

Technische Information Nr. 13

Einsatz von Kupfer-Phosphor-Loten an niedrig mit Eisen legierten Kupferwerkstoffen



Einsatz von Kupfer-Phosphor-Loten an niedrig mit Eisen legierten Kupferwerkstoffen

von Manuel Zabel, Steinsdorf und Jochen Schuster, Halle (Saale)

Untersuchungen von Lötverbindungen an Kupferrohren und Fittings aus niedrig legierten Kupferlegierungen (CuFe2P) unter Verwendung von CuP- und CuAg-Lotwerkstoffen sollten bestätigen, dass es bei Verwendung von kostengünstigen CuP-Loten anstelle der empfohlenen Silberlegierungen zu starken Versprödungen der Verbindungen kommt. Als Ursache dafür wurde die Bildung spröder, verformungsloser Phosphide ausgemacht, die sich aufgrund der beim Löten beschleunigt ablaufenden Diffusionsprozessen bilden. Als Folge neigen solche Verbindungen zur Zerstörung durch Sprödbruch.

1 Einleitung

Niedriglegierte Kupferwerkstoffe, wie z. B. wie CuFe2P (CW107C) nach DIN CEN/TS 13 388 [1], kombinieren die guten elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten des technisch reinen Elements mit ausreichenden Festigkeitseigenschaften sowie hoher Entfestigungstemperatur. Diese werden insbesondere durch die feine Verteilung von Eisen (2,1 bis 2,6 %) sowie Zusätze aus Phosphor und Zink im Gefüge erreicht. Daher werden diese Werkstoffe bevorzugt für elektronische Bau-, Kontakt- und Schaltelemente eingesetzt [2, 3]. Aufgrund der sehr guten Zähigkeitseigenschaften des kubisch-flächenzentrierten Kupfers auch bei tiefen Temperaturen, etablieren sich solche Legierungen zunehmend für Anwendungen in Kälteanlagen (Kohlendioxid und monohalogenierte Kohlenwasserstoffe). So können Rohre aus dem genannten Werkstoff aufgrund seiner gegenüber dem technisch reinem Kupfer deutlich verbesserten Festigkeitseigenschaften mit erhöhten Drücken beaufschlagt werden. Der Einsatz von Verbindungen aus niedrig legierten Kupferwerkstoffen mit sehr guter Eignung zum Hartlöten gewinnt daher zunehmend an Bedeutung, insbesondere dann, wenn es sich um Bauteile handelt, die in sicherheitsrelevanten Bereichen, wie z. B. in Druckgeräten, Einsatz finden.

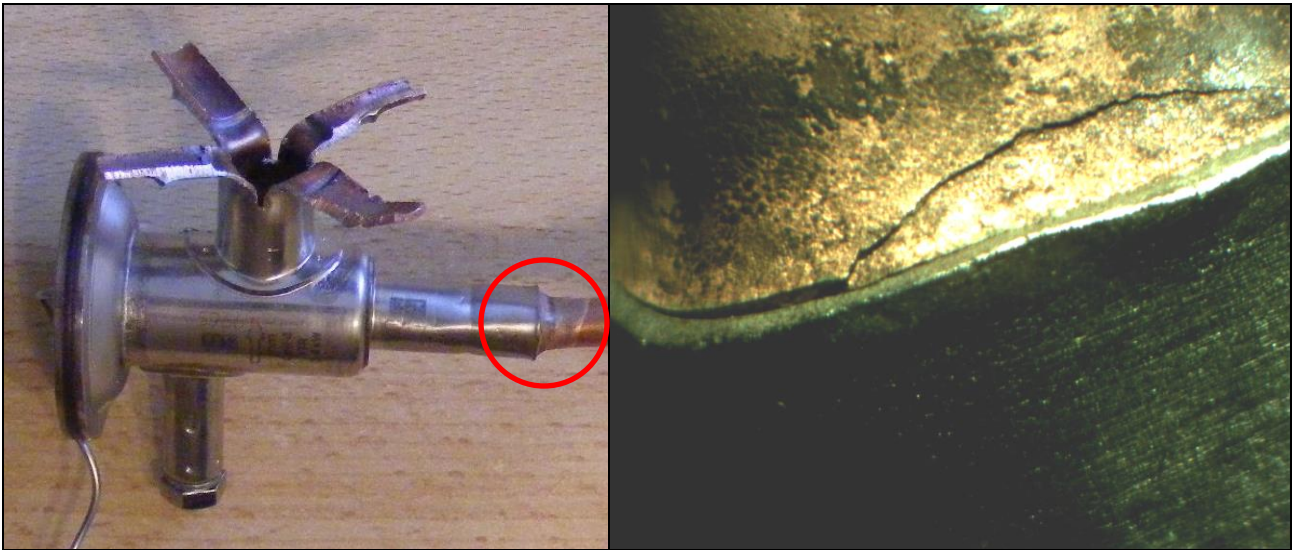


Abbildung 1: Durch Versprödung zerstörte Verbindungen eines CuP-bzw. CuPAg-Lotwerkstoffs
Abbildung 2: Detailansicht des in Abbildung 1 dargestellten und geschädigten Bauteils

