

Gegendarstellung: Verwendung von Kupferphosphorloten mit K65

Kürzlich wurden Beiträge zu einer Untersuchung von Lötverbindungen an Rohren und Fittings aus der Kupfer-Eisen-Legierung (CuFe₂P) veröffentlicht [1], [2]. Als Fazit wird dort die Verwendung von kostengünstigen Kupferphosphorloten für diese Kupferlegierung nicht empfohlen. Dies wird mit der möglichen Bildung spröder, verformungsloser Phosphide begründet.

Im Folgenden werden die oben zitierten Beiträge und Untersuchungsergebnisse diskutiert. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass kostengünstige Kupferphosphorlote auch weiterhin für niedriglegierte Kupferlegierungen (CuFe₂P) eingesetzt werden können. Die in 2012 gegebene Empfehlung bleibt unverändert gültig:

Die Untersuchung hat gezeigt, dass es für den Werkstoff K65 keine Beeinträchtigung bei der Lotauswahl aufgrund der Zusammensetzung gibt. Die Benetzbarkeit des Grundwerkstoffes ist mit reinem Kupfer (z.B. Cu-DHP) vergleichbar.

Demnach sind die im DVGW Arbeitsblatt GW 2 für die Gas- und Trinkwasserinstallation zugelassenen Hartlote uneingeschränkt auch in Verbindung mit K65 zu verarbeiten. Bei großen Überlappungslängen empfiehlt sich zu den Loten BrazeTec Silfos 5 und BrazeTec Silfos 15 die zusätzliche Verwendung des Flussmittels BrazeTec h Paste, um eine höhere Spaltfüllung zu erzielen. Die aufgeführten Silberhartlote BrazeTec 4576, BrazeTec 3476 und BrazeTec 4404 sind immer mit dem Flussmittel BrazeTec h Paste zu verarbeiten.

Lediglich bei schwer zugänglichen Lötstellen, wie sie in komplexen Baugruppen vorkommen können, wird der Einsatz von phosphorfreien Hartloten mit höherem Silbergehalt wie z.B. BrazeTec 3476, BrazeTec 4576 empfohlen. Diese Lote zeichnen sich insbesondere durch einen höheren Spaltfüllgrad aus und bilden gleichmäßigere Hohlkehlen.

Die Auswahl der Lotlegierung ist von weiteren Faktoren (Vibration, Betriebstemperaturen) abhängig und muss für den jeweiligen Anwendungsfall mit dem Lotlieferanten geklärt werden.

Die angeführten Veröffentlichungen weisen erhebliche Schwachstellen sowohl in der Untersuchungsmethodik als auch in den getroffenen Schlussfolgerungen auf. Im Folgenden werden die in den einzelnen Abschnitten enthaltenen Mängel aufgezeigt.

Abschnitt: Schälprüfung

Die Prüfungen wurden nur an der Kombination CuFe₂P und dem Kupfer-Phosphor-Hartlot CuP 281 durchgeführt. Um die Methode zu überprüfen und eindeutige Rückschlüsse auf den Einfluss der Werkstoffpaarung ziehen zu können, hätten die Versuche als qualitative Vergleichsuntersuchung mit den Werkstoffen Cu-DHP und CuFe₂P und den Lotvarianten CuP 281 und Silberhartlot durchgeführt werden müssen.

Kupferphosphorlote bestehen immer aus den Legierungselementen Kupfer (Cu) und Phosphor (P); teilweise werden die Elemente Silber (Ag) und Zinn (Sn) hinzu legiert, um niedrigere Schmelztemperaturen zu erhalten. Phosphor hat, mit < 1 Gew.-%, nur eine sehr geringe Löslichkeit in Kupfer, sodass es, in den entsprechenden Hartloten und deren Verbindungen, hauptsächlich als intermetallische Phase (Cu₃P) vorliegt. Diese intermetallischen Phasen sind vom verwendeten Grundwerkstoff unabhängig und häufig hart und spröde, wodurch ein sprödes Bruchbild generell zu erwarten ist. Die in DIN EN ISO 1767 genormten Lote haben einen Anteil von intermetallischer Cu₃P-Phase zwischen 36 Gew.-% (CuP 284 – BrazeTec Silfos 15) und 57 Gew.-% (CuP 182 – BrazeTec Silfos 92)

