

Möglichkeiten und Grenzen thermodynamischer Modellierung von Kupferwerkstoffen

Klotz, U.E.; Liu, C. (1)

In den letzten Jahrzehnten hat sich die thermodynamische Simulation als ein wichtiges Werkzeug für die Entwicklung von Stählen, Nickel-, Titan-, Magnesium- und Aluminiumlegierungen etabliert. Anhand einer Datenbank für das System Cu-Sn-Ti-Zr wird exemplarisch die Vorgehensweise erläutert und gezeigt, wie eine solche Datenbank für die Legierungsentwicklung von Aktivloten und massiven metallischen Gläsern verwendet werden kann. Mit der Verfügbarkeit von kommerziellen Datenbanken für Kupferwerkstoffe gewinnt die thermodynamische Simulation von Kupferwerkstoffen im Hinblick auf ressourcenschonende, und zeitsparende Werkstoffentwicklung zunehmend an Bedeutung.

In der Vergangenheit beruhte die Entwicklung von Legierungen hauptsächlich auf der empirischen Korrelation von chemischer Zusammensetzung, Herstellprozessen und den sich daraus ergebenden Eigenschaften. In einer Zeit stark ansteigender Rohstoff- und Energiekosten, gewinnen neue Methoden der Werkstoffentwicklung, welche auf der Computersimulation des Werkstoffverhaltens basieren, zunehmend an Bedeutung, da sich mit ihnen eine deutliche Einsparung von experimentellen Kosten erreichen lässt. Phasendiagramme sind wichtige Orientierungshilfen für die Entwicklung, Verarbeitung und Anwendung von Werkstoffen [1]. Dabei sind die in Handbüchern [2] beschriebenen, binären und ternären Phasendiagramme allerdings nicht ausreichend, um moderne, komplexe Werkstoffe mit 10 oder mehr Legierungselementen zu beschreiben. In den letzten Jahrzehnten wurden deshalb Modellierungs- und Simulationsmethoden entwickelt, welche es, basierend auf Daten von binären und ternären Phasendiagrammen, erlauben, die thermodynamischen Eigenschaften von Multikomponentensystemen zuverlässig zu beschreiben.

Diese sog. CALPHAD-Methode (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry) wurde in den 1970er Jahren von Larry Kaufman erstmals systematisch beschrieben [3] und wurde seither intensiv weiter entwickelt [4, 5]. In der CALPHAD-Methode wird ein Modell aufgestellt, das die Kristallstruktur der einzelnen Phasen und die Elementverteilung auf den Gitterplätzen beschreibt. Die Parameter des Modells werden anhand von experimentell und theoretisch ermittelten Werten bestimmt und in einer Datenbank gespeichert. Die Modellerstellung und Optimierung wird für binäre und ternäre Systeme durchgeführt. Durch die Kombination binärer und ternärer Beschreibungen mit kompatiblen Modellen lassen sich Datenbanken für Multikomponentensysteme entwickeln (Bild 1). Die historische Entwicklung der CALPHAD-Methode und die wichtigsten Fortschritte sind von P.J. Spencer beschrieben worden [6]. Verschiedene, kommerziell erhältliche Computerprogramme und Datenbanken erlauben heute die zuverlässige Simulation von Stählen, Nickel-, Titan-, Aluminium- und Magnesiumlegierungen [7-11]. Auch für Kupferlegierungen existiert eine Datenbank [12] und in [13] wurde deren Nutzung zur Interpretation des Ausscheidungsverhaltens von Ni-Siliziden beschrieben. In dieser Arbeit sollen am Beispiel einer kleineren Datenbank für das System Cu-Sn-Ti-Zr-C die Entwicklungsschritte einer Datenbank und ihre Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt werden. Diese Datenbank wurde im Rahmen eines Forschungs-

vorhabens von den Autoren an der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Empa) in Dübendorf/CH entwickelt [14].