Für das Verbinden des oben genannten Kupferwerkstoffs mittels Hartlötens, haben sich in der Praxis insbesondere Lote aus Silber-Kupfer-Legierungen unter der Verwendung von Flussmittel vom Typ FH10 nach DIN EN 1045 [4] bewährt. Dazu zählen im Wesentlichen die Werkstoffe B-Cu36AgZnSn-630/730 und B-Ag45CuZnSn-640/680 nach DIN EN ISO 17 672 [5, 6] (L-Ag 34 Sn bzw. L-Ag 45 Sn nach DIN 8513, zurückgezogen). Bei der Bewertung der Wirtschaftlichkeit solcher Verbindungen stellt jedoch der relativ hohe Preis dieser Zusatzwerkstoffe aufgrund ihres hohen Silberanteils einen zu beachtenden Faktor dar. Kommen als Alternative deutlich kostengünstigere Kupfer-Phosphor-Lote zur Anwendung, zeigt sich jedoch in zahlreichen Fällen ein sprödes Verhalten unter Belastung (Abbildung 1 und Abbildung 2). Dieses äußert sich in einem hörbaren Knacken und damit verbundener schlagartiger, verformungsloser Zerstörung der Fügezone. Der Bruch verläuft scheinbar vom Grundwerkstoff in den Lotzusatzwerkstoff und weist ein charakteristisches kristallines Aussehen auf. In der Fachliteratur wird daher davon ausgegangen, dass es sich dabei um einen Spröbruch handelt [7].

Da flussmittelfrei zu verarbeitende Kupfer-Phosphor-Lote eine wirtschaftliche Alternative für solche auf Silberbasis sein können, empfiehlt es sich zu prüfen, ob erstere insbesondere für Verbindungen an Rohren und Fittings (Lötbogen 90°) im Bereich Heizung, Lüftung, Klimatechnik geeignet sind. Dabei lag der Fokus der Untersuchungen auf Einflussgrößen, von denen zu erwarten ist, dass sie in unmittelbarem Zusammenhang mit einer Versprödung stehen. In diesem Zusammenhang wurden der Lötprozess (Wärmeeintrag, Temperaturfeld, Stoßgeometrie), der Werkstoff (chemische Zusammensetzung, mechanisch-technologische Eigenschaften), die Einsatzbedingungen (Beanspruchung, Temperatur) und beim Lötens ablaufende Diffusionsprozesse als relevant angesehen.

2 Lotwerkstoffe für niedrig legierte Kupferlegierungen

2.1 Geeignete Kupfer-Phosphor- und Kupfer-Phosphor-Silber-Hartlote

Obwohl die Sprödigkeit der CuP- sowie der CuPAg-Lote bekannt ist, haben sich diese Legierungen zum Löten von Kupfer und Silber in der Praxis auf Grund wirtschaftlicher und technologischer Vorteile durchgesetzt. Der gegenüber Silberloten geringe Preis als auch das Löten ohne Flussmittel ist dabei besonders herauszustellen. Durch Reduzierung der Kupfer- und Silberoxide bilden sich Metaphosphate die zu einem „Selbstfließeffekt“ führen. Empfohlen wird der Einsatz in Bereichen in denen die Lötstelle keinen Verformungen oder Biegebeanspruchungen unterliegt. Bei Kupfer- oder Silberlegierungen ist die Lötung ohne Flussmittel jedoch nicht möglich. Weiterhin führt die Verwendung von CuP oder CuPAg-Loten an eisen- oder nickellegierten Grundwerkstoffen unter Bildung von Eisen- bzw. Nickelphosphiden zur Versprödung der Lötnaht [8].

2.2 Geeignete Silber-Kupfer- bzw. Kupfer-Silber-Hartlote

Neben geringen Nachteilen, wie begrenzten Warmfestigkeiten, einer möglichen Porenbildung bei stark reduzierender Flammeinstellung infolge von Wasserstoffaufnahme bei Loten mit hohem Zinkanteil sowie dem stark schwankenden Silberpreis, zeichnet sich die Gruppe der Silberhartlote durch wesentliche Vorteile aus. Dazu zählen u. a.:

- sehr gute Fließeigenschaften,
- gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber vielen Medien,
- wirtschaftliche, energie- und zeitsparende Durchführung des Lötprozesses,
- niedrige Arbeitstemperaturen,
- gute Festigkeits- und Verformungseigenschaften,
- hohe Zähigkeitseigenschaften auch bei niedrigen Temperaturen,
- universelle Einsatzmöglichkeiten sowie
- geringe Beeinflussung des Grundwerkstoffes.

3 Untersuchungsgegenstand

Geprüft wurde eine Lötverbindung aus zwei niedrig mit Eisen legierten Kupferrohren 28,57 x 1,90 mm (1 1/8" – weichgeglüht) aus dem Werkstoff CuFe2P (CW107C) und einem Lötbogen 90° (Fitting) des gleichen Materials (vergleiche Tabelle 2) in Verbindung mit einem Kupfer-Phosphor-Silberlot (vergleiche Tabelle 3).

Tabelle 1: Übersicht über die untersuchten Probenwerkstoffe

Bezeichnung	Kurzname EN, chemisch	Kurzname ISO, chemisch	Kurzname, numerisch
Rohr	CuFe2P	—	CW107C
Lötbogen 90°	CuFe2P	—	CW107C
A 3005	—	B-Cu89PAg-645/815	CuP 281

Die chemische Zusammensetzung für die Grundwerkstoffe ist in DIN EN 12 449 [9] geregelt und in Tabelle 2 angegeben. Tabelle 3 enthält die Richtanalyse für den Lotzusatzwerkstoff B-Cu89PAg-645/815 [10].

