

Simulation von Lötprozessen beim Metall-Keramik-Löten

- Dissertation -

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von Dipl.-Ing. Heiko Schüler
geboren am 14.7.1967 in Leipzig

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. B. Wielage
Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Naumann
Univ.-Prof. Dr.-Ing. F.-W. Bach

Tag der mündlichen Prüfung: 22.2.2001

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand neben meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Lehrstuhls Verbundwerkstoffe der TU Chemnitz. Die hier dargestellten Forschungsarbeiten wurden zu einem großen Teil im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Forschungsvorhabens durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt dem Leiter des Lehrstuhls für Verbundwerkstoffe, Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. B. Wielage, der mir die Möglichkeit bot, diese Arbeit anzufertigen und mich durch wertvolle Diskussionen, Hinweise und Ratschläge unterstützt hat.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Naumann und Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. F.-W. Bach danke ich für ihr Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Korreferates.

Allen Kollegen des Lehrstuhls danke ich für das angenehme Arbeitsklima und ihre Unterstützung dieser Arbeit. Mein besonderer Dank gilt den Kollegen der Lötgruppe, insbesondere Ina Hoyer sowie den Kolleginnen des Metallografielabors.

Außerdem bin ich meinen Eltern sehr dankbar, daß sie durch frühzeitige Förderung meiner mathematisch-naturwissenschaftlichen Interessen und Fähigkeiten meinen Weg in den Ingenieurberuf geebnet sowie mein Studium durch moralische und finanzielle Unterstützung ermöglicht haben.

Meiner Frau Silke danke ich für ihr großes Verständnis und die Unterstützung meiner Arbeit.

Kurzfassung

Das stoffschlüssige Fügeverfahren Löten ermöglicht vakuumdichte und hochtemperaturbeständige Verbindungen mit hoher Festigkeit. Es zeichnet sich insbesondere durch seine gute Eignung für die Fertigung von Massenteilen bzw. von Teilen mit vielen schwer zugänglichen Fügestellen aus.

Grundvoraussetzung für die gezielte Optimierung des Lötprozesses ist das Verständnis der dabei ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse sowie des Einflusses der Lötparameter auf die Eigenschaften der Lötverbindung. Die Dissertation soll einen Beitrag zum Verständnis der beim Löten von Keramiken auftretenden physikalischen und chemischen Prozesse und der Wirkung der Prozessparameter liefern, um eine gezielte Optimierung des Lötprozesses zu ermöglichen. Dabei kommen erstmals in der Löttechnik durchgängig numerische Simulationsverfahren zum Einsatz.

Die Schwerpunkte der Arbeit sind numerische Modelle und Simulationsstudien - sowie deren experimentelle Verifikation - zu

- der Benetzungskinetik des Lotes auf der Keramikoberfläche und der Spaltfüllung,
- den diffusionsgesteuerten Reaktionsmechanismen, die zur Umwandlung der Keramikoberfläche führen und
- den Spannungen in den Lötverbindungen.

Mit Hilfe der verwendeten Simulationsmodelle für Benetzungsvorgänge lassen sich das Benetzungs- und das Spaltfüllvermögen von Loten auf metallisierter Keramik vorhersagen. Die numerischen Untersuchungen werden durch die Ergebnisse von Benetzungs- und Lötversuchen gestützt.

Die Dicke der Reaktionszone besitzt einen entscheidenden Einfluß auf die Festigkeit der Lötverbindung. Zur Simulation des Reaktionszonenwachstums wird bisher ein Ansatz ohne Berücksichtigung des Temperaturzyklus verwendet. Dieser Ansatz ist für Lötprozesse wenig brauchbar, da insbesondere beim Keramiklöten langsames Aufheizen und Abkühlen erfolgt und die Haltezeit im Vergleich dazu gering ist.

Aufheizen und Abkühlen oberhalb der Schmelztemperatur des Lotes tragen jedoch auch zum Reaktionszonenwachstum bei. Für definierte Aufheiz- und Abkühlraten ist dieser Anteil konstant und kann berechnet werden.

Die entsprechende Gleichung gilt jedoch nur für eine konstante Löttemperatur, da der Wachstumskoeffizient exponentiell von der Temperatur abhängig ist und somit sensibel auf Temperaturschwankungen reagiert. Diese lassen sich jedoch beim Löten nicht vermeiden, so daß insbesondere bei kurzen Haltezeiten der exakte Temperaturzyklus berücksichtigt werden sollte. Damit wird es möglich, die Reaktionszonendicken beliebiger Temperaturzyklen vorherzusagen.

Desweiteren kann mit dem Modell für Diffusionsprozesse in-situ in die Steuerung des Lötprozesses eingegriffen werden, falls Ist- und Sollkurve stark voneinander abweichen. Dabei läßt sich in Echtzeit ein äquivalenter Lötzyklus berechnen, der die gleichen Diffusionsprozesse bewirkt, wie der ursprünglich vorgesehene. Das Modell kann somit dazu beitragen, Ausschuß zu vermeiden.

Neben der Berechnung der Dicke der Reaktionszonen in Metall-Keramik-Verbindungen ist es auch möglich, mittels thermodynamischer Berechnungen auf die

darin enthaltenen Reaktionsprodukte zu schließen. Die vorausberechneten binären Phasen können auch experimentell nachgewiesen werden.

Weiterhin lassen sich auch komplexe Phasen analysieren, die gegenwärtig numerisch noch nicht vorhergesagt werden können. Eine Vorhersage der Bildung dieser Phasen ist erst möglich, wenn die entsprechenden Reaktionsgleichungen aufgestellt werden können und die für die Berechnung der Änderung der freien Enthalpien der Reaktionen erforderlichen thermodynamischen Größen bestimmt wurden.

Im Gegensatz zu schweißtechnischen Aufgabenstellungen wird bisher in der Löttechnik bei numerischen Simulationen der Spannungen in der Lötverbindung der Einfluß von Temperaturgradienten im Bauteil nicht berücksichtigt. Aus den Temperaturgradienten resultieren im Bauteil unterschiedliche thermische Dehnungen. Aufgrund dieser Dehnungsunterschiede entstehen Spannungen im Bauteil, die sich den durch die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Materialien verursachten thermischen Eigenspannungen überlagern. Überschreiten die resultierenden Spannungen die ertragbaren Spannungen eines Materials, kommt es zum Versagen des Bauteils.

FEM-Simulationen gestatten die Berechnung der während des Lötzyklus im Lötverbund resultierenden Spannungen unter Berücksichtigung von Temperaturgradienten. Damit ist es möglich, den Einfluß unterschiedlicher Abkühlraten auf die Bauteilspannungen zu untersuchen, um zum einen möglichst kurze Durchlaufzeiten zu erreichen und zum anderen die ertragbaren Spannungen des Bauteils während des Lötprozesses sowie des späteren Einsatzes nicht zu überschreiten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Problemstellung	2
3	Stand der Forschung	3
3.1	Löten von Keramik und Metall	3
3.2	Anwendungen von Metall-Keramik-Verbindungen.....	4
3.3	Simulation in der Werkstofftechnik	6
3.3.1	Simulation von PVD-Prozessen	6
3.3.2	Simulation von Benetzungsvorgängen	7
3.3.3	Simulation von Diffusionsvorgängen und der Ausbildung von Reaktionszonen in Lötverbindungen	8
3.3.4	Thermodynamische Berechnungen zur Ausbildung von Reaktionsprodukten.....	9
3.3.5	Simulation der thermischen Eigenspannungen in Metall-Keramik-Verbindungen	10
4	Folgerungen und Ziele	13
5	Modellierung der Benetzung, Lotausbreitung und Spaltfüllung	15
5.1	Benetzung und Lotausbreitung.....	15
5.1.1	Parameteranalyse	15
5.1.2	Berechnungsmodelle.....	17
5.1.3	Simulationsstudien	19
5.1.4	Experimentelle Verifikation	22
5.2	Spaltfüllung.....	23
5.2.1	Parameteranalyse	23
5.2.2	Berechnungsmodelle.....	23
5.2.3	Simulationsstudien	24
5.3	Vergleich mit Aktivloten	25
5.4	Folgerungen	26
6	Simulation des Reaktionszonenwachstums	27
6.1	Numerische Modelle.....	27
6.2	Modellierung unter Berücksichtigung des Lötzyklus	29
6.3	Simulationsstudien	31
6.3.1	Bestimmung von K_0 und Q	31
6.3.2	Vorhersage von Reaktionszonendicken	32
6.3.3	Parametervariationen	37
6.4	Vergleich mit Aktivlötverbindungen.....	39
6.5	Folgerungen	39

7	Ausbildung von Reaktionsphasen	40
7.1	Berechnungsmodelle	40
7.2	Reaktionen des Aktivelements.....	42
7.2.1	Mögliche Reaktionen für Ti und SiC.....	42
7.2.2	Mögliche Reaktionen für Ti und Si ₃ N ₄	44
7.2.3	Oxidische Reaktionen von Titan	47
7.3	Phasenanalyse	49
7.4	Folgerungen.....	53
8	Numerische Simulation der Eigenspannungen in Metall-Keramik- Verbindungen	55
8.1	Parameteranalyse.....	55
8.2	Berechnungsmodelle	55
8.2.1	Analytischer Ansatz	55
8.2.2	FEM-Modelle	56
8.3	Simulationsstudien.....	57
8.3.1	Analytisches Modell nach Iancu.....	57
8.3.2	FEM-Modelle	59
8.3.3	Experimentelle Verifikation	69
8.4	Simulation von Temperaturfeldern.....	72
8.5	Folgerungen.....	77
9	Folgerungen und Ausblick	80
10	Zusammenfassung	83
11	Literatur	84

1 Einleitung

Die Entwicklung der Computertechnik bezüglich der Rechenleistung und der Reduzierung der Hardwarekosten hat in den vergangenen Jahren zu einem verstärkten Einsatz numerischer Simulationstechniken in der industriellen Praxis geführt. Während noch vor einigen Jahren Simulationsrechnungen von wenigen Spezialisten durchgeführt wurden, gibt es heute einen breiten Nutzerkreis moderner Simulationsverfahren.

Die Anwendungen der Simulationsverfahren sind sehr vielseitig. Sie reichen von der Festigkeitsberechnung von Automobilen und Flugzeugen über die Simulation von klimatischen Prozessen in der Atmosphäre bis zur Fertigungsablaufplanung.

Dabei werden die Möglichkeiten der Simulationstechnik in den verschiedenen Anwendungsbereichen unterschiedlich stark genutzt. So wurden bereits frühzeitig in großem Umfang Festigkeitsberechnungen in der Luft- und Raumfahrttechnik sowie der Automobilindustrie mit Hilfe von Simulationsverfahren durchgeführt. In anderen Branchen ist der Einsatz der Simulationstechnik weit weniger verbreitet. Dabei stehen seit einiger Zeit leistungsfähige Computer und entsprechende Software als preiswerte Massenware zur Verfügung.

Um die führende Stellung deutscher Unternehmen auf dem Weltmarkt auch in Zukunft zu sichern, wird es unumgänglich sein, sehr viel stärker moderne Simulationsverfahren zur Reduzierung des Entwicklungsaufwandes und der Entwicklungszeiten neuer Produkte einzusetzen.

Außerdem besteht die Notwendigkeit des Einsatzes innovativer Verfahren und Werkstoffe. So können z.B. durch die Verwendung keramischer Komponenten im Maschinenbau die thermische, die Korrosions- und die Verschleißbeständigkeit von Maschinenelementen entscheidend erhöht und das Gewicht reduziert werden. Das setzt jedoch geeignete Fügeverfahren zur Verbindung der keramischen Komponenten untereinander bzw. mit metallischen Komponenten voraus.

Das stoffschlüssige Fügeverfahren Löten ermöglicht vakuumdichte und hochtemperaturbeständige Verbindungen mit hoher Festigkeit. Es zeichnet sich insbesondere durch seine gute Eignung für die Fertigung von Massenteilen bzw. von Teilen mit vielen, schwer zugänglichen Fügestellen aus.

Durch den Einsatz aktiver Elemente (z.B. Ti, Hf, Zr) besteht die Möglichkeit, Keramikoberflächen derart umzuwandeln, daß sie gelötet werden können. Grundvoraussetzung für die gezielte Optimierung des Lötprozesses ist das Verständnis der dabei ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse sowie des Einflusses der Lötparameter auf die Eigenschaften der Lötverbindung. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis der beim Löten von Keramiken auftretenden physikalischen und chemischen Prozesse und der Wirkung der Prozeßparameter liefern, um eine gezielte Optimierung des Lötprozesses zu ermöglichen.

Am Beispiel einer Lötverbindung zwischen Ti-metallisiertem Siliziumkarbid und dem Stahl Fe510 werden die Benetzung der Keramik durch das Lot, die diffusionsgesteuerten Reaktionsmechanismen, die zur Ausbildung der Lötverbindung führen und die Spannungen der Lötverbindung untersucht.

Dabei kommen erstmals in der Löttechnik durchgängig numerische Simulationsverfahren zum Einsatz. Deshalb wird der Weg von der Parameter- und Prozeßanalyse

über die Aufteilung des Gesamtprozesses in Teilprozesse, die Abstrahierung in Form von mathematischen Gleichungen, deren Programmierung, die numerische Simulation, die Interpretation der Simulationsergebnisse und die Korrelation zu experimentellen Daten ausführlich beschrieben. Damit soll ein Wegweiser gegeben werden, um diese Vorgehensweise auf andere Probleme zu übertragen.

2 Problemstellung

Beim Löten von Keramiken besteht das Problem, daß konventionelle Lote keine Verbindung mit Keramiken aufbauen können. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Atombindung der Keramiken mit ihren überwiegend ionischen bzw. kovalenten Bindungen, die von Loten mit ihrer metallischen Atombindung nicht benetzt werden können.

Doch durch den Einsatz eines aktiven Elementes, wie z.B. Titan ist es möglich, die Keramikoberflächen derart umzuwandeln, daß sie vom Lot benetzt werden können. Dabei läuft an der Grenzfläche der Keramik ein ganzer Komplex vielparametriger Prozesse mit schwierig zu ermittelnden Zusammenhängen ab, deren Wechselwirkungen experimentell nicht voneinander zu trennen sind. Hier bieten numerische Simulationsverfahren die Möglichkeit, die Einzelprozesse entkoppelt zu betrachten, ein vertieftes Prozeßverständnis zu entwickeln, die Zusammenhänge der einzelnen Prozeßparameter zu erfassen und Parametereinstellungen gezielt zu optimieren.

Deshalb sollen die beim Löten von Keramiken ablaufenden Prozesse mit Hilfe numerischer Simulationsverfahren näher betrachtet werden. Die Untersuchungen erfolgen exemplarisch an Lötverbindungen zwischen Ti-metallisiertem Siliziumkarbid und Stahl.

Die Hauptprobleme bei der Herstellung von Lötverbindungen zwischen Keramik und Stahl bestehen in der Benetzung der Keramik durch das Lot als Grundvoraussetzung zur Erzeugung einer Verbindung und in den Spannungen, die sich in der Lötverbindung aufgrund der unterschiedlichen Wärmedehnungen der beteiligten Fügepartner ausbilden und damit neben der Sprödphasenbildung die Festigkeit der Verbindung beeinträchtigen (Bild 2.1).

Die Ausbildung der Lötverbindung wird im wesentlichen durch diffusionsgesteuerte Reaktionsmechanismen beeinflusst. Dabei wird einerseits die Oberfläche der Keramik derart umgewandelt, daß sie vom Lot benetzt werden kann, andererseits können sich während des Lötens Sprödphasen ausbilden, die zu einer Verringerung der Festigkeit der Lötverbindung führen.

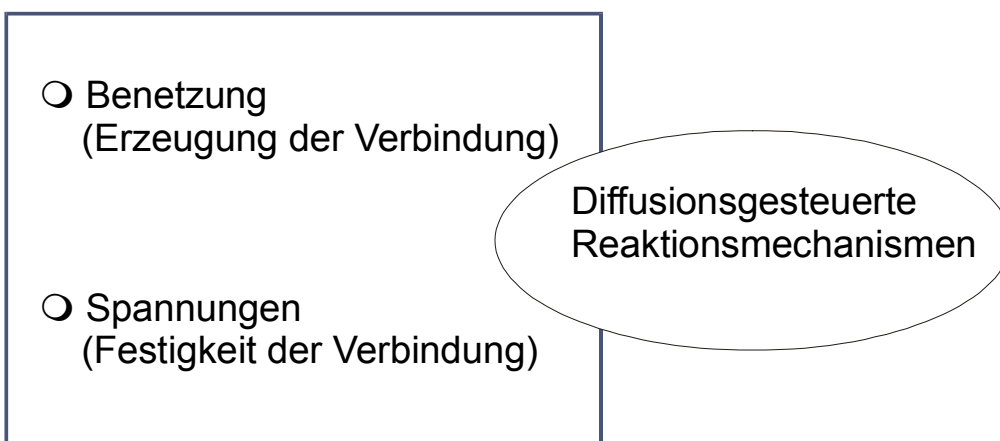


Bild 2.1: Hauptprobleme beim Löten von Keramik mit Metall

Demzufolge sollen in der vorliegenden Arbeit die Benetzung der Keramik durch das Lot, die diffusionsgesteuerten Reaktionsmechanismen und die Spannungen in der Lötverbindung numerisch untersucht und mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

3 Stand der Forschung

3.1 Löten von Keramik und Metall

Bauteile aus Keramik gewinnen aufgrund ihrer herausragenden technischen Eigenschaften zunehmend an Interesse und finden stetig wachsende Anwendungsbereiche. Die Vorteile keramischer Werkstoffe gegenüber Metallen sind vor allem /1/

- ausgezeichnete Verschleißfestigkeit,
- hohe Temperaturbeständigkeit,
- sehr hohe elektrische und thermische Isolationsfähigkeit,
- sehr gute Beständigkeit gegen Korrosion und
- geringes spezifisches Gewicht.

Die Nachteile keramischer Werkstoffe bestehen im wesentlichen in

- hoher Sprödigkeit,
- starker Zugspannungsempfindlichkeit,
- geringer Thermoschockbeständigkeit und
- starker Streuung der mechanischen Kennwerte (Weibull-Verteilung).

Metall-Keramik-Verbindungen ermöglichen die Kombination der Vorteile metallischer und keramischer Werkstoffe. Das erfordert geeignete Fügeverfahren. Eine Möglichkeit des Fügens von Metall und Keramik stellt das Löten dar. Dieses stoffschlüssige Fügeverfahren ermöglicht vakuumdichte und hochtemperaturbeständige Verbindungen mit hoher Festigkeit. Auch zeichnet es sich durch seine gute Eignung für die Großserienfertigung sowie für Bauteile mit vielen, schwer zugänglichen Fügestellen aus.

Dabei besteht das Problem, daß Keramiken von konventionellen Loten aufgrund der unterschiedlichen Atombindung von Keramik und Lot nicht benetzt werden. Erst durch den Einsatz aktiver Elemente (z.B. Ti, Hf, Zr) läßt sich über eine Reaktionszone am Grenzflächenübergang Metall/Keramik eine Verbindung realisieren.

Für das Löten von Metall mit Keramik und Keramik mit Keramik existieren zwei Verfahrensprinzipien

- Löten metallisierter Keramik und
- Aktivlöten.

Beim Löten metallisierter Keramik wird die Fügefläche des keramischen Bauteils mit einem Metall beschichtet, so daß anschließend im Lötprozeß die Benetzung des keramischen Fügepartners durch konventionelle Lote ermöglicht wird /2/. Damit steht eine große Auswahl von Loten und Lötverfahren zur Verfügung, die dem Einsatzfall angepaßt werden können. Dabei läßt sich das Lötgut mit möglichst niedriger Löttemperatur duktil auslegen, um die beim Löten von Metall und Keramik unvermeidlich entstehenden thermischen Eigenspannungen zu minimieren.

Aber auch hochtemperaturbeständige Lötverbindungen sind durch das Löten metallisierter Keramik möglich. Da sich das Aktivelement bereits zu Beginn des Lötprozesses auf der Oberfläche der Keramik befindet, wird die Bildung festigkeitsmindernder Sprödphasen im Lotgefüge reduziert. Im Vergleich zum Aktivlöten besteht ein wesentlich besseres Fließ- und Spaltfüllvermögen.

Das Aktivlöten /3/ ist ein Direktlötverfahren, bei dem das Aktivelement direkt dem Lot zugesetzt wird. Der Vorteil gegenüber dem Löten metallisierter Keramik besteht darin, daß auf die aufwendige Metallisierung der Keramik verzichtet wird. Das Lot muß jedoch direkt an der Fügefläche appliziert werden, da Aktivlote nur ein geringes Fließvermögen besitzen. Sowohl das Aktivlöten als auch das Löten metallisierter Keramik können im Vakuum oder Schutzgas erfolgen.

3.2 Anwendungen von Metall-Keramik-Verbindungen

Lötverbindungen mit metallisierter Keramik finden vor allem in elektronischen Bauteilen der Computertechnik und hochbelasteten Bauteilen der Leistungselektronik Anwendung. Hier steht meist nicht die mechanische Festigkeit im Vordergrund, sondern ein guter Wärmeübergang, geringer elektrischer Widerstand und Vakuumdichtheit. Anwendungsbeispiele sind integrierte Schaltkreise, Thyristor- und Diodengehäuse, Stromdurchführungen (Bild 3.1), Senderöhren und Isolatoren (Bild 3.2) /4, 5, 6/.

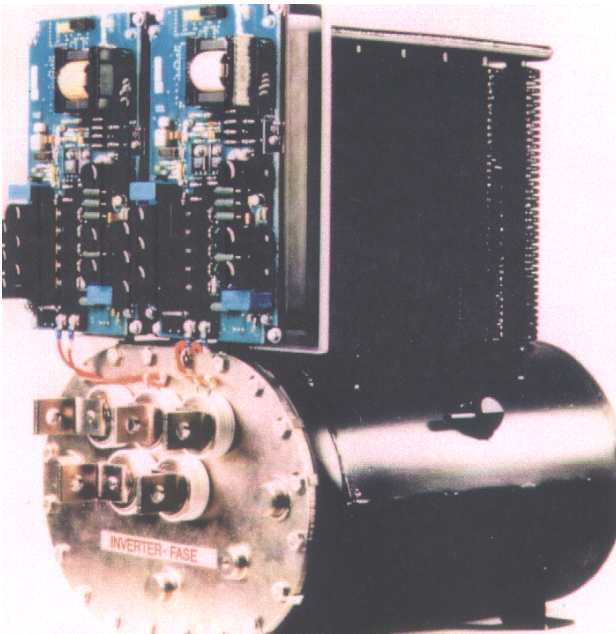


Bild 3.1: Stromdurchführung mit Metall-Keramik-Lötverbindungen (Fa. Friatec)

Aktivgelötete Metall-Keramik-Verbindungen finden vor allem im Fahrzeug- und Turbinenbau und in der Luftfahrt Anwendung. So werden erfolgreich keramische Turbolader in Kraftfahrzeugen eingesetzt /7/. Diese bestehen aus einem keramischen Rotor, der auf eine Rotorwelle aus Stahl aufgelötet wird. Sie zeichnen sich durch ein geringeres Gewicht und eine geringere Trägheit im Vergleich zu metallischen Rotoren aus. Damit erreicht man im Gegensatz zu metallischen Rotoren ein besseres dynamisches Verhalten des Rotors, eine höhere Beständigkeit gegen die aggressiven Abgase und eine Massenreduzierung.

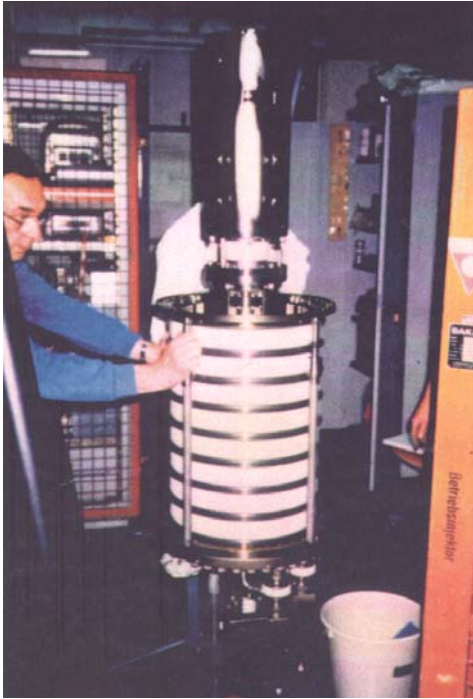


Bild 3.2: Hochspannungsisolator (Fa. Friatec)

Ein weiteres Anwendungsbeispiel sind Kipphebel für Dieselmotoren, deren Funktionsflächen tribologisch stark beansprucht werden und deshalb zum Verschleißschutz aus einer aktivgelöteten Keramikschiicht bestehen /8, 9/.

Die hohe Verschleißfestigkeit von Keramik ermöglicht den Einsatz keramischer Werkstoffe als Verschleißschutzkomponente und Schneidmaterial im Werkzeugmaschinenbau /10/. Keramische Schneiden kommen vor allem bei der Holz- und Kunststoffbearbeitung zum Einsatz.

Auch Drucksensoren können durch Aktivlöten hergestellt werden /10/. Sie bestehen aus zwei Keramikplatten, deren innere Oberflächen metallisiert werden und als Kondensatorelektroden dienen. Bei einer Druckbeanspruchung dieser aneinander gelöteten Platten ändert sich die Kapazität des Kondensators. Daraus kann der Druck bestimmt werden. Da Metall-Keramik-Lötverbindungen vakuumdicht sind, eignen sie sich auch für Bauteile der Vakuumtechnik wie Diffusionspumpen und elektrische Durchführungen /9, 10/.

Vielfältige Anwendungen ergeben sich auch in der Medizintechnik. Die Gelenkflächen von Hüft- und Kniegelenkprothesen können durch eine aufgelötete Keramikschiicht vor Verschleiß geschützt werden /11/. Damit ergibt sich eine längere Haltbarkeit der Prothese und Schutz vor Abrieb von Partikeln, die sich im Gewebe anlagern und medizinische Komplikationen verursachen können.

In der Zahntechnik ist das Hart- und Hochtemperaturlöten das am weitesten verbreitete Fügeverfahren /9/, wobei häufig Edelmetalle und keramische Komponenten verarbeitet werden. Eine Anwendung aus der Dentaltechnik ist in Bild 3.3 dargestellt. Es zeigt aktivgelötete Heizelemente, deren Aufgabe es ist, Wasser bzw. Luft zu erwärmen.



Bild 3.3: Aktivgelötete Heizelemente aus der Dentaltechnik (Fa. Friatec)

3.3 Simulation in der Werkstofftechnik

Die bisherigen Anwendungen von Simulationen in der Werkstofftechnik orientieren sich häufig an der Verfügbarkeit von Simulationsprogrammen. Dabei handelt es sich überwiegend um FEM-Simulationen der Spannungs- und Temperaturverteilung in Bauteilen unter Vorgabe der Bauteilgeometrien und Belastungszustände, um sie beanspruchungsgerecht auslegen zu können.

Grundsätzlich lassen sich alle Prozesse numerisch simulieren, für die es gelingt, die wesentlichen Parameter zu erfassen und deren Wirkzusammenhänge in Gleichungsform darzustellen. Das Problem reduziert sich dann auf die Lösung von Gleichungssystemen.

3.3.1 Simulation von PVD-Prozessen

Einen Überblick über bisherige Modelle und die prinzipielle Vorgehensweise bei der Aufstellung von Simulationsmodellen für die Oberflächentechnik gibt /12/. Zur Optimierung plasmagespritzter Schichten existieren einige Modelle. Ein Ansatz zur Entwicklung der Schichtmorphologie ist in /13/ beschrieben. Dieser ist in modifizierter Form auch zur Simulation von PVD-Prozessen geeignet, da bei beiden Prozessen das Aufwachsen der Schicht durch Auftreffen von Partikeln und die daraus resultierende Schichtstruktur im wesentlichen durch energetische und stochastische Faktoren bestimmt ist.

Ein Ansatz zur Modellierung der Schichtdickenverteilung auf ebenen oder gekrümmten Substratoberflächen wird in /14/ vorgestellt. Dabei werden jedoch Kollisionen von Teilchen nicht berücksichtigt. Die Teilchenquelle wird vereinfachend als Punktquelle angenommen. Das Modell gestattet die Berücksichtigung einer variablen Quellenposition, den Einsatz von Blenden und die Abschätzung des Ausnutzungsgrades der Beschichtungskomponente.

In /15/ wird ein Modell zur Simulation des Sputterns vorgestellt. Das Modell gibt die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluß der Prozeßparameter

Biasspannung, Ionenenergie und der Wiederanlagerung aus der Schicht gelöster Teilchen auf die Glättung einer Si-Oberfläche, die mit Al gesputtert wird, gut wieder.

Das in /16/ vorgestellte Modell zur Simulation von PVD-Prozessen unter Berücksichtigung von Teilchenkollisionen ermöglicht die Darstellung der Schichtdickenentwicklung und Auftreffwinkelverteilung durch Modellierung des Übertrags einzelner Ionen von der Beschichtungsquelle auf das Substrat. Dabei werden die Prozeßparameter Druck, Temperatur, Reaktivgasdruck, Kathodenstrom, Kathodenpotential, Biasspannung und Prozeßzeit berücksichtigt. Das Modell ist jedoch nicht geeignet, Schichteigenschaften zu ermitteln.

3.3.2 Simulation von Benetzungsvorgängen

Die Untersuchung von Benetzungsvorgängen spielt eine bedeutende Rolle bei vielen technischen Prozessen. Deshalb liegt eine Vielzahl von Veröffentlichungen aus verschiedenen Anwendungsgebieten vor, die sich mit dieser Thematik befassen.

In /17/ wird die Benetzungskinetik von geschmolzenen Polymeren auf unterschiedlichen Substraten untersucht. Dazu wurden die Oberflächenspannungen der Substrate und der Polymere sowie die Viskosität der Polymere und ihre Benetzungswinkel gemessen. Die Untersuchungen zeigen, daß die Benetzungsrate mit steigender Oberflächenspannung zu- und mit steigender Viskosität abnimmt. Die Polymertropfen nehmen die Gestalt von Kugelsegmenten an.

Dagegen wird in /18/ von einer abweichenden Gestalt in Form einer Einbuchtung des Tropfenprofils an Silikonöltropfen berichtet. Das wird auf einen Druckgradienten infolge der Oberflächenspannung zurückgeführt. Ein Simulationsmodell gestattet die Vorhersage der Benetzungskinetik und des entstehenden Flüssigkeitsprofils sowohl auf ebenen Oberflächen als auch bei Annäherung an einen bereits existierenden Flüssigkeitsfilm.

Ein analytisches Modell zur Benetzungskinetik wird in /19/ vorgestellt. Die Hauptparameter dieses Modells sind die Oberflächenenergie, die Grenzflächenenergie und die Viskosität der Flüssigkeit. Dabei wird die Flüssigkeitsausbreitung von der Oberflächenspannung vorangetrieben und von der Viskosität der Flüssigkeit gehemmt.

Die Oberflächenenergie, der Kontaktwinkel und die Adhäsionsarbeit von Silizium, Nickel und Eisen auf verschiedenen Keramiken wurden in /20/ gemessen. Mit sinkender Oberflächenenergie der Metalle verringert sich auch der Benetzungswinkel und steigt die Adhäsionsarbeit. Infolge der Oberflächenenergie entsteht eine Druckdifferenz entlang der Oberfläche der Flüssigkeit. Diese Druckdifferenz ist die Ursache für die Kapillarwirkung, durch die eine Flüssigkeit in einer Kapillare steigt bzw. einen Spalt ausfüllt. Zur Berechnung der Steighöhe bzw. der Spaltlänge, die nach einer bestimmten Zeit ausgefüllt ist, existiert ein mathematisches Modell /21/. Auch in diesem Modell sind die Oberflächenspannung und die Viskosität der Flüssigkeit neben dem Kapillarradius bzw. der Spaltbreite die Hauptparameter.

Die Benetzung von CuTi-Legierungen auf Aluminiumoxid wurde in /22/ untersucht. Das Titan führt durch Umwandlung der Keramikoberfläche zu einer Reduzierung der Grenzflächenenergie zwischen der Keramik und der Lotlegierung. Mit zunehmendem Titangehalt nimmt der Benetzungswinkel ab und die Adhäsionsarbeit zu. Diese Zunahme der Adhäsionsarbeit korreliert mit der während der Reaktion des Ti mit der Keramikoberfläche frei gewordenen Energie und der Reduzierung der Grenzflächenenergie.

Auch andere Untersuchungen /23/ bestätigen die benetzungsfördernde Wirkung von Ti in CuTi-Legierungen. Durch Zulegieren weiterer Elemente (In, Al, Au oder Ag) kann ebenfalls eine Benetzungsförderung erzielt werden.

Die Benetzungswinkel verschiedener Metalle auf SiC werden in /24/ angegeben. Die untersuchten Metalle Au, Ag, Cu und Sn benetzen SiC nicht. Eine Ausnahme bilden Al und Al-Legierungen, deren Benetzungswinkel bei einer Haltetemperatur von 1350°C im Vakuum stark unter 90° sinkt.

Ein Modell zur Benetzungskinetik von Loten wird in /25/ vorgestellt. Das Modell geht von grundlegenden Untersuchungen zum Strömungsverhalten von NiP-Loten auf FeCr-Grundwerkstoffen aus. Mit dem Modell lassen sich die Benetzungsgeschwindigkeit, der Benetzungswinkel sowie die nach einer bestimmten Zeit vom Lot bedeckte Fläche vorherbestimmen.

3.3.3 Simulation von Diffusionsvorgängen und der Ausbildung von Reaktionszonen in Lötverbindungen

Die Diffusionsprozesse während des TLP-Bonding von Ag-Cu-Ag-Proben wurden in /26/ simuliert. Der Gesamtprozeß wird unterteilt in die Phasen Aufschmelzen der Zwischenschicht, Homogenisierung der Schmelze, isotherme Erstarrung und Homogenisierung der Fügezone. An den Grenzflächen zwischen Schmelze und Grundwerkstoff wird die Zusammensetzung entsprechend dem Phasendiagramm als Randbedingung vorgegeben. Für den Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von Ort und Zeit wird ein Ansatz nach der Gaußschen Fehlerfunktion gewählt. Abweichend von diesem Modell wird in /27/ angenommen, daß das Aufschmelzen der Zwischenschicht und die Aufweitung der Schmelzzone simultan ablaufen, gefolgt von Homogenisierung und Erstarrung.

Die Berechnung konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten im System NiCrSi wird in /28/ beschrieben. Darin wird eine Methode dargestellt, mit der partielle Diffusionskoeffizienten in Dreikomponentensystemen bestimmt werden können.

In /29/ wird ein Simulationsmodell diffusionsgesteuerter Phasenumwandlungen vorgestellt. Dabei werden die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften der Phasen in binären und Mehrkomponentensystemen berücksichtigt. Das Simulationsprogramm ermöglicht die Modellierung der Umwandlungen von Ferrit, Austenit und Zementit im System FeC und die Bestimmung der Wachstumsraten der Phasen. Die numerische Behandlung der diffusionsgesteuerten Phasenumwandlungen erfolgt mit der Methode der finiten Elemente.

Diffusionsprozesse in Metall-Keramik-Lötverbindungen wurden in /30/ untersucht. Zunächst werden die entstehenden Phasen im System NiSi aus dem Phasendiagramm abgeleitet. Die Dicke der einzelnen Phasen ist abhängig von den Diffusionskoeffizienten. Wenn sie bekannt sind, kann die Morphologie der Diffusionszone infolge einer Wärmebehandlung vorausberechnet werden.

Da die entstehenden Phasen sehr schmal sind, ist es schwierig, in ihnen Konzentrationsgradienten zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten zu messen. Deshalb werden zur Beschreibung der Diffusionsvorgänge sogenannte integrierte Diffusionskoeffizienten verwendet. Am Beispiel von Verbindungen zwischen SiC bzw. Si₃N₄ und Ni werden die Möglichkeiten und Schwierigkeiten bei der Beschreibung der Diffusion in ternären Systemen dargestellt.

