anwendern einen Überblick über mögliche Zusammensetzungen von mehrkomponentigen Legierungen, die beispielhaft bei der Herstellung von Schweiß- und Lotwerkstoffen herangezogen werden können.

Da die Berechnungsergebnisse von den in die Datenbanken eingepflegten Daten abhängen, wird zunächst die Berechnungsqualität an experimentell intensiv untersuchten Nickelbasisloten überprüft. Zur Anwendung kam das Computerprogramm Thermo-Calc mit den Datenbanken TCNI5 (Thermo Calc mit Nickelbasis, 5. Version) und TCFE7 (Thermo Calc mit Eisenbasis, 7. Version). Zur Analyse der in Tabelle I aufgelisteten Nickelbasislote wurde hauptsächlich die Nickeldatenbank verwendet.

## Berechnungen mit der Datenbank TCNI5

Die zu den Nickelbasisloten nach DIN EN ISO 17672 angegebenen Daten beruhen auf experimentellen Untersuchungen und finden heutzutage in der Industrie umfangreich Anwendung. Ausgehend von der Legierungszusammensetzung des Lotes Ni 620 wurde der Einfluss der einzelnen Metalloide ermittelt. Die Ausgangszusammensetzung ist in Tabelle II dargestellt.

Die Anteile an Kohlenstoff und Phosphor wurden auf Grund des geringen prozentualen Massenanteiles in den Berechnungen nicht berücksichtigt. Phosphor, welches oftmals auch zur Absenkung der Schmelztemperatur hinzulegiert wird, ist zudem in der Datenbank TCNI5 nicht enthalten. In den Berechnungen wurden ausschließlich die Phasen berücksichtigt, die experimentell nachgewiesen sind. Für die gewählte Legierungszusammensetzung wurden im Gleichgewichtsrechner daher die in Abb. 2 dargestellten Werte verwendet.

Die wählbaren Eingrenzungen der Achsendefinitionen blieben für die ersten Berechnungen unverändert. Zu Beginn der Arbeiten wurde die Übereinstimmung des Berechnungsergebnisses in Abhängigkeit von den Grundeinstellungen in Thermo-Calc mit real existierenden Phasen, Zusammensetzungen und Temperaturen

**Tabelle II.** Ausgangszusammensetzung Ni 620, Ma. %

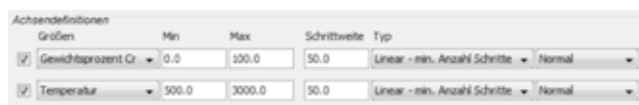
**Tablica II.** Skład wyjściowy lutu Ni 620, % mas.

Ni	Cr	Si	B	Fe
Rest	6	4	2,75	2,5



**Abb. 2.** Festlegung der Bedingungen im Gleichgewichtsrechner, Thermo-Calc

**Rys. 2.** Ustalenie warunków równowagi, wg programu Thermo-Calc



**Abb. 3.** Festlegung der Achsendefinitionen im Gleichgewichtsrechner (Temperatur in °C), Thermo-Calc

**Rys. 3.** Ustalenie zdefiniowanych osi w równowadze (temperatura w °C), wg programu Thermo-Calc

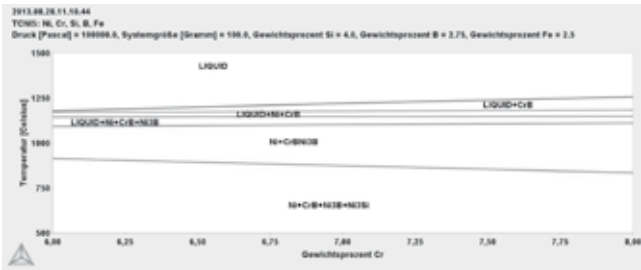
überprüft. Hierzu sind die nachfolgend aufgelisteten Daten (Abb. 3) zur Berechnung der Phasendiagramme angewandt worden.