Abschnitt: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

In der diskutierten Veröffentlichung [1] werden die Farbunterschiede in einer Aufnahme eines Rasterelektronenmikroskop mit den Legierungsbestandteilen Silber, Phosphor und Kupfer bezeichnet (Bild 1). Es handelt sich hierbei allerdings nicht um die elementaren Legierungsanteile, sondern um entsprechende Phasen. Die hellen Stellen sind Silbermischkristalle mit gelöstem Anteilen Kupfer und Phosphor. Bei der grauen Matrix handelt es sich um Kupfermischkristalle mit gelösten Silber und Phosphor. Die dunklen, als „Phosphor“ bezeichneten, Bereiche sind das eutektische Gefüge, bestehend aus Kupfermischkristall, Silbermischkristall und vorher vorgestelltem intermetallischen Cu_3P .

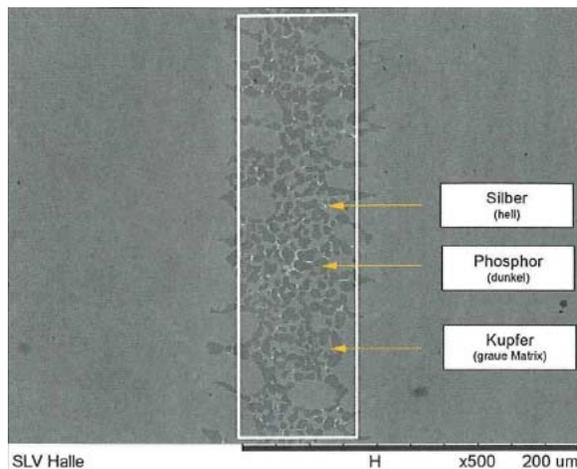


Bild 1:Übersichtsaufnahme über die Lötverbindung; Bild 7 aus Literaturquelle [1].

Weiterhin wird in dem Artikel darauf hingewiesen, dass die Diffusionszone nicht eindeutig definiert werden kann. Dies wurde mit dem geringen thermodynamischen Gefälle zwischen Grundwerkstoff und Lötzusatz begründet. Auffällig sei, dass sich spitzzulaufende Phosphorstängel in den Grundwerkstoff ausbreiten (Bild 2).

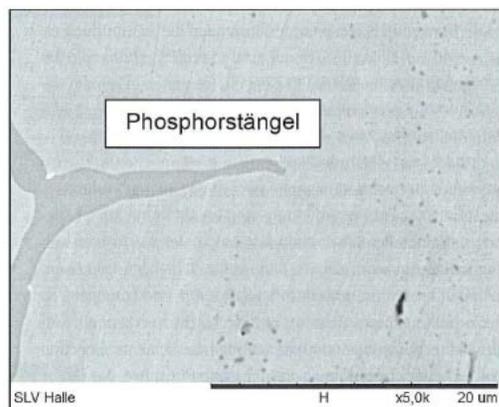


Bild 2: Ausgeprägter „Phosphorstängel“ im Übergang vom Lot zum Grundwerkstoff; Bild 11 aus Literaturquelle [1].

Seite 3/6

Beim Abkühlen des Lötguts wachsen Kupfermischkristalle an den Oberflächen der verwendeten Kupfergrundwerkstoffe, die mit Anteilen aus Silber und Phosphor bestehen, (siehe Bild 3 und Bild 4 aus eigenen Untersuchungen). Daran angrenzend scheidet sich die dunkle Matrix aus eutektischem Gefüge aus. Aufgrund der gewölbten Kupferausscheidungen kommt es immer wieder zu lokalen Kontaktstellen des erstarrten Eutektikums mit dem Grundwerkstoff, welche in [1] als „Phosphorstängel“ bezeichnet wurden.



Bild 3: Schlibbild einer Kupferlötung mit CuP 284. Bild 4: Kupfer-Messing-Lötung mit CuP 284.