Entwicklung einer thermodynamischen Datenbank

Die Vorgehensweise bei der Entwicklung einer thermodynamischen Datenbank ist in [5, 15] ausführlich beschrieben. Hier soll anhand des Fünfstoffsystems Cu-Sn-Ti-Zr-C die Vorgehensweise mit Beispielen beschrieben werden. Die Beschreibung beginnt mit den reinen Elementen. Dabei kann auf die Datenbank von Dinsdale [16] in ihrer jeweils aktuellen Form zurückgegriffen werden. Im Anschluss werden alle binären Systeme beschrieben. Soweit in der Literatur vorhanden, können diese Daten verwendet werden, solange die verwendeten Modelle untereinander kompatibel sind. Die Modelle der einzelnen Phasen sind von zentraler Bedeutung und beschreiben die freie Mischungsenthalpie G_{mix} für jede einzelne Phase, wobei G_{mix}

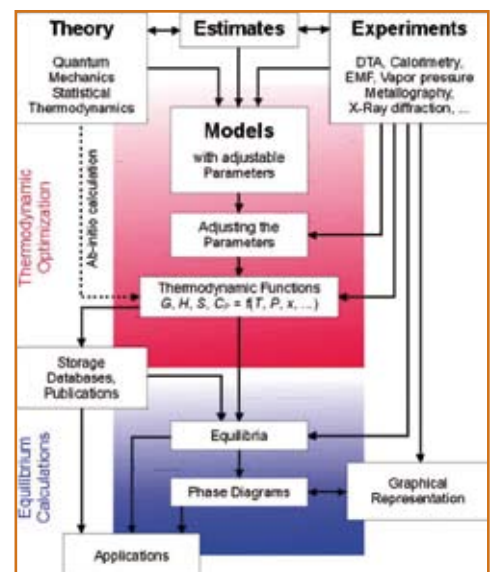


Bild 1: Das Prinzip der CALPHAD Methode [14]

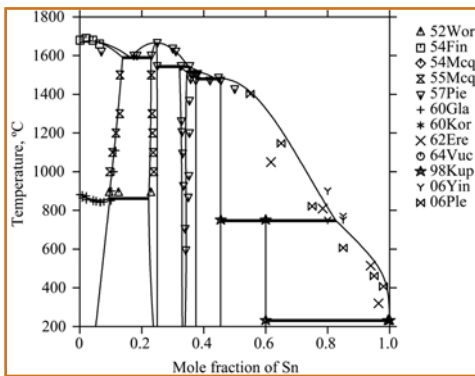


Bild 2: Berechnetes Phasendiagramm Sn-Ti im Vergleich mit experimentellen Daten

aus drei Thermen besteht (Gl. 1), nämlich der freien Enthalpie der reinen Elemente G_i^0 , der idealen freien Mischungsenthalpie G_{mix}^{ideal} , und der freien Exzessenthalpie G_{mix}^{excess} mit dem Wechselwirkungsparameter Ω_{ij} . Die freie Mischungsenthalpie einer Phase hängt von der Kristallstruktur und der Zusammensetzung der Phase sowie der Verteilung und der Wechselwirkung der einzelnen chemischen Elemente innerhalb der Phase ab.

$$G_{mix} = G^0 + G_{mix}^{ideal} + G_{mix}^{excess} \quad \text{Gl. 1}$$

$$G_{mix} = \sum_i x_i G_i^0 + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_{i,j} \sum_{j \neq i} x_i x_j \Omega_{ij}$$

Auf diese Weise wurde das binäre System Sn-Ti erstmals vollständig modelliert [17] und mit experimentell ermittelten Daten verglichen (Bild 2). Für die anderen binären Systeme wurden Modellierungen aus der Literatur übernommen.

Für die ternären Systeme Cu-Sn-Ti und Cu-Ti-Zr waren in der Literatur zu wenige Daten vorhanden um darauf aufbauend eine zuverlässige Modellierung durchzuführen. Deshalb wurden diese Systeme zunächst experimentell untersucht [18, 19]. Die so gewonnenen Daten bildeten zusammen mit Literaturdaten eine ausreichende Basis für die Modellierung. Der Vergleich von Modellierung und Experiment zeigt eine gute Übereinstimmung (Bild 3). Die experimentellen Resultate und die Modellierung der binären und ternären Systeme ist in [14, 18, 19] im Detail beschrieben.