Zur Analyse der Berechnungen ist die Temperatur über der Konzentration des chemischen Elementes Chrom aufgetragen. Da das Nickelbasislot nach DIN EN ISO 17672 einen maximalen Chromgehalt von 8% aufweist, ist die Darstellung bis zu diesem Gehalt in Abb. 4 grafisch eingegrenzt worden.

Im Phasendiagramm der Ausgangszusammensetzung ist eine Schmelzpunktabenkung durch Hinzulegiere von Silizium und Bor erkennbar. Im Vergleich zu Tabelle I weichen die berechneten Solidus- und Liquidustemperaturen (970÷1000°C) von den in der Norm DIN EN ISO 17672 angegebenen Werten ab. Zu der Ausgangszusammensetzung wurden die jeweils aufgelisteten chemischen Elemente prozentual, innerhalb der vorgegebenen Grenzwerte, erhöht.

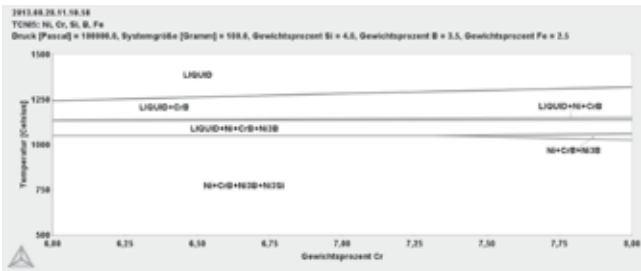
Darüber hinaus ist das berechnete Schmelzintervall (Abb. 4÷6) deutlich größer als das experimentell ermittelte (30°C). Kritisch ist das Verhalten mit steigendem Silizium- und Borgehalt zu sehen. Das Hinzulegiere der Metalloide bis zu den jeweiligen oberen Grenzwerten der Zusammensetzung des Ni 620 bewirkt, im Gegensatz zu experimentellen Untersuchungen, neben einer Erhöhung der Liquidus- und Solidustemperaturen auch eine Vergrößerung des Schmelzintervalls  $\Delta T = T_L - T_S$  (Abb. 4 und 5).

Diese deutliche Abweichung von den experimentell ermittelten Daten kann darauf zurückgeführt werden, dass die Software zunächst alle thermodynamisch möglichen Phasen berücksichtigt. In der Realität ist zur Bildung der Phasen auch eine entsprechende Kinetik erforderlich, so dass im Experiment die Bildung



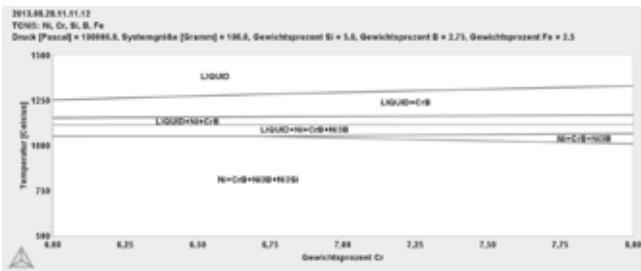
**Abb. 4.** Phasendiagramm der Ausgangszusammensetzung des Ni 620 bei unveränderten Eingabewerten, Thermo-Calc

**Rys. 4.** Wykres równowagi faz lutu Ni 620 o składzie wyjściowym, przy niezmiennych wartościach wejściowych, wg programu Thermo-Calc



**Abb. 5.** Phasendiagramm der Ausgangszusammensetzung mit 3,5% Bor, Thermo-Calc

**Rys. 5.** Wykres równowagi faz lutu o składzie wyjściowym z zawartością 3,5% boru, wg programu Thermo-Calc



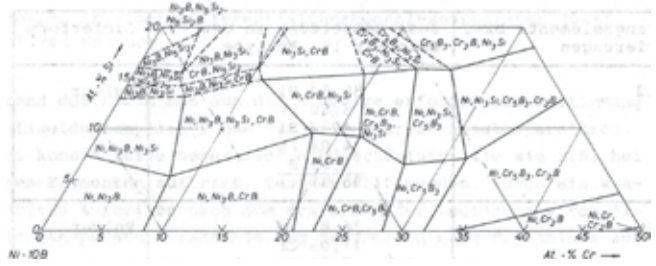
**Abb. 6.** Phasendiagramm der Ausgangszusammensetzung mit 5% Silizium, Thermo-Calc