Das diffusionsgesteuerte Wachstum von Reaktionszonen in Lötverbindungen folgt im allgemeinen der Gesetzmäßigkeit $x^2 \sim t$ (x : Dicke der Reaktionszone, t : Haltezeit) /27, 31/. Wird der Proportionalitätsfaktor experimentell bestimmt, lassen sich Modelle ableiten, die es gestatten, die Parameter des Lötprozesses so einzustellen, daß eine optimale Reaktionszonendicke entsteht. Diese hat einen bedeutenden Einfluß auf die Festigkeit der Lötverbindung. Wenn die Reaktionszone an der Grenzfläche der Keramik zu dünn ist, kann keine Lötverbindung zustande kommen. Wird dagegen die optimale Dicke überschritten, besitzt die Lötverbindung eine verringerte Festigkeit aufgrund der Bildung von Sprödphasen /27, 65/.

Ein Prozeßmodell zur Beschreibung des Wachstums der Reaktionszone während des Aktivlötens wird in /27/ vorgestellt. Ausgehend von der Proportionalität $x^2 \sim t$ wird ein Modell entwickelt, mit dem die Haltezeit t berechnet werden kann, in der sich eine Reaktionszone der Dicke x einstellt.

Ein ähnlicher Ansatz wird in /31/ gewählt. Die Reaktionsschichtdicke wird in Abhängigkeit von der Zeit, der Aktivierungsenergie und dem Diffusionskoeffizienten dargestellt. Die Ermittlung der Aktivierungsenergie erfolgt grafisch aus einem Diagramm, in dem der Kehrwert der Löttemperatur $1/T$ über den Logarithmus der Reaktionszonendicke $\ln x$ aufgetragen ist. Die Meßwerte können durch Geraden miteinander verbunden werden, deren Anstieg die Aktivierungsenergie ist. Das Modell wird auf die aktivgelötete Verbindung Si_3N_4 mit einem rostfreien Stahl unter Verwendung verschiedener Aktivlote angewandt.

In /66/ wird das Reaktionsschichtwachstum zwischen Al_2O_3 und Ti untersucht. Dabei folgt das Schichtwachstum nicht der Gesetzmäßigkeit $x^2 \sim t$. Die Abweichungen betragen bis zu 21%.

3.3.4 Thermodynamische Berechnungen zur Ausbildung von Reaktionsprodukten

Die Berechnung der Gibbsschen freien Reaktionsenthalpien möglicher Reaktionen gestattet die Vorhersage, ob die zu untersuchenden Reaktionen unter den gegebenen thermodynamischen Bedingungen ablaufen oder nicht.

Diese Methode wird in /32/ zur Berechnung des Zersetzungspartialdrucks von N_2 über Si_3N_4 in Abhängigkeit von der Temperatur angewandt. Weiterhin wurden Reaktionen zur Bildung und Zersetzung von Siliziumoxiden untersucht.

In /33/ finden sich thermodynamische Berechnungen zu möglichen Reaktionen zwischen den Keramiken Si_3N_4 , SiC und AlN und den Aktivmetallen Ti, Zr, Hf, Ta und Nb. Daraus wird abgeleitet, daß sich bei Reaktionen von Si_3N_4 bzw. SiC mit einem Aktivmetall eine geschichtete Reaktionszone aus Aktivmetallnitriden bzw. -karbiden und Aktivmetallsiliziden bildet. Die Berechnungen belegen auch, daß die Reaktionen zwischen den Elementen Ti, Hf und Zr günstigere Bedingungen vorfinden als die Reaktionen von Ta und Nb.

Untersuchungen zu den Reaktionen in unbeschichteten und mit TiN beschichteten Verbundwerkstoffen aus Si_3N_4 , in dem TiC eingelagert wurde, sind in /34/ veröffentlicht. Es wurde unter den gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen die Bildung von $\text{TiC}_{0.13}\text{N}_{0.87}$ aus den Phasen TiN und TiC nachgewiesen.

Druck- und Temperaturbereiche zur Bildung von Ti-Oxiden unter Freisetzung von Al bzw. zur Bildung von Al_2O_3 und Ti aus Ti-Oxiden und Al sind in /35/ angegeben. Diese Reaktionen wurden auch in /36/ untersucht, jedoch wird hier aus den positiven

Vorzeichen der Berechnungsergebnisse für die Reaktionsenthalpien zur Bildung von Ti-Oxiden (d.h. keine Reaktion möglich) und der Beobachtung, daß Ti-haltige Lote sehr gut auf Al_2O_3 benetzen, auf eine Diskrepanz zwischen Rechenmodell und Experiment gefolgt. In diesen Berechnungen sind allerdings die Aktivitäten der einzelnen Phasen vernachlässigt worden, da sie im allgemeinen nicht bekannt sind. Um dieses Problem zu umgehen, wird in /37/ ein Verfahren beschrieben, bei dem die Aktivitäten der einzelnen Phasen durch ihre molaren Anteile und partiellen molaren Mischungsenthalpien ausgedrückt werden.

3.3.5 Simulation der thermischen Eigenspannungen in Metall-Keramik-Verbindungen

Beim Lötprozeß von Metall mit Keramik entstehen infolge der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Fügepartner und des Lotes beim Abkühlen von der Löt- auf die Raumtemperatur thermische Eigenspannungen. Diese Spannungen führen zu einer verringerten Festigkeit der Verbindung und können bereits während des Abkühlens Bauteilversagen verursachen /38/. Deshalb ist die Beherrschung der Spannungsverteilung in Metall-Keramik-Verbindungen von entscheidender Bedeutung.

Durch Gestaltänderungen /39-41/, Fügen bei möglichst niedriger Löttemperatur, Einbringen von Zwischenschichten /39, 40, 42, 44, 45/ oder elastischen Zwischenelementen /41/, Verwenden von Fügepartnern mit einander angepaßter Wärmeausdehnung /42/ oder Verstärkung des Lotes mit Partikeln bzw. Kurzfasern /46, 47/ kann die Festigkeit von Metall-Keramik-Verbindungen durch Reduzierung der thermischen Eigenspannungen erhöht werden.

Die Auswirkungen verschiedener Parameteränderungen auf die Spannungsverteilung können rechnerisch vorherbestimmt werden, z.B. durch FEM-Analysen /39, 40, 48/. Durch derartige numerische Experimente läßt sich die Anzahl zeit- und kostenintensiver realer Versuche reduzieren. Eine sinnvolle rechnerische Analyse der Auswirkungen verschiedener Parameteränderungen ist jedoch nur dann möglich, wenn den Berechnungen realistische Materialgesetze zugrunde liegen.

Da viele der für die Berechnung der Spannungen erforderlichen Parameter jedoch nicht bekannt sind, werden Spannungsanalysen in Metall-Keramik-Verbindungen bisher unter Verwendung mehr oder weniger willkürlich angenommener Materialgesetze durchgeführt. Häufig werden für Lote linearelastisches Materialverhalten mit temperaturunabhängigem Elastizitätsmodul /50-53/, linearelastisch-idealplastisches /53/ oder bilineares Materialverhalten mit einem im gesamten plastischen Bereich konstanten Tangentenmodul angesetzt, der willkürlich vorgegeben wird, um die Verfestigung wenigstens qualitativ zu erfassen /42, 48/. Der Tangentenmodul $T=d\sigma/d\varepsilon$ realer Materialien ist jedoch keine Konstante, sondern eine dehnungsabhängige Kenngröße.

Die unter Verwendung dieser Annahmen und Voraussetzungen erzielten Ergebnisse enthalten somit die Unsicherheiten der Materialparameter, weichen häufig von der tatsächlichen Spannungsverteilung ab und erschweren deren Bewertung. Das kann zu Fehlbeurteilungen numerisch untersuchter Metall-Keramik-Verbindungen führen. Bei einer Überbewertung der Spannungen werden die Bauteile überdimensioniert mit entsprechend höheren Materialkosten, höheren Massen usw. Eine Unterschätzung der Spannungen führt zum unerwarteten Bauteilversagen. Deshalb ist es notwendig,

die zur Spannungsanalyse von Metall-Keramik-Verbindungen erforderlichen Parameter zuverlässig zu kennen.

Unter der Annahme linearelastischen Materialverhaltens ergeben sich z.B. nicht nur zu hohe Werte bei der Spannungsberechnung, sondern derartige Modelle können zum Teil auch qualitativ nicht die Spannungsverteilung erfassen, weil sie den Einfluß der Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten überbewerten und den Einfluß des plastischen Fließens völlig vernachlässigen. In einem durch elastische Beanspruchungen verformten Gitter wirken innere Kräfte, die die äußeren Belastungen ausgleichen und bestrebt sind, die Verformungen zurückzustellen. Bei Überschreiten der Fließgrenze beginnt das Material plastisch zu fließen, wodurch sich der Anstieg der Spannungs-Dehnungs-Kurve deutlich verringert. Gleiche Verformungsinkremente haben also im elastischen Bereich deutlich höhere Spannungsinkremente zur Folge als im plastischen Bereich.

So kann ein Modell mit linearelastischem Materialverhalten nicht erklären, daß eine Si_3N_4 -Stahl-Lötverbindung mit einer Zwischenschicht aus Kupfer und der in /57/ verwendeten Geometrie eine höhere Zugfestigkeit aufweist als Lötverbindungen gleicher Geometrie mit Wolfram- und Molybdän-Zwischenschichten. Infolge der viel größeren Differenz zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Kupfer und Keramik ergeben sich bei gleicher Temperaturdifferenz bei rein elastischer Belastung höhere thermische Eigenspannungen als mit einer an die Wärmedehnung der Keramik angepaßten Zwischenschicht aus Wolfram oder Molybdän.

Bei der Abkühlung von der Löttemperatur auf die Raumtemperatur überwiegen aber plastische Verformungen im Lot und in duktilen Zwischenschichten (z.B. Cu), die deutlich geringere Spannungszuwächse zur Folge haben als betragsgleiche elastische Verformungen. Aufgrund der im Vergleich zu Kupfer viel höheren Fließgrenze von Wolfram und Molybdän können sich in Lötverbindungen mit Kupferzwischenschichten geringere thermische Eigenspannungen ergeben als in Verbindungen mit Wolfram- oder Molybdän-Zwischenschichten, wie in /57/ gemessen und mit einer elastisch-plastischen FEM-Analyse mit umfangreichen temperaturabhängigen Materialdaten auch berechnet.

FEM-Rechnungen mit linearelastisch-idealplastischen /54-56/ und elastisch-plastischen Materialgesetzen mit Verfestigung /39, 40, 42, 44, 48, 58, 61/ unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Materialparameter spiegeln die Eigenspannungsverteilung in Metall-Keramik-Verbunden qualitativ gut wider. Es ergeben sich dabei jedoch teilweise erhebliche Abweichungen zwischen gemessenen und mit der FEM berechneten Eigenspannungswerten von einigen hundert Prozent /56, 58/. Diese Abweichungen sind im wesentlichen auf die unzureichende Kenntnis der Änderungen der Materialeigenschaften des Lotes infolge chemischer Wechselwirkungen zurückzuführen /56, 83/. Ein FEM-Modell kann die tatsächliche Spannungsverteilung im Verbund nur dann auch quantitativ gut widerspiegeln, wenn die während des Lötprozesses entstehenden Phasen im Lotgefüge in ihren mechanischen Eigenschaften erfaßt und im Modell berücksichtigt werden.

Meist wird auch der Wärmeausdehnungskoeffizient im gesamten Temperaturbereich als konstant vorgegeben /50-52, z.T. 48, 54, 55/. Es sind aber auch Arbeiten bekannt, bei denen die Temperaturabhängigkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten berücksichtigt wird /44, 45, 49, 56, z.T. 48, 54, 55/.

Eine große Zahl von Veröffentlichungen befaßt sich mit den Möglichkeiten der Reduzierung thermischer Eigenspannungen in Metall-Keramik-Verbunden /z.B. 39-49, 54, 55, 57-62/. Wenn die Anwendung eines wärmedehnungsangepaßten metallischen

Fügepartners (z.B. Kovar, Invar, X5NiCo29 18) /48, 49/ nicht möglich ist, können die thermischen Eigenspannungen in Metall-Keramik-Verbindungen durch Entkoppeln der Wärmedehnung des metallischen Fügepartners von der Wärmedehnung der Keramik - vor allem durch das Einbringen duktiler (z.B. Cu, Ni, Al) und/oder wärmedehnungsangepaßter (z.B. Mo, Nb, W) Zwischenschichten - reduziert werden. Dabei ist die resultierende Verbundfestigkeit abhängig von der Schichtdicke und der Geometrie. Eine zu geringe Schichtdicke kann die Festigkeit durch Überlagerung von Eigenspannungsspitzen sogar verringern /58, 60, 61/. Ab einer bestimmten Dicke der Zwischenschicht sind die Wärmedehnungen von Metall und Keramik voneinander entkoppelt und eine Erhöhung der Schichtdicke bringt keine signifikante Spannungsreduzierung mehr /57/.

Beim Einsatz duktiler Zwischenschichten ergibt sich häufig das Problem, daß Nickel und Kupfer insbesondere beim Aktivlöten spröde NiTi- und CuTi-Phasen bilden können, die die Festigkeit der Verbindung herabsetzen /8, 42, 45, 58, 60/. Da in FEM-Modellen die mechanischen Eigenschaften dieser Phasen bisher nicht berücksichtigt wurden, konnten sie auch diese Festigkeitsminderung nicht abbilden. Bei optimaler Prozeßführung und Geometrie sind aber Cu- und Ni-Schichten durchaus zur Festigkeitssteigerung geeignet /57, 58, 60/.

Da Molybdän und Wolfram einen ähnlich niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten wie Keramiken besitzen, werden sie als eigenspannungsreduzierende Zwischenschichten verwendet /8, 42, 44, 57, 58, 60, 61/. Sie zeichnen sich auch durch geringe metallurgische Wechselwirkungen mit dem Lot aus.

Um die duktilen Eigenschaften von Metallen wie Cu und Ni mit der geringen Wärmedehnung von z.B. W und Mo zu koppeln, werden auch Doppel- oder Mehrschichten empfohlen /57, 60, 61/. In /57/ zeigten Metall-Keramik-Verbunde mit kombinierten Zwischenschichten aus Cu-Kovar und Cu-W höhere Zugfestigkeiten und geringere Eigenspannungen als Verbunde gleicher Geometrie mit reinen W-, Mo-, Cu- und Kovarschichten. Cu-W-Doppelschichten führten abhängig von der Geometrie und Schichtdicke zu niedrigeren oder höheren Festigkeiten als Verbunde ohne Zwischenschichten /60/.

Seit einigen Jahren wird auch an der Entwicklung eigenspannungsreduzierender Verbundwerkstoffe geforscht. Filz-, Netz- und Gitterstrukturen bzw. spiralfeder-, wellblechartige oder wabenförmige Strukturen trennen die Wärmedehnungen des metallischen Fügepartners von der Keramik /8, 41/. Verstärkte Lote verringern den Gradienten des Wärmeausdehnungskoeffizienten in der Nähe der Grenzfläche Lot/ Keramik /46, 47/.

Weitere Möglichkeiten der Spannungsreduzierung sind Geometrieänderungen des Verbundes und Verbreiterung des Lötspaltes. Für deren Untersuchung bieten sich FEM-Rechnungen geradezu an. Durch Parametervariationen des FEM-Modells lassen sich in kurzer Zeit verschiedene Gestaltvarianten mit dem Ziel der Verringerung der Eigen- und Lastspannungen untersuchen /44/. Beim Aktivlöten kann jedoch eine Lötspaltverbreiterung infolge des erhöhten Titanangebots zur verstärkten Ausbildung festigkeitsmindernder Sprödphasen führen. Dieses Problem kann aber durch optimale Prozeßführung überwunden werden /62, 63/.

4 Folgerungen und Ziele

Der Lötprozeß läßt sich durch Parameteränderungen beeinflussen. Die Herstellung optimaler Lötverbindungen erfordert jedoch das Verständnis der beim Löten ablaufenden Prozesse und des Einflusses der einzelnen Lötparameter. Bisher erfolgt die Optimierung des Fertigungsprozesses von Lötverbindungen durch umfangreiche Versuchsreihen, bei denen aufbauend auf den vorhandenen Kenntnissen im trial-and-error-Verfahren Parameter variiert werden und die entstehenden Lötverbindungen hinsichtlich ihrer Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit und weiterer Eigenschaften untersucht werden. Das ist mit einem hohen experimentellen Aufwand verbunden.

Ein Simulationsmodell kann im Gegensatz zu Versuchsproben unbegrenzten Parametervariationen unterzogen werden. Der Zeit- und Materialaufwand numerischer Experimente ist im Vergleich zu realen Versuchen deutlich geringer, so daß die Simulationsverfahren ein großes Potential zur Verringerung der Entwicklungszeiten und –kosten bereitstellen.

Eine gründliche Durchsicht der aktuellen Fachliteratur zeigt, daß bisher keine umfassende Arbeit zur Simulation von Lötprozessen vorliegt. Die im vorangehenden Abschnitt ausgewerteten Literaturstellen befassen sich ausschließlich mit Teilaspekten der Simulation von Lötprozessen. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den in Metall-Keramik-Lötverbindungen aufgrund der unterschiedlichen Wärmedehnung der Fügepartner entstehenden Eigenspannungen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher, numerische Modelle zur Simulation von Lötprozessen zu entwickeln. Dabei wird die Vorgehensweise zur Aufstellung derartiger Modelle deutlich hervorgehoben, um numerischen Simulationsstudien als Werkzeug in der Werkstoffforschung zu einer breiteren Anwendung zu verhelfen und somit einen Beitrag zur Reduzierung des Entwicklungsaufwandes neuer Produkte zu leisten.

Metall-Keramik-Lötverbindungen ermöglichen die Kombination der Vorteile metallischer und keramischer Werkstoffe. Aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften besitzen sie ein starkes Entwicklungspotential für vielfältige Anwendungen.

Daher soll an einem konkreten Beispiel einer Metall-Keramik-Lötverbindung zwischen dem Stahl Fe510 und Ti-metallisiertem Siliziumkarbid gezeigt werden, daß die Simulation komplexer vielparametrischer Systeme möglich ist und zu einem vertieften Verständnis der beim Löten ablaufenden Prozesse und des Einflusses der Prozeßparameter führt.

Die Umwandlung der Grenzfläche der Keramik in eine metallähnliche Struktur, die vom Lot benetzt werden kann und damit eine Lötverbindung erst ermöglicht, erfolgt durch einen Komplex von chemischen und physikalischen Prozessen, die noch nicht vollständig verstanden worden sind, auch weil sie experimentell nicht voneinander getrennt werden können. Die numerischen Simulationsverfahren ermöglichen, die Einzelprozesse komplexer Wirkzusammenhänge entkoppelt zu betrachten und den Zusammenhang und den Einfluß der einzelnen Prozeßparameter zu erfassen. Daraus ergibt sich ein vertieftes Verständnis des Gesamtprozesses und der Wirkung der Prozeßparameter.

Bisher ist keine numerische Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Loten auf metallisierten Keramiken bekannt. Deshalb werden entsprechende Untersuchungen vorgenommen und mit einem Simulationsmodell korreliert, das geeignet sein wird,

das Benetzungs- und Spaltfüllvermögen von Loten auf metallisierter Keramik vorherzusagen.

Auch existieren bisher kaum Modelle zur Simulation des Reaktionszonenwachstums auf dem Gebiet der Löttechnik, obwohl die Dicke der Reaktionszone einen entscheidenden Einfluß auf die Festigkeit der Lötverbindung hat. Dabei wird bisher ein Ansatz ohne Berücksichtigung des Temperaturzyklus verwendet. Dieser Ansatz ist jedoch für Lötprozesse wenig brauchbar, da insbesondere beim Keramiklöten langsames Aufheizen und Abkühlen erfolgt und die Haltezeit im Vergleich dazu gering ist.

Aufheizen und Abkühlen oberhalb der Schmelztemperatur des Lotes tragen jedoch auch zum Reaktionszonenwachstum bei. Außerdem erfolgt das Reaktionszonenwachstum diffusionsgesteuert. Der Diffusionskoeffizient ist aber sehr stark temperaturabhängig. Deshalb ist es erforderlich, bei der Simulation des Reaktionszonenwachstums den gesamten Temperaturzyklus zu berücksichtigen. Die in der Reaktionszone entstehenden Reaktionsprodukte werden durch numerische Simulationen berechnet.

Aufgrund der unterschiedlichen Wärmedehnung der beteiligten Fügepartner entstehen in Metall-Keramik-Verbindungen während des Abkühlens von der Löt- auf die Raumtemperatur thermisch induzierte Eigenspannungen, die die Festigkeit der Lötverbindung beeinträchtigen. Diese Spannungen müssen bei der Bauteilauslegung berücksichtigt werden. Es existieren zwar experimentelle und numerische Untersuchungen zu den Eigenspannungen in Metall-Keramik-Verbindungen und den Möglichkeiten zur Reduzierung der Eigenspannungen, doch fehlt eine systematische Untersuchung des Einflusses verschiedener Parametervariationen sowie deren Bewertung und die Ableitung von Konstruktionsempfehlungen.

Im Gegensatz zu schweißtechnischen Aufgabenstellungen wird in der Löttechnik bei numerischen Simulationen der Einfluß von Temperaturgradienten im Bauteil nicht berücksichtigt, obwohl bekannt ist, daß während des Lötprozesses Temperaturgradienten im Bauteil entstehen, weil die Erwärmung von außen erfolgt und die Fügepartner dem Transport thermischer Energie entsprechend ihrer Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität einen Widerstand entgegensetzen, also mit einer gewissen Trägheit auf Änderungen der Umgebungstemperatur reagieren.

Daraus resultieren im Bauteil unterschiedliche thermische Dehnungen. Aufgrund dieser Dehnungsunterschiede entstehen Spannungen im Bauteil, die sich den durch die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Materialien verursachten thermischen Eigenspannungen überlagern. Überschreiten die resultierenden Spannungen die ertragbaren Spannungen eines Materials, kommt es zum Versagen des Bauteils.

FEM-Simulationen gestatten die Berechnung der während des Lötzyklus im Lötverbund resultierenden Spannungen unter Berücksichtigung von Temperaturgradienten. Damit ist es möglich, den Einfluß unterschiedlicher Abkühlraten auf die Bauteilspannungen zu untersuchen, um zum einen möglichst kurze Durchlaufzeiten zu erreichen und zum anderen die ertragbaren Spannungen des Bauteils während des Lötprozesses sowie des späteren Einsatzes nicht zu überschreiten.

Außerdem ermöglichen numerische Simulationen die Optimierung der Aufheizphase, um abzusichern, daß die Fügeflächen des Bauteils gleichmäßig durchgewärmt werden. Dies ist bisher insbesondere bei der Einführung relativ großer Bauteile in die Produktion mit einem hohen Versuchsaufwand verbunden, der durch entsprechende Simulationen reduziert werden kann.

Die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit sind daher numerische Modelle und Simulationsstudien - sowie deren experimentelle Verifikation - zu

- der Benetzungskinetik des Lotes auf der Keramikoberfläche und der Spaltfüllung,
- den diffusionsgesteuerten Reaktionsmechanismen, die zur Umwandlung der Keramikoberfläche führen und
- der Festigkeit der Lötverbindungen.

5 Modellierung der Benetzung, Lotausbreitung und Spaltfüllung

5.1 Benetzung und Lotausbreitung

5.1.1 Parameteranalyse

Die Benetzung ist eine Grundvoraussetzung für die Ausbildung einer Lötverbindung. Wenn ein Lot den Grundwerkstoff nicht benetzt, kann sich auch keine Lötverbindung bilden. Die experimentelle Untersuchung der Benetzung und Ausbreitung von Loten auf den zu fügenden Grundwerkstoffen ist ein wesentlicher Bestandteil der Entwicklung von Loten und Löttechnologien.

Ein Hauptparameter zur Beschreibung der Benetzung ist der Kontakt- oder Benetzungswinkel θ . Das ist der Winkel zwischen der Oberfläche des Grundwerkstoffs und der Tangente an der Oberfläche des Lotes. Wenn $\theta < 90^\circ$ ist, spricht man von Benetzung, $\theta > 90^\circ$ bedeutet Nichtbenetzung (Bild 5.1).

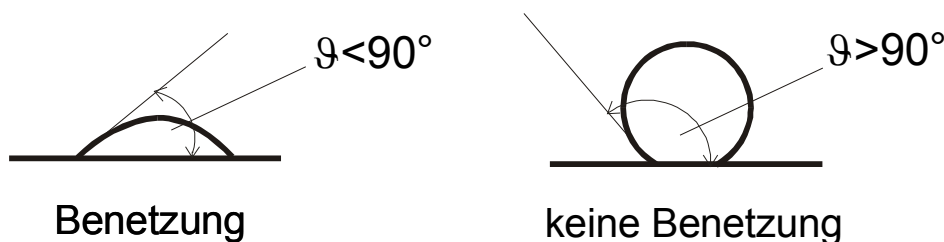


Bild 5.1: Benetzungswinkel

Die Benetzung wird durch die Oberflächenenergien des Grundwerkstoffs und des Lotes sowie der Grenzflächenenergie zwischen ihnen bestimmt. Dabei ist die Triebkraft für die Lotausbreitung die Minimierung der Energie des Systems. Mit zunehmender Oberflächenenergie des Grundwerkstoffs γ_S und abnehmender Grenzflächenenergie zwischen dem Grundwerkstoff und dem Lot γ_{SL} nimmt die Benetzung zu.

Dieser Zusammenhang zwischen dem Benetzungswinkel sowie den Oberflächen- und Grenzflächenenergien wird durch die Youngsche Gleichung ausgedrückt:

$$\gamma_S = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (5.1)$$

bzw.
$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L}.$$

γ_S : Oberflächenenergie des Grundwerkstoffs

γ_L : Oberflächenenergie des Lotes

γ_{SL} : Grenzflächenenergie Grundwerkstoff-Lot

Aus der Gleichung (5.1) läßt sich ablesen, daß die Benetzung nur auftritt, wenn die Grenzflächenenergie zwischen Lot und Grundwerkstoff γ_{SL} kleiner als die Oberflä-

chenenergie des Grundwerkstoffs γ_S ist. Die Benetzung kann also durch Verringerung der Grenzflächenenergie γ_{SL} und die Erhöhung der Oberflächenenergie des Grundwerkstoffs γ_S gefördert werden. Weiterhin bewirkt eine Verringerung der Oberflächenenergie des Lotes γ_L ebenfalls eine Benetzungsförderung, falls das Lot den Grundwerkstoff benetzt.

Wenn jedoch das Lot den Grundwerkstoff nicht benetzt, kann auch eine Verringerung der Oberflächenenergie des Lotes die Benetzung nicht ermöglichen, weil dann $\cos\theta < 0$ bleibt und damit auch $\theta > 90^\circ$ (siehe Gleichung 5.1). Eine Verringerung der Oberflächenenergie des Lotes kann also im Gegensatz zu einer Verringerung der Grenzflächenenergie zwischen Lot und Grundwerkstoff oder einer Erhöhung der Oberflächenenergie des Grundwerkstoffs keine Benetzung erzeugen, sondern nur fördern.

Durch gezielte Beeinflussung der Oberflächenenergien des Grundwerkstoffs und des Lotes und der Grenzflächenenergie zwischen ihnen kann das Benetzungsverhalten verändert werden. Zum Beispiel führt die Einwirkung eines Flußmittels auf einer Metalloberfläche zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie und einer Verringerung der Grenzflächenenergie zwischen dem Lot und dem Grundwerkstoff. Die Metallisierung von Keramiken bewirkt eine Erhöhung der Oberflächenenergie der Keramikoberfläche (z.B. $\gamma_{S,Al_2O_3} = 0.9 \text{ J/m}^2$, $\gamma_{S,Cu} = 1.6 \text{ J/m}^2$) /21/.

Aktivelemente wie Titan verringern die Grenzflächenenergie zwischen dem Lot und dem Grundwerkstoff. Das Zulegieren von 0.3% Ti zu Nickellot halbiert die Grenzflächenenergie zwischen Nickel und Aluminiumoxid /21, 22/.

Die Oberflächenenergie von Loten kann ebenfalls durch chemische Zusätze beeinflusst werden. So bewirkt das Zulegieren von geringen Mengen Indium zu Loten eine deutliche Verringerung der Oberflächenenergie des Lotes. Andererseits beeinflussen Silizium, Chrom, Titan und Zirkonium kaum die Oberflächenenergie von Loten, wohl aber die Grenzflächenenergie zwischen dem Lot und dem Grundwerkstoff /21/.

Die Youngsche Gleichung gilt strenggenommen nur für Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, für ideal ebene Oberflächen und nur für Flüssigkeiten, die in keiner Wechselwirkung mit dem Festkörper stehen. Beim Löten gehen aber intensive Wechselwirkungen zwischen dem Lot, dem Grundwerkstoff und der Atmosphäre vor sich, so daß die ablaufenden Vorgänge wesentlich komplexer sind.

Zum Beispiel reagieren Metallschmelzen sehr empfindlich auf oberflächenaktive Elemente wie Sauerstoff. Das führt zu einer Änderung der Oberflächenenergie des schmelzflüssigen Lotes. Weiterhin ist die Oberflächenenergie der Grundwerkstoffe über der Oberfläche nicht konstant, sondern variiert teilweise stark für verschiedene Kristallebenen, die an der Oberfläche liegen /64/. Dennoch zeigt die Erfahrung, daß die Youngsche Gleichung geeignet ist, den prinzipiellen Zusammenhang zwischen dem Benetzungswinkel, den Oberflächen- und den Grenzflächenenergien zu beschreiben /20, 21, 22, 25, 64/.

Es besteht auch ein Zusammenhang zwischen der Benetzung und der adhäsiven Bindung. Dieser Zusammenhang ergibt sich über die Adhäsionsarbeit W_{ad} . Das ist die Arbeit, die erforderlich ist, um zwei Grenzflächen voneinander zu trennen. Sie ergibt sich zu

$$W_{ad} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

bzw. mit (5.1)

$$W_{ad} = \gamma_L(1 + \cos\theta). \quad (5.2)$$

Neben der Adhäsion bestimmen jedoch mechanische Bindungen (Verklammerung zwischen Lot und Grundwerkstoff) und vor allem reaktive Bindungen durch Diffusion und Ausbildung von Reaktionsphasen die Haftung, so daß ein direkter quantitativer Zusammenhang zwischen der Adhäsion und der Haftung des Lotes auf dem Grundwerkstoff nicht angegeben werden kann.

Von großem Interesse ist im Zusammenhang mit der Benetzung die Frage, welche Zeit erforderlich ist, um die Fügefläche aus einem Lotdepot heraus mit dem Lot zu bedecken. Die Haupttriebkraft der Lotausbreitung bzw. Benetzungskinetik auf einer ebenen horizontalen Fläche ist ein Ungleichgewicht zwischen den Oberflächen- und den Grenzflächenenergien /25/. Die Viskosität η wird als der Hauptparameter angesehen, der der Lotausbreitung entgegenwirkt. Modelle zur Beschreibung der Benetzungskinetik müssen also neben geometrischen Größen wie Volumen, Radius bzw. Durchmesser und Höhe des Lottropfens die Viskosität, die Oberflächen- und die Grenzflächenenergien enthalten.

5.1.2 Berechnungsmodelle

Grundlage aller Berechnungsmodelle zur Simulation von Benetzungsvorgängen ist die Youngsche Gleichung (5.1). Ausgehend von dieser Gleichung werden in der Literatur verschiedene Modelle vorgestellt, die eine Simulation der Benetzungskinetik gestatten. Die Modelle enthalten neben geometrischen Parametern die Oberflächenenergie und die Viskosität der benetzenden Flüssigkeit. Der Zusammenhang zwischen den Parametern wird durch Gleichungen ausgedrückt, die das Verhalten der untersuchten Flüssigkeiten beschreiben.

Bei der Modellierung werden meist Gravitationskräfte vernachlässigt. Der Fehler ist gering, wenn $R^2 > \gamma_L/g\rho$. R ist der Benetzungsradius, g die Erdbeschleunigung und ρ die Dichte der benetzenden Flüssigkeit.

In /19/ wird eine Kraft in Richtung der Lotausbreitung angenommen, der die Viskosität entgegenwirkt. Daraus wird folgende empirische Gleichung abgeleitet:

$$2\pi r (\gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L \cos\theta) = -\pi r^2 \eta \frac{dv}{dh}. \quad (5.3)$$

In Gleichung (5.3) ist r der Radius des Tropfens, η die Viskosität und dv/dh der Geschwindigkeitsgradient in Richtung der Höhe h . Nach einigen Zwischenschritten folgt für die Benetzungskinetik

$$\frac{dA}{dt} = K_1(S_0 I_1 + \gamma_1 I_2) \quad (5.4)$$

mit
$$K_1 = \frac{4\pi}{\eta} \left(\frac{3V_0}{\pi} \right)^{1/3}, \quad S_0 = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L,$$

$$I_1 = \int_0^{\bar{y}} (y)^{-2/3} (3-y)^{-4/3} dy, \quad I_2 = \int_0^{\bar{y}} (y)^{1/3} (3-y)^{-4/3} dy \text{ und}$$

$$y = \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

Der in (5.4) zu einer bestimmten Zeit t einzusetzende Benetzungswinkel θ ergibt sich aus

$$t = \frac{K_2 \int_{\bar{y}}^2 (y)^{-4/3} (3-y)^{-5/3} dy}{(S_0 l_1 + \gamma_L l_2)}, \quad \text{mit } K_2 = \frac{\eta}{2} \left(\frac{3V_0}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (5.5)$$

Eine experimentelle Verifizierung des Modells wurde nicht vorgenommen. Als Bedingung für die Benetzung ergibt sich jedoch /19/

$$S_0 > -0.756 \gamma_L. \quad (5.6)$$

Mit $S_0 = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L$ wird (5.6) zu

$$\frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} > 0.244.$$

Das steht aber im Widerspruch zur allgemeinen Definition der Benetzung, die als Grenze zwischen Benetzung und Nichtbenetzung einen Winkel von $\theta = 90^\circ$ angibt und damit die Bedingung $\cos \theta > 0$ bzw. mit (5.1)

$$\frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} > 0.$$

Von Schonhorn u.a. wurde ein Modell zur Simulation von Sinterprozessen auf die Benetzungskinetik polymerer Schmelzen übertragen /17/. Dabei ergibt sich die benetzte Fläche A nach einer bestimmten Zeit t aus einer Funktion K in Abhängigkeit von dem Anfangsradius r_0 , der Oberflächenenergie γ_L und der Viskosität η des geschmolzenen Polymertropfens:

$$\frac{A}{r_0^2} = K \left(\frac{\gamma_L t}{r_0 \eta} \right).$$

Die genaue Gestalt der Funktion K wird jedoch nicht angegeben, so daß dieser Ansatz nicht näher untersucht werden kann.

In /25/ wird ein Modell vorgestellt und auf die Ausbreitung von Ni-P-Löten auf Fe-Cr-Grundwerkstoffen angewandt, das die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lotes in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie γ_L , der Viskosität η und dem Benetzungswinkel θ angibt:

$$\frac{dR}{dt} = C \frac{\gamma_L}{\eta} \theta^m. \quad (5.7)$$

Darin ist die Konstante $C = 0.02$ und der Exponent $m = 3 \pm 0.5$. Da der geschmolzene Lottropfen näherungsweise die Form eines Kugelsegments annimmt, gelten für $\theta < 60^\circ$ die folgenden geometrischen Beziehungen

$$V \approx \pi h R^2 / 2 \quad (5.8)$$

$$h \approx R \theta / 2 \quad (5.9)$$

und damit $V \approx \theta R^3. \quad (5.10)$

Daraus folgt mit (5.7)

$$\frac{dR}{dt} = C \frac{\gamma_L}{\eta} \left(\frac{V}{R^3} \right)^m \quad (5.11)$$

5.1.3 Simulationsstudien

Die Simulation des Ausbreitungsverhalten des Lotes AgCu28 auf Ti-metallisiertem SiC erfordert die Bereitstellung der in Gleichung (5.11) enthaltenen Materialparameter. Das sind die Oberflächenenergie des Lotes auf dem Grundwerkstoff γ_L und die Viskosität des Lotes η .