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung für den Kupferwerkstoff CuFe2P nach DIN EN 12 449

Cu [Gew.%]	P [Gew.%]	Fe [Gew.%]	andere Elemente [Gew.%]
Basis	0,015 - 0,15	2,1 bis 2,6	< 0,23

Tabelle 3: Richtanalyse für den Lotwerkstoff A 3005 nach voestalpine Böhler Welding Fontargen GmbH

Cu [Gew.%]	P [Gew.%]	Ag [Gew.%]	andere Elemente [Gew.%]
89,0	6,0	5,0	—

Vor dem Flammlöten (Acetylen / Sauerstoff) wurden die Versuchskörper durch Erzeugen einer metallisch blanken Oberfläche von Verunreinigungen gesäubert, um eventuelle Beeinflussungen durch Oberflächenrückstände auszuschließen. Nach der Bearbeitung mit handelsüblicher Schleifwolle erfolgte die Reinigung der überlappenden Bereiche mit Industrialkohol. Die Lötparameter lehnten sich an durchschnittliche Fertigungsgegebenheiten an.

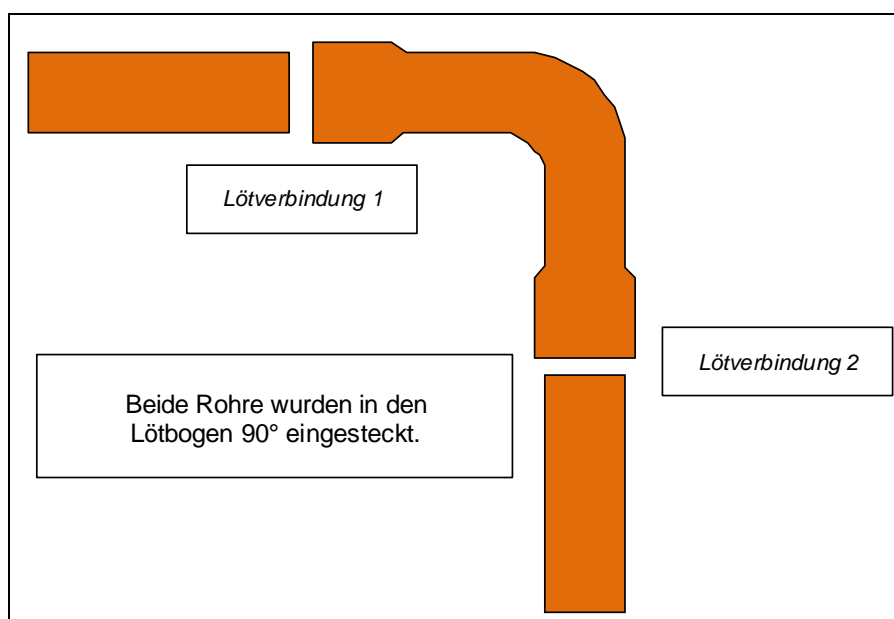


Abbildung 3: Skizze der Fügeverbindung Rohr / Lötbogen / Rohr

4 Untersuchungsergebnisse

4.1 Ergebnisse der Sichtprüfung

Die vor den eigentlichen Untersuchungen zur Bewertung der Sprödigkeit erfolgte Sichtprüfung nach DIN EN 12 799 [11] diente zur Beurteilung der Lötnaht in Bezug auf Oberflächenfehler, die Rückschlüsse auf ein verändertes Fließverhalten des Lotes geben können. Eventuelle Schlussfolgerungen auf mechanisch-technologische Eigenschaften der Verbindung sind mit Hilfe der Sichtprüfung jedoch nicht möglich. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 4 dargestellt.

Wie zu erkennen ist, weisen beide in dieser Abbildung zu erkennende Lötverbindungen keine äußeren Unregelmäßigkeiten auf. Die Spalte waren unter der Bildung kleiner Kehlen an beiden Enden vollständig gefüllt. Das subjektive etwas schwerfälligere Fließverhalten des Lotes wirkte sich nicht nachteilig auf das Ergebnis der Sichtprüfung aus.



Abbildung 4: Gelötete Baugruppe zur Sichtprüfung

4.2 Ergebnisse der Schälprüfung

In Anlehnung an DIN EN 12 797 [12] wurde die hergestellte Verbindung einer Schälprüfung unterzogen. Dazu erfolgte nach dem Einspannen in einen Schraubstock die Beaufschlagung des Endes des Lötbogens 90° mit einem Moment durch eine zweite Spannvorrichtung. Die Lage und Entnahme der dabei gewonnenen Proben ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt. Diese Vorgehensweise führte ohne merkliche plastische Verformung der Verbindung sofort zu einem hörbaren Knacken. Im weiteren Verlauf der Schälprüfung trat nach geringer Verformung der Probe die vollständige Trennung ein. Die sich ergebenden Bruchflächen lassen drei charakteristische Bereiche erkennen, die am Beispiel des Lötbogens 90° in Abbildung 6 dargestellt sind.