**Rys. 6.** Wykres równowagi faz lutu o składzie wyjściowym z zawartością 5% krzemu, wg programu Thermo-Calc

einzelner Phasen kinetisch gehemmt sein kann. Aus diesem Grund erfolgte für die weiterführenden Berechnungen eine Selektion der experimentell nachgewiesenen Phasen. Mit Hilfe der Selektion verschiedener Phasen und der Eingrenzung von Achsenvariablen können in der kommerziellen Software Thermo-Calc 3.0 Anwendungsparameter angepasst und Einfluss auf das Berechnungsergebnis im thermodynamischen Gleichgewicht genommen werden. So können beispielsweise benutzerdefinierte Rahmenbedingungen für diverse Anwendungsfälle eingestellt und ausgewertet werden.

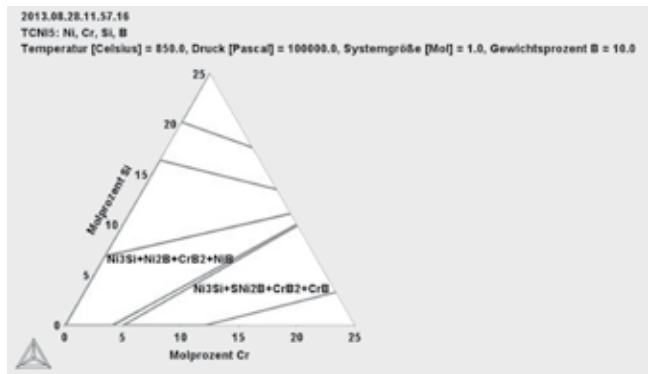
Die Berechnung des isothermen Schnittes im Vierstoffsystem Ni-Cr-Si-10B bei 850°C mit der Calphad-Methode weist ohne Phasenselektion erhebliche Unterschiede gegenüber experimentell ermittelten Phasendiagrammen auf (vergleiche dazu Abb. 7 und 8).

Berechnungen zum isothermen Schnitt bei 1000°C im System Ni-Cr-Si-2,5B (Abb. 9) weisen dagegen eine recht gute Übereinstimmung mit dem aus der Literatur bekannten isothermen Schnitt auf.



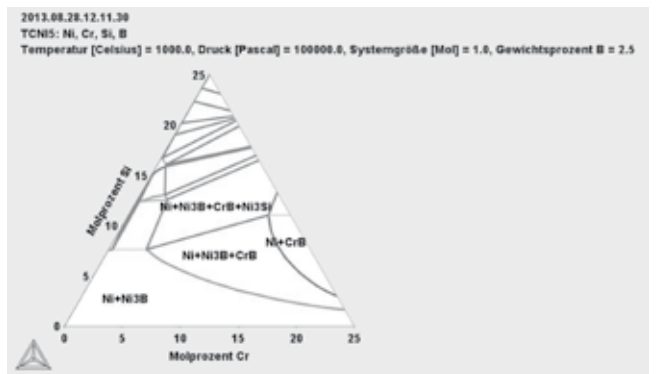
**Abb. 7.** Isothermer Schnitt im Vierstoffsystem Ni-Cr-Si-10B bei Schnitt 850°C [4]

**Rys. 7.** Przekrój izotermiczny w układzie 4-składnikowym Ni-Cr-Si-10B w temperaturze 850°C [4]



**Abb. 8.** Berechneter isothermer Schnitt im Vierstoffsystem Ni-Cr-Si-10B bei 850°C ohne Phasenselektion

**Rys. 8.** Obliczony przekrój izotermiczny w układzie 4-składnikowym Ni-Cr-Si-10B w temperaturze 850°C, bez selekcji faz