Anwendung einer thermodynamischen Datenbank

Legierungen auf Basis des Cu-Sn-Ti-Zr-C Systems werden technisch hauptsächlich in Nischenanwendungen eingesetzt und zwar als aushärtbare Legierungen [20, 21], sog. „thermal management“ Werkstoffe [22],

Aktivlote für Metall-Keramik sowie Metall-Kohlenstoff (Graphit [23], Diamant [24]) Verbindungen und als Lote für Titanlegierungen [25].

Cu-Sn-Ti-Zr-Aktivlote werden zum Löten von hochbeanspruchten Komponenten im Raumfahrtbereich [26] und von Abrasivwerkzeugen [27] verwendet. Durch den Anteil von Ti und Zr erlauben sie eine direkte Benetzung der Keramik und damit eine hochfeste Verbindung von Metall und Keramik. Dafür geeignete Lote sollen ein schmales Schmelzintervall und eine tiefe Schmelztemperatur besitzen, um die thermischen Spannungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Keramik gering zu halten. Mit Hilfe einer thermodynamischen Datenbank lassen sich geeignete Zusammensetzungen mit geringem experimentellen Aufwand ermitteln. In Bild 4 erkennt man ein Schmelzpunktminimum bei etwa 880 °C und einer Zusammensetzung von 81.0Cu 6.5Sn 10.8Ti 1.5Zr (Atom %) bzw. 78.8Cu 11.5Sn 7.7Ti 2.0Zr (Massen %). Aus Bild 5 können Solidustemperatur (860 °C) bzw. Liquidustemperatur (882 °C) abgelesen werden. Der (Cu) Mischkristall und die intermetallische Verbindung Sn_3Ti_5 erstarren gemeinsam aus der Schmelze und bilden ein eutektisches Gefüge mit lamellarer Struktur. Im Gleichgewicht bildet sich kurz vor Ende der Erstarrung die Phase Cu_5Zr . Diese Gefügeausbildung mit einer zähen (Cu)-Matrix mit verstärkenden Ausscheidungen von intermetallischen Phasen ist vorteilhaft für die Anwendung als Aktivlot für Diamant. Schmelzbereich und Gefügeausbildung konnten experimentell bestätigt werden [28].

Beim Aktivlöten tritt, wie bereits oben erwähnt, eine Reaktion zwischen den Aktivelementen des Lotes (Ti, Zr) und der Keramik auf. Diese ist einerseits für die Benetzung notwendig, stellt aber andererseits eine mögliche Schwachstelle des Verbundes dar, falls spröde Reaktionsprodukte entstehen. Die Legierungszusammensetzung besitzt einen Einfluss auf die Reaktionsfreudigkeit der Aktivlote, da nicht nur die Keramik, sondern