Der erste Bereich („Bereich 1“) ist etwa 0,3 mm breit und wurde aus dem Grundwerkstoff der Bruchfläche am Rohr gerissen. Der zweite Bruchbereich („Bereich 2“) unterscheidet sich zum dritten Bereich („Bereich 3“) durch ein relativ glattes und stumpfes Aussehen. Das raue Bruchbild im Bereich

3 wird im Übergang vom zweiten Bereich von einer fächerartigen Bruchausbildung begleitet. Die kristalline Struktur nimmt von Bereich 1 nach Bereich 3 auffällig zu. Es kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die zweistufige Schälprüfung einen Einfluss auf das Bruchbild im unteren Bereich der Bruchfläche hatte. Das schlagartige und fast verformungsfreie Brechen der Fügeverbindung sowie die Bruchflächen in den Bereichen 1 und 2 deuten auf einen Sprödbruch in der Lötverbindung hin. Die Bewertung der inneren Unregelmäßigkeiten unter Anwendung der Sichtprüfung ergab keine Auffälligkeiten. Deren Art und Anzahl erfüllt die Bewertungsgruppe B nach ISO 18 279 [13]. Sie stehen in keinem signifikanten Zusammenhang mit dem oben beschriebenen und in Abbildung 6 dargestellten Bruchbild.

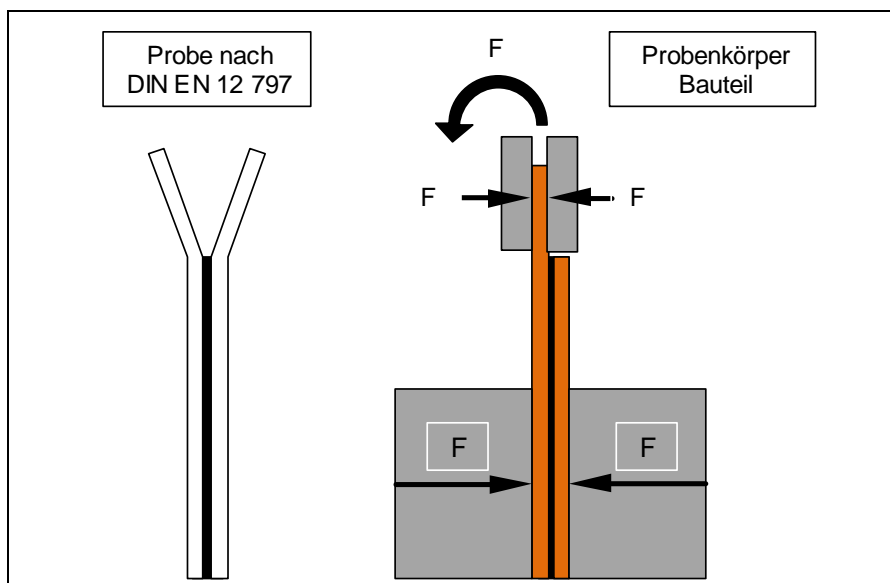


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Probe für die Schälprüfung

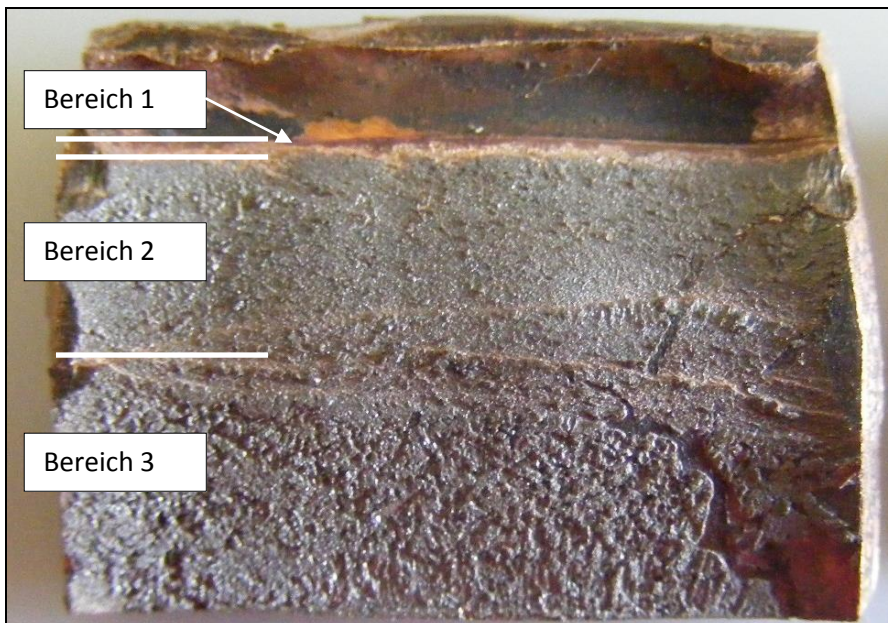


Abbildung 6: Bruchfläche mit charakteristischen Bereichen

4.3 Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen

Abbildung 7 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme der Verbindungszone des entnommenen Probensegmentes in 500-facher Vergrößerung. Die Lötnaht ist mit ihren Legierungsbestandteilen Silber, Phosphor und Kupfer durch einen weißen Rahmen gekennzeichnet. Bedingt durch den geringen Eisengehalt in beiden Grundwerkstoffen (Cu-Rohre und Lötbogen), ist die Verteilung dieses Elementes in Abbildung 7 nicht zu erkennen. Aufgrund ihrer größeren Atommassen werden die Elemente Silber und Kupfer heller abgebildet als das leichtere Phosphor, das innerhalb der Lötnaht relativ gleichmäßig und globular verteilt zu erkennen ist (Abbildung 8). Der geringe Silberanteil der Lotlegierung ist im Randbereich der Phosphorinseln zu finden (Abbildung 9). Die nicht eindeutig zu definierende Diffusionszone, die sich unmittelbar nach der weiß markierten Lötnaht (Abbildung 7) zu beiden Seiten anschließt, begründet sich in der Verwendung einer Kupferbasislegierung als Lotzusatzwerkstoff und des damit verbundenen geringen thermodynamischen Gefälles zwischen Grundwerkstoff und Lötzusatz.