**Abb. 9.** Berechneter isothermer Schnitt im Vierstoffsystem Ni-Cr-Si-2,5B bei 1000°C

**Rys. 9.** Obliczony przekrój izotermiczny w układzie 4-składnikowym Ni-Cr-Si-2,5B w temperaturze 1000°C

Gleichwohl liegen die berechneten Solidus- und Liquidustemperaturen deutlich höher als in der Norm DIN EN ISO 17672 angegeben. Als Grundlage für die nachfolgenden Berechnungen wurde Abb. 7, die einen isothermen Schnitt bei 850°C darstellt, herangezogen. Dort existieren bis zu einem Chromgehalt von ca. 8% keine Chromboride (CrB) und Nickelboride (Ni<sub>2</sub>B). Daher wurden für weitere Berechnungen im Gleichgewichtsrechner („equilibrium calculator“) Phasenselektionen vorgenommen. Die Phasen „MB\_B33“ (CrB) und „M2B\_TETR“ (Ni<sub>2</sub>B) wurden von den Berechnungen ausgeschlossen. Die veränderte Eingabe und Analyse lieferte das in Abb. 10 dargestellte Phasendiagramm. Das Nickelsilizid „Ni<sub>3</sub>Si“, welches in Thermo-Calc als

„FCC\_L12#2“ bezeichnet wird, kann aus programm-technischen Gründen nicht selektiert werden und nimmt in den folgenden Berechnungen weiter Einfluss.

Solidus- und Liquiduslinie wurden in Folge der Selektion geringfügig herabgesetzt und bleiben über den betrachteten Konzentrationsbereich konstant. Weiterhin kann beim Hinzulegen der Metalloide Bor und Silizium ein weiteres Absenken der Solidus- und Liquiduslinie nachgewiesen werden (Abb. 11).

Eine signifikante Abhängigkeit der Solidus- und Liquidustemperatur von der Cr-Konzentration kann nicht festgestellt werden. Der berechnete Schmelzbereich ist sowohl deutlich größer als auch weit oberhalb der Werte die in der Norm angegeben sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass zwar einerseits für die Zusammensetzung des Ni 620 eine recht gute Übereinstimmung mit der Norm erzielt wird in dem spezifische Phasenselektionen vorgenommen werden, andererseits geringe Veränderungen des Bor- und Siliziumgehaltes zu erheblichen Abweichungen der in der Norm DIN EN ISO 17672 angegebenen Werte der Solidus- und Liquidustemperatur führen. Auch die Selektion von Phasen liefert mit der TCNI5 in Thermo-Calc unbefriedigende Ergebnisse, so dass weitere Modifikationen erforderlich sind.

#### Modifizierte Achsendefinition:

Im Vergleich zu Abb. 3 wurden im Gleichgewichtsrechner die Achsendefinitionen modifiziert (Abb. 12).

Darüber hinaus blieben die Phasen CrB und Ni3Si in den Berechnungen unberücksichtigt. Mittels Thermo-Calc konnte, wie in Abb. 13 zu sehen, infolgedessen das Schmelzintervall  $\Delta T = T_L - T_S$  auf weniger als 30°C reduziert werden.

Erhöhte Silizium- und Borgehalte führen in den Berechnungen, wie in Abb. 14 erkennbar, zu einem deutlich größeren Schmelzintervall von ungefähr 90°C.

Eine Verringerung der Temperaturschrittweite hat keinen Einfluss auf das Berechnungsergebnis. Da das Hochtemperaturlöten im Vakuum erfolgt, kann unter „Festlegung der Bedingungen“ im Gleichgewichtsrechner der Druck zusätzlich verändert bzw. angepasst werden. Die Reduzierung des Druckes, wie in Abb. 15 zu erkennen, wirkt sich nicht auf Nickelbasislote aus.