Die Oberflächenenergie des Lotes AgCu28 auf Ti-metallisiertem SiC wird in Abschnitt 5.2 ermittelt. Sie beträgt $\gamma_L=0.13 \text{ J/m}^2$.

Die Bestimmung der Viskosität des Lotes bei 830°C unter Hochvakuumbedingungen ist sehr aufwendig. Deshalb wird sie aus Tabellenwerten der Viskosität der Legierungsbestandteile Silber und Kupfer berechnet, da sich die Viskosität geschmolzener Metalle oder Legierungen kaum unterscheidet /79/. Für geschmolzenes Silber beträgt sie $\eta=3.7 \text{ mPa s}$ und für geschmolzenes Kupfer $\eta=3.9 \text{ mPa s}$ /79/. Damit ergibt sich für das Lot AgCu28 die Viskosität zu $\eta=3.8 \text{ mPa s}$.

Mit diesen Parametern, den Startwerten $R_0=5 \text{ mm}$ und $V=100 \text{ mm}^3$ sowie $C=0.02$ und $m=3$ ergibt sich das in Bild 5.2 dargestellte Ausbreitungsverhalten eines Lottropfens. Zunächst erfolgt eine sehr rasche Lotausbreitung, die sich mit zunehmender Zeit verlangsamt und dann gegen einen Grenzwert nähert. Die Ausbreitungsfläche A berechnet sich nach

$$A=\pi R^2. \quad (5.12)$$

Aus der Gleichung für das Volumen eines Kugelsegments

$$V = \frac{\pi h}{6} (3R^2 + h^2) \quad (5.13)$$

wird die Höhe h des Lottropfens berechnet.

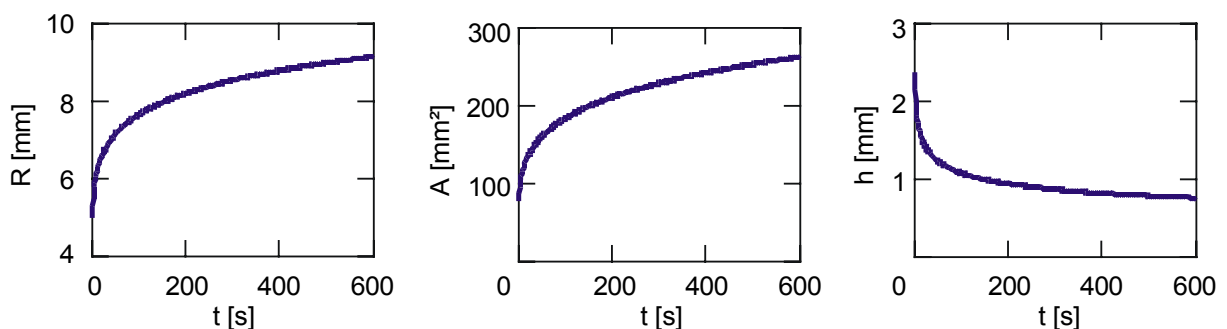


Bild 5.2: Ausbreitungsverhalten des Lotes AgCu28 auf Ti-metallisiertem SiC

Der Benetzungswinkel ergibt sich nach Gleichung (5.9) zu

$$\theta = \frac{2h}{R} \quad (5.14)$$

und nach Gleichung (5.10) zu

$$\theta = \frac{V}{R^3}. \quad (5.15)$$

Da es sich um Näherungsgleichungen handelt, sind sie beide nicht exakt und auch nicht zueinander kompatibel. Es ergibt sich ein geringer Unterschied bei der Berechnung des Benetzungswinkels (Bild 5.3). Nach Gleichung (5.14) stellt sich nach einer Haltezeit von 600 s (10 min) ein Benetzungswinkel von 10° ein. Mit Gleichung (5.15) wird nach 10 Minuten ein Benetzungswinkel von 7° berechnet.

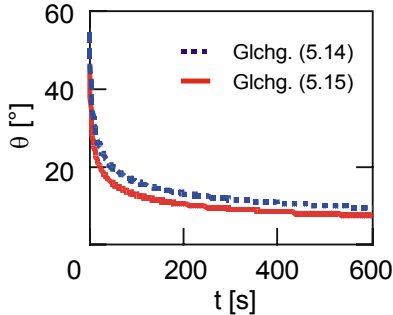


Bild 5.3: Benetzungswinkel des Lotes AgCu28 auf Ti-metallisiertem SiC

Parametervariationen

Der Parameter m beeinflusst am stärksten das Lotausbreitungsverhalten, da er im Gegensatz zu den anderen Parametern exponentiell in Gleichung (5.11) eingeht und somit das Ausbreitungsverhalten dominiert. Deshalb wird er im folgenden näher untersucht.

Der Exponent m ist in /25/ nicht exakt angegeben, sondern mit $m=3\pm 0.5$. Wenn $m=2.5$ gesetzt wird, ergibt sich eine im Vergleich zu $m=3$ stärkere Lotausbreitung (Bild 5.4). Der Radius des Lottropfens beträgt bei gleichem Anfangsradius $R_0=5$ mm nach 10 Minuten $R=10.1$ mm ($m=3$: $R=9.1$ mm), dementsprechend die benetzte Fläche $A=322$ mm² ($m=3$: $A=263$ mm²) bei einer Tropfenhöhe von $h=0.6$ mm ($m=3$: $h=0.8$ mm).

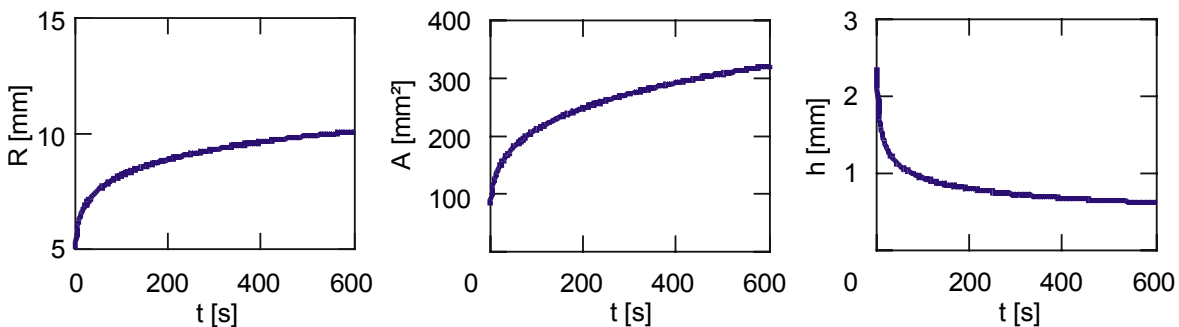


Bild 5.4: Lotausbreitung bei $m=2.5$

Daraus ergibt sich nach 10 Minuten auch ein geringerer Benetzungswinkel von 7° nach Gleichung (5.14) bzw. 6° nach Gleichung (5.15) als bei $m=3$ (10° nach Gleichung (5.14) bzw. 7° nach Gleichung (5.15)). Der Verlauf des Benetzungswinkels über der Zeit mit $m=2.5$ ist in Bild 5.5 dargestellt.

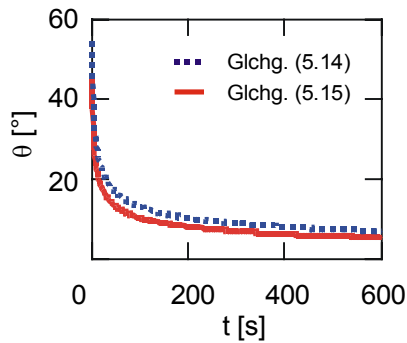


Bild 5.5: Benetzungswinkel bei $m=2.5$

Wenn dagegen der Exponent m den oberen Grenzwert $m=3.5$ annimmt, breitet sich das Lot langsamer aus (Bild 5.6). Nach 10 Minuten beträgt der Lottropfenradius $R=8.5$ mm ($m=3$: $R=9.1$ mm), die Benetzungsfläche $A=226$ mm² ($m=3$: $A=263$ mm²) und die Höhe des Tropfens $h=0.9$ mm ($m=3$: $h=0.8$ mm).

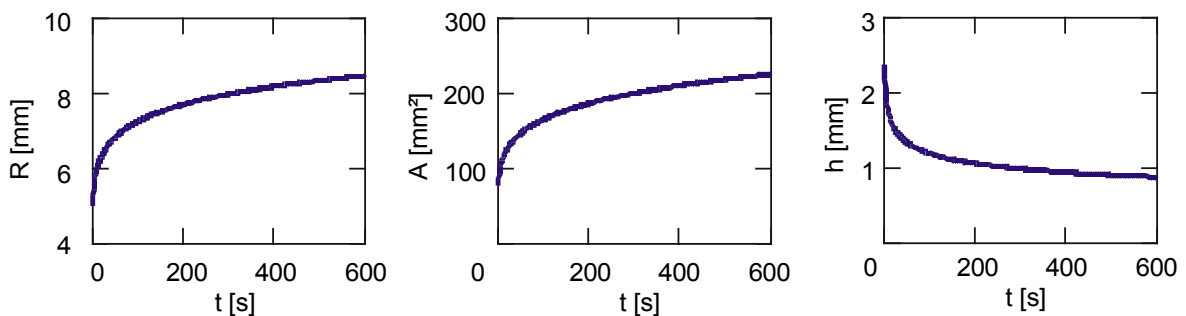


Bild 5.6: Lotausbreitung bei $m=3.5$

Nach Gleichung (5.14) ergibt sich damit ein Benetzungswinkel von 12° ($m=3$: 10°) und nach (5.15) 9° ($m=3$: 7°).

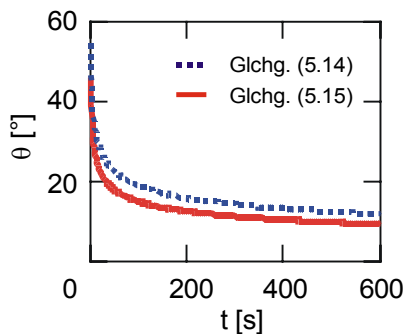


Bild 5.7: Benetzungswinkel bei $m=3.5$

Variationen der Parameter C , γ_L und η in Gleichung (5.11) haben im Vergleich zum Exponenten m einen deutlich geringeren Einfluß. Bei einer Abweichung von 20% ergibt sich $R=(8.9...9.3)$ mm, $A=(250...274)$ mm², $h=(0.7...0.8)$ mm und $\theta=(9...10)^\circ$ (Gleichung 5.14) bzw. $(7... 8)^\circ$ (Gleichung 5.15). Diese Abweichungen liegen im Bereich der Meßfehler.

Stärker müssen sich Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Volumens des Lottropfens auswirken, da es mit m potenziert wird. Eine Abweichung von 20% führt zu folgenden Grenzwerten der Ergebnisgrößen: $R=(8.6...9.7)$ mm, $A=(230...293)$ mm², $h=(0.7...0.8)$ mm und $\theta=(9...10)^\circ$ (Gleichung 5.14) bzw. $(7... 8)^\circ$ (Gleichung 5.15).

5.1.4 Experimentelle Verifikation

Eine experimentelle Verifikation des Modells erfordert die in-situ Beobachtung des Lotausbreitungsverhaltens im Hochvakuum und die damit verbundene Anlagentechnik. Deshalb kann an dieser Stelle nur ein Vergleich des berechneten Benetzungswinkels mit den Meßwerten an erstarrten Tropfen des Lotes AgCu28 auf Ti-metallisiertem SiC erfolgen. Die Schlußfolgerungen, die sich aus dem Modell ableiten, werden jedoch durch die Erfahrungen mit Benetzungsversuchen bestätigt, die unter Normalatmosphäre durchgeführt werden können. Auch dabei kommt es unmittelbar nach dem Aufschmelzen des Lotes zu einer raschen Lotausbreitung innerhalb weniger Sekunden, die sich mit zunehmender Zeit stark verlangsamt und einem Grenzwert nähert.

Benetzungsversuche mit dem Lot AgCu28 auf Ti-metallisiertem SiC ergeben bei einer Löttemperatur von 830°C und einer Haltezeit von 10 Minuten einen Benetzungswinkel von 15° (Bild 5.8).

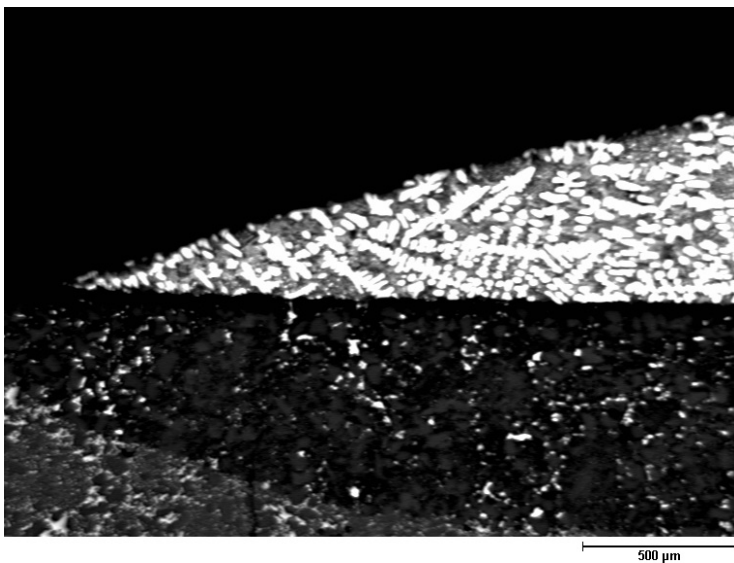


Bild 5.8: Benetzung des Lotes AgCu28 auf Ti-metallisiertem SiC

Der gemessene Benetzungswinkel von 15° nach 10 Minuten liegt etwas oberhalb der Simulationsergebnisse mit 7° und 10°. Eine Ursache dieser Abweichungen besteht darin, daß sich die Berechnung der Benetzungswinkel auf Näherungsgleichungen stützt. Außerdem werden in dem Modell die Oberflächenenergie und die Viskosität des Lotes mit einem konstanten Wert vorgegeben. Während der Ausbreitung des Lotes werden jedoch Titan und die in der Keramik enthaltenen Elemente, also vor allem Silizium und Kohlenstoff im Lot gelöst, womit sich die Viskosität ändert.

Silizium und Titan beeinflussen kaum die Oberflächenenergie von Lotes [21]. Einen starken Einfluß hat aber die umgebende Atmosphäre, insbesondere führt die Aufnahme von Sauerstoff zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie des Lotes und damit zu einer schlechteren Benetzung. Durch die während des Lötprozesses ablaufenden chemischen Reaktionen wird die Metallisierungsschicht aufgelöst und es entsteht eine Reaktionszone, wodurch sich die Oberflächenenergie der Keramik und die Grenzflächenenergie zwischen der Keramik und dem Lot ändert.

Die im Lot gelösten Bestandteile beeinflussen stark dessen Viskosität. Mit zunehmender Haltezeit enthält das Lot immer mehr Lösungsbestandteile, die seine Viskosität erhöhen und damit der Lotausbreitung entgegenwirken, so daß sich ein größerer Benetzungswinkel einstellt, als nach dem numerischen Modell berechnet wird.

Benetzungsversuche mit den Aktivloten AgCuTi1.5 und AgCuTi3 auf SiC zeigen ebenfalls ein sehr gutes Benetzungsverhalten. Dabei stellt sich ein Benetzungswinkel von 4° ein /33/. Trotz dieser sehr guten Benetzung besitzen Aktivlote jedoch kein gutes Fließvermögen. Diese Problematik wird im folgenden Abschnitt diskutiert, in dem das Spaltfüllungsverhalten untersucht wird.

5.2 Spaltfüllung

5.2.1 Parameteranalyse

Die Kapillarwirkung beruht u.a. auf der Grenzflächenspannung. Bei der Benetzung einer Kapillarwand durch flüssiges Lot wird Grenzflächenenergie frei und an der Oberfläche entsteht eine Druckdifferenz Δp , die zur Ausbildung eines Meniskus führt /21/. Infolge dieser Druckdifferenz steigt das Lot in einer Kapillarröhre, bis der Druck durch die Oberflächenenergie gleich dem hydrostatischen Druck ρgh ist. Deshalb müssen Modelle zur Beschreibung der Lotausbreitung in Lötspalten neben den Parametern der Modelle zur Lotausbreitung auf horizontalen ebenen Flächen auch die Geometrie des Spalts und die Parameter des hydrostatischen Drucks berücksichtigen.

5.2.2 Berechnungsmodelle

Infolge der Grenzflächenspannung zwischen Grundwerkstoff und Lot entsteht eine Druckdifferenz Δp entlang der freien gekrümmten Oberfläche eines flüssigen Lotes. Sie lässt sich ausdrücken durch /21/

$$\Delta p = \gamma_L \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Darin sind R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien. Der Hauptkrümmungsradius in einer Kapillare mit dem Radius r ergibt sich zu $r/\cos \theta$. Demnach beträgt die Druckdifferenz in der Kapillare

$$\rho gh = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{r}$$

und das Lot steigt bis zu der Höhe

$$h = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{\rho rg}.$$

Analog ergibt sich bei unendlicher Länge $R_2 = \infty$ und für die Steighöhe eines Lotes in einem vertikalen Spalt der Breite D :

$$h = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{\rho Dg}. \quad (5.16)$$

5.2.3 Simulationsstudien

Gleichung (5.16) kann auch zur Bestimmung der Oberflächenspannung des Lotes γ_L genutzt werden /64/, denn durch Umstellen erhält man

$$\gamma_L = \frac{\rho h D g}{2 \cos \theta} \quad (5.17)$$

Die Dichte des Lotes AgCu28 beträgt

$$\rho_{\text{AgCu28}} = 10.1 \text{ g/cm}^3.$$

Der Benetzungswinkel auf Ti-metallisierter Keramik ist in 5.1.3 zu

$$\theta = 15^\circ$$

bestimmt worden. Daraus ergibt sich

$$\cos \theta = 0.97.$$

Die Genauigkeit der Bestimmung von θ wirkt sich bei guter Benetzung kaum auf die Berechnung der Oberflächenspannung des Lotes γ_L aus, da für kleine Winkel $\cos \theta \approx 1$ gilt. Für Benetzungswinkel $\theta < 26^\circ$ liegt die Abweichung unter 10%, da

$$\cos 26^\circ = 0.90.$$

Durch Lötversuche an zwei Ti-metallisierten SiC-Proben wurde die Steighöhe des Lotes AgCu28 in einem vertikalen Spalt der Breite $D = 0.1 \text{ mm}$ bei einer Löttemperatur von 830°C und einer Haltezeit von 10 Minuten zu $h = 25 \text{ mm}$ bestimmt. Daraus ergibt sich mit Gleichung (5.17) eine Oberflächenspannung des Lotes von

$$\gamma_L = 0.13 \text{ J/m}^2.$$

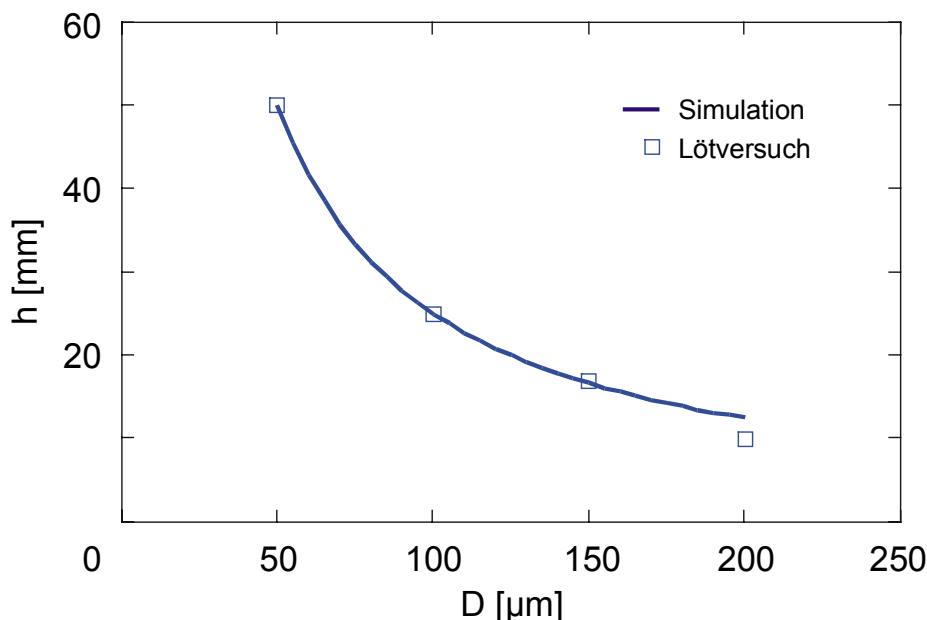


Bild 5.9: Steighöhe des Lotes AgCu28 in Abhängigkeit von der Spaltbreite, Grundwerkstoff SiC (Ti-metallisiert), 830°C , 10 min

Damit kann die Steighöhe für beliebige Spaltbreiten berechnet werden. In Bild 5.9 ist der Bereich von 50...200 μm angegeben. Eine geringere Spaltbreite als 50 μm sollte nicht verwendet werden, da ansonsten das Lot nicht in den Spalt eindringen kann. Bei größeren Spaltbreiten als 200 μm reicht die Kapillarwirkung nicht aus, um das Lot in den Spalt zu ziehen.

Zur Verifikation des Modells wurden Lötversuche mit Spaltbreiten von 50, 100, 150 und 200 μm durchgeführt. Dabei ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Steighöhen (Bild 5.9).

5.3 Vergleich mit Aktivloten

Aktivlote zeigen ein grundsätzlich anderes Verhalten. Sie besitzen im Vergleich zu konventionellen Loten ein geringes Fließvermögen und benetzen den Grundwerkstoff nur an den Stellen, an denen sie bereits vor dem Löten als Folie oder in anderer geeigneter Form appliziert werden [1, 65, 78]. Eigene Benetzungsversuche mit dem Lot $\text{AgCu}_{26.5}\text{Ti}_3$ bestätigen diese Erkenntnisse. Das Lot benetzt bei den optimalen Lötparametern 900°C , 10 min den Grundwerkstoff SiC sehr gut, kann aber nicht in vertikalen Spalten aufsteigen, obwohl die physikalischen Eigenschaften von AgCu_{28} und $\text{AgCu}_{26.5}\text{Ti}_3$ ähnlich sind (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Physikalische Eigenschaften der Lote AgCu_{28} und $\text{AgCu}_{26.5}\text{Ti}_3$

Eigenschaft	AgCu_{28}	$\text{AgCu}_{26.5}\text{Ti}_3$ [33/]
Dichte ρ [g/cm^3]	10.1	9.9
Oberflächenenergie γ_L [J/m^2]	0.13	0.59
$\cos \theta$	0.97	0.98

Nach Gleichung (5.16) muß das Aktivlot $\text{AgCu}_{26.5}\text{Ti}_3$ aufgrund der höheren Oberflächenenergie in einem Spalt in SiC höher aufsteigen als das Lot AgCu_{28} in einem Spalt gleicher Breite in Ti-metallisiertem SiC . $\text{AgCu}_{26.5}\text{Ti}_3$ steigt aber überhaupt nicht in einem vertikalen Spalt auf. Offensichtlich darf Gleichung (5.16) auf Aktivlote nicht angewandt werden, weil die Kapillarwirkung durch eine entgegengerichtete Kraft aufgehoben wird.

Diese Kraft kann nur durch die Viskosität bewirkt werden. Im Gegensatz zum Löten metallisierter Keramik ist beim Aktivlöten das Titan bereits im Lot enthalten und reagiert sofort beim Kontakt des schmelzflüssigen Lotes mit der Keramik. Es wird angenommen, daß infolge dieser chemischen Reaktionen die Viskosität des Aktivlotes an der Ausbreitungsfront derart ansteigt, daß kaum Fließen erfolgen kann.

Beim Löten metallisierter Keramik dagegen wird das Lot AgCu_{28} durch die Kapillarwirkung in den Spalt gezogen. Erst danach wird Titan aus der Metallisierungsschicht in dem schmelzflüssigen Lot gelöst und bildet eine Reaktionszone. Auch dabei wird es zu einer starken Erhöhung der Viskosität des Lotes kommen. Das Lot befindet sich aber zu diesem Zeitpunkt im Gegensatz zum Aktivlöten bereits in dem Spalt.

Die Viskosität des Lotes ist in Gleichung (5.16) nicht berücksichtigt, da aus dieser Gleichung eine Aussage über die Steighöhe des Lotes abgeleitet werden kann, die zu einem statischen Kräftegleichgewicht zwischen der Kapillarkraft und der Kraft aus dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule führt. Dabei wird eine ausreichende Fließfähigkeit vorausgesetzt, um den Spalt zu füllen. Diese Voraussetzung ist jedoch bei Aktivloten nicht erfüllt.

5.4 Folgerungen

Durch die Erhöhung der Oberflächenenergie des Grundwerkstoffs und die Verringerung der Grenzflächenenergie kann die Benetzung gefördert werden. Eine Verringerung der Oberflächenenergie des Lotes bewirkt ebenfalls eine Benetzungsförderung, aber nur unter der Voraussetzung, daß das Lot den Grundwerkstoff benetzt. Andernfalls kann auch eine Verringerung der Oberflächenenergie des Lotes keine Benetzung ermöglichen.

Es ist also nicht sinnvoll, die Benetzung eines nicht benetzenden Lotes durch die Zugabe benetzungsfördernder Elemente zu verbessern. Vielmehr sollte die Oberfläche des Grundwerkstoffs so verändert werden, daß sich eine Erhöhung seiner Oberflächenenergie ergibt. Eine andere Möglichkeit ist die Verringerung der Grenzflächenenergie, z.B. durch die Anwendung von Flußmitteln.

Die Lotausbreitung wird im wesentlichen von der Oberflächenenergie und der Viskosität des Lotes bestimmt. Dabei bewirkt die Oberflächenenergie eine Kraft in Richtung der Lotausbreitung, die Viskosität wirkt in entgegengesetzter Richtung.

Die verwendeten numerischen Modelle gestatten die Simulation des Ausbreitungsverhaltens auf Ti-metallisiertem SiC und der Steighöhe des Lotes AgCu28 in vertikalen Spalten. Aus der Steighöhe kann auch die Oberflächenenergie des Lotes berechnet werden. Sie wurde zu $\gamma_L = 0.13 \text{ J/m}^2$ bestimmt.

Im Gegensatz dazu besitzen Aktivlote kein gutes Fließvermögen und sind nicht in der Lage, Lötspalte aus einem Lotdepot heraus zu füllen, weil sie das Aktivelement bereits enthalten und somit im schmelzflüssigen Zustand sofort beim Kontakt mit der Keramik reagieren. Dadurch erhöht sich die Viskosität des Aktivlotes so stark, daß ein Fließen nicht mehr erfolgen kann. Aktivlote müssen daher vor dem Löten an den Fügeflächen appliziert werden.

Beim Löten metallisierter Keramik mit konventionellen Loten kann dagegen mit einem Lotdepot gearbeitet werden, weil das Lot durch die Kapillarwirkung in den Lötspalt gezogen wird und sich erst danach das Aktivelement im Lot löst und die Viskosität erhöht.

Oberflächenaktive Elemente wie z.B. Sauerstoff beeinflussen stark die Oberflächenenergie des Lotes. Zur Erzielung einer guten Lötverbindung ist es daher notwendig, die Lötungen im Vakuum vorzunehmen.

6 Simulation des Reaktionszonenwachstums

6.1 Numerische Modelle

Eine optimale Reaktionszonendicke ist von großer Bedeutung für die Ausbildung einer anforderungsgerechten Lötverbindung. Bei zu dünner Reaktionszone wird das Lot nicht ausreichend an den Grundwerkstoff angebunden. In zu dicken Reaktionszonen entstehen spröde intermetallische Phasen. In beiden Fällen besitzt die Lötverbindung eine geringe Festigkeit.

In /27/ wird ein Modell beschrieben, mit dessen Hilfe die Haltezeit t berechnet werden kann, in der sich eine Reaktionszone der Dicke x bei der Löttemperatur T bildet. Danach ergibt sich die Wachstumsrate der Reaktionszone zu

$$x^2 = 2 K' t \quad \text{mit} \quad K' = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (6.1)$$

K' : Wachstumskoeffizient

x : Dicke der Reaktionszone

t : Zeit

Q : Aktivierungsenergie

R : Boltzmannsche Gaskonstante

T : Temperatur

Durch Umstellen und Logarithmieren erhält man

$$\ln t = \ln \frac{x^2}{2 K_0} + \frac{Q}{RT}. \quad (6.2)$$

Trägt man für verschiedene Lötzyklen die Löttemperaturen und Haltezeiten in ein $1/T$ - $\ln t$ -Diagramm, können die Punkte gleicher Reaktionszonendicke durch Geraden miteinander verbunden werden. Aus dem Anstieg der Geraden Q/R ergibt sich die Aktivierungsenergie Q .

Bei diesem Verfahren sind also Proben gleicher Reaktionszonendicke erforderlich, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten erzeugt wurden, d.h. es sind in einer ersten Versuchsreihe soviel Chargen zu löten, wie Temperaturen untersucht werden sollen, die Reaktionszonendicken zu bestimmen, daraus mit (6.1) K' für die jeweilige Temperatur bzw. für jede Temperatur die Haltezeit, die erforderlich ist, um für alle Proben eine konstante Reaktionszonendicke zu erzielen. In einer folgenden Versuchsreihe sind für jede Temperatur Lötproben mit konstanter Reaktionszonendicke zu erzeugen. Dann kann mit (6.2) die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Das ist mit relativ hohem Aufwand verbunden.

Ein anderer Lösungsweg wird in /31/ gewählt. Ausgehend von der Beziehung

$$x = k' \sqrt{t} \quad (6.3)$$

bzw. unter Einbeziehung des Diffusionskoeffizienten

$$x = k \sqrt{D t} \quad (6.4)$$

ergibt sich mit dem Arrhenius-Gesetz, das die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ausdrückt

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6.5)$$

und mit $k' = k \sqrt{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}$ (6.6)

$$x = k \sqrt{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) t} \quad (6.7)$$

bzw. $x = k'' \sqrt{\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}$ (6.8)

Darin ist $k'' = k \sqrt{D_0 t}$ (6.9)

Diese Beziehungen verdeutlichen den engen Zusammenhang zwischen dem Wachstums- und dem Diffusionskoeffizienten. Dieser Zusammenhang muß auch bestehen, da das Reaktionszonenwachstum durch Diffusionsprozesse gesteuert wird.

Logarithmieren von (6.8) führt auf

$$\ln x = \ln k'' - \frac{Q}{2RT} \quad (6.10)$$

Trägt man für mehrere Lötproben, die bei unterschiedlicher Temperatur, aber gleicher Haltezeit gelötet wurden, den Kehrwert der Löttemperatur $1/T$ über dem Logarithmus der Reaktionszonendicke $\ln x$ auf, ergibt sich eine Gerade, aus deren Anstieg sich die Aktivierungsenergie bestimmen läßt. Der experimentelle Aufwand ist deutlich geringer als mit (6.2).

Mit diesem Verfahren wurden in /31/ die Aktivierungsenergien zur Erzeugung von Reaktionszonen in Si_3N_4 -Lötverbindungen ermittelt. Sie betragen bei einer Haltezeit von 12 min 210 kJ/mol für Lötverbindungen mit den Loten $\text{Ag}70.5\text{Cu}26.5\text{Ti}3$ bzw. $\text{Ag}72.5\text{Cu}19.5\text{In}5\text{Ti}3$ und bei einer Haltezeit von 10 min 237 kJ/mol mit dem Lot $\text{Ag}68.8\text{Cu}26.7\text{Ti}4.5$. Die Versuche wurden bei Löttemperaturen von 840, 860, 880 und 900°C durchgeführt.

Die Gleichungen (6.2) und (6.10) lassen sich durch einige Umstellungen ineinander überführen. Denn wird in (6.8) statt dem Ausdruck der Gleichung (6.9)

$$k'' = \sqrt{2K_0 t} \quad (6.11)$$

eingesetzt, ergibt sich

$$x^2 = 2K_0 t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6.12)$$

und durch Umstellen und Logarithmieren

$$\ln \frac{x^2}{2K_0} = \ln t - \frac{Q}{RT} \quad (6.13)$$

Das ist jedoch Gleichung (6.2). Ebenso kann die Darstellung /66/

$$x^2 = k \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) t$$

in (6.1) oder (6.2) umgewandelt werden.

6.2 Modellierung unter Berücksichtigung des Lötzyklus

In den im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Modellen werden die Aufheiz- und die Abkühlphase vernachlässigt. Doch auch während des Aufheizens und Abkühlens wächst die Reaktionszone.

Insbesondere beim Löten keramischer Komponenten wird im Vergleich zur Haltezeit relativ langsam aufgeheizt und abgekühlt, um ein gleichmäßiges Durchwärmen der Fügezone zu erreichen und um zusätzliche Spannungen infolge von Temperaturgradienten zu vermeiden. Außerdem schwankt die Löttemperatur während der Haltezeit prozeßbedingt. Deshalb sollte die Temperaturabhängigkeit des Reaktionszonenwachstums berücksichtigt werden.

Das Reaktionszonenwachstum ist diffusionsgesteuert und Diffusionsprozesse sind sehr stark temperaturabhängig (Bild 6.1). Bei der Simulation von Diffusionsprozessen wird zur Berücksichtigung beliebiger Temperaturzyklen $T(t)$ in den Lösungsansätzen der Diffusionsgleichung, z.B.

$$c(x,t) = U_1 + U_2 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{oder} \quad c(x,t) = \frac{bc_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[\frac{-x^2}{4Dt}\right]$$

das Produkt $D \cdot t$ durch das Integral $\int_t D(T(t)) dt$ ersetzt /67/

$$D \cdot t \Rightarrow \int_t D(T(t)) dt. \quad (6.14)$$

Dieser Ansatz ist exakt, da das Produkt $D \cdot t$ die Fläche unter der Kurve $D(t)$ im D - t -Diagramm bei unendlich raschem Aufheizen und Abkühlen darstellt. Erfolgen Aufheizen und Abkühlen dagegen in einer endlichen Zeit, muß ebenfalls die Fläche unter der Kurve $D(t)$ im D - t -Diagramm berücksichtigt werden. Diese Fläche ist aber das Integral in (6.14). Bei sehr langen Haltezeiten im Vergleich zu den Aufheiz- und Abkühlzeiten ist der Unterschied vernachlässigbar. Betrachtet man jedoch den in Bild 6.1 dargestellten typischen Lötzyklus, wird deutlich, daß die Haltezeit bei Löttemperatur (10 min) nur einen geringen Anteil am Gesamtzyklus hat und daß auch während der Heiz- und Abkühlphase nicht vernachlässigbare Diffusionsvorgänge stattfinden, die zum Wachstum der Reaktionszone beitragen.