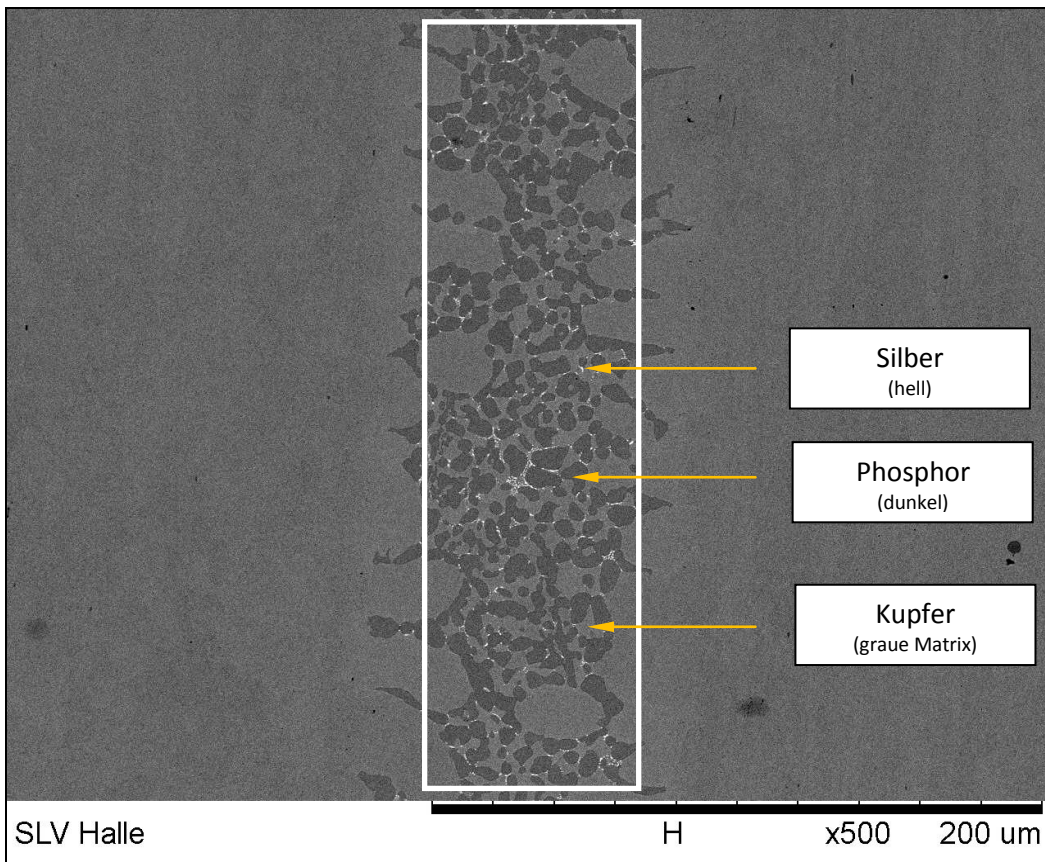


Abbildung 7: Übersichtsaufnahme über die Lötverbindung (REM-Aufnahme)