In Kombination aus Phasenselektion und Eingrenzung können mit thermodynamischen Berechnungen insgesamt realistische und mit den experimentellen Daten aus der Literatur übereinstimmende Werte berechnet werden. Anwendungsbezogen können in Folge dessen chemische Potentiale, Volumenanteile, Massegehalte und Aktivitäten exakt bestimmt werden.

## Berechnungen mit der Datenbank TC FE7

Der Einfluss von Phosphor und Kohlenstoff blieb bisher unberücksichtigt. Da Phosphor auch bei geringen Gehalten erheblichen Einfluss auf die Solidus- und

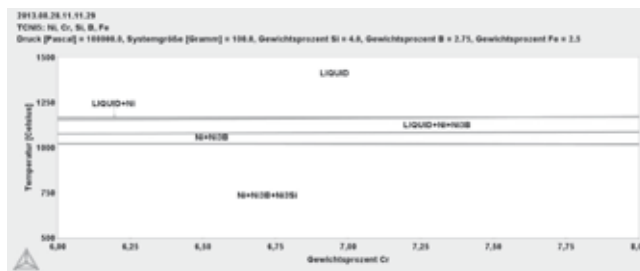


Abb. 10. Phasendiagramm des Ni 620 nach Phasenselektion, Thermo-Calc

Rys. 10. Wykres równowagi faz luty Ni 620 po selekcji faz, wg programu Thermo-Calc

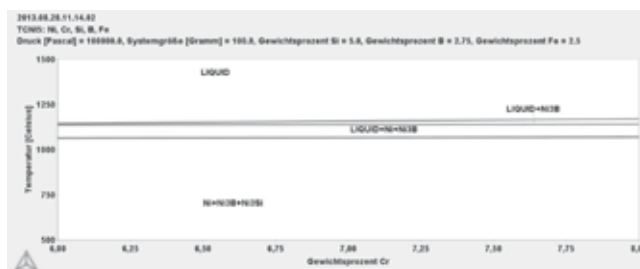


Abb. 11. Phasendiagramm des Ni 620 nach Phasenselektion mit 5% Silizium, Thermo-Calc

Rys. 11. Wykres równowagi faz luty Ni 620 po selekcji faz z zawartością 5% krzemu, wg programu Thermo-Calc



Abb. 12. Modifizierte Achsendefinitionen im Gleichgewichtsrechner

Rys. 12. Zmodyfikowane definicje osi w układzie równowagi

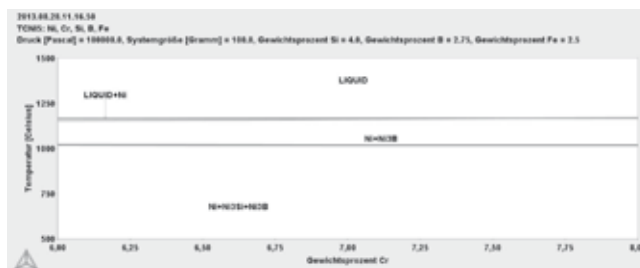


Abb. 13. Phasendiagramm der Ausgangszusammensetzung mit eingegrenzten Achsendefinitionen

Rys. 13. Wykres równowagi faz luty o składzie wyjściowym z ograniczonymi defini-cjami osi

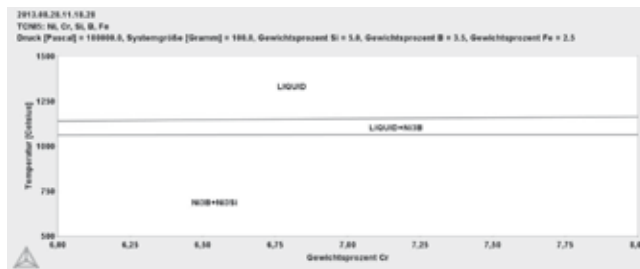
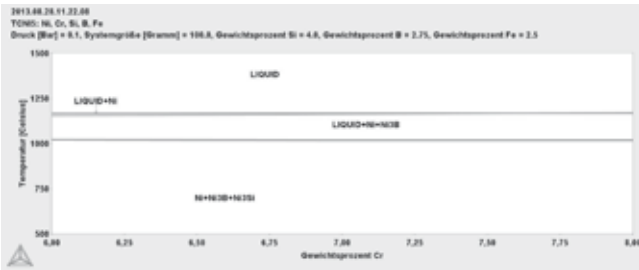