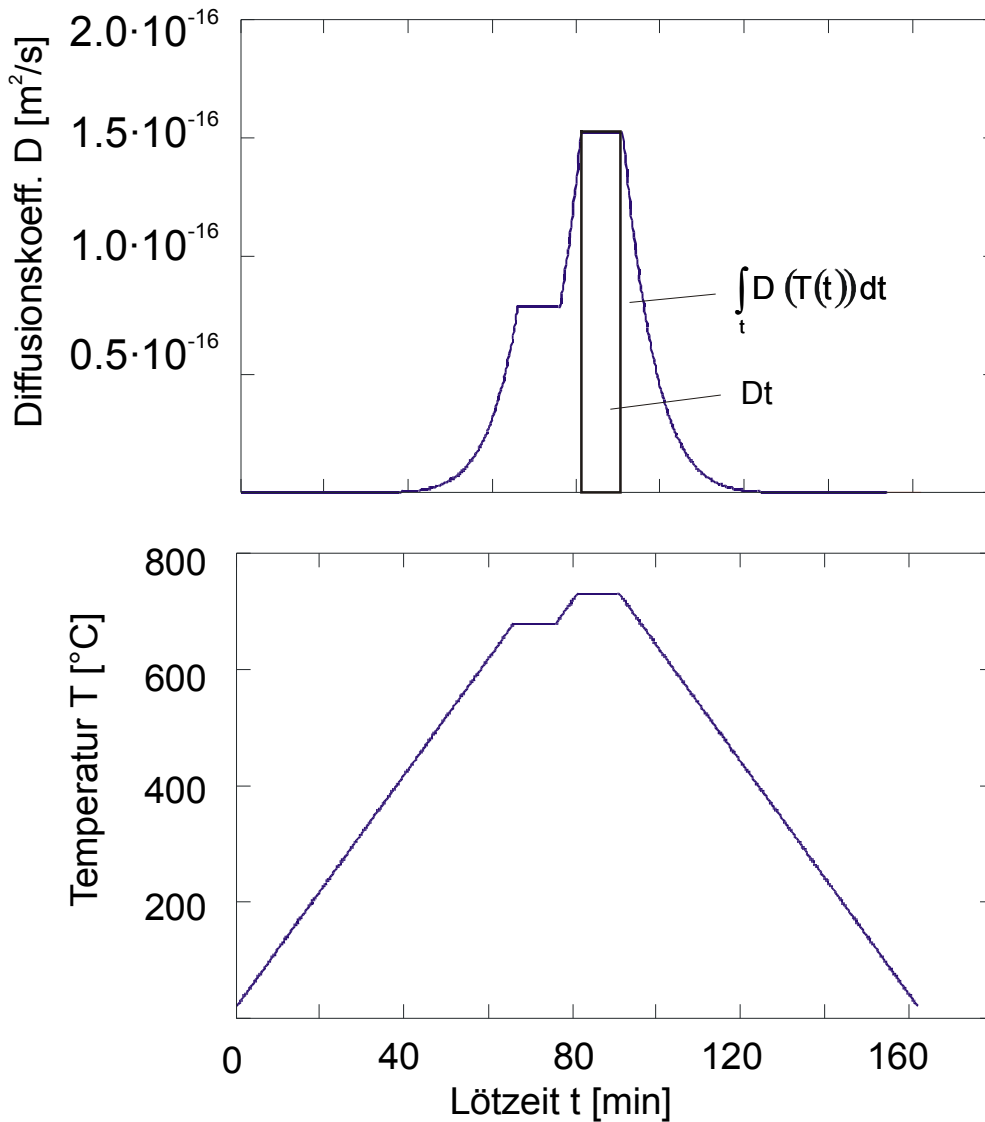


Bild 6.1: Änderung des Diffusionskoeffizienten während eines typischen Lötzyklus nach Gleichung (6.5)

Analog zu (6.14) kann auch in (6.1) geschrieben werden

$$x^2 = 2 \int_t K'(T(t)) dt \quad (6.15)$$

bzw.

$$x^2 = 2 K_0 \int_t \exp\left(-\frac{Q}{RT(t)}\right) dt. \quad (6.16)$$

Mit diesem neuen Ansatz ist es möglich, das Reaktionszonenwachstum für beliebige Lötzyklen zu beschreiben. Da die Reaktionszone sich im wesentlichen in dem Zeitraum ausbildet, in dem das Lot schmelzflüssig ist, sind von dem Temperaturzyklus $T(t)$ nur die entsprechenden Anteile oberhalb der Schmelztemperatur des Lotes zu berücksichtigen.

Das Modell eignet sich zur Einstellung optimaler Reaktionszonendicken, die für viele Lötverbindungen bekannt sind. Damit läßt sich für neue Lötaufgaben der Versuchsaufwand zur Ermittlung optimaler Lötparameter reduzieren. Es kann aber auch dazu dienen, die Prozeßführung nachzusteuern, falls während eines Lötzyklus Probleme mit der Temperaturführung auftreten. In diesen Fällen kann mit dem Modell ein

äquivalenter Zyklus berechnet werden, der zu Lötverbindungen gleicher Qualität wie der vorgesehene Zyklus führt. Dadurch werden die Ausschußkosten reduziert.

6.3 Simulationsstudien

6.3.1 Bestimmung von K_0 und Q

Für die Simulation des Reaktionszonenwachstums nach Gleichung (6.16) sind der temperaturunabhängige Materialwert K_0 , die Aktivierungsenergie Q und der Lötzyklus $T(t)$ erforderlich. Die Bestimmung von K_0 und Q erfolgt durch Messung der Reaktionszonendicke x an Lötproben, die bei gleicher Haltezeit, aber unterschiedlichen Temperaturen gelötet werden.

Dazu wurden Proben zwischen Ti-metallisiertem SiC und dem Stahl Fe510 mit dem Lot AgCu28 bei einer Haltezeit von 10 Minuten gelötet. Die Löttemperaturen betragen 800, 810 und 830°C. Es ergeben sich die in Tabelle 6.1 aufgeführten Dicken der Reaktionszonen.

Tabelle 6.1: Dicken der Reaktionszonen von Lötverbindungen SiC_{Ti}-AgCu28-Fe510 ($t_{\text{Halt}}=10$ min)

T [°C]	x [µm]
800	7
810	8
830	11

Die Wertepaare $[1/T, \ln x]$ werden nach einem Regressionsverfahren mit der Methode der kleinsten Quadrate linearisiert (Bild 6.2).

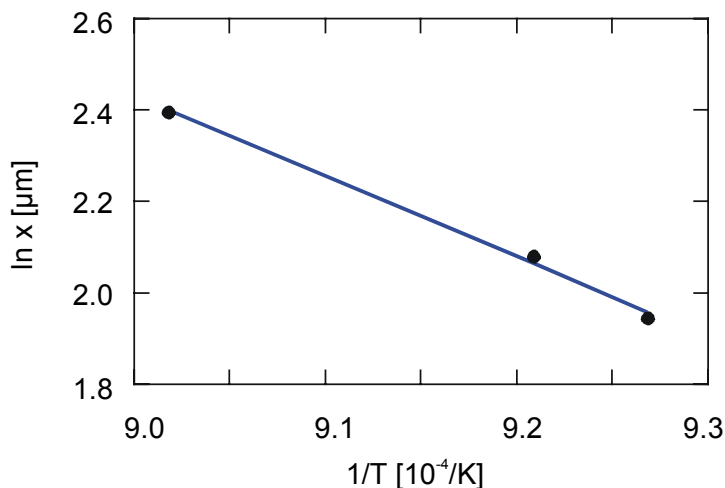


Bild 6.2: Bestimmung der Aktivierungsenergie aus dem Anstieg der Geraden im $1/T$ - $\ln x$ -Diagramm

Nach Gleichung (6.10) besteht folgender Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Reaktionszonendicke $\ln x$, der Aktivierungsenergie Q und dem Kehrwert der Löttemperatur $1/T$

$$\ln x = \ln k'' - \frac{Q}{2R} \cdot \frac{1}{T}$$

Der Anstieg dieser linearen Funktion beträgt

$$-\frac{Q}{2R} = -1.77 \cdot 10^4 \text{ K}.$$

Daraus ergibt sich mit der Boltzmannschen Gaskonstanten $R=8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ die Aktivierungsenergie Q zur Bildung der Reaktionszone an der Grenzfläche der Keramik in Lötverbindungen zwischen Ti-metallisiertem SiC und dem Stahl Fe510 mit dem Lot AgCu28. Sie beträgt

$$Q=294 \text{ kJ/mol}.$$

Dieser Wert liegt etwas höher als die Aktivierungsenergie zur Bildung der Reaktionszone in aktivgelöteten Si_3N_4 -Verbindungen mit AgCuTi-Loten ($Q=210\dots237 \text{ kJ/mol}$) /31/, aber niedriger als mit CuTi5 (318 kJ/mol) und CuV3 (342 kJ/mol) /33, 37/.

Aus dem Ordinatendurchgang der Linearfunktion ergibt sich außerdem

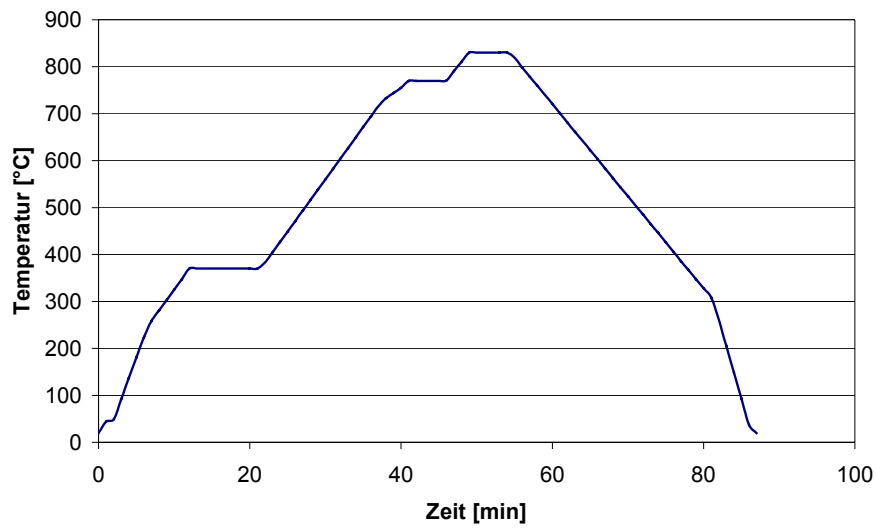
$$k'' = 9.42 \cdot 10^7 \text{ } \mu\text{m}$$

bzw. mit (6.11) $k'' = \sqrt{2 K_0 t}$

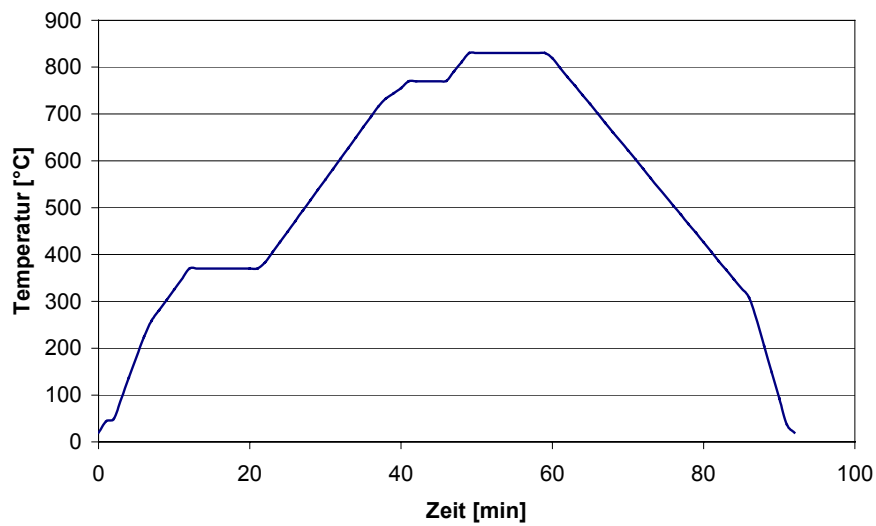
$$K_0=7.4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}.$$

6.3.2 Vorhersage von Reaktionszonendicken

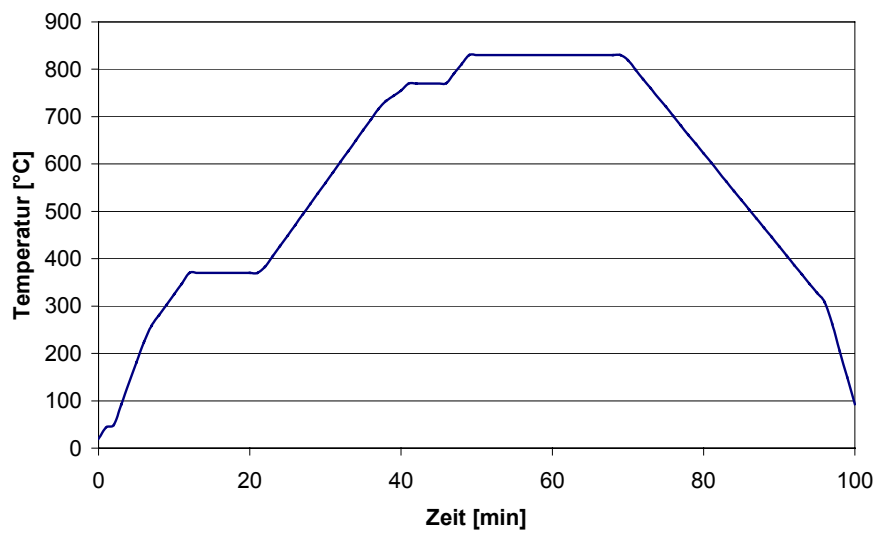
Damit sind alle erforderlichen Größen bekannt, um mittels Gleichung (6.16) das Reaktionszonenwachstum von Lötverbindungen zwischen Ti-metallisiertem SiC und Fe510 mit dem Lot AgCu28 für beliebige Lötzyklen vorhersagen zu können. Die Berechnung erfolgt für die Löttemperatur 830°C mit 5, 10 und 20 Minuten Haltezeit.



a) 830°C, 5 min



b) 830°C, 10 min



c) 830°C, 20 min

Bild 6.3: Temperaturzyklen zur Berechnung der Reaktionszonendicke

Dabei wird im Vakuum von 10^{-4} Pa mit 20 K/min auf 770°C geheizt, 10 min gehalten, um die Proben gleichmäßig durchzuwärmen, anschließend auf die Löttemperatur von 830°C geheizt und 5, 10 bzw. 20 min auf der Löttemperatur gehalten. Die Abkühlung erfolgt zunächst langsam mit ca. 20 K/min. Ab 300°C wird die Ofenkammer mit Argon geflutet, um den Abkühlprozeß zu beschleunigen. In Bild 6.3 sind die entsprechenden Lötzyklen dargestellt.

Die Temperatur-Zeit-Verläufe werden während des Lötprozesses im Abstand von 60 Sekunden von der Ofensteuerungssoftware aufgezeichnet und in eine Datei geschrieben. Diese Datei mit dem Temperaturzyklus $T(t)$ wird in das Auswertprogramm eingelesen und darin mit Gleichung (6.15)

$$x^2 = 2 \int_t K'(T(t)) dt$$

die Reaktionszonendicke berechnet (Tabelle 6.1). Die Vorgehensweise wird am Beispiel der Probe 830°C , 5 min exemplarisch erläutert.

Bild 6.4 enthält den Ausschnitt des Temperaturzyklus $T(t)$ oberhalb der Schmelztemperatur des Lotes von 780°C . Die Diffusionsvorgänge bei Temperaturen $<780^{\circ}\text{C}$ sind im Vergleich zu den Diffusionsvorgängen $>780^{\circ}\text{C}$ vernachlässigbar, da Atome in Flüssigkeiten eine deutlich größere Bewegungsfreiheit besitzen als in Festkörpern.

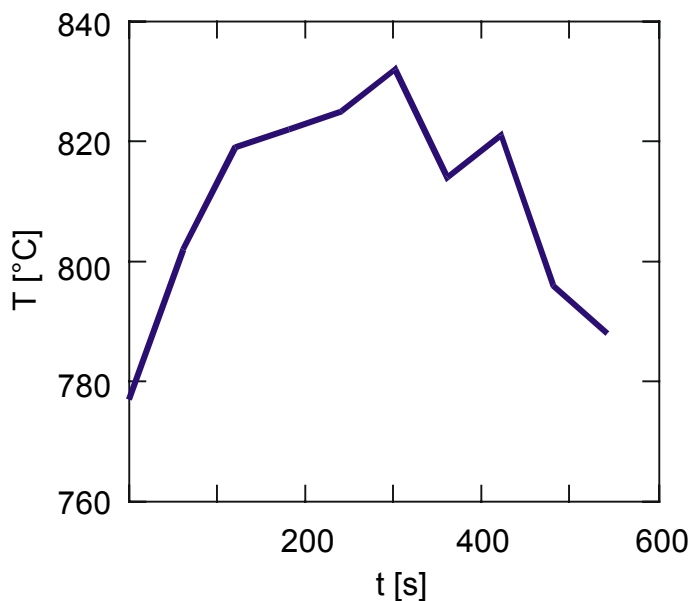


Bild 6.4: Ausschnitt des Temperaturzyklus $T(t)$ der Probe 830°C , 5 min ($T > 780^{\circ}\text{C}$)

Aus $K' = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ wird für jeden Zeitpunkt i des Temperaturzyklus $T(t)$ mit $Q=294$ kJ/mol und $K_0=7.4 \cdot 10^4$ cm^2/s der Parameter K_i' berechnet (Bild 6.5).

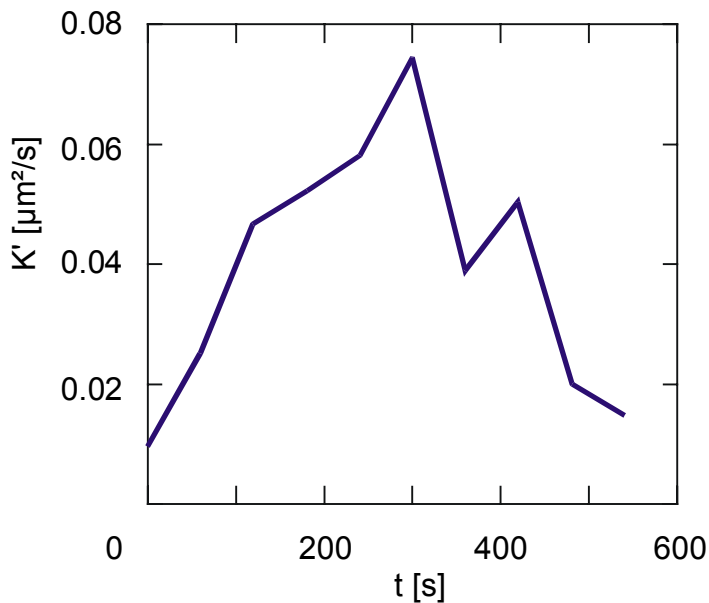


Bild 6.5: $K'(T(t))$ der Probe 830°C, 5 min

Mit der Trapezformel wird das Integral in (6.15) zu

$$\int_t K'(T(t)) dt = \sum_i \left[(K'_{i-1} + K'_i) \frac{\Delta t}{2} \right]$$

Daraus ergibt sich für die Probe 830°C, 5 min eine Reaktionszonendicke von 7 μm .

Analog wurden die Reaktionszonendicken der anderen Proben berechnet. Sie sind in Tabelle 6.2 angegeben.

Tabelle 6.2: Reaktionszonendicke von Lötverbindungen SiC-AgCu28-Fe510 unter Berücksichtigung des Lötzyklus

T [°C]	t [min]	x [μm] (Messung)	x [μm] (Simulation)
830	5	8	7
830	10	11	11
830	20	15	15

Zur Überprüfung des Simulationsprogramms wurden die entsprechenden Lötverbindungen hergestellt und ein Vergleich zwischen den gemessenen und den berechneten Reaktionszonendicken gezogen (Tabelle 6.2). Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

Bei Vernachlässigung des Lötzyklus unter Verwendung des in der Literatur gebräuchlichen Ansatzes (6.1) mit der konstanten Temperatur T und der Haltezeit t

$$x^2 = 2 K' t$$

wird eine zu geringe Reaktionszonendicke berechnet (Tabelle 6.3).

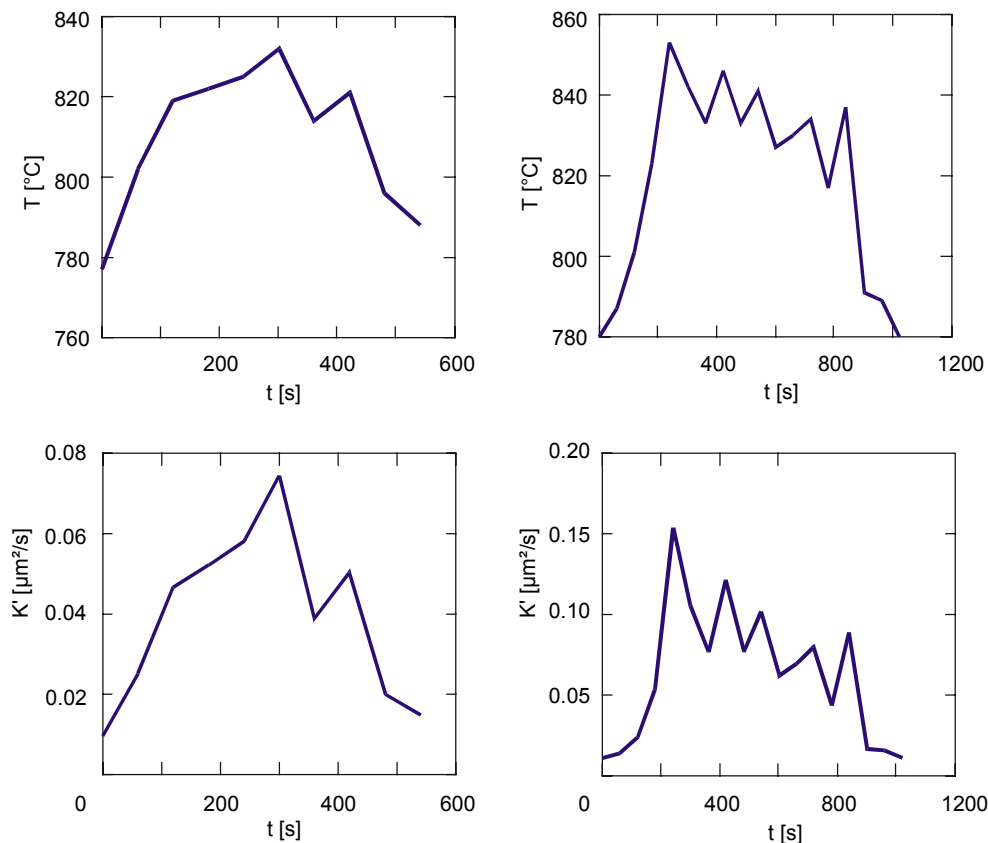
Tabelle 6.3: Reaktionszonendicke von Lötverbindungen SiC-AgCu28-Fe510 unter Vernachlässigung des Lötzyklus

T [°C]	t [min]	x [µm] (Messung)	x [µm] (berechnet)
830	5	8	7
830	10	11	9
830	20	15	13

Wenn die Schwankungen der Temperatur während der Haltezeit gering sind, ergibt sich bei gleichen Aufheiz- und Abkühlraten ein konstanter Wert für den Anteil des Reaktionszonenwachstums, der während des Aufheizens und Abkühlens entsteht. Für Lötverbindungen zwischen Ti-metallisiertem SiC und Fe510 mit dem Lot AgCu28 beträgt er 2 µm bei einer Löttemperatur von 830°C und einer Heiz- und Abkühlrate von 20 K/min. Damit ergibt sich die Reaktionszonendicke zu

$$x = \sqrt{2 K' t} + 2 \mu\text{m}, K' = 0.07 \mu\text{m}^2/\text{s}. \quad (6.17)$$

Aus Gleichung (6.1) ist erkennbar, daß der Parameter K' exponentiell von der Temperatur abhängig ist. Deshalb reagiert K' sensibel auf Temperaturschwankungen. Das ist in Bild 6.6 exemplarisch für die Temperaturzyklen 830°C, 5 min (Bild a) und 830°C, 10 min (Bild b) dargestellt.



a) 5 min Haltezeit

b) 10 min Haltezeit

Bild 6.6: Temperaturabhängigkeit von K' (Solltemperatur 830°C)

Für die Anwendung der Gleichungen (6.1) und (6.17) ist es deshalb erforderlich, daß die Löttemperatur konstant gehalten wird. Diese unterliegt jedoch immer gewissen

Schwankungen (Bild 6.6). Insbesondere bei den für kurze Haltezeiten typischen Abweichungen von der Sollkurve ist der Ansatz (6.15) zur Vorhersage der Reaktionszonendicke besser geeignet als (6.1), da hier oft kaum von einer Haltezeit bei Löttemperatur gesprochen werden kann.

6.3.3 Parametervariationen

Die Bestimmung der Reaktionszonendicke x der Proben, mit denen K_0 und Q berechnet wird, ist mit einem Fehler Δx von maximal $1 \mu\text{m}$ behaftet. Es sind Proben, die bei Löttemperaturen von 800 , 810 und 830°C und einer Haltezeit von 10 Minuten gelötet wurden. Im folgenden wird untersucht, welchen Einfluß dieser Fehler auf die Vorhersage der Reaktionszonendicke besitzt.

Da die Aktivierungsenergie Q aus dem Anstieg der Geraden im $1/T$ - $\ln x$ -Diagramm ermittelt wird, ist der Fehler von Q abhängig davon, wie stark der Meßfehler von x den Anstieg verändert. Wenn der Meßfehler zu einer Parallelverschiebung der Geraden führt, etwa dadurch, daß alle Werte zu hoch oder zu niedrig gemessen werden, dann wird die Bestimmung der Aktivierungsenergie nicht beeinflusst.

Deshalb werden hier die Extremfälle untersucht, die mit einer Änderung des Anstiegs der Geraden verbunden sind. Unter der Annahme eines maximalen Meßfehlers von $\Delta x = 1 \mu\text{m}$ ergeben sich die in Tabelle 6.4 aufgeführten Varianten. Variante 1 führt zu einem stärkeren, Variante 2 zu einem geringeren Anstieg.

Tabelle 6.4: Variation der Reaktionszonendicke

T [$^\circ\text{C}$]	x [μm] (Messung)	x [μm] (Variante 1)	x [μm] (Variante 2)
800	7	6	8
810	8	7	9
830	11	12	10

Mit diesen Eingabegrößen für 800 , 810 und 830°C bei einer Haltezeit von 10 Minuten ergeben sich für die in 6.3.2 untersuchten Lötzyklen die in Tabelle 6.5 dargestellten Reaktionszonendicken. Die Abweichungen bei der Vorhersage von Reaktionszonendicken infolge von Δx sind gering (Tabelle 6.5).

Tabelle 6.5: Einfluß von Δx auf die Vorhersage von Reaktionszonendicken

T [$^\circ\text{C}$]	t [min]	x [μm] (Messung)	x [μm] (Variante 0)	x [μm] (Variante 1)	x [μm] (Variante 2)
830	5	8	7	6	7
830	10	11	11	12	10
830	20	15	15	14	13

Auch der Meßfehler der Temperatur ΔT geht in die Simulationen ein. Unter der Annahme eines maximalen Meßfehlers von $\Delta T = 5 \text{ K}$ ergeben sich 2 Varianten mit maximaler Abweichung, indem zu der mittleren Temperatur, bei der die Reaktionszonendicke gemessen wurde, 5 K addiert und von den anderen beiden Temperaturen 5

K subtrahiert werden (Variante 3) bzw. indem von der mittleren Temperatur 5 K subtrahiert und den anderen Temperaturen 5 K addiert werden (Tabelle 6.6). Daraus ergeben sich aber nur geringe Abweichungen bei der Vorhersage von Reaktionszonendicken, weil sich der Anstieg der Interpolationsgeraden kaum ändert (Tabelle 6.7).

Tabelle 6.6: Varianten zur Untersuchung von ΔT

Variante 0	Variante 3	Variante 4
T [°C]	T [°C]	T [°C]
800	795	805
810	815	805
830	825	835

Tabelle 6.7: Einfluß von ΔT auf die Vorhersage von Reaktionszonendicken

T [°C]	t [min]	x [μm] (Messung)	x [μm] (Variante 0)	x [μm] (Variante 3)	x [μm] (Variante 4)
830	5	8	7	7	8
830	10	11	11	12	13
830	20	15	15	15	16

Weitere Varianten, die zu einer Änderung des Anstiegs der Interpolationsgeraden führen, sind in Tabelle 6.8 aufgeführt. Auch dabei ist der Einfluß auf die Vorhersage von Reaktionszonendicken gering (Tabelle 6.9).

Tabelle 6.8: Varianten zur Untersuchung von ΔT

Variante 0	Variante 5	Variante 6	Variante 7	Variante 8
T [°C]	T [°C]	T [°C]	T [°C]	T [°C]
800	795	805	795	805
810	805	815	815	805
830	835	825	835	825

Tabelle 6.9: Einfluß von ΔT auf die Vorhersage von Reaktionszonendicken

T [°C]	t [min]	x [μm] (Messung)	x [μm] (Var. 0)	x [μm] (Var. 5)	x [μm] (Var. 6)	x [μm] (Var. 7)	x [μm] (Var. 8)
830	5	8	7	8	8	8	8
830	10	11	11	12	14	12	14
830	20	15	15	16	17	15	17

6.4 Vergleich mit Aktivlötverbindungen

Im Gegensatz zu den Lötverbindungen zwischen Ti-metallisiertem SiC und Fe510, bei denen sich eine Reaktionszone mit einer Dicke von einigen μm ausbildet, ist die Reaktionsschichtdicke von Aktivlötverbindungen zwischen SiC und Fe510 deutlich geringer als $1 \mu\text{m}$ und damit durch eine Gefügeanalyse nicht feststellbar. Das zeigen systematische Untersuchungen an Aktivlötverbindungen zwischen SiSiC bzw. SSiC und Fe510 (Tabelle 6.10) bei einer Löttemperatur von 850°C und einer Haltezeit von 10 Minuten.

Tabelle 6.10: Untersuchte Aktivlötverbindungen

Lot	SSiC	SiSiC
AgCu20In5Ti3	x	x
AgCu27Ti3	x	x
PbIn4Ti4	x	x
AgCu20In5Ti3 (Paste)	x	x
AgCu28Ti2	x	x

Daraus kann aber nicht die Schlußfolgerung gezogen werden, daß keine Reaktionszone existiert. Denn zur Ausbildung einer Lötverbindung mit einem keramischen Fügepartner ist es erforderlich, daß die Grenzfläche der Keramik durch chemische Reaktionen derart umgewandelt wird, daß eine metallähnliche Struktur entsteht. Andernfalls kann das Lot mit seiner metallischen Atombindung die Keramik mit ihrer überwiegend ionischen bzw. kovalenten Bindung nicht benetzen und somit keine Lötverbindung entstehen.

Auch bei höheren Löttemperaturen und längeren Haltezeiten ist das Reaktionszonenwachstum sehr gering. So werden in /31/ und /33/ Lötversuche mit den Aktivloten AgCuTi3, AgCuHf3 und AgCuInTi3 bei einer Löttemperatur von 1000°C und Haltezeiten bis zu 5 Stunden beschrieben. Bei allen Proben ist die Reaktionszonendicke kleiner als $2 \mu\text{m}$.

6.5 Folgerungen

Beim Löten von Ti-metallisiertem SiC mit Silber-Kupfer-Loten wächst die Reaktionszonendicke x während der Haltezeit t bei einer konstanten Löttemperatur nach $x \sim t^{1/2}$. Aber auch das Aufheizen und Abkühlen oberhalb der Schmelztemperatur des Lotes trägt zum Reaktionszonenwachstum. Für definierte Aufheiz- und Abkühlraten ist dieser Anteil konstant und kann berechnet werden. So ergibt sich für das Löten von Ti-metallisiertem SiC und Fe510 mit dem Lot AgCu28 bei einer Löttemperatur von 830°C und einer Heiz- und Abkühlrate von 20 K/min ein Anteil des Heizens und Abkühlens von $2 \mu\text{m}$. Die Reaktionszonendicke ergibt sich zu

$$x = \sqrt{2 K' t} + 2 \mu\text{m}, \quad K' = 0.07 \mu\text{m}^2/\text{s}.$$

Diese Gleichung gilt jedoch nur für eine konstante Löttemperatur, da der Wachstumskoeffizient K' exponentiell von der Temperatur abhängig ist und somit sensibel auf Temperaturschwankungen reagiert. Diese lassen sich jedoch beim Löten nicht

vermeiden, so daß es insbesondere bei kurzen Haltezeiten besser ist, den Temperaturzyklus zu berücksichtigen. Damit wird es möglich, die Reaktionszonendicken beliebiger Temperaturzyklen vorherzusagen.

Mit dem hier entwickelten Modell kann in-situ in die Steuerung des Lötprozesses eingegriffen werden, falls Ist- und Sollkurve stark voneinander abweichen. Dabei läßt sich in Echtzeit ein äquivalenter Lötzyklus berechnen, der die gleichen Diffusionsprozesse bewirkt, wie der ursprünglich vorgesehene. Das Modell kann somit dazu beitragen, Ausschuß zu vermeiden.

Im Gegensatz zum Löten von Ti-metallisiertem SiC bildet sich beim Aktivlöten von SiC nur eine sehr dünne Reaktionsschichtdicke aus, die durch metallografische Analysen nicht feststellbar ist. Dennoch muß diese Reaktionszone existieren, da andernfalls aufgrund der unterschiedlichen Atombindung von Keramik und Lot keine Lötverbindung entstehen kann.

7 Ausbildung von Reaktionsphasen

Neben der im vorangehenden Abschnitt dargestellten Berechnung der Dicke der Reaktionszonen in Metall-Keramik-Verbindungen ist es auch möglich, mittels thermodynamischer Berechnungen auf die darin enthaltenen Reaktionsprodukte zu schließen. Sie gestatten die Vorhersage chemischer Reaktionen in Abhängigkeit von den Reaktionspartnern, den Temperatur- und den Druckverhältnissen.

In binären Modellen lassen sich Transportvorgänge und Reaktionen relativ einfach beschreiben. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist das System vollständig durch seine Thermodynamik bestimmt und die Bildung neuer Phasen kann aus dem Phasendiagramm vorhergesagt werden.

Im Gegensatz zu binären Systemen kann in Multikomponentensystemen Diffusion entgegen des Konzentrationsgradienten einer Komponente auftreten, weil die Diffusion immer in Richtung sinkender Aktivität der Komponente auftritt. Während bei binären Systemen die Richtungen des Aktivitäts- und des Konzentrationsgradienten übereinstimmen, können sie in Multikomponentensystemen unterschiedliche Richtungen besitzen, weil der Fluß einer diffundierenden Komponente nicht nur durch seinen eigenen Konzentrationsgradienten bestimmt wird, wie bei binären Systemen, sondern auch durch die Konzentrationsgradienten aller anderen Komponenten, die sich jedoch zeitlich und örtlich ändern /80/.

Die Aktivität a_A einer Komponente ist ein Maß für ihre partielle molare freie Enthalpie. Die lokalen Änderungen der partiellen molaren freien Enthalpie der verschiedenen Komponenten sind die treibenden Kräfte einer chemischen Reaktion /81/.

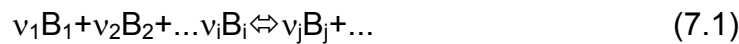
Metall-Keramik-Systeme enthalten mehr als zwei Elemente. In diesen Multikomponentensystemen kann aufgrund der Komplexität der Systeme aus den entsprechenden Phasendiagrammen - wenn überhaupt vorhanden - nicht eindeutig auf die resultierenden Reaktionsprodukte geschlossen werden. Deshalb ist es in Multikomponentensystemen nur möglich, die sich unter bestimmten Bedingungen einstellenden chemischen Reaktionen abzuschätzen.

7.1 Berechnungsmodelle

Grundlage der Vorhersage von Reaktionsprodukten beim Löten von Metall und Keramik sind die Bestimmung und der Vergleich der Gibbsschen freien Reaktionsenthalpien für theoretisch mögliche Reaktionen. Aus dieser Größe läßt sich abschät-

zen, welche dieser Reaktionen thermodynamisch günstige Bedingungen vorfinden und deshalb auch unter den gegebenen Bedingungen ablaufen werden. Die Reaktionspartner reagieren, wenn sich dabei die Gibbs'sche freie Energie des Systems verringert. Aufgrund der großen Anzahl der beteiligten Elemente kann jedoch nicht die Fülle sämtlicher beim Löten von Metall und Keramik theoretisch auftretender chemischer Reaktionen untersucht werden, sondern es ist eine sinnvolle Beschränkung auf eine Auswahl wesentlicher Reaktionen nötig.

Eine Reaktion zwischen den Stoffen B_i kann durch die chemische Gleichung



beschrieben werden, worin v_i die Molzahlen bezeichnet. Die molare freie Enthalpie $G_i^0(T)$ des Stoffes i ist definiert zu /43/

$$G_i^0(T) = H_i^0(T) - T S_i^0(T) \quad (7.2)$$

mit $H_i^0(T)$... molare Enthalpie des reinen Stoffes i bei einem Druck von $1.013 \cdot 10^5$ Pa und $S_i^0(T)$... molare Entropie des reinen Stoffes i bei einem Druck von $1.013 \cdot 10^5$ Pa.