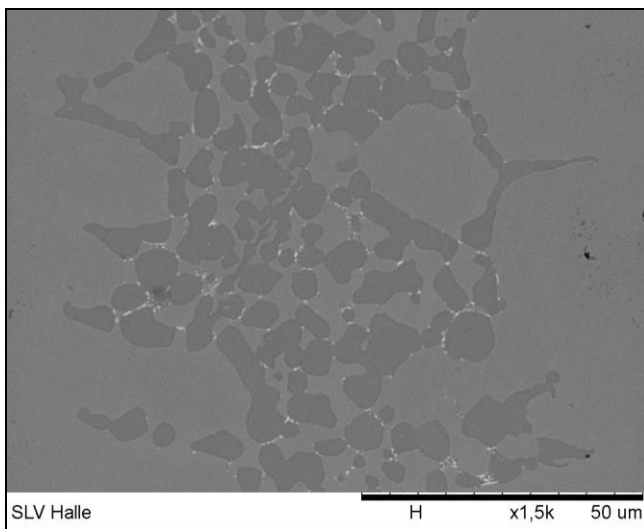


Abbildung 8: Detail der Lötnaht aus B-Cu89PAg-645/815 in Abbildung 7

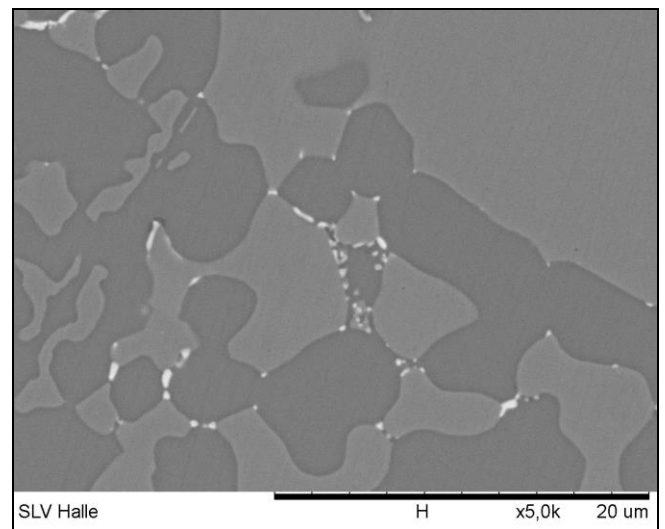


Abbildung 9: Globulare Phosphorverteilung mit Silberansammlungen (hell) an den Rändern

Auffällig sind die spitz zulaufenden Phosphorstängel (Abbildung 10 und Abbildung 11) die sich in den Grundwerkstoff ausbreiten.

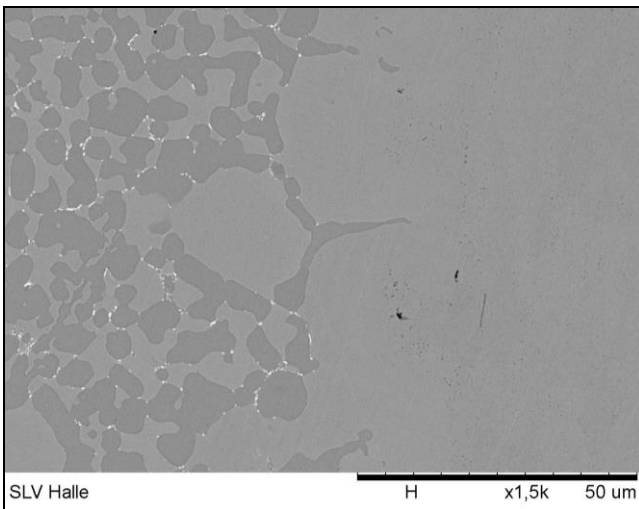


Abbildung 10: Detailansicht Übergangsbereich Lot - Grundwerkstoff

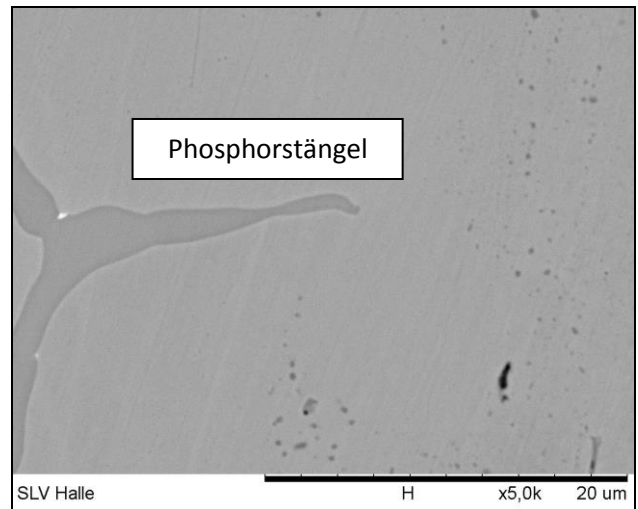


Abbildung 11: Ausgeprägter Phosphorstängel im Übergang Lot - Grundwerkstoff

Zur Bestimmung der Diffusionszone wurden im Übergangsbereich Grundwerkstoff (Lötbogen 90°) – Lotzusatzwerkstoff die Gehalte der vorhandenen Elemente mit Hilfe energiedispersiver Spektrometrie (EDX) bestimmt. Die Lage der einzelnen Messpunkte beinhaltet Abbildung 12.

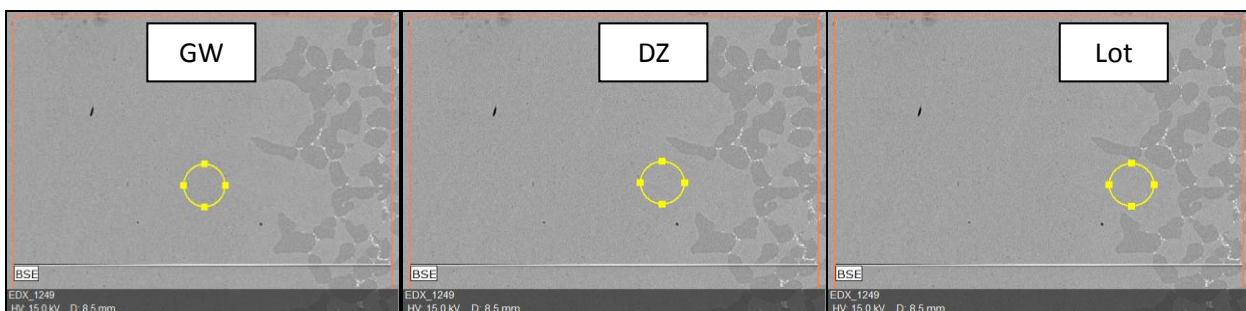


Abbildung 12: Lage der EDX-Messpunkte in der untersuchten Lötverbindung (Messpunkt 1: Grundwerkstoff (GW); Messpunkt 2: Diffusionszone (DZ); Messpunkt 3: Lot)