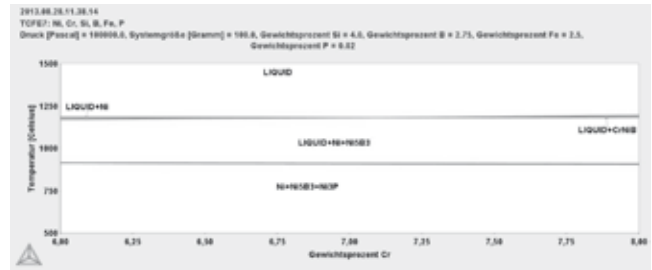
Abb. 14. Phasendiagramm mit erhöhten Massenanteilen der Metalloide Bor und Silizium

Rys. 14. Wykres równowagi faz luty ze zwiększonymi zawartościami wag. boru i krzemu w związkach międzymetalicznych



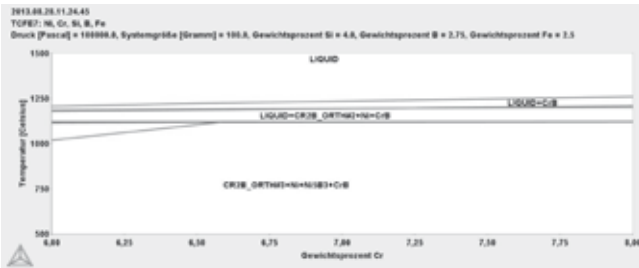
**Abb. 15.** Veränderung des Druckes im Gleichgewichtsrechner, Thermo-Calc

**Rys. 15.** Zmiana ciśnienia w układzie równowagi, wg programu Thermo-Calc



**Abb. 17.** Phasendiagramm der Ausgangszusammensetzung mit Selektionen

**Rys. 17.** Wykres równowagi faz luty w stanie wyjściowym z przeprowadzoną selekcją faz



**Abb. 16.** Phasendiagramm der Ausgangszusammensetzung mit der TCFE7

**Rys. 16.** Wykres równowagi faz luty w stanie wyjściowym w banku danych TCFE7

**Tabelle III.** Nomenklaturen von einzelnen Phasen in den Datenbanken  
**Tablica III.** Nazewnictwo poszczególnych faz w banku danych

TCNI5	TCFE7	Phase
FCC_L12	FCC_A1	Ni Mischkristall
MB_B33	MB_B33	CrB
NI3B_DO11	/	Ni <sub>3</sub> B
---	CR2B_ORTH	Cr <sub>2</sub> B
M2B_TETR	M2B_TETR	Ni <sub>2</sub> B

Liquidustemperatur hat, wurde in der Ausarbeitung mit der Datenbank TCFE7 zur Ausgangszusammensetzung zusätzlich das chemische Element in Kombination mit Kohlenstoff hinzulegiert. Um beide Datenbanken miteinander vergleichen zu können, ist anfangs die Ausgangszusammensetzung ohne Selektion und Eingrenzungen in der TCFE7 berechnet worden (Abb. 16).

Im Vergleich zur TCNI5 weisen einzelne Phasen unterschiedliche Nomenklaturen auf. In Tabelle III sind diese zueinander in Beziehung gesetzt.