Die freie Standard-Reaktionsenthalpie bzw. die Änderung der freien Enthalpie $\Delta G_r^0(T)$ einer Reaktion r bei dem Standarddruck $1.013 \cdot 10^5$ Pa (1013 mbar) ergibt sich zu /43/

$$\Delta G^0(T) = \sum_j v_j G_{j(\text{Produkte})}^0(T) - \sum_i v_i G_{i(\text{Reaktanden})}^0(T). \quad (7.3)$$

Die freien molaren Enthalpien $G^0(T)$ zahlreicher Stoffe sind in /43/ tabelliert. Die freien Enthalpien verhalten sich nahezu proportional zur Temperatur und können deshalb auch linear interpoliert werden /43/

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K. \quad (7.4)$$

K ... Gleichgewichtskonstante

Chemische Reaktionen verlaufen sowohl von links nach rechts als auch von rechts nach links. Die Geschwindigkeiten beider Teilreaktionen sind jedoch im allgemeinen unterschiedlich, so daß sich eine Endlage einstellt, die zu einer Seite verschoben ist. In diesem dynamischen Gleichgewicht sind die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen im Mittel gleich.

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist proportional den aktiven Massen der Reaktionsteilnehmer. Daraus läßt sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion berechnen. Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion aus den Aktivitäten der Einzelkomponenten /43/

$$K = \frac{\prod_j a_{B_j(\text{Produkte})}^{v_j}}{\prod_i a_{B_i(\text{Reaktanden})}^{v_i}}. \quad (7.5)$$

Für gelöste Phasen nimmt man häufig an, daß deren Aktivität ihrem molaren Anteil entspricht /80/. Die Aktivität reiner Stoffe bei Standarddruck ist per Definition gleich 1. Bei technischen Anwendungen wird im allgemeinen mit dem idealen Gasgesetz die Aktivität gasförmiger Komponenten gleich ihrem Partialdruck gesetzt /43, 80/. Die Aktivität der Komponenten kondensierter Phasen ist nur in geringem Maße druckabhängig. Da diese Werte meist unbekannt sind und in den meisten Fällen vernachlässigt werden können /80/, wird deren Aktivität im allgemeinen gleich 1 gesetzt.

Damit ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K unter der Bedingung, daß Druck und Temperatur konstant sind, aus den Partialdrücken der gasförmigen Komponenten

$$K = \frac{\prod_j (p_{B_j} / p_{B_j}^0)_{(\text{Produkte})}^{v_j}}{\prod_i (p_{B_i} / p_{B_i}^0)_{(\text{Reaktanden})}^{v_i}} \quad (7.6)$$

p_{B_i} ... Partialdruck der gasförmigen Komponente B_i

Die Änderung der freien Enthalpie einer Reaktion ergibt sich mit Gleichung (7.6) in (7.4) zu

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod_j (p_{B_j} / p_{B_j}^0)_{(\text{Produkte})}^{v_j}}{\prod_i (p_{B_i} / p_{B_i}^0)_{(\text{Reaktanden})}^{v_i}} \quad (7.7)$$

Im Gleichgewichtszustand müssen die Bedingungen, daß die Entropie maximal und die Enthalpie minimal ist, erfüllt sein. Daraus folgt $\Delta G=0$ bzw. mit (7.4)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (7.8)$$

Aus dieser Gleichung kann man bei bekannter Temperatur für chemische Reaktionen die Gleichgewichts-Partialdrücke der gasförmigen Komponenten berechnen. Damit ist die Vorhersage möglich, unter welchen Temperatur-Druck-Verhältnissen die angegebene Reaktion von links nach rechts bzw. von rechts nach links verläuft, d.h. unter welchen Bedingungen sich bestimmte Phasen bilden bzw. zersetzen.

7.2 Reaktionen des Aktivelements

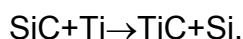
Die Reaktionen des Aktivelements mit den Elementen der Keramik sind für das Löten von Keramik sehr bedeutsam. Deshalb sollen diese Reaktionen näher untersucht und am Beispiel des Titan gezeigt werden, wie thermodynamische Berechnungen zur Vorhersage von Reaktionsprodukten unter Berücksichtigung bestimmter Temperatur- und Druckverhältnisse genutzt werden können.

Dabei ist eine Beschränkung auf einige ausgewählte Reaktionen nötig, da durch die Vielzahl der beteiligten Elemente eine unübersehbare Fülle von Reaktionen möglich ist, die in ihrer Komplexität nicht vollständig erfaßt werden können.

7.2.1 Mögliche Reaktionen für Ti und SiC

Reaktionsprodukte von Ti und SiC sind TiC_{1-x} und die Silizide Ti_5Si_3 , $TiSi$ und $TiSi_2$. TiC_{1-x} repräsentiert nichtstöchiometrische Zusammensetzungen von TiC, wobei x zwischen 0 und 0.5 liegen kann.

Eine mögliche Reaktion für Siliziumkarbid und Titan ist



Nach Gleichung (7.3) ergibt sich die freie molare Enthalpie dieser Reaktion bei der Löttemperatur von 830 °C (1100 K) zu

$$\Delta G^0(T) = \sum_j v_j G_{j(\text{Produkte})}^0(T) - \sum_i v_i G_{i(\text{Reaktanden})}^0(T)$$

$$\Delta G_{\text{TiC}}^0(T_{\text{Löt}}) = 1 \cdot G_{\text{TiC}}^0(T_{\text{Löt}}) + 1 \cdot G_{\text{Si}}^0(T_{\text{Löt}}) - 1 \cdot G_{\text{SiC}}^0(T_{\text{Löt}}) - 1 \cdot G_{\text{Ti}}^0(T_{\text{Löt}})$$

$$\Delta G_{\text{TiC}}(1100\text{K}) = -107\text{kJ/mol.}$$

Diese Reaktion ist nicht druckabhängig. Deshalb ist $\Delta G = \Delta G^0$. Die freien molaren Enthalpien G der einzelnen Phasen können Tabellenwerken (z.B. /43/) entnommen oder aus Gleichung (7.2) berechnet werden. Das durch die Reaktion frei gewordene Silizium kann mit Titan verschiedene Silizide bilden. Für diese Reaktionen lassen sich analog die freien molaren Enthalpien berechnen. Um einen Vergleich zu ermöglichen, werden die Berechnungen auf ein Atom Titan bezogen.



(ΔG bei 1100K, auf 1 Atom Ti bezogen)

Der Vergleich der freien molaren Reaktionsenthalpien zeigt, daß diese drei Reaktionen zur Bildung von Titansiliziden thermodynamisch ähnlich günstige Bedingungen haben. Daraus ist zu schließen, daß SiC mit Ti zunächst TiC und Si ausbildet und das frei gewordene Si mit Ti Silizide bildet. Die Reaktionszone wird also Titansilizide neben Titankarbid enthalten (Bild 7.1).

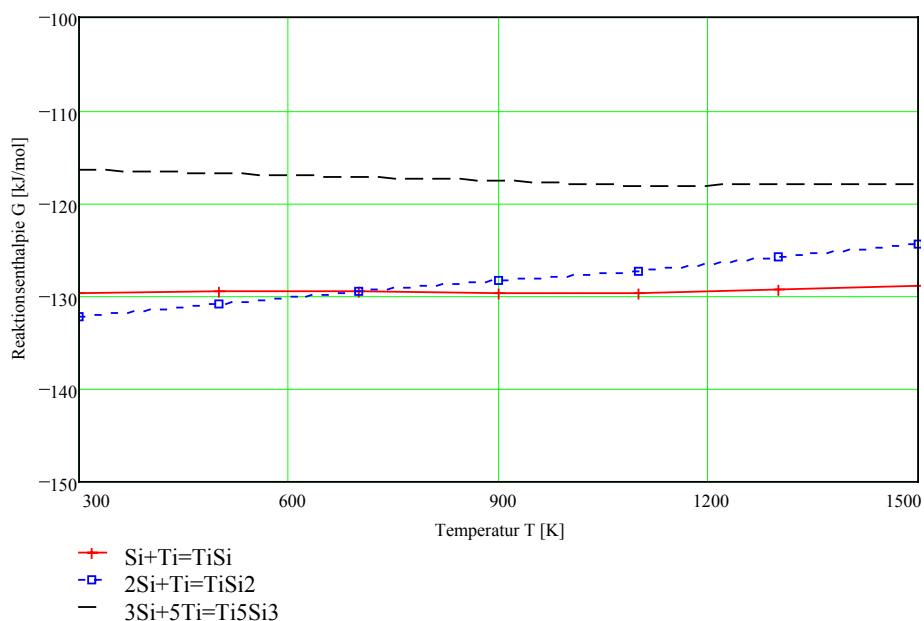


Bild 7.1: Freie Reaktionsenthalpien ΔG zur Bildung von Titansiliziden aus Si und Ti in Abhängigkeit von der Temperatur

Ein weiterer denkbarer Reaktionsmechanismus für Siliziumkarbid und Titan ist die direkte Bildung von Titansiliziden aus Siliziumkarbid und Titan.



(ΔG bei 1100K, auf 1 Atom Ti bezogen)

Dabei wird Kohlenstoff freigesetzt, der mit dem Aktivelement Titankarbide bilden kann.



Ein Vergleich der Reaktionsenthalpien zeigt, daß dieser Reaktionsmechanismus weniger wahrscheinlich ist, als der oben beschriebene. Der positive Wert für ΔG zur Bildung von TiSi_2 und Graphit deutet darauf hin, daß diese Reaktion unter den Lötbedingungen nicht stattfindet (Bild 7.2).

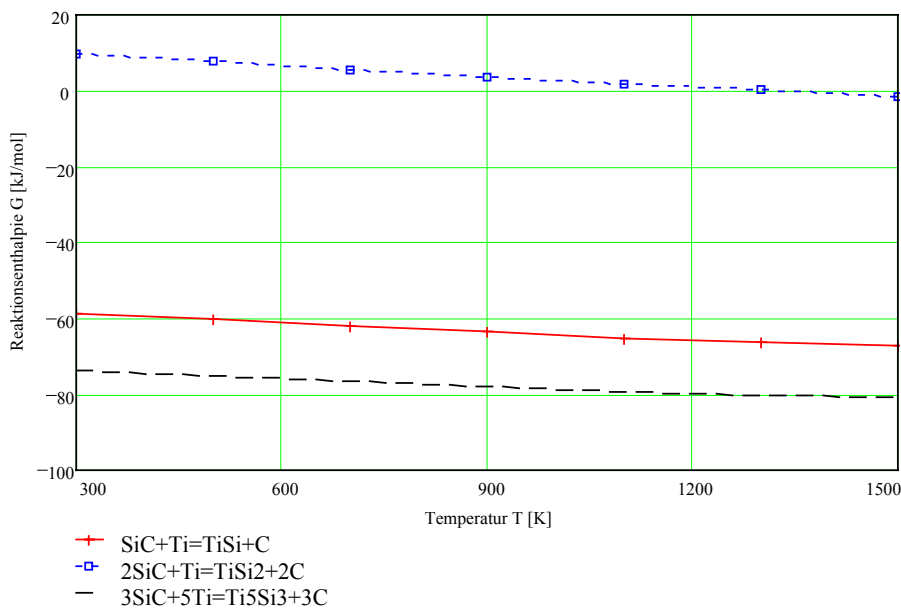


Bild 7.2: Freie Reaktionsenthalpien ΔG zur Bildung von Titansiliziden aus SiC und Ti in Abhängigkeit von der Temperatur

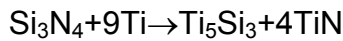
7.2.2 Mögliche Reaktionen für Ti und Si_3N_4

Zwischen Si_3N_4 und Titan können bei der Löttemperatur 830°C (1100 K) und bei dem Standarddruck $1.013 \cdot 10^5$ Pa folgende Reaktionen ablaufen (ΔG bezogen auf 1 Atom Ti):



Das freigesetzte Silizium wird mit Titan die im vorigen Abschnitt beschriebenen Reaktionen zur Bildung von Titansiliziden eingehen. Weiterhin sind folgende Reaktionen möglich (Bild 7.3):





$$\Delta G^0_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} = -127 \text{ kJ/mol}$$

(ΔG^0 bei 1100K und $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, auf 1 Atom Ti bezogen)

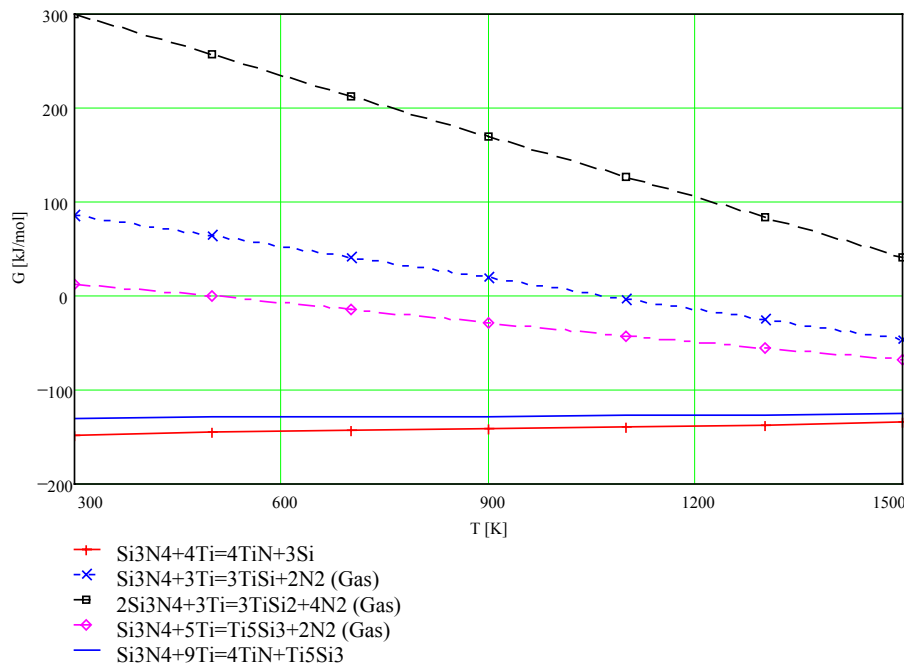
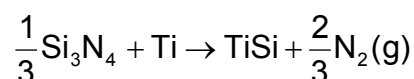


Bild 7.3: Freie Reaktionsenthalpien ΔG zur Bildung von Titansiliziden aus Si_3N_4 und Ti in Abhängigkeit von der Temperatur

Es ist zu erkennen, daß die Reaktionen zur Bildung von $\text{TiN} + \text{Si}$ und $\text{TiN} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$ thermodynamisch günstige Bedingungen vorfinden. Diese Reaktionen sind nicht druckabhängig ($\Delta G = \Delta G^0$). Zur Abschätzung der Reaktionen unter Bildung von Gasphasen ist es jedoch notwendig, die Partialdrücke der gasförmigen Komponenten zu betrachten ($\Delta G \neq \Delta G^0$). Nach Gleichung (7.7) ergibt sich z.B. für die auf ein Atom Titan bezogene Reaktion zur Bildung von TiSi



$$\Delta G_{\text{TiSi}} = G_{\text{TiSi}} + \frac{2}{3}G_{\text{N}_2} - \frac{1}{3}G_{\text{Si}_3\text{N}_4} - G_{\text{Ti}} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p_0} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Diese Gleichung enthält als Variablen die Temperatur und den N_2 -Partialdruck. Ergeben sich für bestimmte Druck-Temperatur-Verhältnisse negative Werte für ΔG , läuft die Reaktion -wie angegeben- von links nach rechts ab. Ein positiver Wert von ΔG zeigt an, daß die Reaktion von rechts nach links abläuft.

In Bild 7.4 ist die Abhängigkeit der Silizidreaktionen bei der Löttemperatur 830°C (1100K) vom N_2 -Partialdruck dargestellt. Je niedriger der Druck ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit des Eintretens dieser Reaktionen. Es ist zu erkennen, daß diese Reaktionen im Hochvakuum (Gesamtdruck $< 10^{-2} \text{ Pa}$, N_2 -Partialdruck dementsprechend niedriger) thermodynamisch günstige Bedingungen vorfinden.

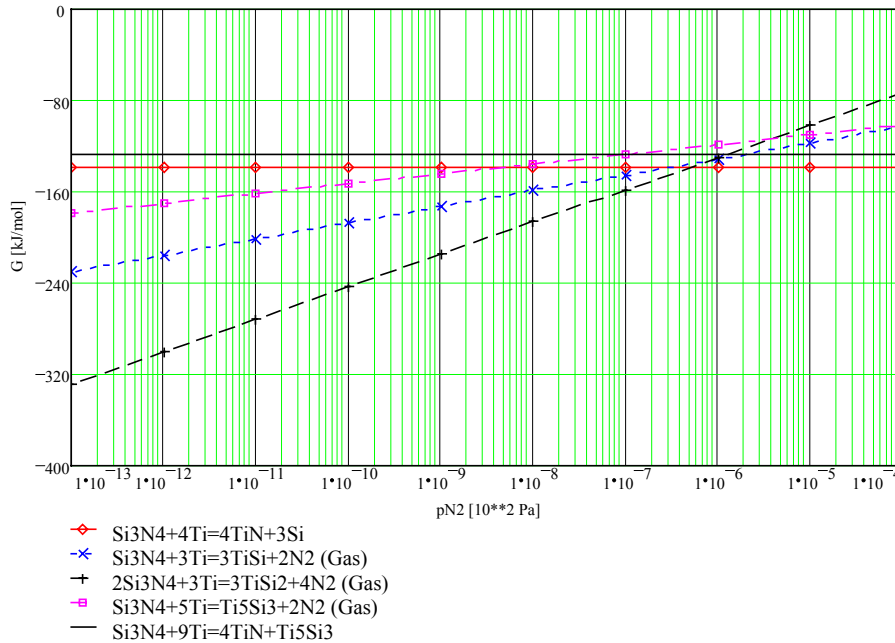


Bild 7.4: Freie Reaktionsenthalpien ΔG für verschiedene Reaktionen von Si_3N_4 und Ti bei Löttemperatur 1100K in Abhängigkeit vom N_2 -Partialdruck

Diese Reaktionen sind auch temperaturabhängig. Sie setzen erst bei der Temperatur ein, bei der $\Delta G < 0$ wird. Das ist bei einem N_2 -Partialdruck von 10^{-4} Pa etwa 300 K für die Bildung von Ti_5Si_3 und N_2 aus Si_3N_4 und Ti, für die Bildung von TiSi etwa 550 K und die Bildung von TiSi_2 etwa 800 K (Bild 7.5).

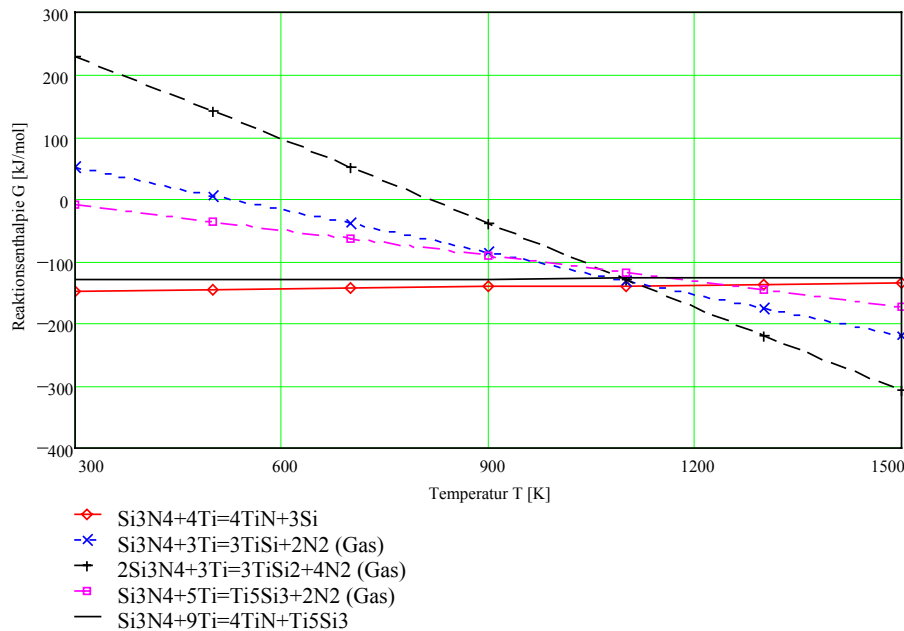
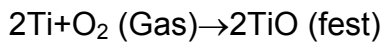


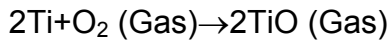
Bild 7.5: Freie Reaktionsenthalpien ΔG zur Bildung von Titansiliziden und -nitriden aus Si_3N_4 und Ti in Abhängigkeit von der Temperatur bei $p_{\text{N}_2} = 10^{-4}$ Pa

7.2.3 Oxidische Reaktionen von Titan

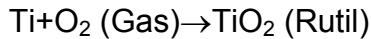
Titan reagiert mit Sauerstoff unter Bildung von Titanoxiden. Diese Reaktionen sind von der Temperatur und dem Druck abhängig. Die Temperaturabhängigkeit ist in Bild 7.6 dargestellt.



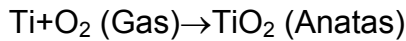
$$\Delta G^0_{\text{TiO}(\text{fest})} = -433 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^0_{\text{TiO}(\text{Gas})} = -91 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^0_{\text{TiO}_2(\text{Rutil})} = -744 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^0_{\text{TiO}_2(\text{Anatas})} = -734 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^0_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = -610 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^0_{\text{Ti}_3\text{O}_5} = -657 \text{ kJ/mol}$$

(ΔG^0 bei 1100K und $1.013 \cdot 10^5$ Pa, auf 1 Atom Ti bezogen)

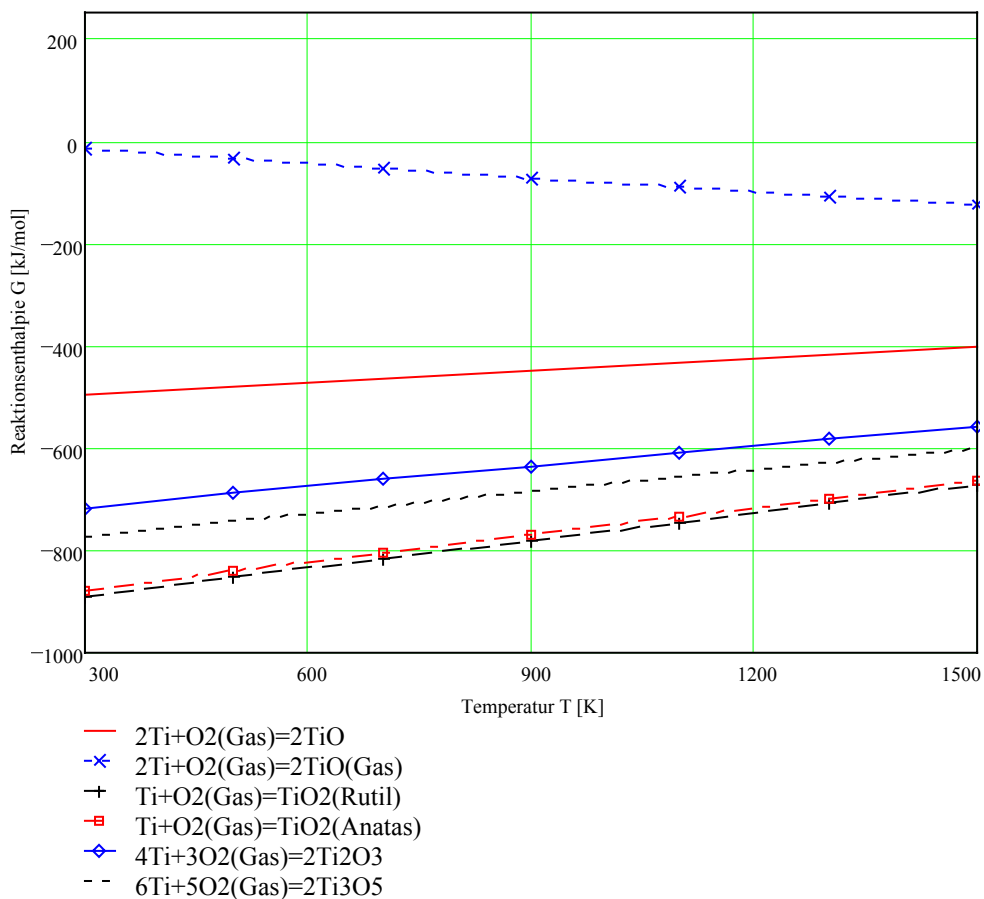


Bild 7.6: Freie Reaktionsenthalpien ΔG zur Bildung von Titanoxiden aus Ti und O_2 in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem O_2 -Partialdruck von 10^{-4} Pa

Neben der Temperaturabhängigkeit ist auch die Druckabhängigkeit zu berücksichtigen. Die Reaktionen besitzen bei der Löttemperatur 1100 K im Druckbereich $p_{\text{O}_2} = (2.54 \cdot 10^{-36} \dots 1.19 \cdot 10^{-30})$ Pa ihre Gleichgewichtslage (Bild 7.7). Bei 1100 K und einem niedrigeren O_2 -Partialdruck als $2.54 \cdot 10^{-36}$ Pa löst sich TiO auf, bei einem höheren O_2 -Partialdruck wird TiO gebildet. Die TiO_2 -Modifikationen Rutil und Anatas

lösen sich bei $1.19 \cdot 10^{-30}$ Pa bzw. $3.75 \cdot 10^{-30}$ Pa auf, Ti_2O_3 bei $7.47 \cdot 10^{-34}$ Pa und Ti_3O_5 bei $1.03 \cdot 10^{-32}$ Pa.

Bild 7.7 zeigt die Abhängigkeit der Bildung von Ti-Oxiden von O_2 -Partialdruck und Temperatur. Im Bereich oberhalb der eingezeichneten Gleichgewichtslinien bilden sich Ti-Oxide, im Bereich darunter zersetzen sie sich.

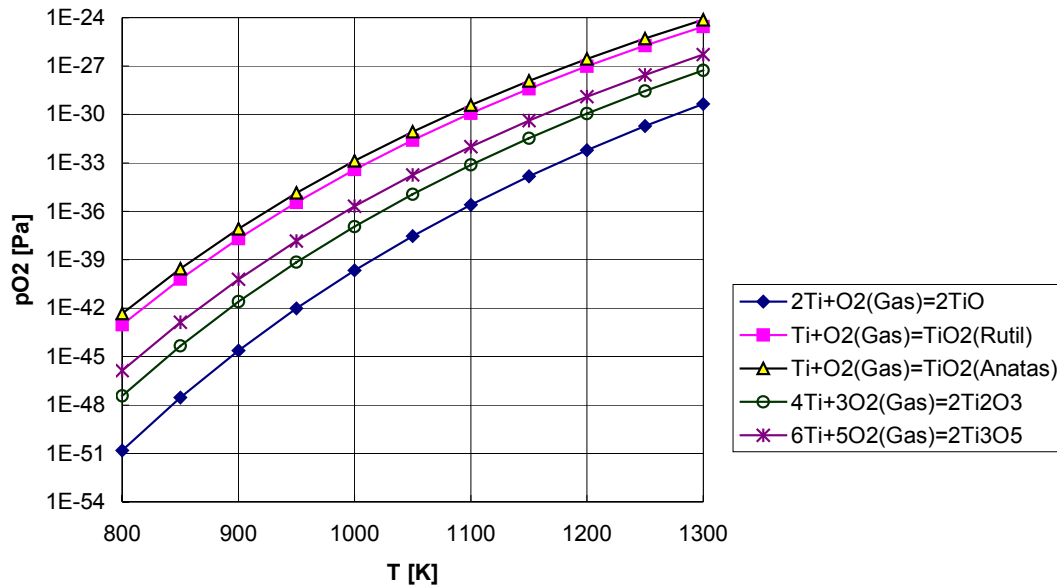
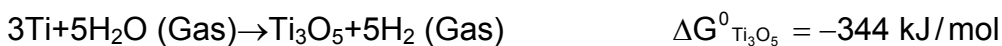
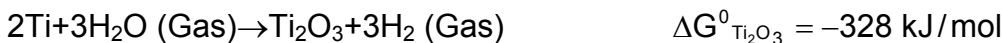
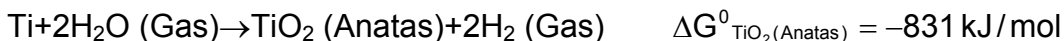
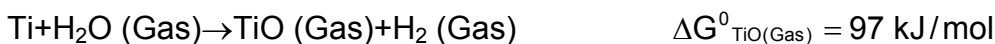
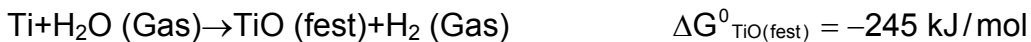


Bild 7.7: Abhängigkeit der Reaktionen zur Bildung von Ti-Oxiden aus Ti und O_2 von Temperatur und O_2 -Partialdruck

Parallel dazu treten Reaktionen zur Bildung bzw. Zersetzung von Ti-Oxiden unter dem Einfluß von Wasserdampf auf.



(ΔG^0 bei 1100 K und $1.013 \cdot 10^5$ Pa, auf 1 Atom Ti bezogen)

Dabei ist die Stabilität der Oxidphasen vom Verhältnis der Drücke p_{H_2O} / p_{H_2} und der Temperatur abhängig (Bild 7.8). Im Bereich oberhalb der eingezeichneten Linien bildet sich das jeweilige Ti-Oxid, unterhalb der Linien tritt Zersetzung auf.

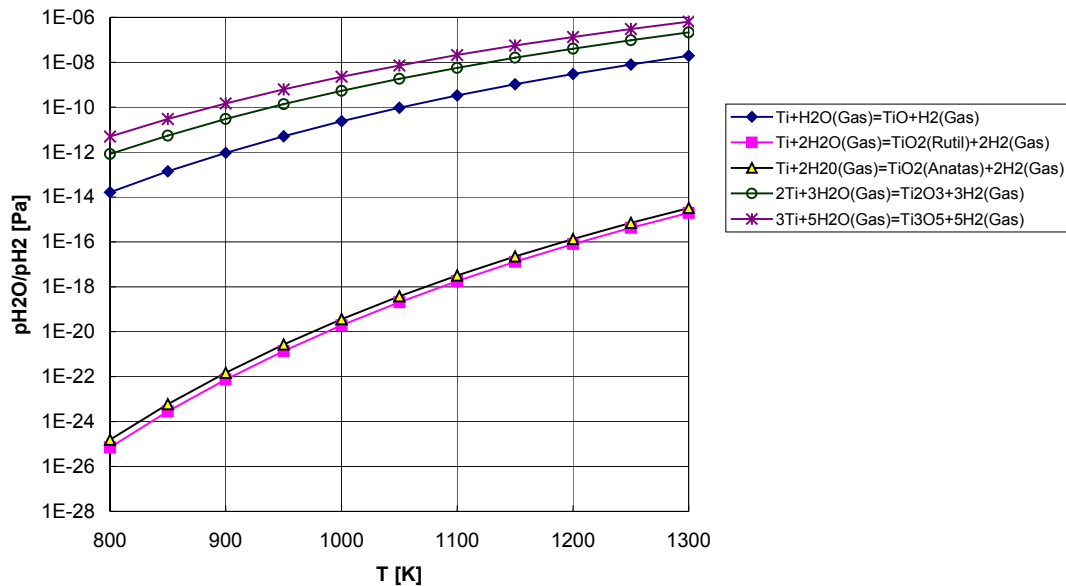


Bild 7.8: Abhängigkeit der Reaktionen zur Bildung von Ti-Oxiden aus Ti und H₂O von Temperatur und H₂O/H₂-Partialdruck

Die erforderlichen niedrigen Drücke zur Unterbindung der Reaktionen von Ti mit O₂ und H₂O sind technisch nicht erreichbar. Es werden sich in den Lötverbindungen auf jeden Fall Titanoxide bilden. Im Hochvakuum 10^{-3} Pa ist die vorhandene Restsauerstoffmenge jedoch gering, so daß sich auch nur kleine Mengen von Ti-Oxiden bilden.

7.3 Phasenanalyse

Die numerisch bestimmten Reaktionsprodukte sind in zahlreichen Veröffentlichungen nachgewiesen worden. So findet sich in /33/ der Nachweis der Phasen TiN bzw. TiC in Lötverbindungen mit Si₃N₄ bzw. SiC sowie der Phasen TiSi, TiSi₂ und Ti₅Si₃ in mit Ti ionenplattierter und wärmebehandelter Keramik. Die Phasen Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₅Si₄ und Ti₂N an mit Ti und Ag beschichteten und im Vakuum wärmebehandelten Si₃N₄-Proben werden in /68/ nachgewiesen. In /69/ wird von der Entstehung der Phase TiN beim Aktivlöten von Nitridkeramik berichtet. Nach /70/ bilden sich beim Löten von Si₃N₄ mit CuTi-Loten Ti-Silizide. In /71/ werden in Si₃N₄-Lötverbindungen mit AgCuTi-Loten die Reaktionsphasen TiN, Ti₅Si₃ und TiSi₂ nachgewiesen, in /31/ die Phasen TiN und Ti₅Si₃.

In der Reaktionszone aktivgelöteter SiC-Keramik wurde TiC an der Grenzfläche zur Keramik /72, 73/ sowie Ti₅Si₃ und Ti₃SiC₂ /74/ nachgewiesen. Die Reaktionsprodukte TiC und Ti₅Si₃ entstehen auch bei einer Wärmebehandlung von Pulvermischungen aus SiC und Ti bei 850°C in einer Argon-Atmosphäre /75/. In /76/ wurden die Reaktionen zwischen SiC und einer Ti-Schicht untersucht. Es bildeten sich TiC, Ti₅Si₃, TiSi₂ und Ti₃SiC₂ aus.

Das Gefüge in Metall-Keramik- bzw. Keramik-Keramik-Lötverbindungen wurde in /82/ untersucht. Danach besteht das Gefüge in mit AgCu₂₇Ti₃ bei 850 °C und 10 min. aktivgelöteten Verbindungen zwischen SiC bzw. Si₃N₄ und X₅NiCo₂₉ 18 aus einer geschichteten Reaktionszone. Bei Verbindungen mit SiC bildet sich an der Keramikseite eine Zone aus Graphit und verschiedenen intermetallischen Verbindungen aus, auf der sich eine TiC-Schicht befindet. Darüber bildet sich eine komplexe Karbidphase M_xC aus, wobei M die Zusammensetzung Si₅Ti₄Fe₃Co₂Ni₆ besitzt. Den Abschluß

der Reaktionszone zum Lot bildet die intermetallische Phase $\text{Si}_2\text{Ti}_6\text{Fe}_8\text{Co}_2\text{Ni}_2$. Bei Si_3N_4 als keramischem Fügepartner bildet sich unmittelbar an der Grenzfläche zur Keramik TiN, gefolgt von einer komplexen Oxidschicht M_xO . Darin hat M ebenfalls die Zusammensetzung $\text{Si}_5\text{Ti}_4\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{Ni}_6$. Zum Lot schließt sich die auch in der Lötverbindung mit SiC gebildete intermetallische Phase $\text{Si}_2\text{Ti}_6\text{Fe}_8\text{Co}_2\text{Ni}_2$ an.

In Keramik-Keramik-Verbindungen bildet sich an den Grenzflächen zur Keramik TiC bzw. TiN. Darüber bildet sich ein komplexes Karbid bzw. Nitrid mit der Zusammensetzung M_xC bzw. M_xN aus, mit $\text{M}=\text{Si}_{1+y}\text{Ti}_5\text{Cu}_{1-y}$. An der Grenzfläche zur Keramik bildet sich die Phase TiCu /82/.