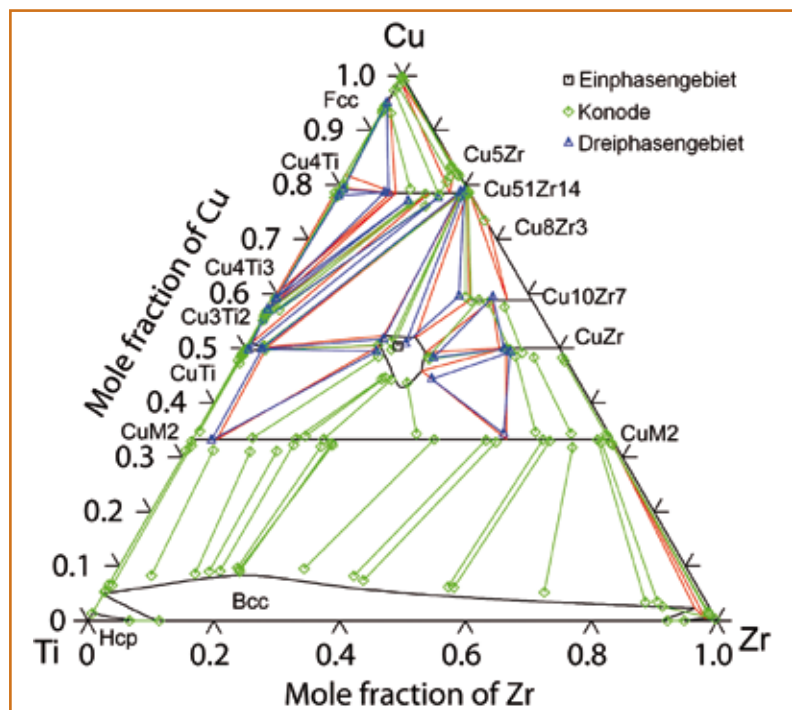


Bild 3: Vergleich von experimentellen Ergebnissen und berechnetem Phasendiagramm im System Cu-Ti-Zr bei 800 °C

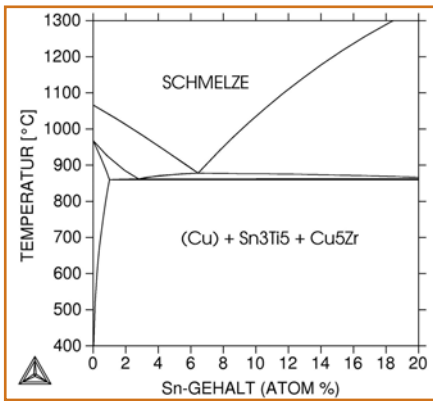


Bild 4: Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Schmelztemperatur von Cu-Sn-Ti-Zr Legierungen. Berechneter Temperatur-Konzentrations-Schnitt für 1.5% Zr und ein Sn:Ti Verhältnis von 3:5, Rest Cu

auch die Legierungselemente (im Beispiel Cu, Sn) mit Ti oder Zr reagieren und intermetallische Verbindungen (im Beispiel Cu_5Zr , Sn_3Ti_5) eingehen. Abschätzungen zur Reaktionsfreudigkeit, die sich qualitativ aus der Betrachtung der binären Phasendiagramme ableiten lassen, können nun mit Hilfe der thermodynamischen Datenbank quantitativ beschrieben und zur Optimierung der Legierungszusammensetzung genutzt werden. Das Wachstum der Reaktionsprodukte zwischen Lot und Keramik und damit die Dicke der Reaktionsschicht kann unter Zuhilfenahme einer zusätzlichen diffusionskinetischen Datenbank abgeschätzt werden (Bild 6). Neben dem Löten von Metall-Keramik Verbunden werden für das Aktivlöten von Ti-Legierungen oftmals Lote auf Ti-Basis eingesetzt [25]. Diese basieren auf Ti-Zr-Cu Legierungen

mit Zusammensetzungen nahe den ternären Eutektika. Durch thermodynamische Berechnungen kann die Lage des Eutektikums ermittelt und die Legierungszusammensetzung entsprechend festgelegt werden. Massive metallische Gläser stellen eine Werkstoffklasse mit völlig neuen Eigenschaften dar [29]. Die kritische Abkühlungsrate, welche für die Bildung von metallischen Gläsern notwendig ist, konnte in den letzten Jahrzehnten durch Legierungsentwicklung deutlich gesenkt werden und es wurde möglich, größere Querschnitte durch Gießen herzustellen. Das System Cu-Ti-Zr ist für seine hohe Glasbildungstendenz im Bereich der tiefschmelzenden ternären eutektischen Punkte bekannt und findet deshalb hohes Interesse. Bei Legierungszusammensetzungen im Bereich der ternären Eutektika können metallische Gläser mit extrem hohen Festigkeiten erzeugt werden [30]. Durch den Zusatz von geringen Mengen Sn kann die Glasbildungstendenz und die Plastizität von Cu-Ti-Zr deutlich gesteigert werden [31]. Mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen lässt sich nun der Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Glasbildungstendenz abschätzen und so die Legierungszusammensetzung optimieren. Für das System Cu-Ti-Zr ist das beispielhaft in [32] gezeigt worden. Dort wurde die treibende Kraft der Kristallisation aus der unterkühlten Schmelze berechnet und die Zusammensetzung mit der geringsten treibenden Kraft als diejenige mit der höchsten Glasbildungstendenz angenommen.