Des Weiteren wurde in der Veröffentlichung [1] die Lötstelle mit energiedispersiver Spektroskopie untersucht; Bild 5. Der Messpunkt im Grundwerkstoff K65 wurde mit 97,4 % Kupfer und 2,6 % Eisen gemessen, was dem spezifizierten Toleranzbereich von CuFe_2P entspricht. Allerdings wurde kein Phosphor detektiert, obwohl dieser mit 0,015 bis 0,15 % enthalten sein muss. Dies kann der Messgenauigkeit der Methode geschuldet sein. Im Bereich des Lotes wurde der Kupfermischkristall mit 98,6 % Cu und 1,4 % Phosphor ausgemessen. Die so bezeichnete Diffusionszone hat eine Zusammensetzung von 2,2 % Phosphor, 1,6 % Eisen und Rest Kupfer. Der Messpunkt ist allerdings recht groß, so dass hier wahrscheinlich aufgewachsenes Kupfermischkristall und teilweise Grundwerkstoff vermessen wurde.

Eigene EDX-Untersuchungen mit AgCuP-Lötung an Kupferwerkstoffen zeigen immer einen gewissen Ag-Anteil (0,2 – 5 %) im Kupfermischkristall (hier Lot) in Abhängigkeit der verwendeten Lotlegierung (Bild 7). Es ist daher verwunderlich, dass in der Untersuchung weder in der so bezeichneten Diffusionszone noch im Lot Anteile von Silber detektiert wurden. Die Phosphorgehalte in diesem Mischkristall liegen typischerweise bei < 1 Gew.-% und damit deutlich unter dem oben genannten Werten von 1,4 bzw. 2,2 Gew.-%, so dass davon ausgegangen werden muss, dass teilweise eutektisches Gefüge mitgemessen wurde, dessen P-Anteil bei 6,5 – 7 Gew.-% liegt.

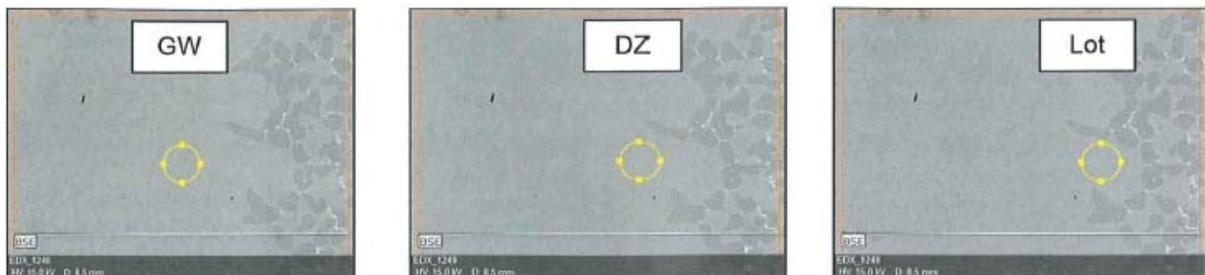


Bild 5: Lage der EDX-Messpunkte; Bild 12 aus Quelle [1]; Grundwerkstoff (GW), Diffusionszone (DZ).

Abschnitt: Schlussfolgerung

In dem Artikel wird auf Literaturstellen verwiesen, die auf die Bildung von Sprödphasen bei Verbindungen der Werkstoffe CuFe₂P und CuP-Loten hinweisen, zu denen insbesondere Phosphidausscheidungen zählen. In der Veröffentlichung sei der Nachweis erbracht worden, dass die stängelförmige Ausbildung von Phosphorinseln unter dem Vorhandensein von Eisenatomen vorliegt und dass dies die Vermutung einer Eisenphosphidbildung in der Diffusionszone am Rand der Lötnaht verstärken würde.

Dieser Schlussfolgerung ist Folgendes zu erwidern. Phosphidausscheidungen sind bei einem CuFe₂P-Grundwerkstoff generell zu erwarten und erwünscht, da sich hierauf die erhöhten Festigkeit des Werkstoffen gegenüber reinem Kupfer begründet.