Eigene Untersuchungen an den zur Ermittlung der Reaktionszonendicke hergestellten Lötverbindungen mit dem Lot AgCu28 zwischen Ti-metallisiertem SiC und Fe510 zeigen ebenfalls eine komplexe Reaktionszone. Alle Proben zeigen einen ähnlichen Reaktionszonenaufbau. Die Reaktionszone enthält die Phasen TiSi, CuTiSi, Cu_2TiSi , η'' und eine komplexe intermetallische Phase, die Ti, Si, Ag und Cu enthält (Bild 7.9).

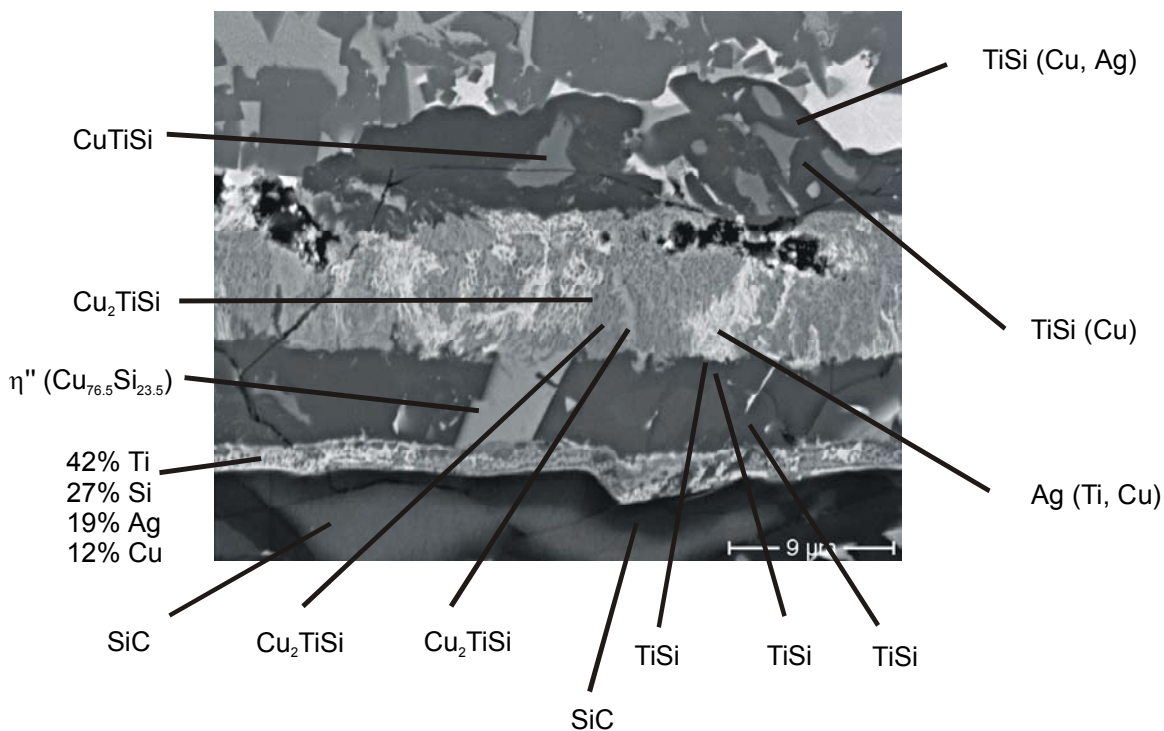


Bild 7.9: Reaktionszone der Lötverbindung SiC_{Ti} -AgCu28-Fe510 (850°C, 1 h)

In der Keramik befindet sich eine Zone mit eingedrungenem Lot, die sich deutlich von der unbeeinflussten Keramik unterscheidet (Bild 7.10). Diese Zone enthält jedoch nicht das Aktivelement Titan. Auch beim Löten von SiC mit AgCu-Aktivloten, die Zr oder Hf enthalten, wird die Keramik massiv von Lotbestandteilen infiltriert /33/.

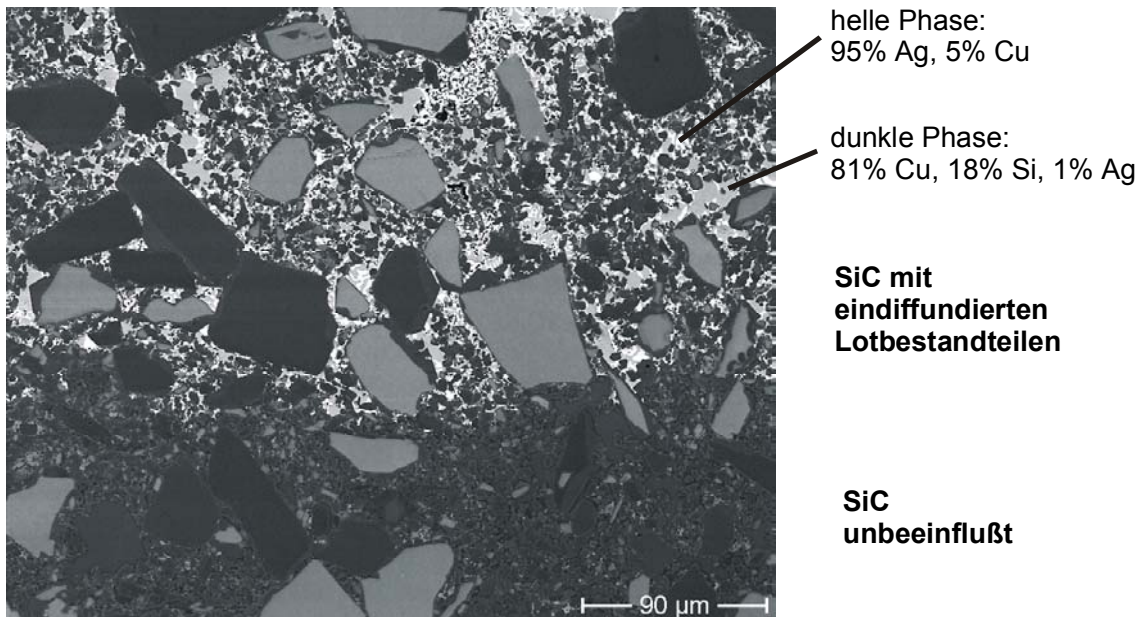


Bild 7.10: Diffusion von Lotbestandteilen in SiC

Es folgt zum Lot ein schmales Band einer intermetallischen Phase, die Ti, Si, Ag und Cu enthält, sowie ein breiteres TiSi-Band, das gelegentlich von η'' -Brücken des Systems CuSi ($\text{Cu}_{76.5}\text{Si}_{23.5}$) durchbrochen wird (Bild 7.9). Daran schließt sich ein Band feindispers verteilter Phasen an. Es enthält u.a. die Phase Cu_2TiSi sowie Ag mit gelösten Anteilen von Ti und Cu.

An der Grenzfläche zum Stahl befindet sich ein weiteres TiSi-Band mit gelösten Cu- und Ag-Anteilen, in das CuTiSi eingelagert ist. Bei den Proben mit 1 h Haltezeit zur Ermittlung der Reaktionskinetik ist das Stahlgefüge an der Grenzfläche zum Lot stark verändert (Bild 7.11). Es enthält zwei dunkle Phasen der Zusammensetzung 79 Atom-% Fe, 21 Atom-% Si und 1 Atom-% Ti und 91 Atom-% Cu, 6 Atom-% Fe, 2 Atom-% Ag und 1 Atom-% Si sowie eine helle Phase mit 89 Atom-% Ag, 7 Atom-% Cu und 4 Atom-% Fe.

Bei kurzer Haltezeit von 10 Minuten treten nicht diese Diffusionsvorgänge in den Stahl auf. Auch hier kann aber das Eindringen von Ag und Cu in die Keramik beobachtet werden. Die sich ausbildende Reaktionszone an der Grenzfläche zur Keramik ist ähnlich wie bei den Proben mit 1 h Haltezeit (Bild 7.12).

An der Grenzfläche der Keramik zum Lot können die Phasen TiSi_2 und ϵ (Cu_4Si) sowie intermetallische Phasen der Zusammensetzung 38 Atom-% Si, 31 Atom-% Ti, 22 Atom-% Fe sowie Spuren von Ag und Cu, 29 Atom-% Si, 8 Atom-% Ti, 6 Atom-% Fe, 6 Atom-% Cu und 81 Atom-% Ag, 15 Atom-% Si und 4 Atom-% Cu analysiert werden.

Es folgt eine stengelige Schicht mit 53 Atom-% Ti, 29 Atom-% Si und 16 Atom-% Cu, anschließend ein TiSi-Band sowie ein SiTiCuFe-Band unterschiedlicher Zusammensetzung. Im Gegensatz zu den Lötproben mit 1 h Haltezeit bleibt das Lotgefüge erhalten. Es enthält jedoch eingelagerte kantige Partikel der ϵ (Cu_4Si)-Phase und einer intermetallischen SiTiFe-Verbindung.

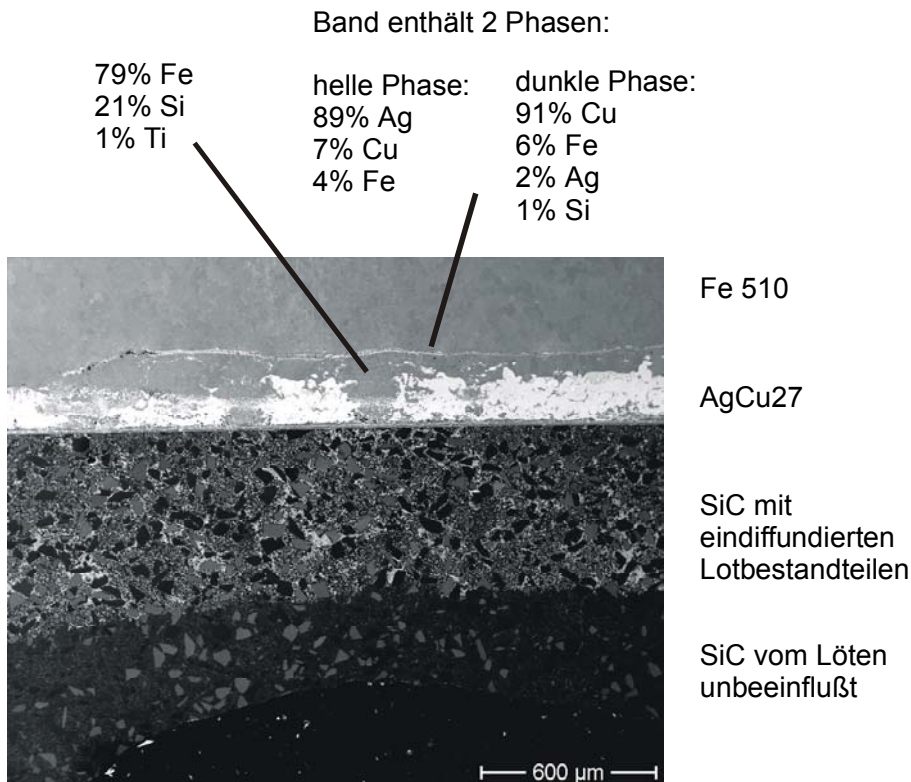


Bild 7.11: Diffusion von Keramik-, Metallisierungs- und Lotbestandteilen in den Stahl Fe 510 bei sehr langer Haltezeit (1 h)

Diese Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse der thermodynamischen Simulationsstudien. Die festgestellten komplexen Phasen können zur Zeit noch nicht durch numerische Simulationen der Reaktionsenthalpien berechnet werden, da zum einen die zu ihrer Bildung erforderlichen Reaktionsmechanismen nicht bekannt sind und zum anderen die zur Berechnung erforderlichen thermodynamischen Daten fehlen. Es wird jedoch davon ausgegangen, daß die in den vorangegangenen Abschnitten berechneten binären Phasen Ausgangsstoffe der nachgewiesenen komplexen Phasen sind.

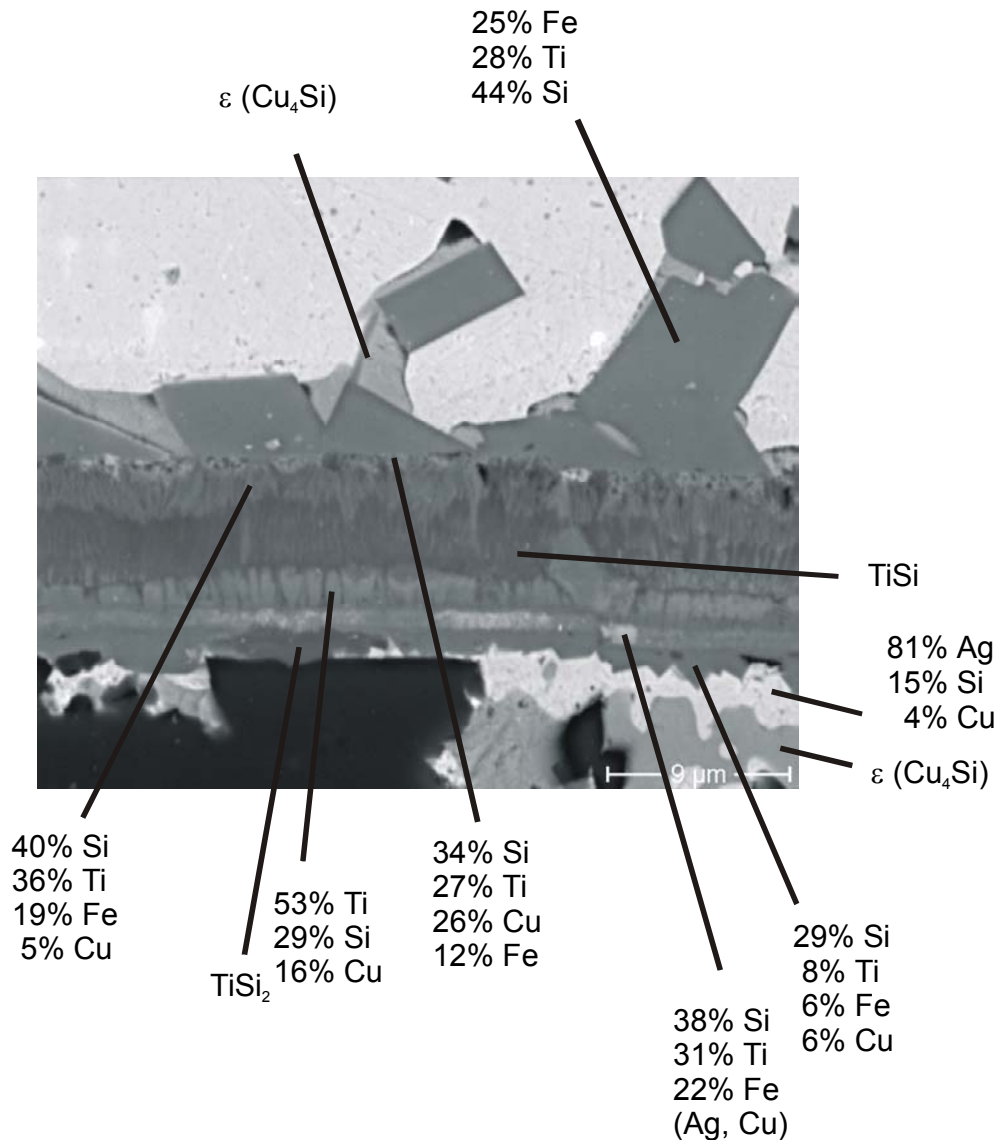


Bild 7.12: Reaktionszonen der Lötverbindung $\text{SiC}_{\text{Ti}}\text{-AgCu28-Fe510}$ (830°C, 10 min)

7.4 Folgerungen

Beim Löten von Ti-metallisiertem SiC, aber auch beim Aktivlöten von SiC entstehen Titansilizide und Titankarbide in der Reaktionszone. Diese lassen sich sowohl numerisch als auch experimentell bestimmen. Im Bereich der Fügezone vorhandener Sauerstoff reagiert mit dem Aktivmetall und beeinträchtigt dessen Wirkung. Deshalb ist die Anwesenheit von Sauerstoff in der Fügezone möglichst zu vermeiden, z.B. durch Löten im Vakuum.

Für einfache Systeme ermöglichen thermodynamische Berechnungen die Vorhersage von Reaktionsprodukten chemischer Reaktionen in Abhängigkeit von den Reaktionspartnern, den Temperatur- und den Druckverhältnissen. Diese Modelle lassen sich auch auf Lötverbindungen anwenden, jedoch fehlen für die meisten komplexen Phasen die zur Berechnung erforderlichen thermodynamischen Daten. Es ist davon auszugehen, daß die berechneten und experimentell bestätigten Reaktionsprodukte TiC bzw. TiN, Ti-Silizide und Ti-Oxide Ausgangsprodukte der gegenwärtig nicht zu berechnenden, aber experimentell nachgewiesenen komplexen Phasen sind.

Eine Vorhersage der Bildung komplexer Phasen wird erst möglich sein, wenn die entsprechenden Reaktionsgleichungen zur Verfügung stehen und die für die Ermittlung der Änderung der freien Enthalpien der Reaktionen ΔG erforderlichen thermodynamischen Größen bestimmt wurden. Als Grundlage dient die Gleichung /80/

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (7.9)$$

Die Änderung der molaren Enthalpie ΔH der Reaktion wird kalorimetrisch erfaßt. Sie entspricht der Wärmemenge, die durch die Reaktion aufgenommen oder abgegeben wird, je nachdem, ob sie endotherm oder exotherm verläuft. Aus der molaren Enthalpie ergibt sich die molare Entropie ΔS der Reaktion /43/

$$\Delta S = \Delta H / T. \quad (7.10)$$

Die molare Entropie der Reaktion ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Konfiguration des Systems bzw. ein Maß für die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten des thermodynamischen Zustandes /81/.

Wenn diese Werte bekannt sind, kann numerisch vorhergesagt werden, welche Reaktionsprodukte entstehen und welche Dicke die einzelnen Schichten der Reaktionszone besitzen. Diese Daten können dann als Eingabegrößen einer numerischen Simulation der thermisch induzierten Eigenspannungen in der Lötverbindung dienen, wenn vorausgesetzt wird, daß die erforderlichen Werkstoffkenngrößen dieser Phasen bekannt sind.

Die Zusammensetzung und die Dicke der Reaktionszone beeinflusst in starkem Maße die Eigenschaften der Lötverbindung, insbesondere deren Festigkeit. So ist z.B. bekannt, daß die Bildung von Reaktionsprodukten mit geringer Festigkeit, wie z.B. Ti_5Si_3 auch zu einer Reduzierung der Festigkeit der gesamten Lötverbindung führt. Die Reaktionsprodukte besitzen auch häufig einen im Vergleich zur Keramik hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten (z.B. $\alpha_{TiC} = 8.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{SiC} = 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), wodurch thermische Eigenspannungen an der Grenzfläche zwischen dem Lot und der Keramik induziert werden, die mit wachsender Reaktionszonendicke ansteigen.

Die Methode der finiten Elemente gestattet eine feine Diskretisierung des mechanischen Modells der Lötverbindung und eine Zuordnung der Eigenschaften der Phasen der Reaktionszonen zu den entsprechenden finiten Elementen. Dazu sind zum einen die Kenntnis des Gefügebau der Lötzone erforderlich und zum anderen die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Gefügebestandteile. Es gibt bereits erste Forschungsansätze zur Bestimmung der erforderlichen Materialeigenschaften /83/, jedoch stehen die Daten noch nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung, so daß in den FEM-Simulationen des folgenden Abschnitts die Lötzone mittels Kontinuumsansätzen mit gemittelten Materialeigenschaften abgebildet wird.

8 Numerische Simulation der Eigenspannungen in Metall-Keramik-Verbindungen

8.1 Parameteranalyse

Die Dimensionierung von Bauteilen sowie die Beurteilung ihrer Zuverlässigkeit erfordert eine rechnerische Spannungsanalyse. Dabei müssen für isotrope Materialien im allgemeinen die Elastizitätsmoduli und die Querdehnzahlen bekannt sein. Bei Werkstoffen mit einer niedrigen Streckgrenze - wie z.B. Loten - ist auch die Beschreibung des Materialverhaltens im plastischen Bereich erforderlich. Zu diesem Zweck wird die Spannungs-Dehnungs-Kurve aufgenommen, die charakteristisch für das Materialverhalten ist.

Spannungsanalysen unter Berücksichtigung von Erwärmungs- und Abkühlvorgängen erfordern außerdem die Kenntnis der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Materialien. Wird dabei ein großer Temperaturbereich überspannt, müssen auch die Temperaturabhängigkeit der Elastizitätsmoduli, der Tangentenmoduli, der Streckgrenzen und der Querdehnzahlen berücksichtigt werden. Diese Daten stehen für viele industriell eingesetzte Stähle und Keramiken zur Verfügung /z.B. 7, 8, 11-13/.

8.2 Berechnungsmodelle

8.2.1 Analytischer Ansatz

Die Lösungsansätze zur analytischen Berechnung der Spannungen in Metall-Keramik-Verbindungen beruhen auf der Theorie der elastischen Durchbiegung eines beheizten Bimetallstreifens nach Timoshenko /15/. Die Erweiterung auf die Berechnung der Spannungen und Verformungen in einem Lötverbund mit einer beliebigen Anzahl von Schichten erfolgte durch Iancu /16/.

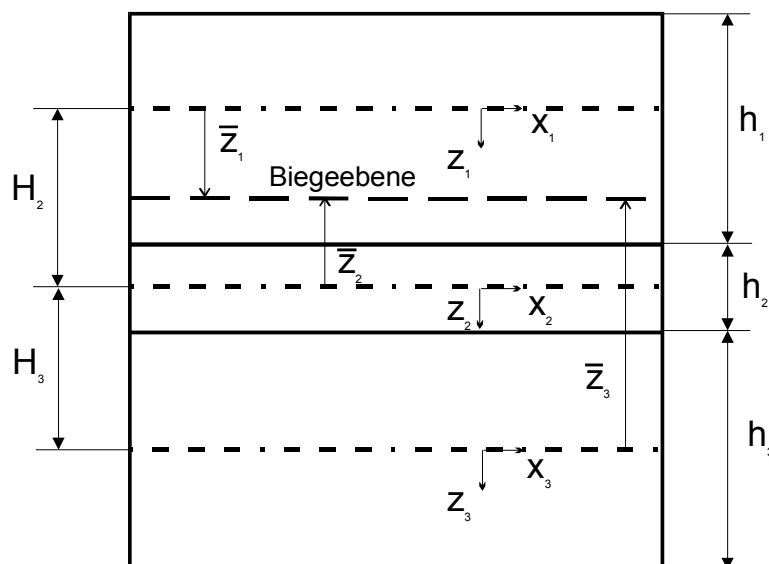


Bild 8.1: Koordinatensysteme und Maße am Plattenverbund

Unter der Voraussetzung, daß im Plattenverbund ein zweiachsiger thermischer Eigenspannungszustand vorliegt, ergeben sich die Eigenspannungen in jeder Schicht i der Lötverbindung zu

$$\sigma_i(z_i) = \frac{E_i}{1-\nu_i} \left(\varepsilon_i^0 + \frac{z_i}{R} - \alpha_i \Delta T \right). \quad (8.1)$$

ε_i^0 ... Gesamtdehnung in der Mittelebene der Komponente i

R... Krümmungsradius der Biegeebene des Plattenverbundes

Die Lösungen für ε_i^0 und R ergeben sich aus Kompatibilitäts- und Gleichgewichtsbe-
trachtungen. Damit läßt sich (8.1) ausdrücken als

$$\sigma_i(z_i) = E_i' \left(\tilde{\alpha} - \alpha_i + \frac{z_i - \bar{z}_i}{\tilde{R}} \right) \Delta T, \quad (8.2)$$

mit

$$E_i' = \frac{E_i}{1-\nu_i}, \quad \tilde{\alpha} = \frac{\sum_{i=1}^3 E_i' h_i \alpha_i}{\sum_{i=1}^3 E_i' h_i}, \quad \frac{1}{\tilde{R}} = \frac{1}{R \Delta T},$$

wobei

$$\frac{1}{R} = \frac{E_2' (\tilde{\alpha} - \alpha_2) h_2 H_2 + E_3' (\tilde{\alpha} - \alpha_3) h_3 (H_2 + H_3)}{E_2' h_2 \bar{z}_2 H_2 + E_3' h_3 \bar{z}_3 (H_2 + H_3) - \frac{1}{12} \sum_{i=1}^3 E_i' h_i^3} \Delta T.$$

Die Abstände \bar{z}_i (Bild 8.1) ergeben sich zu

$$\bar{z}_1 = \frac{E_2' h_2 H_2 + E_3' h_3 (H_2 + H_3)}{\sum_{i=1}^3 E_i' h_i}$$

$$\bar{z}_2 = \frac{-E_1' h_1 H_2 + E_3' h_3 H_3}{\sum_{i=1}^3 E_i' h_i}$$

$$\bar{z}_3 = -\frac{E_1' h_1 (H_2 + H_3) + E_2' h_2 H_3}{\sum_{i=1}^3 E_i' h_i}.$$

Diese Gleichungen gestatten die Bestimmung der in Metall-Keramik-Verbindungen bei der Abkühlung von der Löt- auf die Raumtemperatur entstehenden thermischen Eigenspannungen. Voraussetzungen sind elastisches Materialverhalten und Temperaturunabhängigkeit der verwendeten Materialparameter. In /16/ ist auch eine Erweiterung auf elastisch-idealplastisches Materialverhalten enthalten.

8.2.2 FEM-Modelle

Die Methode der finiten Elemente ist eine leistungsfähige numerische Lösungsmethode für vielfältige Problemstellungen. Bei der mechanischen Strukturanalyse mit der FEM wird das zu untersuchende Bauteil in einfache Teilgebiete zerlegt, die sogenannten finiten Elemente. Für die gesuchten Funktionen wird in jedem Element ein möglichst einfacher, dem Problem angepaßter Polynomansatz gewählt, der die Randbedingungen erfüllt.

Der Verlauf der gesuchten Funktionen im Element wird durch Funktionswerte in den Knotenpunkten des Elements ausgedrückt. Mit diesen Knotenvariablen wird die Ansatzfunktion als Linearkombination sogenannter Formfunktionen dargestellt.

Der Ansatz der gesuchten Funktion im ganzen Bauteil setzt sich stückweise zusammen aus den Ansätzen der einzelnen Elemente. Dabei muß die Stetigkeit der Funktion beim Übergang von einem Element zum benachbarten gewährleistet sein, außerdem auch die Stetigkeit der partiellen Ableitungen in Richtung der Koordinaten des Modells. Die Lösung ergibt sich aus den Gleichgewichtsbedingungen.

Damit diese erfüllt sind, muß die potentielle Energie minimal werden. Der Ausdruck für die potentielle Energie setzt sich aus den Anteilen der einzelnen finiten Elemente zusammen und enthält die gesuchte Funktion, bei Strukturanalysen im allgemeinen die Knotenverschiebungen \underline{u} .

Aus der Forderung nach dem Minimum der potentiellen Energie Π

$$\frac{\partial \Pi(\underline{u})}{\partial \underline{u}} = 0 \quad (8.3)$$

ergibt sich das Gleichungssystem zur Berechnung der gesuchten Funktion

$$\underline{K} \underline{u} = \underline{F}. \quad (8.4)$$

Die Steifigkeitsmatrix \underline{K} setzt sich im wesentlichen aus den Material- und Geometriedaten zusammen. Der Lastvektor \underline{F} ergibt sich aus den äußeren Lasten. Über die programmierten Materialgesetze werden aus den Knotenverschiebungen \underline{u} die Spannungen an den einzelnen Knoten berechnet

$$\underline{\sigma} = \underline{D} \underline{B} \underline{u} \quad (8.5)$$

\underline{D} : Materialmatrix

\underline{B} : Ableitungen der Ansatzfunktionen

FEM-Simulationen der thermischen Eigenspannungen in Metall-Keramik-Verbindungen gestatten die Berücksichtigung plastischen Materialverhaltens und der Temperaturabhängigkeit der Materialparameter. Im Gegensatz zu analytischen Modellen können beliebig gestaltete Bauteilgeometrien berechnet werden. Mit FEM-Modellen können die Auswirkungen verschiedener Parameteränderungen auf die Spannungsverteilung im Bauteil untersucht werden. Damit läßt sich der Versuchsaufwand beträchtlich reduzieren.

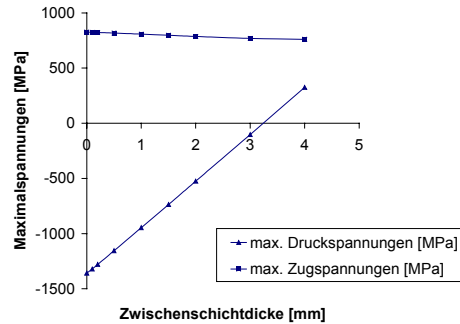
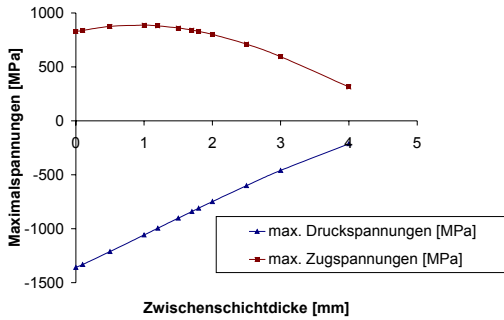
8.3 Simulationsstudien

8.3.1 Analytisches Modell nach Iancu

Mit dem analytischen Modell nach Iancu wurden die Auswirkungen des Einfügens einer Wolframschicht auf die thermisch induzierten Eigenspannungen, die bei der Abkühlung einer Metall-Keramik-Lötverbindung zwischen SiC und Fe 510 D1 (nach DIN EN 10025) von 600 auf 20°C entstehen, untersucht. Das Modell erfordert die Vorgabe der Elastizitätsmoduli, der Querdehnzahlen, der Wärmeausdehnungskoeffizienten und der Dicken der Fügepartner sowie der Differenz zwischen der Löt- und der Raumtemperatur. Tabelle 8.1 enthält die für die Simulationen verwendeten Materialwerte.

Tabelle 8.1: Materialwerte für das lancu-Modell

Material	E [N/mm ²]	ν	α [10^{-6} K^{-1}]
SiC	480000	0.19	4.2
Fe510	195000	0.30	13
W	380000	0.28	4.3
AgCu28	67000	0.30	20



a) W-Schicht reduziert Stahldicke Keramikdicke konstant 5mm

b) W-Schicht reduziert Keramikdicke Stahldicke konstant 5 mm

Bild 8.2: Einfluß einer W-Zwischenschicht auf die Spannungen einer Lötverbindung SiC-Fe 510 mit einer Gesamtdicke von 10 mm

Da die äußeren Bauteilabmessungen im allgemeinen vorgegeben sind, bestehen zwei Möglichkeiten zum Einfügen einer Zwischenschicht. Zum einen kann die Stahldicke reduziert werden, zum anderen die Keramikdicke. In Bild 8.2 sind für 20 verschiedene Proben die maximalen Zug- und Druckspannungen in der Keramik dargestellt, die in einer Lötverbindung mit einer Gesamtdicke von 10 mm und einer Wolframzwischenschichtdicke bis zu 4 mm entstehen. Die Schichtdicke der Keramik (Bild a) bzw. des Stahls (Bild b) wurde mit jeweils 5 mm konstant gehalten.

Bei einer geringen Schichtdicke unterscheiden sich die für die Keramik kritischen Zugspannungsmaxima kaum. Erst bei Schichtdicken ab 3 mm wirkt sich eine Reduzierung der Stahldicke günstiger auf die Zugspannungen in der Keramik aus als eine Reduzierung der Keramikdicke, bei der die Zwischenschicht kaum zu einer Spannungsreduzierung führt. Eine geringe Zwischenschichtdicke bis 1.8 mm führt jedoch bei einer Reduzierung der Stahldicke zu einer leichten Erhöhung der für die Keramik besonders kritischen Zugspannungen.

Dagegen werden durch die Zwischenschicht die Druckspannungsmaxima in der Keramik bei einer Reduzierung der Keramikschichtdicke stärker verringert als bei einer Reduzierung der Stahldicke. Ab einer Schichtdicke von 3.2 mm erfolgt jedoch eine Verschiebung der Spannungen an der Grenzfläche der Keramik zum Lot vom Druck- in den für die Keramik ungünstigen Zugbereich. Deshalb ist es für die untersuchte Geometrie günstig, eine möglichst dicke Zwischenschicht durch Reduzierung der Stahldicke einzufügen.

8.3.2 FEM-Modelle

Auch mit der Methode der finiten Elemente wurden die Auswirkungen verschiedener Parameteränderungen auf die thermisch induzierten Eigenspannungen in Metall-Keramik-Lötverbindungen am Beispiel SiC-Fe 510 D1 (nach DIN EN 10025) untersucht. Die folgenden Simulationsergebnisse beruhen auf Modellen, die elastisches Materialverhalten für die Keramik und elastisch-plastisches Materialverhalten mit Verfestigung für die metallischen Fügepartner und die Lote berücksichtigen. Dabei wird ein Tangentenmodul von 4000 N/mm^2 vorgegeben. Außerdem werden die Materialparameter in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur vorgegeben (Bild 8.3).

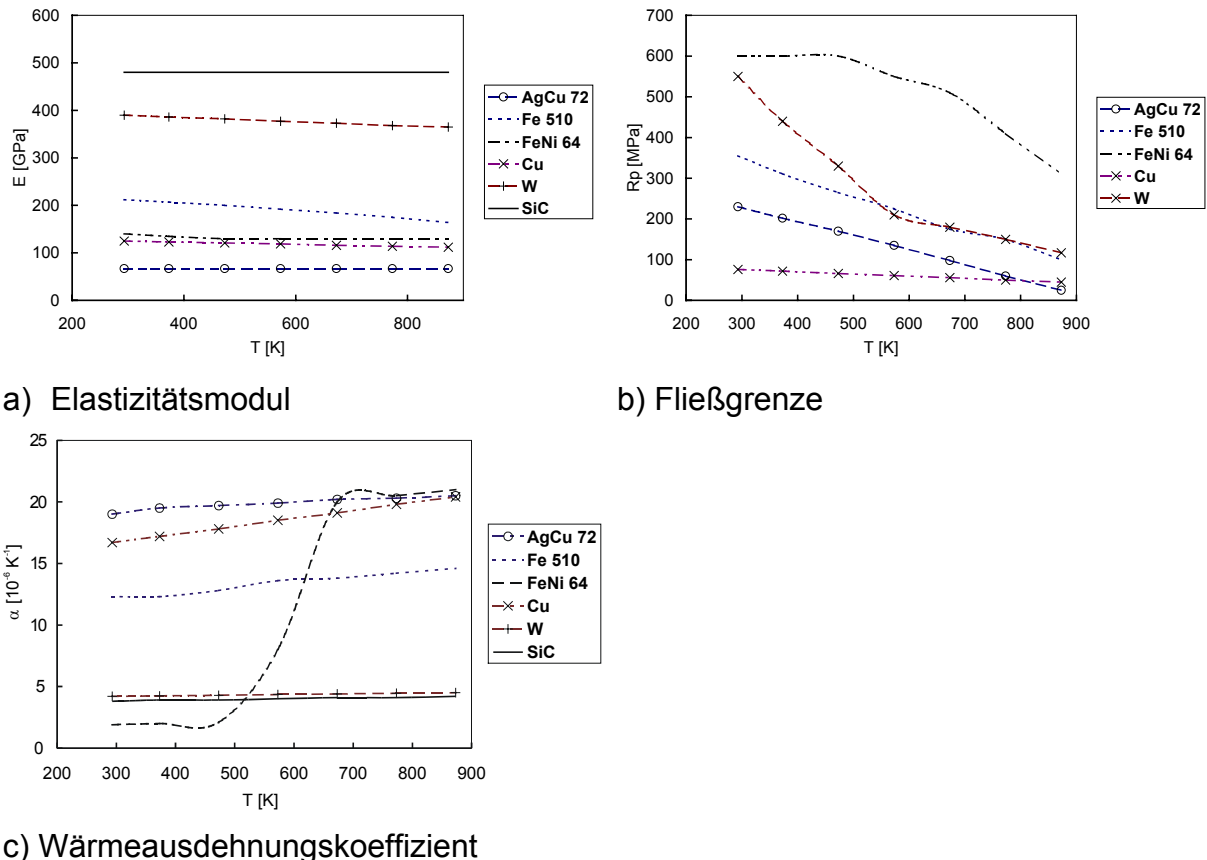


Bild 8.3: Materialdaten der FEM-Simulationen

Es wird angenommen, daß bei 600°C ein spannungsfreier Zustand herrscht. Die Spannungen entstehen während der Abkühlung von 600°C auf 20°C aufgrund der unterschiedlichen Wärmedehnung der beteiligten Fügepartner. Die Abkühlrate ist so gering, daß keine Temperaturgradienten auftreten.