Danach ergeben sich für das System Cu-Ti-Zr zwei Konzentrationsbereiche mit erhöhter Glasbildungstendenz etwa in der Mitte des Konzentrationsdreiecks. Der erste Bereich liegt auf der Zr-reichen Seite bei etwa $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45-x}\text{Ti}_x$ (Atom-%) mit $7 < x < 10$, der zweite Bereich bei etwa $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45-x}\text{Ti}_x$ (Atom-%) mit $28 < x < 29$. In diesen Bereichen befindet sich jeweils ein tiefschmelzendes Eutektikum. Die rechnerisch ermittelten Konzentrationsbereiche decken sich gut mit experimentell gefundenen Bereichen mit hoher Glasbildungstendenz.

Zusammenfassung

Die Simulation von Phasendiagrammen und die daraus ableitbaren Hinweise zur Optimierung von Legierungszusammensetzung oder Wärmebehandlung gewinnen im Zeitalter von knapper werdenden Ressourcen und erhöhten Kosten für experimentelle Studien zunehmend an Bedeutung. Die erfolgreiche Anwendung von thermodynamischer Simulation in der industriellen Praxis ist für die Entwicklung und Optimierung von Stählen oder Ni-Basislegierungen seit Jahren gang und gäbe. Die Kombination von empirischer, langjähriger Erfahrung bei der Legierungsentwicklung mit den Möglichkeiten der quantitativen Berechnung von Multikomponent-Legierungen erschließt neue Möglichkeiten zur Feinabstimmung von Legierungszusammensetzungen bzw. Prozessparametern und zum Auffinden neuer Zusammensetzungen mit neuen Eigenschaften. Seit kurzem ist eine kommerzielle Datenbank für Kupferlegierungen vorhanden [12] und in den letzten Jahren hat die Anzahl von Veröffentlichungen über die thermodynamische Modellierung von Kupfer-Dreistoffsystemen stark zugenommen [33, 34]. Diese Datenbank wurde bereits erfolgreich für die Erklärung des Ausscheidungsverhaltens in CuNi_2Si -Legierungen eingesetzt [13] und es ist zu erwarten, dass die Anwendung von thermodynamischer Simulationsrechnungen für Kupferwerkstoffe stark zunehmen wird.

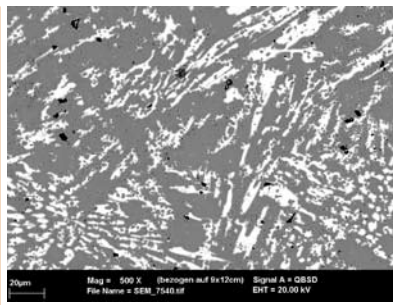
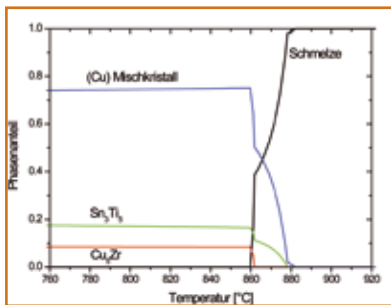


Bild 5: a) Berechnete Phasenanteile als Funktion der Temperatur für die Zusammensetzung 78.8Cu 11.5Sn 7.7Ti 2.0Zr (Massen %) b) Mikrostruktur im Gusszustand

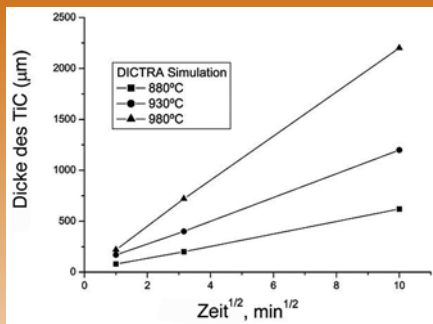


Bild 6: Berechnete Dicke einer TiC Reaktionsschicht beim Aktivlöten von Diamant mit einem Cu-Sn-Ti-Zr Aktivlot als Funktion von Zeit und Temperatur [14]