Des Weiteren treten unterschiedliche Phasen in der TCFE7 auf, die in Tabelle III zusammengestellt sind. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Berechnungen mit der TCFE7, obwohl sie für Eisenbasiswerkstoffe optimiert ist, zu ähnlichen Phasenverhältnissen, sowie Liquidus- und Solidustemperaturen führen wie die Berechnungen mit der TCNI5. Für „CR2B\_ORTH“ konnte für unterschiedliche Tempera-

turen keine eindeutige Stöchiometrie ermittelt werden. Da eine derartige Phase weder mit der Datenbank TCNI5 berechnet wurde noch im Vierstoffsystem nach [4] existiert, ist diese, wie im Abschnitt „Selektieren der Phasenzusammensetzungen“, in weiteren Berechnungen ausgeschlossen worden. Parallel zur Vorgehensweise mit der TCNI5 blieb auch das Chromborid, in Thermo-Calc als „MB\_B33“ ausgewiesen, unberücksichtigt. Somit ergibt sich insgesamt das dargestellte Phasendiagramm aus Abb. 17:

Das Hinzulegiere von Phosphor, wie in Abbildung 17 erkenntlich, hat erheblichen Einfluss auf die Solidus- und Liquiduslinie. Dementsprechend resultiert eine Solidustemperatur, die in guter Übereinstimmung mit den Angaben aus der Norm ist. Die Liquiduslinie hingegen ist unverändert. Trotz geringem Gehalt an Phosphor besteht ein großer Einfluss auf das Gesamtsystem. Mit der Benutzung der Eisendatenbank können alternativ zur Anwendung der TCNI5 qualifizierte Ergebnisse erzielt werden.

## Zusammenfassung

Auf der Grundlage der Calphad Methode wurden mittels Thermocalc Berechnungen zu standardisierten experimentell sehr gut untersuchten Nickelbasisloten durchgeführt. Die ersten Berechnungen haben erwiesen, dass eine unreflektierte Anwendung von Thermocalc und den entsprechenden Datenbanken zu Berechnungsergebnissen führt, die nur eine minimale Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Daten aufweisen. Bei vertieften Kenntnissen

des betrachteten Legierungssystems und einer entsprechenden Strategie der Phasenselektion ist es möglich, eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu erzielen.

Unter dem Gesichtspunkt Hochtemperaturlote und Temperatur-Zeit-Zyklen simulationsgestützt weiter zu entwickeln lässt sich aus den ersten Untersuchungen ableiten, dass die Berechnungsergebnisse den Einfluss von Legierungselementen qualitativ recht gut widerspiegeln. Diese Ergebnisse müssen in jedem Fall experimentell verifiziert werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] Balitchev E.: Thermochemische und kinetische Modellierung zur Legierungsauswahl mehrphasiger Systeme für das Thixoforming und zur Optimierung ihrer Formgebungsprozesse, Von der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2004, s.11-13. [2] Hoyer I. M.: Beitrag zur Entwicklung von Hochtemperaturlöten auf Eisenbasis, Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktoringenieur, Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Chemnitz, 2008, S. 1.
- [3] Kaufman L., Bernstein H.: Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New York, 1970.
- [4] Knotek O., Lugscheider E., Reimann H. J.: Vac- Sci. Techn. Vol. 12, No 4, July/Aug., 1975.
- [5] Löttgers J.: Untersuchungen zum Einfluss des Temperaturzyklus auf die Gefügeausbildung von Hochtemperaturlötverbindungen mit Nickelbasisloten, Schweißen und Schneiden, 34(9), 1982, S. 445-448.
- [6] Schulz S.: „Focus Werkstoffe“, Nutzung thermodynamischer Datensätze zur Simulation von Werkstoffgefügen, Beiträge der Hochschule Pforzheim, 2009, s. 12-15.
- [7] Thermo-Calc: <http://www.thermocalc.com/Databases.htm>, Databases, Thermo Calc Software vielseitige Software zur gezielten Entwicklung von Werkstoffen und Verfahren, Auszug vom 20.06.2013.
- [8] Thermo-Calc: <http://www.thermocalc.de/>, Produktinformation, Thermo Calc Software vielseitige Software zur gezielten Entwicklung von Werkstoffen und Verfahren, Auszug vom 20.06.2013.
- [9] DIN EN ISO 17672: Hartlöten-Löte (ISO 17672:2010); Deutsche Fassung EN ISO 17672:2010, Stand 08.2012, S. 15.