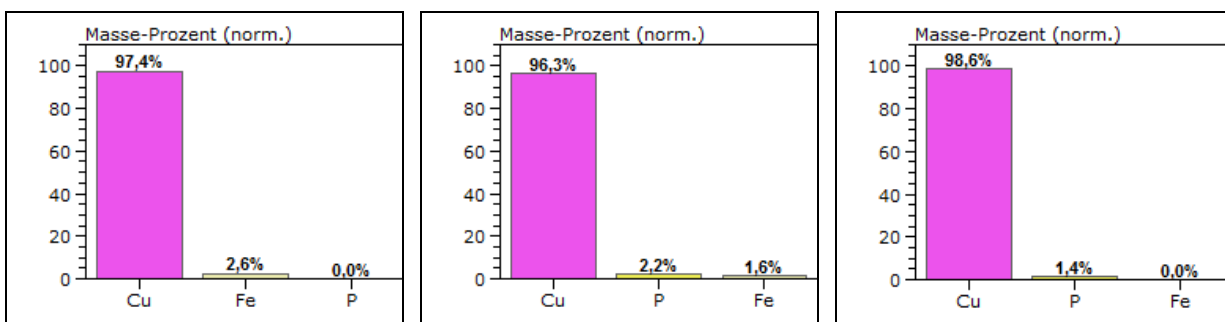


Abbildung 13: Ergebnisse der EDX-Messungen für die Elemente Cu, P und Fe (links: GW, Mitte: DZ, rechts: Lot)

Die Verteilung der Legierungselemente im Messpunkt 1 (Abbildung 12, rechts) lässt auf den Bereich Grundwerkstoff anhand der Gehalte von Kupfer und Eisen schließen. Der Nachweis von Phosphor und Eisen im Messpunkt 2 weist auf den Bereich der Diffusionszone im Übergang Kupfer-Lotwerkstoff hin (Abbildung 12, Mitte). Die EDX-Analysenergebnisse an Kupfer und Phosphor im Messpunkt 3 identifizieren diesen Bereich als Lotwerkstoff (Abbildung 12, rechts).

5 Zusammenfassung

Das Ziel der im Beitrag vorgestellten Untersuchungen waren Empfehlungen zum Einsatz von Kupfer-Phosphor- und Kupfer-Phosphor-Silberlegierungen an niedrig mit Eisen legierten Kupferrohren und Fittings aus dem Werkstoff CuFe2P. In der Literatur wird bei solchen Verbindungen auf die Gefahr der Bildung von Sprödphasen hingewiesen, zu denen insbesondere Phosphidausscheidungen zählen [7, 8]. Während des Lötens und den damit verbundenen hohen Temperaturen, wandern Atome unter der Bildung einer Diffusionszone sowohl in den Grundwerkstoff, als auch in das Lötgut (Konzentrationsausgleich). Diese Zone liegt im direkten Übergangsbereich zwischen beiden. Die im Beitrag vorgestellten Untersuchungsergebnisse ergaben dabei eine stängelförmige Ausbildung der Phosphorinseln (Abbildung 10 und Abbildung 11) unter dem Vorhandensein von Eisenatomen. Dieser Sachverhalt verstärkt die Vermutung einer Eisenphosphidbildung in der Diffusionszone am Rand der Lötnaht. Ein weiteres Indiz für die Anwesenheit von spröden Phasen konnte auf den Bruchflächen der geprüften Verbindungen gefunden werden (Abbildung 6). Deren Ausbildung verstärkt die Wahrscheinlichkeit, dass der Anriss in der Diffusionszone erfolgte und dann weiter durch den spröden Lotzusatzwerkstoff wanderte. Diese Ergebnisse weisen einen ähnlichen Schädigungsverlauf auf, wie ihn vorangegangene Untersuchungen an verkupferten austenitischen nichtrostenden Stählen erkennen ließen und die Annahme der Entstehung von Phosphidschichten in der Diffusionszone unterstützen [14]. Weitere wesentliche Gründe, keine CuP- und CuPAg-Lote in Kombination mit niedrig eisenlegierten Kupferwerkstoffen einzusetzen, sind in den sehr schlechten Zähigkeitseigenschaften der phosphorhaltigen Lotzusatzwerkstoffe (Tabelle 4) sowie dem Anwendungsbereich der Verbindungen zu finden.

Tabelle 4: Ergebnisse von Kerbschlagbiegeversuchen an verschiedenen CuP-Lotwerkstoffen im Vergleich zu einem CuAg-Lot

Prüftemperatur in °C	Kerbschlagarbeit Kv in J für den Lotwerkstoff (Mittelwert)		
	B-Cu94P-710/890	B-Cu89PAg-645/815	B-Cu36AgZnNi-676/788
RT	2	2	145
-20	2	2	—
-40	2	2	—
-50	—	—	103
-60	2	2	—
-75	—	—	102

Die Zulassung niedrig mit Eisen legierter Kupferrohre aus Werkstoffen, wie CuFe2P (CW107C nach DIN CEN/TS 13 388 [1]), zielt auf eine Anwendung im Druckgerätebereich bis 120 bar unter zum Teil tiefen Temperaturen. Zusätzlich sind schwingende Beanspruchungen während des Transportes sowie dem Betrieb der Anlagen nicht auszuschließen. Kleinste Mikrorisse und Unregelmäßigkeiten im Gefüge können sich als Ausgangspunkt für ein un stetiges, sprödes Risswachstum erweisen, welches zu Undichtigkeiten und schließlich zum Versagen der Lötverbindungen führt. Unter diesen Bedingungen ist in jedem Fall auf Grund der sehr niedrigen Kerbschlagarbeit von der Verwendung der Kupfer-Phosphor-, Kupfer-Phosphor-Silberlote abzuraten (Tabelle 4).