Die in den Modellen verwendeten dreidimensionalen Elemente besitzen 8 Knoten mit je drei Freiheitsgraden pro Knoten. Unter Ausnutzung der Symmetrie der Proben wurde nur ein Viertel modelliert und Symmetrierandbedingungen aufgebracht. Die Modelle besitzen 2700 bis 6600 Elemente.

Einfluß des Verhältnisses Länge/ Breite

Das analytische Modell nach Iancu vernachlässigt die Breite der Lötverbindung. Diese muß aber einen Einfluß auf die Spannungen haben, weil mit zunehmender Breite auch die Verformungsbehinderung an der Grenzfläche der Keramik zunimmt. Daraus

resultieren höhere Spannungen. Zur Untersuchung dieser Problematik wurden die Spannungen in SiC-Fe 510-Lötverbindungen mit einer Länge von 50 mm und einer Dicke von 10 mm bei einer Keramikschichtdicke von 5 mm berechnet. Die Breite der Lötverbindungen beträgt 5, 10 und 50 mm.

Wie zu erwarten ist, entstehen bei breiteren Lötverbindungen auch höhere Spannungen in der Keramikschicht (Bild 8.4). Der Unterschied zwischen den Proben mit dem Längen-Breiten-Verhältnis 10:1 bzw. 1:1 beträgt 22% bei der maximalen Zugspannung ($\sigma_{zmax1}=679$ MPa, $\sigma_{zmax3}=828$ MPa). Bei der maximalen Druckspannung an der Grenzfläche der Keramik zum Lot gibt es dagegen kaum Unterschiede ($\sigma_{dmax1}=-1146$ MPa, $\sigma_{dmax3}=-1174$ MPa).

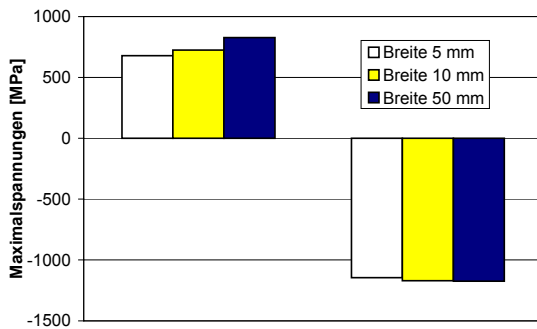
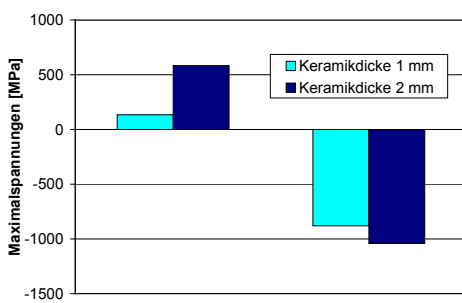


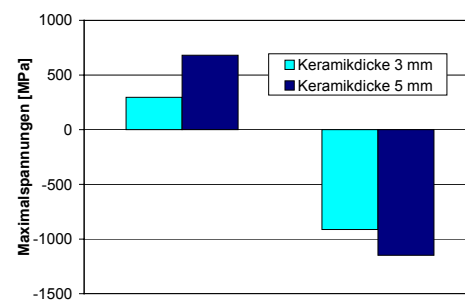
Bild 8.4: Einfluß der Breite der Lötverbindung auf die Maximalspannungen

Einfluß der Keramikschichtdicke

Der Einfluß der Schichtdicke der Keramik auf die Spannungen von SiC-Fe510-Lötverbindungen wurde an 2 Geometrien untersucht. Die Länge der Lötverbindungen beträgt 50 mm, die Breite 5 mm und die Gesamtdicke 5 mm bzw. 10 mm. Die Keramikdicke wurde bei der Gesamtdicke 5 mm von 1 bis 2 mm variiert sowie bei der Gesamtdicke 10 mm von 3 bis 5 mm.

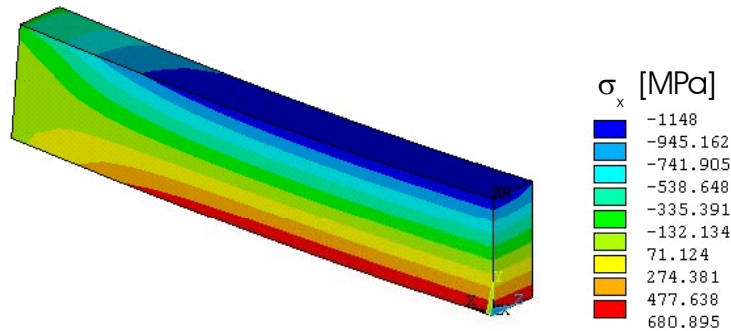


a) Gesamtdicke 5 mm

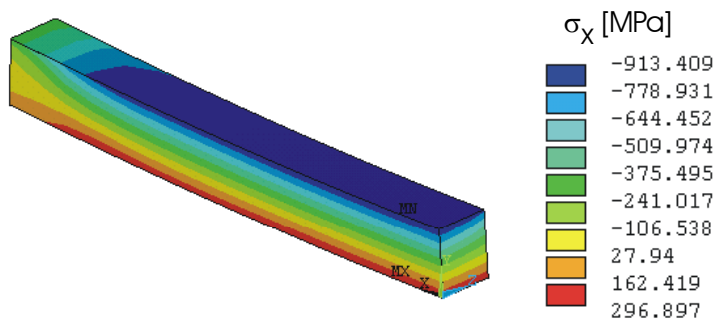


b) Gesamtdicke 10 mm

Bild 8.5: Einfluß der Keramikschichtdicke auf die Maximalspannungen



a) Keramikdicke 5 mm



b) Keramikdicke 3 mm

Bild 8.6: Einfluß der Keramikschichtdicke auf die Spannungen σ_x der SiC-Schicht einer SiC-Fe510-Lötverbindung mit 10 mm Gesamtdicke

Je geringer die Keramikschichtdicke ist, desto geringer sind auch die Spannungen in dieser Schicht. In Bild 8.5 sind die Maximalspannungen aller untersuchten Varianten, in Bild 8.6 exemplarisch die Verläufe der Biegespannungen in Längsrichtung σ_x in den Keramikschichten der Lötverbindungen mit 10 mm Gesamthöhe dargestellt. Das Bild zeigt –wie auch die folgenden FEM-Ergebnisbilder- nur ein Viertel des keramischen Fügepartners, so daß sich ein Blick in das Innere der Probe ergibt.

Es entstehen bei 3 mm Keramikdicke deutlich geringere Spannungen als in der Lötverbindung mit einer 5 mm dicken Keramikschicht. Die Dicke der Keramik sollte also immer so gering wie möglich festgelegt werden.

Einfluß eines wärmedehnungsangepaßten Stahls

Die thermisch induzierten Eigenspannungen in Metall-Keramik-Lötverbindungen entstehen durch die unterschiedliche Wärmedehnung des metallischen und des keramischen Fügepartners. Wenn der Stahl durch eine Legierung mit einem geringeren Unterschied des Wärmeausdehnungskoeffizienten zur Keramik ersetzt wird, sind auch geringere Eigenspannungen zu erwarten.

Siliziumkarbid besitzt bei Raumtemperatur einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{SiC}=3.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, der Stahl Fe510 von $\alpha_{St}=12.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Der Wärmeausdehnungskoeffizient der nickelhaltigen Legierung FeNi64 beträgt dagegen $\alpha_l=1.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur (Bild 8.3). Damit verbunden ist ein deutlich geringerer Unterschied der Wärmedehnungen bzw. –schrumpfungen zwischen Metall und Keramik als bei Verwendung von Fe510, der sich auch bei den Spannungen auswirken muß.

Bei einer Temperatur von etwa 350°C setzt jedoch eine Umwandlung in der Legierung FeNi64 ein, die ein völlig verändertes Wärmeausdehnungsverhalten zur Folge hat. Der Wärmeausdehnungskoeffizient liegt dann höher als der von Fe510 bei $\alpha_l=20...21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Es ist deshalb zu untersuchen, ob der Ersatz von Fe510 durch FeNi64 zur Reduzierung der Eigenspannungen in Hartlötverbindungen geeignet ist. Die Analyse muß mit temperaturabhängigen Materialwerten erfolgen, wie in Bild 8.3 angegeben. Berechnet wurden die Spannungen in einer Lötverbindung zwischen SiC und Fe510 mit den Abmessungen 50 mm Länge, 5 mm Breite und 10 mm Gesamtdicke bei einer Keramikschichtdicke von 5 mm und 0.2 mm Lotfoliendicke.

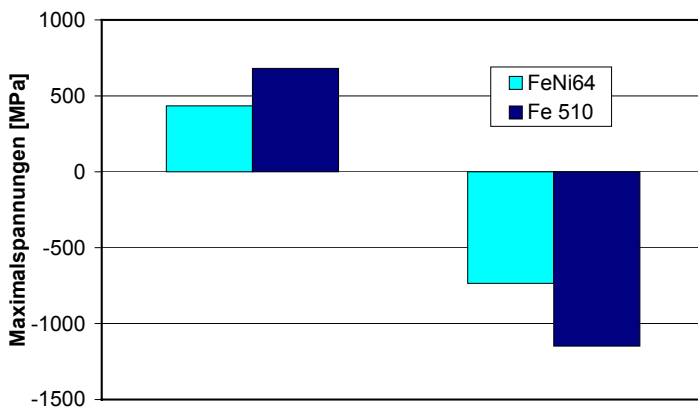
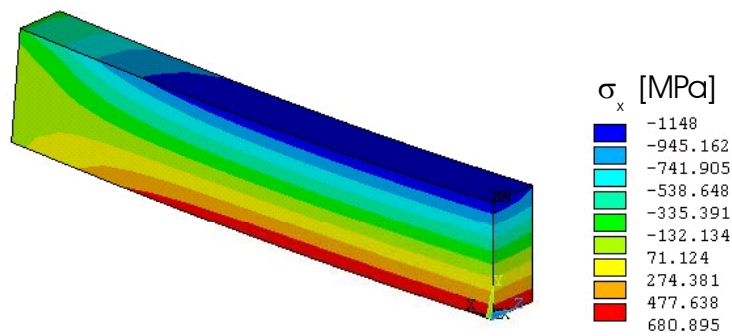
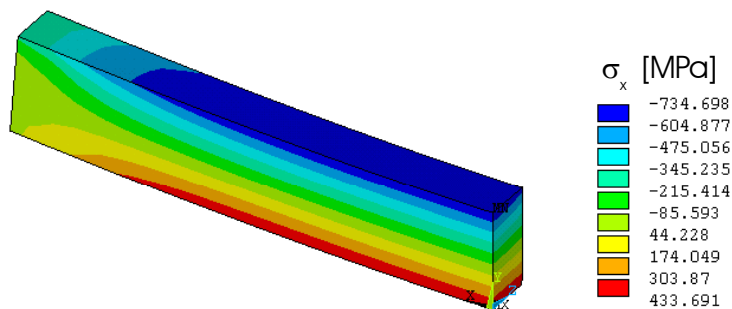


Bild 8.7: Einfluß eines wärmedehnungsangepaßten Stahls auf die Maximalspannungen der Lötverbindung

Aus Bild 8.7 ist zu erkennen, daß sowohl die maximalen Druckspannungen als auch die für die Keramiken kritischen Zugspannungen mit dem Ersatz von Fe510 durch FeNi64 deutlich reduziert werden können. Der Maximalwert der kritischen Zugspannungen auf der Außenseite der Keramik sinkt von 681 MPa auf 434 MPa. Ebenso sinkt das Druckspannungsmaximum in der Keramik nahe der Fügezone von -1148 MPa auf -735 MPa. Auch im metallischen Fügepartner wird eine Spannungsreduzierung erzielt. In Bild 8.8 ist der Verlauf der Spannungskomponente σ_x in der Keramik in Längsrichtung dargestellt.



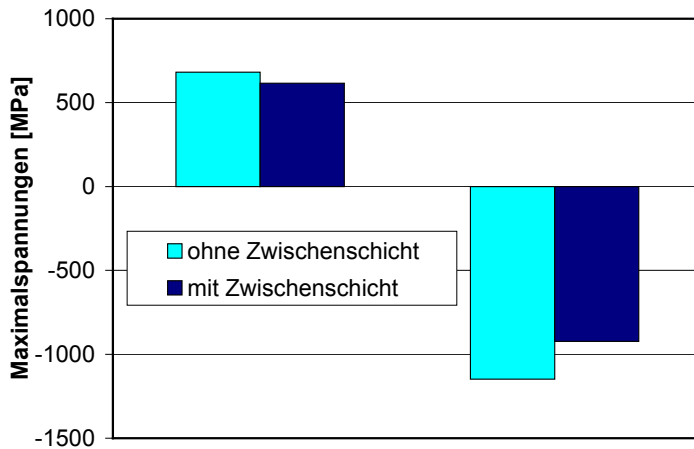
a) Metallischer Fügepartner Fe510



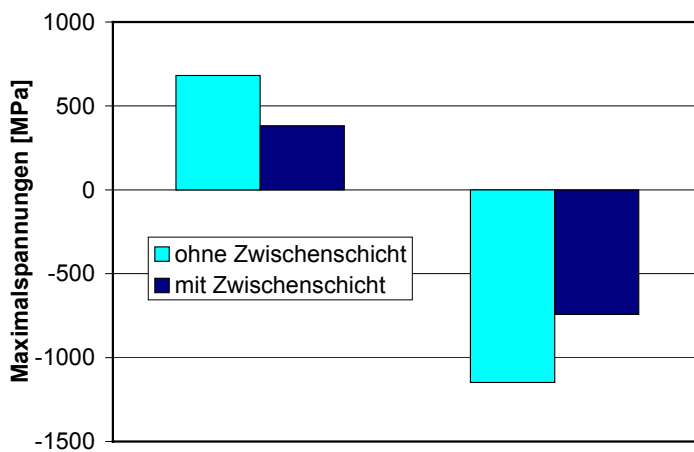
b) Metallischer Fügepartner FeNi64

Bild 8.8: Einfluß des metallischen Fügepartners auf die Eigenspannungen σ_x in der SiC-SchichtEinfluß von Zwischenschichten

Eine weitere Möglichkeit, die thermisch induzierten Eigenspannungen in Metall-Keramik-Verbindungen zu reduzieren, ist die Entkopplung der Wärmedehnungen der Fügepartner durch duktile (Cu, Ni, Al) oder in der thermischen Dehnung an die Keramik angepaßte (Mo, Nb, W) Zwischenschichten.



a) Zwischenschicht reduziert Stahl



b) Zwischenschicht reduziert Keramik

Bild 8.9: Spannungsreduzierung durch Einsatz einer 2 mm Cu-Zwischenschicht

Zwischenschichten aus einem duktilen Material sind in der Lage, die Spannungen in Metall-Keramik-Lötverbindungen zu reduzieren. Kupfer besitzt eine sehr niedrige Streckgrenze bei hoher Verfestigung (Bild 8.3) und ist somit gut als Zwischenschichtwerkstoff geeignet.

Durch Einfügen einer 2 mm dicken Cu-Schicht in einer SiC-Fe510-Lötverbindung mit 50 mm Länge, 5 mm Breite und einer Gesamtdicke von 10 mm lassen sich die Eigenspannungen deutlich reduzieren (Bild 8.9). Dabei wirkt sich eine Verringerung der Keramikdicke von 5 auf 3 mm deutlich günstiger auf die Spannungsverteilung in der Keramik aus (Bild 8.10) als eine Verringerung der Stahldicke (Bild 8.11), weil sich die Wirkungen der in Bild 8.5 dargestellten Reduzierung der Keramikdicke und der Duktilität der Zwischenschicht überlagern. Der Verlauf der Spannung σ_x ohne Zwischenschicht ist in Bild 8.8a dargestellt.

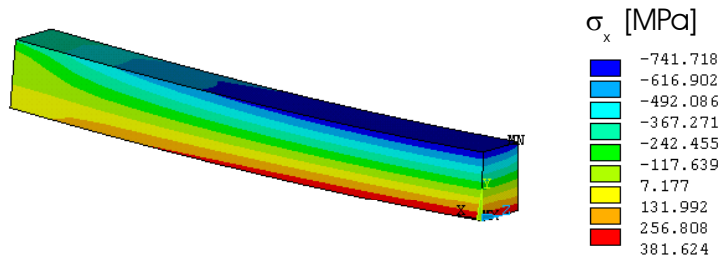


Bild 8.10: Reduzierung der Spannung σ_x in der SiC-Schicht durch den Einsatz einer 2mm Cu-Zwischenschicht, Verringerung der Keramikdicke zur Einpassung der Zwischenschicht

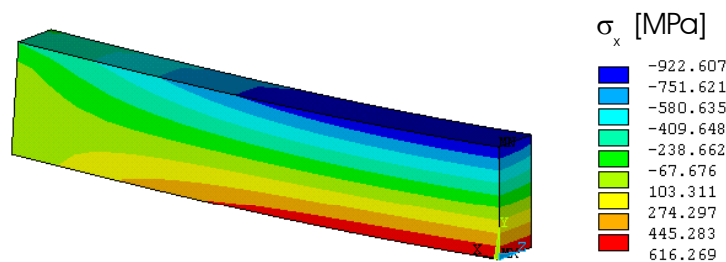


Bild 8.11: Reduzierung der Spannung σ_x in der SiC-Schicht durch den Einsatz einer 2mm Cu-Zwischenschicht, Verringerung der Stahldicke zur Einpassung der Zwischenschicht

Zwischenschichten sind jedoch nicht in jedem Fall günstig. Bei bestimmten Geometrieverhältnissen können sie auch zu einer Spannungserhöhung führen. Ein Beispiel ist in Bild 8.12 dargestellt. Die Abmessungen der Lötverbindungen betragen 50 mm x 5 mm x 5 mm bei einer Keramikschichtdicke von 1 mm. Das Einfügen einer Zwischenschicht führt zwar zu einer Reduzierung der Druckspannungen an der Grenzfläche der Keramik zum Lot, aber auch zu einer Erhöhung der Zugspannungen an der gegenüberliegenden Außenfläche der Keramik.

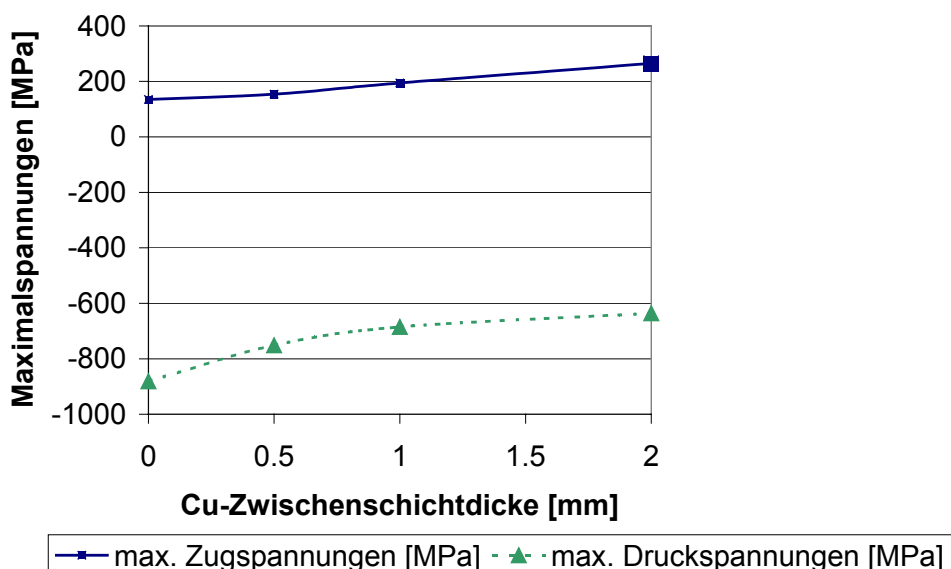
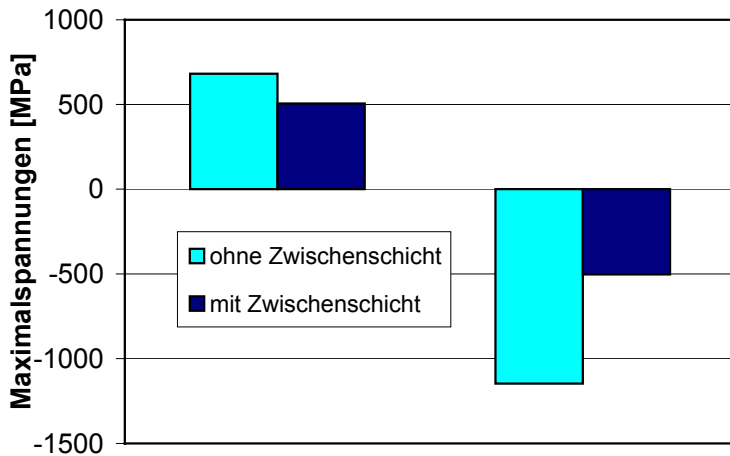
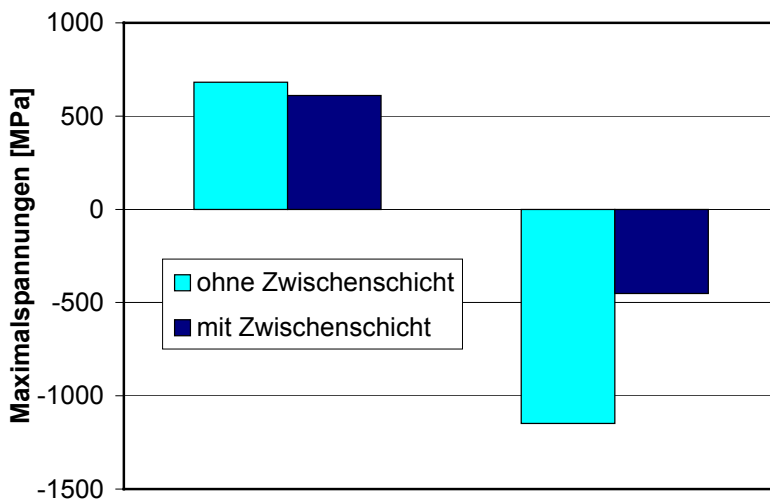


Bild 8.12: Zugspannungserhöhung durch falschen Einsatz einer Cu-Zwischenschicht

Ebenso wie die beschriebene Anpassung der Wärmedehnung des metallischen Fügepartners an die Keramik zu einer Reduzierung der Eigenspannung führt, kann auch der Einsatz einer Zwischenschicht aus einem wärmedehnungsangepaßten Material sinnvoll sein. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten von SiC und Wolfram sind nahezu gleich (Bild 8.3). Deshalb kann durch den Einsatz einer W-Schicht eine erhebliche Spannungsreduzierung erzielt werden, insbesondere an der Grenzfläche der Keramik zum Lot (Bild 8.13).



a) Zwischen-
schicht reduziert
Stahldicke von 5
mm auf 3 mm



b) Zwischen-
schicht reduziert
Keramikdicke
von 5 mm auf 3
mm

Bild 8.13: Spannungsreduzierung durch Einsatz einer W-Zwischenschicht

Die Abmessungen der Proben betragen 50 mm Länge, 5 mm Breite und 10 mm Gesamtdicke. Bei der in Bild 8.13a untersuchten Variante erfolgte zum Einfügen der Zwischenschicht und der zusätzlich erforderlichen Lotfolie eine Reduzierung der Stahldicke von 5 mm auf 3 mm bei einer konstanten Keramikdicke von 5 mm. Dagegen wurde bei der in Bild 8.13b untersuchten Variante die Stahldicke mit 5 mm konstant gehalten und die Keramikdicke von 5 mm auf 3 mm reduziert.

Der direkte Vergleich beider Varianten zum Einsatz einer 2 mm dicken W-Zwischenschicht zeigt, daß im Gegensatz zu der Probe mit Cu-Zwischenschicht die

Reduzierung der Stahldicke günstiger ist als die Reduzierung der Keramikdicke. Wird die Stahldicke reduziert, ergibt sich an der Grenzfläche der Keramik zum Lot eine Verringerung des Druckspannungsmaximums von -1148 MPa auf -503 MPa. Das Zugspannungsmaximum nahe der gegenüberliegenden Keramikfläche sinkt von 681 MPa auf 506 MPa (siehe auch Bild 8.14 im Vergleich mit 8.8a).

Bei Verringerung der Keramikdicke zur Einpassung der W-Zwischenschicht sinkt das Druckspannungsmaximum auf -451 und das Zugspannungsmaximum auf 611 MPa. Damit ist die besonders kritische Zugspannung deutlich größer als bei einer Reduzierung der Stahldicke.

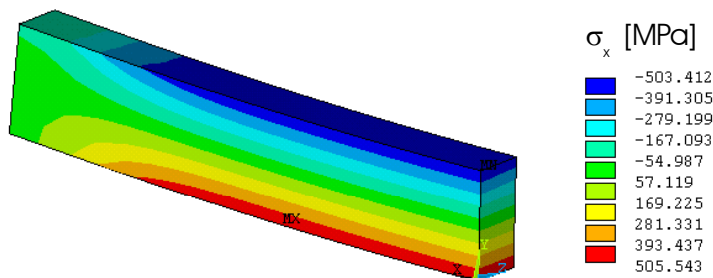


Bild 8.14: Reduzierung der Spannung σ_x in der SiC-Schicht durch den Einsatz einer 2 mm W-Zwischenschicht, Verringerung der Stahldicke zur Einpassung der Zwischenschicht

Aufgrund der gleichen Geometrie können die Spannungen beim Einsatz einer Cu-Zwischenschicht in Bild 8.9b direkt mit den Spannungen bei Verwendung einer W-Schicht in Bild 8.13b verglichen werden (Bild 8.15). Für die untersuchte Geometrie ergibt sich mit einer Wolframzwischenschicht eine stärkere Reduzierung der Druckspannungen an der Grenzfläche der Keramik zum Lot als mit einer Kupferschicht. Die Zugspannungen auf der gegenüberliegenden Keramikseite werden dagegen von einer Kupferschicht besser abgebaut.

Aber auch Wolframschichten können - ebenso wie Kupferschichten - bei ungünstiger Bauteilgeometrie zu einer Erhöhung der für die Keramik kritischen Zugspannungen führen. Bei gleicher Bauteilgeometrie wie in Bild 8.12 (50 mm x 5 mm x 5 mm bei einer Keramikschichtdicke von 1 mm) ergibt sich eine Erhöhung des Maximums der Zugspannungen von 135 MPa ohne Zwischenschicht auf 631 MPa mit einer 2 mm dicken W-Schicht (Bild 8.16). Das Druckspannungsmaximum wird dagegen von -881 MPa auf -85 MPa erheblich reduziert.

Es zeigt sich der gleiche Trend wie in Bild 8.15, daß Kupferzwischenschichten die Zugspannungen in Keramiken besser abbauen als Wolframzwischenschichten. Dagegen werden die Druckspannungen an der Grenzfläche der Keramik zum Lot durch Wolframschichten besser reduziert.

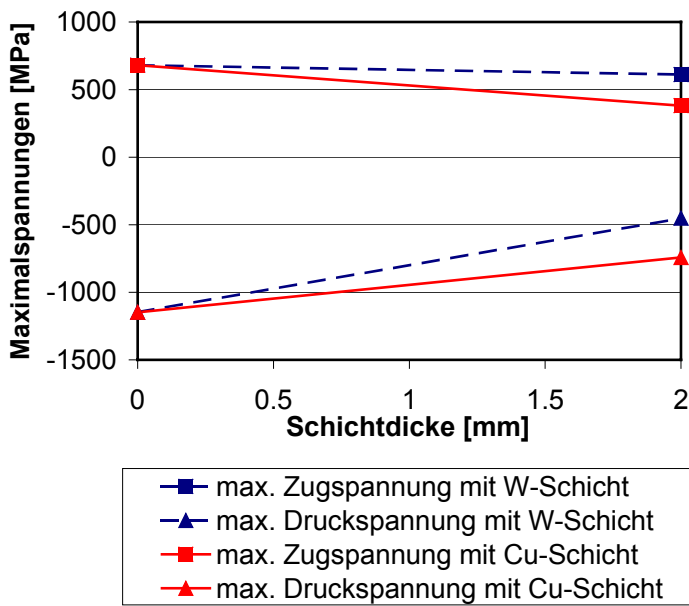


Bild 8.15: Spannungsreduzierung durch Einsatz von Zwischenschichten – Vergleich Kupfer- mit Wolframschichten, Zwischenschicht reduziert Keramikdicke 5 mm, Gesamtdicke 10 mm

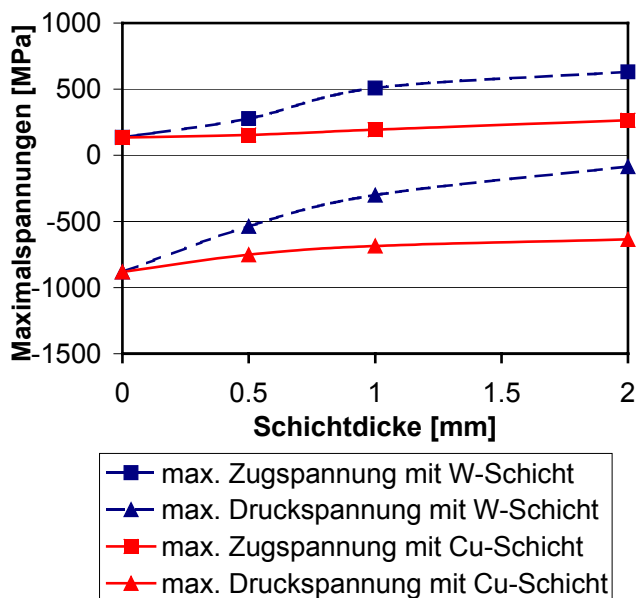


Bild 8.16: Zugspannungserhöhung durch falschen Einsatz von Zwischenschichten – Vergleich Kupfer- mit Wolframschichten, Zwischenschicht reduziert Stahldicke, Keramikdicke 1 mm, Gesamtdicke 5 mm

Neben der Anwendung von Zwischenschichten lassen sich auch durch beanspruchungsgerechte Auslegung die Spannungen in Metall-Keramik-Verbindungen reduzieren. Keramiken sind sehr zugspannungsempfindlich, sie können jedoch große Druckbelastungen ertragen. Deshalb ist es günstig, wenn die Spannungen in der Keramik vom Zug- in den Druckbereich verlagert werden. Bei der Bauteilauslegung ist die Überlagerung der thermisch induzierten Eigenspannungen mit den Lastspannungen zu beachten. Dabei können mit Hilfe der FEM rationell verschiedene Bauteilwürfe bezüglich der Spannungen berechnet und miteinander verglichen werden.

8.3.3 Experimentelle Verifikation

Die Verifizierung von FEM-Modellen erfolgt häufig durch Spannungsmessungen. Bei der Spannungsoptik wird an einem Modell des Bauteils aus einem transparenten und unter Last optisch doppelbrechenden Material (z.B. Epoxidharz, Glas) der Effekt der Doppelbrechung ausgenutzt. Aus den Interferenzstreifen, die in der spannungsoptischen Apparatur auf dem Modell entstehen, wird auf die Differenz der Hauptspannungen geschlossen.

Anwendungen auf dem Gebiet der Löttechnik sind aus der Literatur nicht bekannt. Da jedoch verschiedene Glasarten sowohl zum Löten als auch für spannungsoptische Untersuchungen geeignet sind, ist die Anwendung dieser Methode prinzipiell möglich. Aus den Untersuchungen an einem Glasmodell ist jedoch nur ein qualitativer Überblick über die Spannungsverteilung im Bauteil zu erwarten. Eine Quantifizierung ist aufgrund der während des Abkühlens von der Löt- auf die Raumtemperatur auftretenden plastischen Verformungen in Metall-Keramik-Verbindungen nicht möglich.

Auch das Aufbringen einer doppelbrechenden Schicht auf die Bauteiloberfläche von Hartlötverbindungen ist mit Schwierigkeiten verbunden. Denn dabei muß die Schicht im unbelasteten Zustand stoffschlüssig mit der Oberfläche verbunden werden (d.h. bei Löttemperatur). Außerdem muß sie das gleiche Wärmeausdehnungsverhalten wie der zu untersuchende Fügepartner sowie eine ausreichende Festigkeit und Temperaturbeständigkeit aufweisen. Auch werden die hohen Spannungsgradienten in der Nähe der Fügezone eine hohe Isochromatendichte zur Folge haben, wodurch deren Auswertung und damit die Ermittlung der Spannungen erschwert wird.

Das Moiréverfahren beruht auf Moiréstreifen, die sich bei der Überlagerung eines unverformten Bezugsgitters und eines verformten Gitters, das auf der beanspruchten Bauteiloberfläche befestigt wird, ergeben. Die Moiréstreifen verbinden alle Punkte mit dem gleichen Betrag der untersuchten Verschiebungskomponente. Damit können die Deformationen der Bauteiloberfläche erfaßt und mit dem entsprechenden Materialgesetz in Spannungen umgerechnet werden.

Auch die laserinterferometrischen Verfahren stellen wie die Spannungsoptik und die Moirétechnik optische Feldmeßverfahren dar. Bei der Holografie wird kohärentes Licht in einen Objekt- und einen Referenzstrahl aufgespalten. Das vom Objekt kommende Licht wird mit hoher Auflösung fotografisch aufgenommen und mit dem Referenzstrahl überlagert. Dabei entsteht durch die Kohärenz beider Strahlen ein Interferenzmuster. Verformungen des Objekts führen zu einer Änderung der Weglänge des Objektstrahls zwischen Objekt und Speicherplatte und damit zu einem veränderten Interferenzmuster. Aus der Überlagerung der Interferenzmuster zweier Objektzustände können die Verschiebungen der Bauteiloberfläche zwischen beiden Objektzuständen ermittelt werden.

Bei der Speckleinterferometrie wird die Bauteiloberfläche mit kohärentem Licht bestrahlt. Es wird reflektiert und in einer Ebene vor dem Bauteil erfaßt. Die vom Bauteil reflektierten Lichtwellen legen aufgrund der Rauigkeit der Bauteiloberfläche unterschiedliche Wege zurück, so daß sich in einer Ebene vor dem Bauteil als Interferenzerscheinung ein für die Oberfläche und ihren Belastungszustand typisches Fleckenmuster (speckles) ergibt. Durch Überlagerung der Specklemuster verschiedener Belastungszustände können die Verschiebungen der einzelnen Punkte der Bauteiloberfläche bestimmt werden.

Das Verfahren der Grauwertkorrelation erfordert dagegen kein kohärentes Licht. Die Intensitäts- bzw. Grauwertverteilung des vom unbelasteten Bauteil reflektierten Lichts wird in einer Ebene vor dem Bauteil erfaßt und digital mit der Intensitätsverteilung des belasteten Bauteils überlagert. Eine Auswertesoftware sucht auf den Bildern bei der Belastungszustände charakteristische Punkte der Bauteiloberfläche, ordnet sie zu und bestimmt die Verschiebungen dieser Punkte.

Sehr häufig werden auch Dehnungsmeßstreifen zur Ermittlung von Spannungen eingesetzt. Deren Funktionsprinzip beruht auf der Änderung des elektrischen Widerstandes eines dünnen Drahtes infolge einer Dehnung.

Auch die Verfahren zur Messung von Eigenspannungen beruhen ebenso wie die bisher beschriebenen Verfahren auf der Messung von Deformationen. So werden beim Zerlegeverfahren schrittweise Schichten einer eigenspannungsbelasteten Struktur abgetragen. Dadurch kommt es zu einer Umlagerung der Eigenspannungen, die in Verformungen resultieren. Aus diesen Verformungen kann auf die Spannungen gefolgert werden. Analog werden beim Bohrloch- und beim Ringkernverfahren die Dehnungen erfaßt, die sich infolge des Einbringens einer Bohrung in ein Bauteil mit Eigenspannungen ergeben.