Um sicherzustellen, dass sich keine durchgängigen spröden Eisenphosphid-Phasen bilden, wurden vor Herausgabe der Werkstoffempfehlungen die folgenden Untersuchungen durchgeführt. Lötverbindungen aus K65 (CuFe₂P) und BrazeTec Silfos 2 (CuP 279) wurden mit wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX) untersucht; siehe Bild 6 bis 9. Insbesondere in Bild 9 lässt sich anhand der Phosphorverteilung die Abgrenzung zwischen Grundwerkstoff und Lötgut erkennen. Im Lötgut sind einzelne Eiseneinlagerungen zu erkennen, die eventuell lokal mit Phosphoranreicherungen überlagern.

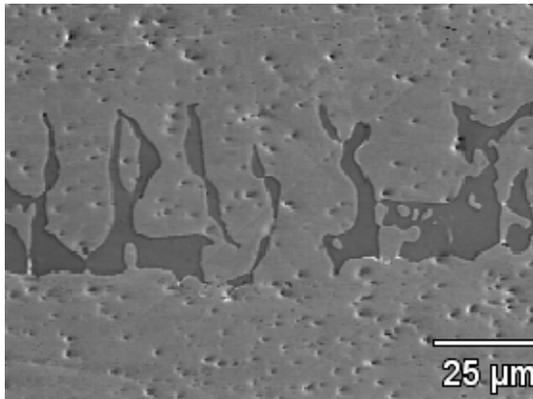


Bild 6: Untersucher Schliff.

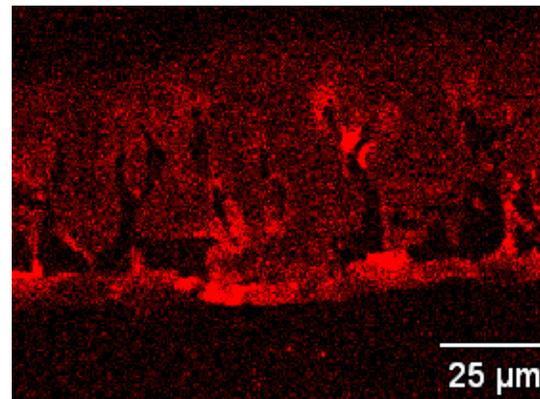


Bild 7: Verteilung Silber.

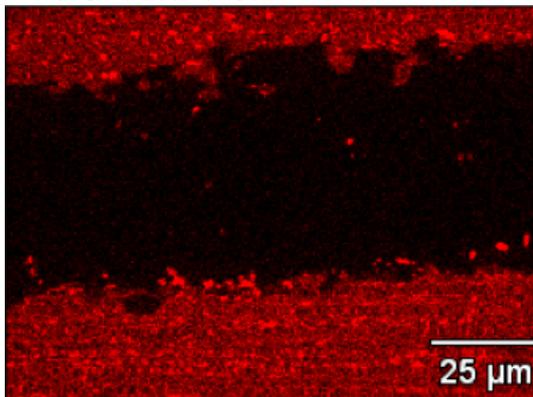


Bild 8: Verteilung Eisen.

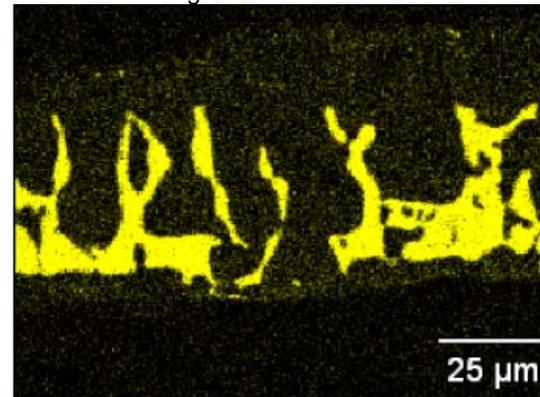


Bild 9: Verteilung Phosphor.