Als Alternative stehen moderne Legierungen mit geringem Silbergehalt zur Verfügung, die den hohen Ansprüchen der Lötverbindungen im Bereich Heizung, Lüftung und Klimatechnik gerecht werden und somit einer löttechnischen Verarbeitung unter Berücksichtigung wirtschaftlicher und

sicherheitstechnischer Aspekte nichts im Weg steht. Ein weiterer, nicht unwichtiger Aspekt, ist die Verwechslungsgefahr bei Reparaturarbeiten mit herkömmlichen Rohren aus technisch reinem Kupfer. In Bezug auf die Untersuchungsergebnisse muss für die Produkte aus niedrig mit Eisen legierten Rohren (CuFe2P) sowie für die artgleichen Fittings zwangsläufig der Einsatz von Silberloten empfohlen werden.

Unter Berücksichtigung des Standes der Technik sowie der im Beitrag dargestellten Untersuchungsergebnisse kann dagegen keine Empfehlung zur Verwendung von CuP- oder CuPAG-Loten an niedrig mit Eisen legierten Kupferwerkstoffen ausgesprochen werden.

6 Schlusswort

Immer höhere Anforderungen an Baugruppen und Anlagen treiben die Entwicklung von Grund- und Zusatzwerkstoffen voran und fordern ihnen höchste Beanspruchungen ab. Dabei tragen die Hersteller löttechnisch hergestellter Verbindungen zunehmend mehr Verantwortung. Das Wissen im Bereich der Löttechnik sollte diesem Trend wenigstens linear folgen. Die tägliche Praxis sowie unbedachte Veröffentlichungen im Internet führten in der Vergangenheit zu gefährlichem Halbwissen in der Löttechnik. Aktuelle Schadensfälle sowie die steigenden Qualitätsanforderungen der Nutzer machen qualifizierte LötFachkräfte unverzichtbar. Eine fundamentierte Ausbildung ist dabei der Schlüssel zum Erfolg und somit die Grundlage zum wirtschaftlichen Wachstum.

Danksagung

Für die freundliche Unterstützung bei den Untersuchungen im Rahmen dieses Beitrags möchten sich die Autoren bei Herrn Andreas Scheit (Geisler Anhänger- und Ladenbau GmbH, Berlin) bedanken.

7 Literatur

- [1] DIN CEN/TS 13 388:
Kupfer und Kupferlegierungen – Übersicht über Zusammensetzungen und Produkte.
Ausgabe: 2013-05
- [2] Datenblatt 1108 ZMT/ER:
Wieland K-65 – Niedriglegiertes Kupfer.
Wieland-Werke AG / Ulm
- [3] DKI-Informationsdruck i.003:
Löten von Kupfer und Kupferlegierungen.
Düsseldorf: DKI, Deutsches Kupfer Institut, 1999
- [4] DIN EN 1045:
Hartlöten – Flussmittel zum Hartlöten.
Ausgabe: 1997-08

- [5] DIN EN ISO 17 672:
Hartlöten – Lote.
Ausgabe: 2010-11

- [6] DIN EN ISO 3677:
Zusätze zum Weich-, Hart- und Fugenlöten – Bezeichnung.
Ausgabe: 1995-04

- [7] Jülly, O.:
Erfolgreich Löten: Lötanwendungen in der Kälte-Klimatechnik.
Der Praktiker (Düsseldorf), 62 (2010) 12, S. 474-476

- [8] Bernsdorf, G.; Rubel, W.:
Löttechnik für den Praktiker.
Technisch-Wissenschaftliche Abhandlungen des Zentralinstitutes für Schweißtechnik
Halle (Saale).
Halle (Saale): ZIS Halle, 1970

- [9] DIN EN 12 449:
Kupfer und Kupferlegierungen – Nahtlose Rundrohre zur allgemeinen Verwendung
Ausgabe: 2012-07

- [10] Fontargen A 3005:
Silberhaltiges Kupfer-Phosphor-Hartlot.
voestalpine Böhler Welding Fontargen GmbH
Technisches Datenblatt

- [11] DIN EN 12 799:
Hartlöten – Zerstörungsfreie Prüfung von Hartlötverbindungen.
Ausgabe: 2000-12

- [12] DIN EN 12 797:
Hartlöten – Zerstörende Prüfung von Hartlötverbindungen.
Ausgabe: 2000-12

- [13] DIN EN ISO 18 279:
Hartlöten – Unregelmäßigkeiten in hartgelöteten Verbindungen.
Ausgabe: 2004-04

- [14] Zabel, M.:
Durchführungsbericht Mischverbindung Cr-Ni/Cu unter Verwendung von CuPAg-
Loten.
Eisenberg: Fontargen GmbH, 25.02.2013