In dieser Arbeit wurde das prinzipielle Vorgehen bei der thermodynamischen Modellierung nach der CALPHAD-Methode am Beispiel des Systems Cu-Sn-Ti-Zr-C beschrieben. Es wurden Anwendungsbeispiele zur Legierungsentwicklung von Aktivloten und metallischen Gläsern gezeigt. Diese Beispiele von speziellen Legierungen für Nischenanwendungen sollten die Möglichkeiten für Anwendungen im Bereich konventioneller Kupferlegierungen aufzeigen.

Danksagung

Die Autoren danken für die finanzielle Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds (SNF) unter Projekt Nr. 200020-111854/1 und 200021-101623/1.

Literatur

[1] Chang, Y.A., Phase diagram calculations in teaching, research, and industry. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science 37(1) (2006) 7-39.
 [2] Massalski, T.B., Binary alloy phase diagrams. Vol. 1+2. 1986, Metals Park, Ohio: American Society of Metals.
 [3] Kaufman, L. and H. Bernstein, Computer calculation of phase diagram. Refractory Materials, ed. J.L. Margrave. 1970, New York: Academic press.
 [4] Saunders, N. and P. Miodownik, CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Pergamon Materials, ed. R.W. Cahn. Vol. 1. 1998, New York: Pergamon.
 [5] Lukas, H.L., S.G. Fries, and B. Sundman, Computational Thermodynamics, The

CALPHAD Method. 2007, Cambridge UK: Cambridge University Press.
 [6] Spencer, P.J., A brief history of CALPHAD. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 32(1) (2008) 1-8.
 [7] Anderson, J.O., T. Helander, L. Höglund, P. Shi, and B. Sundman, ThermoCalc & Dictra, computational tools for materials science. Calphad 26(2) (2002) 273-312.
 [8] Bale, C.W., P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A.D. Pelton, and S. Petersen, FactSage Thermochemical Software and Databases. Calphad 26(2) (2002) 189-228.
 [9] CompuTherm LLC - Pandat. (www.compotherm.com/pandat).
 [10] FactSage. (www.factsage.com).
 [11] Thermo-Calc Software Stockholm. (www.thermocalc.se).
 [12] Wang, C.P., X.J. Liu, M. Jiang, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, Thermodynamic database of the phase diagrams in copper base alloy systems. Journal of Physics and Chemistry of Solids 66(2-4) (2005) 256-260.
 [13] Kinder, J., U. Schindler, B. Schöne, B. Grünauer, D. Hüter, and F.J. Held, Ausscheidungsuntersuchungen an höherfesten und hochleitfähigen CuNi2Si-Legierungen – Teil 3: Projektresümee. METALL 61(11) (2007) 717-722.
 [14] Liu, C., Characterisation and modelling of interface reactions between diamond and active brazing alloys, in Lab. of Joining and Interface Technology, Empa Dübendorf and Lab. Metal Physics and Technology, ETH Zürich. 2007, ETH Zürich, Switzerland: Switzerland.
 [15] Schmid-Fetzer, R., D. Andersson, P.Y. Chevalier, L. Eleno, O. Fabrichnaya, U.R. Kattner, B. Sundman, C. Wang, A. Watson, L. Zabdyr, and M. Zinkevich, Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion. Calphad 31(1) (2007) 38-52.
 [16] Dinsdale, A.T., SGTE Data for pure elements. Calphad 15(4) (1991) 317-425.
 [17] Liu, C., U.E. Klotz, P.J. Uggowitzer, and J.F. Löffler, Thermodynamic assessment of the Sn-Ti system. Monatshefte für Chemie 136(11) (2005) 1921-1930.
 [18] Liu, C., U.E. Klotz, and J.F. Löffler, Copper-Tin-Titanium (Cu-Sn-Ti), in Landolt-Börnstein, Group IV- Physical Chemistry, New Series: IV/11C3, G. Effenberg, Editor. 2007, Springer: Berlin. p. 409-421.
 [19] Klotz, U.E., C. Liu, P.J. Uggowitzer, and J.F. Löffler, Experimental investigation of the Cu-Ti-Zr system at 800°C. Intermetallics 15 (2007) 1666-1671.
 [20] Markandeya, R., S. Nagarjuna, and D.S. Sarma, Influence of prior cold work on age hardening of Cu-Ti-Zr alloys. Materials Science and Technology 21(10) (2005) 1171-1180.
 [21] Popova, E.N., S.V. Sudareva, E.P. Romanov, E.A. Dergunova, I.M. Abdyukhanov, A.E. Vorob'eva, and L.V. Elokina, Effect of alloying on the structure of bronze with enhanced tin content. Physics of Metals and Metallography 103(2) (2007) 160-173.