Vereinzelte Eisenphosphid-Phasen sind nach EN ISO 18279 als Feststoffeinschluss (3AAAA) einzustufen und stellen damit eine Unregelmäßigkeit im Lötgut dar. Weitere typische Unregelmäßigkeiten beim Löten mit Kupferphosphorloten sind Gasporen (2BGAA) und feste Flussmitteleinschlüsse (3CAAA), die typischerweise deutlich größer als 20 µm sind. Die größten Eisenbereiche haben eine Größe von maximal 5 µm. Für das strengste Bewertungskriterium nach oben genannter Norm sind Unregelmäßigkeiten in Form von Feststoffeinschlüssen und Gasporen von maximal 20 % der projizierten Fläche erlaubt. Demnach stellen alle kleinen und lokal begrenzten Eisenphosphid-Phasen, die in den Untersuchungen nachgewiesen wurden, keine Beschränkung der Zuverlässigkeit von Lötverbindungen dar. Die Aussage, dass kleinste Unregelmäßigkeiten im Gefüge, Ausgangspunkt für unstetiges, sprödes Risswachstum sein können, würde dann auch auf Gas- und Flussmitteleinschlüsse zutreffen, die in Lötverbindungen mit Kupfer-Phosphor-Hartloten typisch sind, und auch in Silberhartlotverbindungen vorliegen.

Durchgängige Eisenphosphid-Phasen lassen sich in der Diffusionszone von Stahl mit Kupfer-Phosphorloten eindeutig mit WDX nachweisen; Bild 10. Mittels EDX-Untersuchung konnte die Zusammensetzung der Phase eindeutig mit ca. 75 % Eisen, 23 % Phosphor und 2 % Kupfer ermittelt werden. Im Kupfermischkristall lassen sich in den EDX-Punktanalysen ca. 0,5 % und in dem erstarrten Eutektikum bis zu 1% Eisen nachweisen. Dieser spröde Phasensaum entlang der Fugestelle ist kritisch zu beurteilen, da eine solche Verbindung nur eine geringe Festigkeit aufweist. Daher sind Kupferphosphorhartlote zum Fügen von Stählen nicht zulässig. In den untersuchten Verbindungen mit K65 (CuFe2P) konnten diese Phasen nicht nachgewiesen werden.

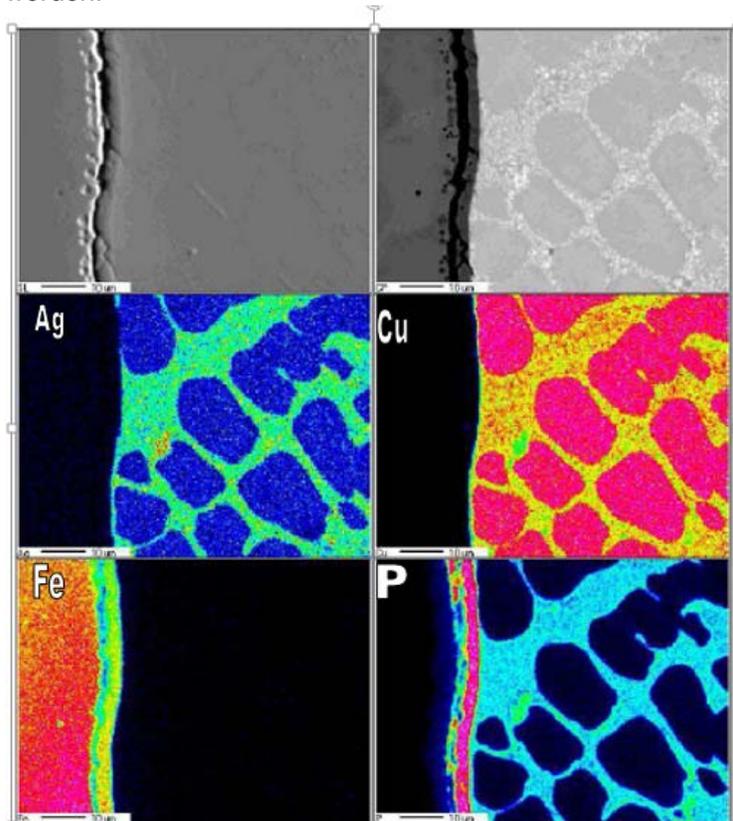


Bild 10: Riss entlang der durchgängigen Eisenphosphid-Phase im Verbund Stahl - AgCuP.

Fazit

Die Veröffentlichung [1] ist hinsichtlich der Phasenbeschreibungen ungenau und das Ergebnis der Schälprüfungen wurde nicht anhand weiterer Materialkombinationen verifiziert. Eisenphosphid wurde nicht nachgewiesen, sondern nur vermutet. In der untersuchten Stelle wurde ein Eisengehalt von 1,6 %, bei Anwesenheit von 2,2 % Phosphor, gemessen. Lötverbindungen von CuP-Hartloten an Stahl zeigen im Gegensatz dazu deutliche Ausbildung durchgängiger Eisenphosphid-Phasen mit einer Zusammensetzung von 75 % Eisen, 23 % Phosphor und 2 % Kupfer.

Eigene WDX-Untersuchungen an CuFe₂P mit Kupfer-Phosphorloten zeigten kein durchgängiges Eisen-Phosphidband auf. Die Farbverteilung von Eisen- und Phosphor im Lötgut lässt eine minimale, lokal stark begrenzte Eisenphosphidbildung vermuten. Diese können als Feststoffeinschlüsse angesehen werden und sind vergleichbar mit anderen Unregelmässigkeiten wie Gasporen oder Flussmitteleinschlüsse. Diese sind bei manuellen Flamm-lötungen mit Kupfer-Phosphor und Silberhartloten nie auszuschließen und sind deutlich größer als die gefundenen Eisensignale.

Es ist damit für den jeweiligen Anwendungsfall zu entscheiden, ob Kupfer-Phosphorlote aufgrund ihres spröden Charakters (intermetallisches Cu₃P), die richtige Wahl sind (z.B. Tieftemperatur, Kerbschlagzähigkeit). Diese Einschätzung erfolgt aber unabhängig vom verwendeten Grundwerkstoff.

Die in der Veröffentlichungen [1], [2] angedeuteten Schadensfälle sind den Herstellern der Grundwerkstoffe, Fittingen und Hartlote nicht bekannt. Bislang wurden empfohlene Werkstoffkombinationen erfolgreich eingesetzt.



Literatur

- [1] Zabel, M.; Schuster, J.: „Keine wirtschaftliche Alternative?“; Der Praktiker, 1-2-2015; pp 42-48.
[2] Zabel, M.; Schuster, J.: „Für eine gute Verbindung?“; Die KÄLTE + Klimatechnik, 04-2015, 68. Jahrgang, pp. 40-46.

Angaben in Produktbroschüren oder sonstigen Werbemitteln über unsere Produkte sowie über unsere Anlagen und Verfahren beruhen auf unserer Forschungsarbeit und anwendungstechnischen Erfahrung und sind bloße Empfehlungen. Aus den Angaben können keine Beschaffenheits- oder Verwendungszusagen hergeleitet werden, wenn sie nicht ausdrücklich als Beschaffenheit vereinbart wurden. Wir behalten uns technische Änderungen im Zuge der Produktentwicklung vor. Der Benutzer muss unsere Erzeugnisse und Verfahren in eigener Verantwortung auf ihre Eignung für den eigenen Gebrauch prüfen. Das gilt auch hinsichtlich der Wahrung von Schutzrechten Dritter sowie für Anwendungen und Verfahrensweisen. Eigenschaften von Mustern und Proben sind nur verbindlich, soweit sie ausdrücklich als Beschaffenheit der Ware vereinbart worden sind. Beschaffenheits- und Haltbarkeitsangaben sowie sonstige Angaben sind nur dann Garantien, wenn sie als solche vereinbart und bezeichnet werden. Für die Beschaffenheit unserer Produkte sind die mit dem Besteller/Benutzer schriftlich vereinbarten Spezifikationen maßgeblich, bei Fehlen einer schriftlich vereinbarten Spezifikation die Angaben in unseren technischen Datenblättern, Spezifikationen oder Zeichnungen. Ergänzende oder abweichende Vereinbarungen über die Beschaffenheit bedürfen der Schriftform. Eine die vereinbarte Beschaffenheit ergänzende oder davon abweichende Eignung des Produkts zur vorausgesetzten oder gewöhnlichen Verwendung kommt nicht in Betracht.
Unsere Allgemeinen Verkaufs- und Lieferbedingungen – abrufbar unter <http://www.umicore.de/service/agbs/agbs.htm> - finden Anwendung.