[22] Palma, R.H., A. Sepúlveda, R. Espinoza, M.J. Diáñez, J.M. Criado, and M.J. Sa-yagués, High-temperature deformation of dispersion-strengthened Cu-Zr-Ti-C alloys. Materials Science and Engineering A 391(1-2) (2005) 60-65.
 [23] Shao, W.Z., V.V. Ivanov, L. Zhen, Y.S. Cui, and Y. Wang, A study on graphitization of diamond in copper-diamond composite materials. Scripta Materialia 58 (2003) 146-149.
 [24] Klotz, U.E., C. Liu, F.A. Khalid, and H.-R. Elsener, Influence of brazing parameters and alloy composition on interface morphology of brazed diamond. Materials Science and Engineering A (2008) in press.
 [25] Shapiro, A. and A. Rabinkin, State of the art of titanium-based brazing filler metals. Welding Journal (Miami, Fla) 82(10) (2003) 36-43.
 [26] Zigerlig, B., H.R. Elsener, D. Piazza, and M. Kiser, Präzisionsfügen durch Hart-, Hochtemperatur- und Laserlöten, am Beispiel von ionenoptischen Komponenten von Massenspektrometern für eine wissenschaftliche Weltraummission (Rosetta Rosina Mission der ESA). DVS-Berichte 212 (2001) 147-150.
 [27] Burkhard, G., B. Zigerlig, and M. Boretius, Spanen mit definiert angeordneten Diamant- oder cBN-Körnern. IDR 36(2) (2002) 96-100.
 [28] Khalid, F.A., U.E. Klotz, H.-R. Elsener, B. Zigerlig, and P. Gasser, On the interfacial structure of brazed diamond grits. Scripta Materialia 50 (2004) 1139-1143.
 [29] Löffler, J.F., Bulk metallic glasses. Intermetallics 11(6) (2003) 529-540.
 [30] Inoue, A., W. Zhang, T. Zhang, and K. Kurosaka, High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems. Acta Materialia 49(14) (2001) 2645-2652.
 [31] Zhang, Q.S., H.F. Zhang, Y.F. Deng, B.Z. Ding, and Z.Q. Hu, Bulk metallic glass formation of Cu-Zr-Ti-Sn alloys. Scripta Materialia 49 (2003) 273-278.
 [32] Kim, D., B.J. Lee, and N.J. Kim, Thermodynamic approach for predicting the glass forming ability of amorphous alloys. Intermetallics 12(10-11) (2004) 1103-1107.
 [33] Miettinen, J., Thermodynamic-kinetic model for the simulation of solidification in binary copper alloys and calculation of thermophysical properties. Computational Materials Science 36(4) (2006) 367-380.
 [34] Miettinen, J., Thermodynamic description of Cu-Mg-Ni and Cu-Mg-Zn systems. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 32(2) (2008) 389-398.

(1) Ulrich E. Klotz und Chunlei Liu, Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie (fem), Katharinenstraße 17, D-73525 Schwäbisch Gmünd