Die röntgenografische und die neutronografische Spannungsmessung sind dagegen zerstörungsfreie Prüfverfahren. Aber auch dabei werden keine Spannungen gemessen, sondern es werden die Verzerrungen des Kristallgitters bestimmt, welche unter der Annahme linearelastischen Materialverhaltens in Spannungen umgerechnet werden.

Die Methode der finiten Elemente gestattet die Berechnung von Spannungen unter Verwendung materialspezifischer Werkstoffgesetze, also z.B. für Metall-Keramik-Verbindungen unter Berücksichtigung elastisch-plastischen Materialverhaltens. Außerdem werden als primäre Unbekannte die Knotenverschiebungen berechnet und daraus durch Differentiation die Verzerrungen sowie über das Materialgesetz die Spannungen bestimmt.

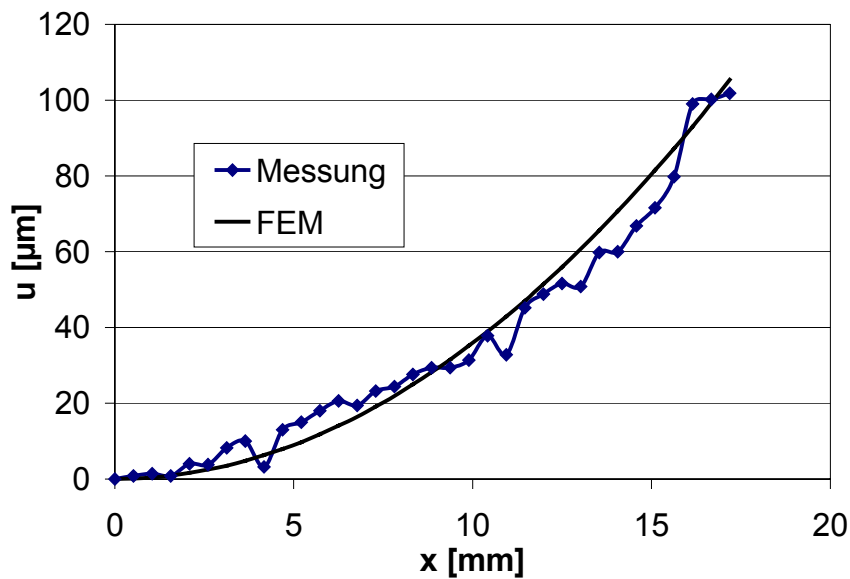
Deshalb erfolgt die Verifikation der FEM-Modelle hier nicht durch die experimentell und numerisch über unterschiedliche Materialgesetze abgeleitete Größe Spannung, sondern durch Messung der Verformungen der Außenfläche des Stahls infolge der unterschiedlichen Wärmedehnungen bzw. -schrumpfungen der Fügepartner. Die experimentelle Verformungsanalyse erfordert auch einen weit geringeren Aufwand als eine röntgenografische „Spannungsmessung“.

Dabei ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den numerisch berechneten Verläufen. In Bild 8.17 sind die Daten exemplarisch für drei Proben dargestellt. Die Messungen erfolgten mit einem Profilometer, das auch für Rauigkeitsmessungen verwendet wird. Die Meßlänge betrug 35 bis 40 mm.

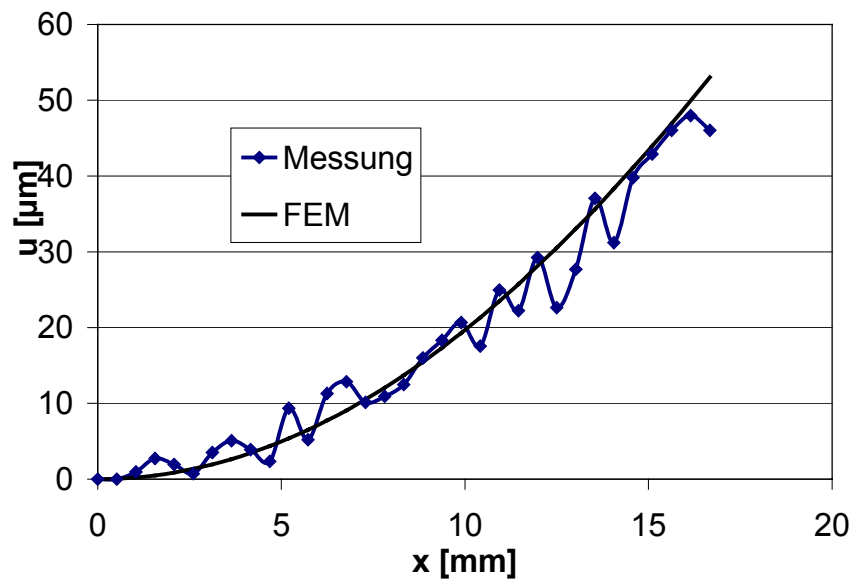
In den Diagrammen ist jeweils nur eine Hälfte der Meßstrecke x ausgehend von dem tiefsten Punkt dargestellt, da bei der FEM-Modellierung die Bauteilsymmetrie ausgenutzt wurde und somit die Verformungen und Spannungen nur in diesem Bereich berechnet wurden.

An jeder Probe wurden drei parallele Profillinien gemessen, die gut übereinstimmen. Da die Verformungen u symmetrisch sind, ergeben sich die in den Diagrammen dargestellten Linien aus dem mit den FEM-Ergebnissen skalierten Mittelwert der drei Profillinienabschnitte vom tiefsten Punkt zum Endpunkt der Messung und den an der Achse $x=0$ gespiegelten Abschnitten vom Anfangspunkt der Messung zum tiefsten Punkt der Probe jeweils abzüglich der Profillinie im unverformten Zustand. Daraus

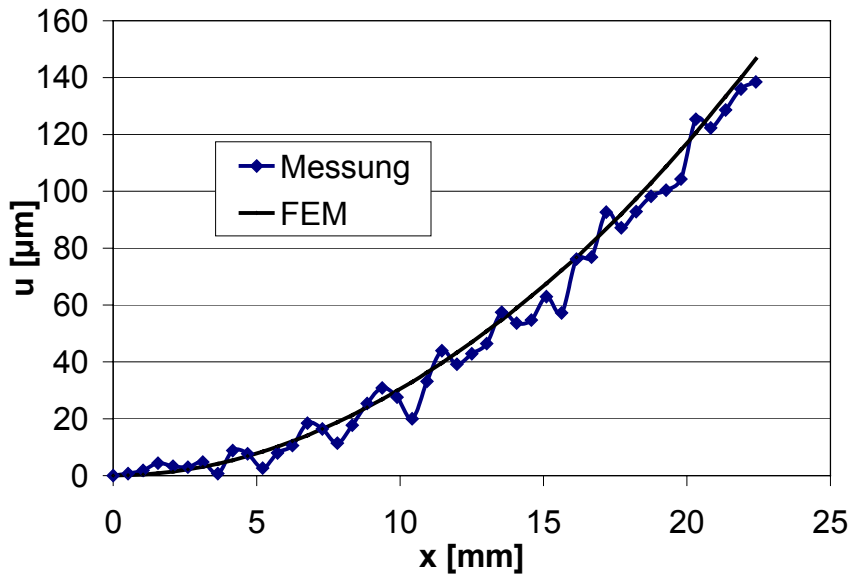
ergibt sich für die mittlere Profillinie eine Glättung der örtlichen Rauigkeiten der Probenoberfläche, so daß die hier interessierende Verformung der Fläche deutlicher erkennbar wird.



- a) SiC: 50x5x5
 AgCu: 50x5x0.2
 Fe510: 50x5x4.8



- b) SiC: 50x5x5
 AgCu: 50x5x0.2
 Fe510: 50x5x14



- c) SiC: 50x5x5
 Cu: 50x5x2
 Fe510: 50x5x4.8

Bild 8.17: Vergleich gemessener und berechneter Verformungen u infolge thermisch induzierter Eigenspannungen in Metall-Keramik-Verbindungen SiC-Fe510

8.4 Simulation von Temperaturfeldern

Neben der Berechnung von Verformungen und Spannungen eignet sich die Methode der finiten Elemente auch sehr gut für die Berechnung von Temperaturfeldern. Während des Lötens entstehen Temperaturgradienten im Bauteil, weil die Erwärmung bzw. Abkühlung von außen erfolgt und die Werkstoffe dem Transport thermischer Energie einen Widerstand entgegensetzen, also mit einer gewissen Trägheit auf Änderungen der Umgebungstemperatur reagieren.

Zur Erzielung einer zuverlässigen Lötverbindung ist es erforderlich, daß die Temperatur in der Fügezone innerhalb eines bestimmten Intervalls liegt. Bei zu niedriger Temperatur schmilzt das Lot nicht auf und es entsteht eine Kaltlötstelle, eine zu hohe Temperatur führt unter Umständen zu unerwünschten Diffusionserscheinungen bzw. zu einem Anschmelzen des Grundwerkstoffs. Das für das Löten erforderliche Temperaturintervall muß entlang der gesamten Fügezone bzw. an Bauteilen mit vielen Fügstellen an allen Fügstellen eingehalten werden.

Deshalb erfolgt der Lötzyklus im allgemeinen nach Bild 8.18. Zunächst wird auf die Durchwärmtemperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Lotes geheizt, um das Bauteil gleichmäßig durchzuwärmen. Nach einer gewissen Zeit wird die Temperatur weiter erhöht, bis die Löttemperatur erreicht ist. Wenn die Haltezeit abgelaufen ist, wird das Bauteil abgekühlt.

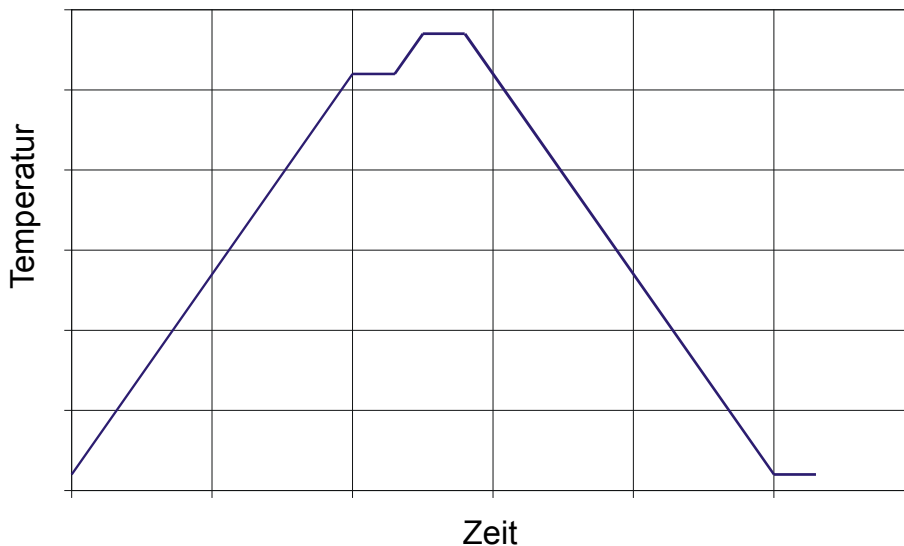


Bild 8.18: Lötzyklus

Dieser Zyklus muß an die entsprechende Fügeaufgabe angepaßt werden. Er ist abhängig von den Schmelzintervallen des Lotes und des Flußmittels, den Wärmeleitfähigkeiten und Wärmekapazitäten der Fügepartner, deren Geometrie, Anzahl und Anordnung im Ofenraum, den Konvektions- und Strahlungsverhältnissen im Ofen und der Ofenleistung. Die Anpassung des Lötzyklus erfolgt im allgemeinen durch aufwendige Versuchsreihen, die einen erheblichen Material- und Zeitaufwand erfordern. Dabei ist man aus ökonomischen Gründen bestrebt, den Lötzyklus möglichst kurz zu halten, andererseits müssen die Fügestellen ausreichend durchgewärmt werden.

Während des Lötens wird die Temperaturverteilung mit Thermoelementen gesteuert, die an den Fügestellen angebracht werden. Oft besteht das Problem, daß sehr viele Fügestellen vorhanden bzw. die Fügestellen ganz oder teilweise nicht zugänglich sind. In diesen Fällen wird der Temperaturzyklus häufig nach der trial-and-error-Methode festgelegt, wobei die Fügestellen nach der Fertigstellung der Lötverbindung durch ein zerstörendes Prüfverfahren untersucht werden. Der damit verbundene Aufwand läßt sich durch Berechnungen mit der Methode der finiten Elemente stark reduzieren.

Häufig wird in den Lötprozeß auch eine Wärmebehandlung integriert. Dabei kommt es darauf an, in allen Bauteilbereichen einen bestimmten Temperatur-Zeit-Zyklus innerhalb enger Grenzen einzuhalten. Auch dabei ist die FEM eine geeignete Methode zur Reduzierung des Versuchsaufwandes.

Beispiel Ofenlöten

Eine Lötverbindung zwischen Ti-metallisiertem SiC der Abmessungen 50 mm x 5 mm x 5 mm und Fe510 mit den gleichen Abmessungen wird durch einen Lötzyklus nach Bild 8.19 hergestellt. Es erfolgt Aufheizen mit einer Heizrate von 20 K/min von der Raumtemperatur auf die Durchwärmtemperatur von 770°C, 5 Minuten Halten und weiteres Heizen auf die Löttemperatur von 830°C. Nach 5 Minuten Haltezeit wird abgekühlt. Hier werden 2 Abkühlvarianten untersucht:

- Abkühlen im Vakuum mit einer mittleren Abkühlrate der Umgebung von 20 K/min und
- Fast Cooling unter Schutzgas ab 350°C mit einer mittleren Abkühlrate der Umgebung von 100 K/min.

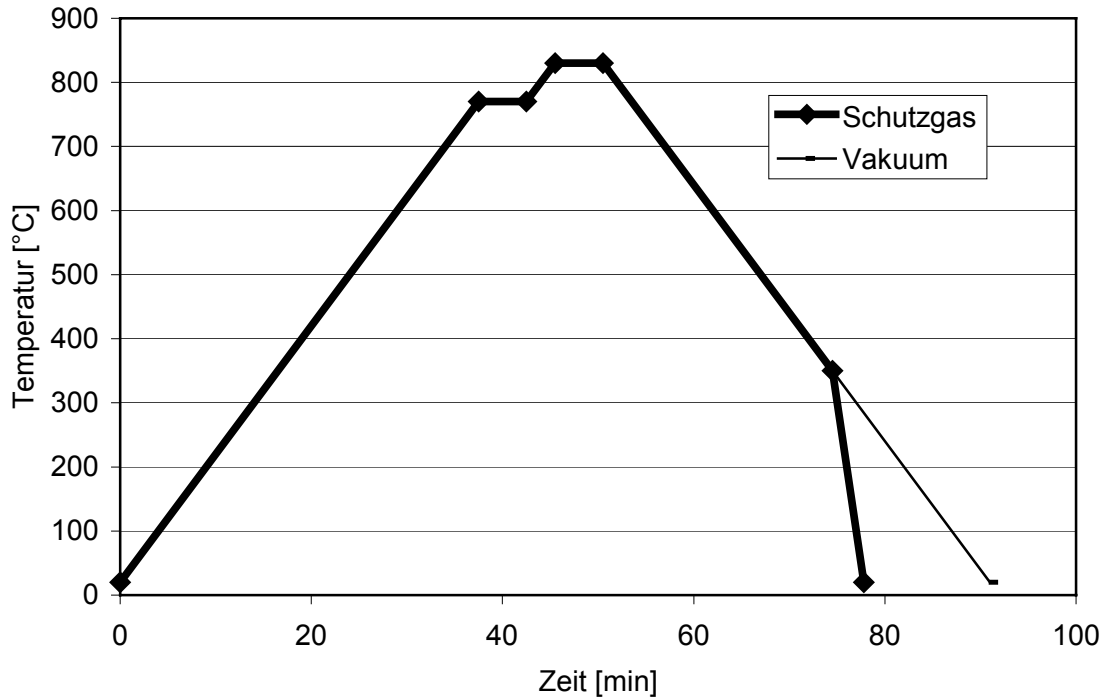


Bild 8.19: Lötzyklus SiC_{Ti}-AgCu28-Fe510

Tabelle 8.2: Materialparameter der Temperaturfeldsimulationen

Material	λ [W/(m K)]	c [J/(kg K)]	ρ [kg/m ³]
SiC	150	700	3200
Fe510	15	500	7900

Die für die Simulation erforderlichen Materialwerte können Tabelle 8.2 entnommen werden. Das Lot AgCu28 wird in Form einer 0.1 mm dicken Folie eingelegt. Im Vakuum ergibt sich unmittelbar nach Erreichen der Löttemperatur die in Bild 8.20 dargestellte Temperaturverteilung. Die Lötzone und die Keramik sind bereits gleichmäßig auf 830°C durchgewärmt. Nur das Innere des Stahls ist infolge der geringeren Wärmeleitfähigkeit noch etwas kühler.

Die Bilder stellen ein Viertel der Gesamtprobe dar, da das Modell aufgrund der zweifachen Symmetrie senkrecht zur Lotebene an den Symmetrieebenen geschnitten werden kann. Dadurch ergibt sich ein Blick in das Innere der Lötverbindung.

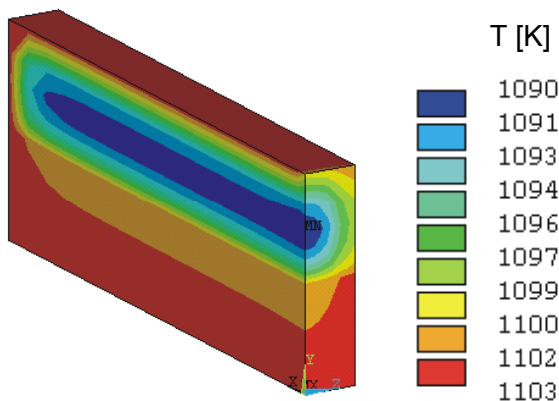


Bild 8.20: Temperaturverteilung bei Erreichen der Löttemperatur 830°C (1103 K)

Nach 24 Minuten Abkühlung im Vakuum beträgt die Temperatur der Umgebung der Probe 350°C (623 K). In der Probe ergibt sich die in Bild 8.21 dargestellte Temperatur von etwa 650 K (377°C). Aufgrund der langsamen Abkühlung sind die Temperaturgradienten gering.

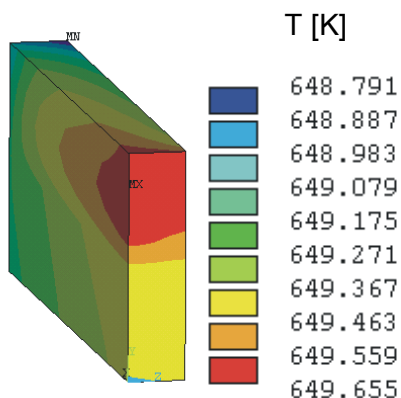
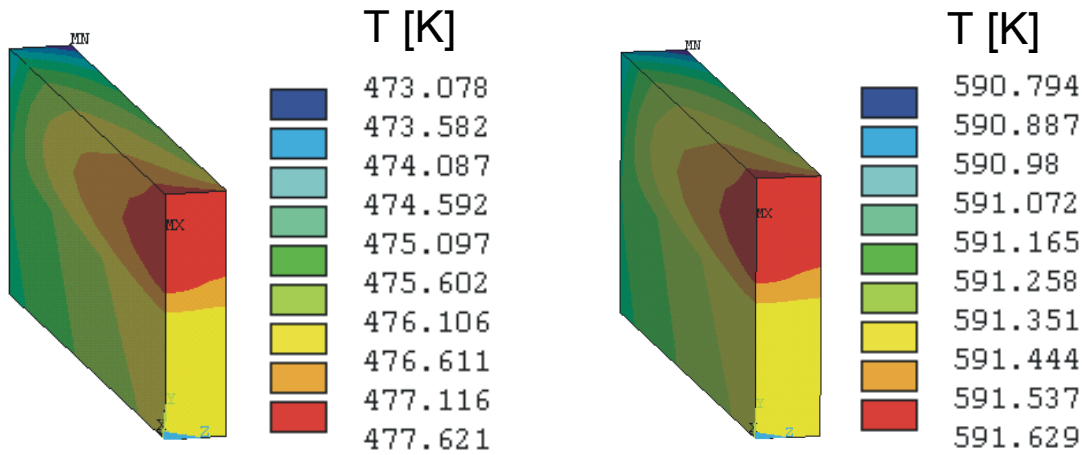


Bild 8.21: Temperaturverteilung nach 24 Minuten

Bei der weiteren Abkühlung im Vakuum wirkt ausschließlich Strahlung, beim Fast Cooling unter Schutzgas dominiert Konvektion das Abkühlverhalten. Dabei wird ein Konvektionskoeffizient von 30 W/m²K angenommen.

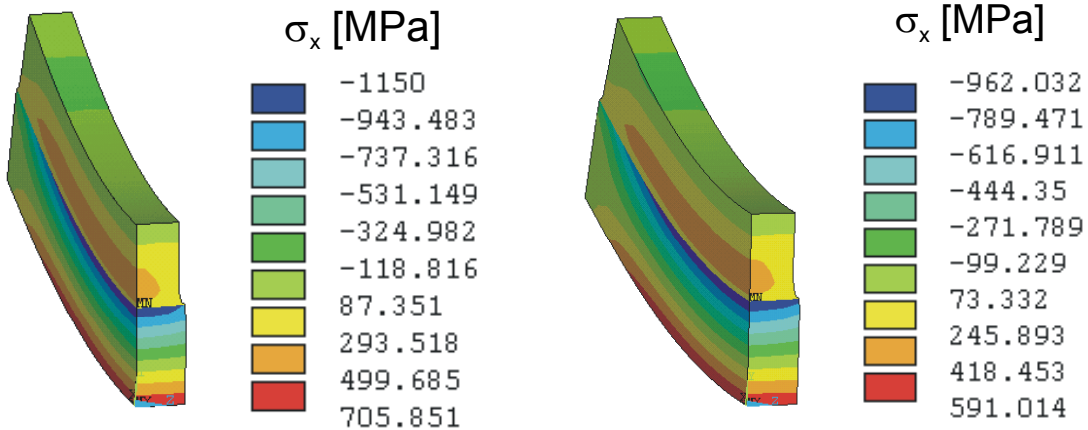
Nach etwas mehr als 3 Minuten besitzt die Umgebung der unter Schutzgas abgekühlten Probe eine Temperatur von 293 K (20°C) auf. Die Temperaturverteilung in der Probe beträgt 473...478 K (Bild 8.22a). Das entspricht 200...205°C. Im Gegensatz dazu ergibt sich zu dieser Zeit für die im Vakuum abgekühlte Probe die Temperatur 591...592 K (Bild 8.22b). Das entspricht 318...319°C.

Da im Vakuum die Wärmeübertragung an die Umgebung ausschließlich durch Strahlung erfolgt, muß die Probentemperatur höher sein. Bei der Abkühlung unter Schutzgas wirkt zusätzlich die Konvektion, so daß von der Probe pro Zeiteinheit eine größere Wärmemenge abgegeben wird. Daraus resultieren aber auch größere Temperaturgradienten, die zu zusätzlichen Spannungen führen. In Bild 8.23 sind die Spannungen dargestellt, die sich aus der Überlagerung der Spannungen infolge der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten und der Temperaturgradienten ergeben.



a) Abkühlung unter Schutzgas

b) Abkühlung im Vakuum

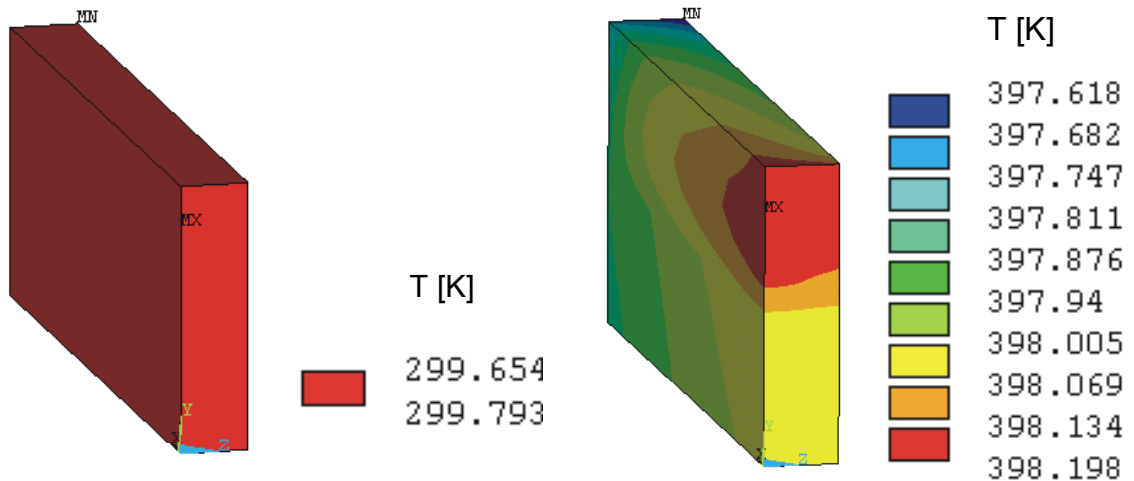
Bild 8.22: Temperaturverteilung nach 27 Minuten

a) Abkühlung unter Schutzgas

b) Abkühlung im Vakuum

Bild 8.23: Spannungsverteilung nach 27 Minuten

Im Vakuum dauert die Abkühlung der Umgebung auf die Raumtemperatur ca. 40 Minuten. In der Probe beträgt die Temperatur nach dieser Zeit 398 K (Bild 8.24b). Unter Schutzgas ist die Probe zu diesem Zeitpunkt nahezu vollständig auf 300 K (27°C) abgekühlt (Bild 8.24a), die Probe im Vakuum dagegen erst nach ca. 90 Minuten.



a) Abkühlung unter Schutzgas

b) Abkühlung im Vakuum

Bild 8.24: Temperaturverteilung nach 40.5 Minuten

8.5 Folgerungen

Das analytische Modell nach Iancu eignet sich zur Abschätzung der Spannungen, die in Metall-Keramik-Verbindungen einfacher Geometrie während der Abkühlung von der Löt- auf die Raumtemperatur entstehen. Die Stärke des Modells besteht darin, daß es mit geringem Aufwand programmiert werden kann und sehr niedrige Rechenzeiten erfordert ($\ll 1$ s pro Modell). Dadurch kann man in sehr kurzer Zeit die Spannungen für zahlreiche Geometrievarianten abschätzen und die optimale Geometrie auswählen. Denkbar ist auch die Kopplung mit einem Optimierungsalgorithmus, so daß der Nutzer des Berechnungsprogramms nur die Materialdaten und die Schranken, in denen die Geometrie variiert werden darf, vorgibt und das Programm die optimale Geometrie berechnet.

Dabei bleibt jedoch die Bauteilbreite unberücksichtigt. Ihr Einfluß ist bei balkenartigen Lötverbindungen auch tatsächlich vernachlässigbar. Wenn jedoch aufgrund der Bauteilabmessungen die thermischen Dehnungen in Querrichtung nicht vernachlässigbar sind, wirken sich diese auch signifikant auf die Spannungen aus.

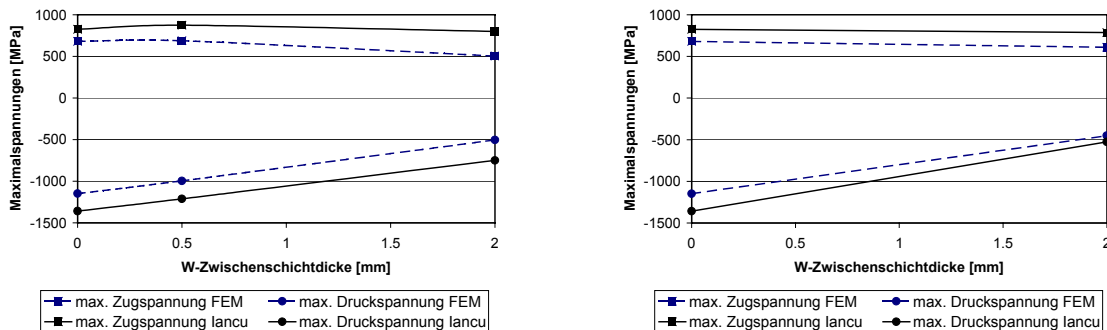
Eine weitere Voraussetzung für eine exakte Lösung mit dem Iancu-Modell ist die Bedingung, daß die Spannungen unterhalb der Fließgrenze der beteiligten Fügepartner liegen. Übersteigen die Spannungen in einem oder mehreren Fügepartnern die Fließgrenze, werden zu hohe Spannungen berechnet, weil das Modell nur elastisches Materialverhalten berücksichtigt und der Einfluß plastischer Verformungen unberücksichtigt bleibt.

Liegen bei Überschreitung der Fließgrenze die Spannungen etwa in der Größenordnung der Fließgrenzen der Fügepartner, ist das Iancu-Modell dennoch für rasche qualitative Abschätzungen der Auswirkungen von Zwischenschichten geeignet (z.B. W-Zwischenschichten bei der in Abschnitt 8.2 untersuchten Geometrie). Soll die Spannungsreduzierung jedoch durch die plastische Verformung einer duktilen Zwischenschicht (z.B. Cu) erzielt werden, ist die Anwendung des Iancu-Modells nicht sinnvoll.

In [53] wird zwar auch eine Erweiterung des Modells auf linearelastisch-idealplastisches Materialverhalten beschrieben, der Programmieraufwand erscheint jedoch im Vergleich zu FEM-Modellen und wegen der Beschränkung des Modells auf plattenartige Lötverbindungen und der Vernachlässigung von Verfestigungserscheinungen relativ hoch. Deshalb wurde dieser Lösungsansatz hier nicht weiter untersucht.

Die FEM-Modelle verlangen bei relativ einfachen Geometrien für die Modellerstellung etwa den gleichen zeitlichen Aufwand wie das lancu-Modell, die Rechenzeiten liegen jedoch deutlich höher (einige Minuten bis Stunden). FEM-Programme enthalten im allgemeinen ein Optimierungstool, das automatisch optimale Geometrievarianten unter Berücksichtigung vorgegebener Schranken bestimmt. Sie gestatten die Berücksichtigung elastisch-plastischen Materialverhaltens und der Temperaturabhängigkeit der Materialdaten und liefern daher bei Überschreitung der Fließgrenze genauere Ergebnisse als die analytischen Modelle. Außerdem ist die Methode der finiten Elemente auf beliebige Bauteilgeometrien anwendbar und damit im Gegensatz zu analytischen Lösungen nicht auf spezielle einfache Geometrien beschränkt.

Der beschriebene Effekt der Spannungserhöhung durch falschen Einsatz von Zwischenschichten ist zwar durch eine eingehende Analyse der Gleichungen (8.1) und (8.2) verständlich, da die Spannungen in jeder einzelnen Schicht von den Materialparametern und Abmessungen der anderen Schichten abhängen. Der Zusammenhang ist aber zu komplex, um daraus einfache Konstruktionsrichtlinien ableiten zu können. Deshalb ist vor der Anwendung von Zwischenschichten in Metall-Keramik-Lötverbindungen eine analytische oder FEM-Analyse der resultierenden Eigenspannungen erforderlich, um die optimalen Dicken der Fügepartner und der Zwischenschicht festlegen zu können.



a) Zwischenschicht reduziert Stahldicke von 5 mm auf 3 mm

b) Zwischenschicht reduziert Keramikdicke von 5 mm auf 3 mm

Bild 8.25: Vergleich zwischen FEM- und analytischen Ergebnissen unter Berücksichtigung elastisch-plastischen Materialverhaltens bei den FEM-Simulationen

Der direkte Vergleich beider Berechnungsmethoden an einem konkreten Beispiel einer SiC-Fe510-Lötverbindung mit den Abmessungen 50 mm Länge, 5 mm Breite und 5 mm Dicke zeigt eine gute qualitative Übereinstimmung (Bild 8.25). Erwartungsgemäß werden mit dem Verfahren nach lancu zu hohe Spannungen berechnet, weil nur rein elastisches Materialverhalten vorgegeben werden kann.

Die mit der Methode der finiten Elemente berechneten Spannungen sind niedriger, weil dieses Verfahren die Vorgabe elastisch-plastischen Materialverhaltens für die metallischen Fügepartner gestattet. Das entspricht ihrem Verhalten während des Abkühlens von der Löt- auf die Raumtemperatur.

Die Qualität von FEM-Modellen kann und sollte durch analytische Lösungen überprüft werden. Gibt man für die FEM-Simulation rein elastisches Materialverhalten vor, müssen mit beiden Verfahren die gleichen Ergebnisse berechnet werden. In Bild 8.26 ist das Ergebnis der FEM-Simulation der Spannungskomponente σ_x unter der Vorgabe rein elastischen Materialverhaltens dargestellt. Diese Spannungskomponente entspricht den mit dem Lancu-Modell berechneten Spannungen.

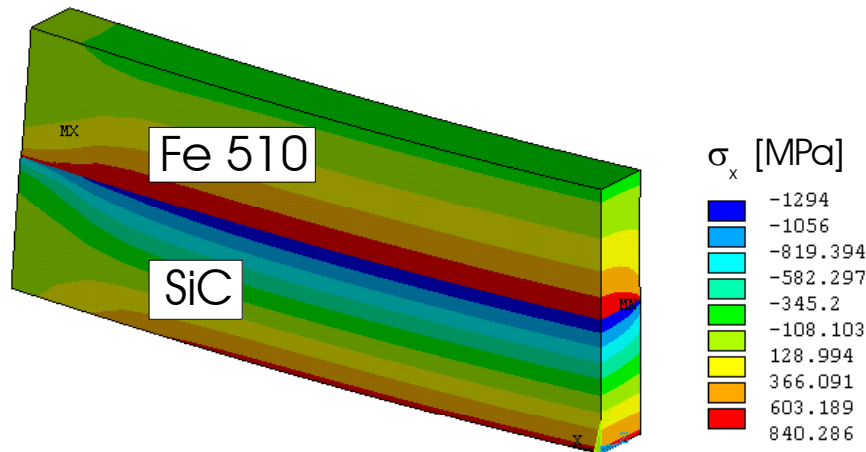


Bild 8.26: Thermisch induzierte Eigenspannungen σ_x [MPa] einer Keramik-Stahl-Lötverbindung SiC-Fe 510 bei rein elastischer FEM-Analyse

Der Vergleich der Maximalwerte des FEM-Ergebnisses mit den nach Lancu analytisch berechneten Maximalspannungen bei der Schichtdicke 0 mm (Bild 8.25) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Mit der Methode der finiten Elemente wird eine maximale Druckspannung an der Grenzfläche der Keramik zum Lot von -1294 MPa berechnet, nach Lancu ergibt sich -1358 MPa. Das entspricht einer Abweichung von 4.7%. Als Zugspannungsmaximum wird mit der FEM 840 MPa berechnet, nach Lancu 827 MPa. Die Abweichung beträgt 1.5%.

Neben der Berechnung von Verformungen und Spannungen eignet sich die Methode der finiten Elemente auch sehr gut für die Berechnung von Temperaturfeldern. Während des Lötens entstehen Temperaturgradienten im Bauteil, weil die Erwärmung bzw. Abkühlung von außen erfolgt und die Werkstoffe dem Transport thermischer Energie einen Widerstand entgegensetzen, also mit einer gewissen Trägheit auf Änderungen der Umgebungstemperatur reagieren.

Das für das Löten erforderliche Temperaturintervall muß aber entlang der gesamten Fügezone bzw. an Bauteilen mit vielen Fügstellen an allen Fügstellen eingehalten werden. Der damit verbundene Versuchsaufwand läßt sich durch Berechnungen mit der Methode der finiten Elemente stark reduzieren.

9 Folgerungen und Ausblick

Das Löten ermöglicht vakuumdichte und hochtemperaturbeständige Metall-Keramik-Verbindungen hoher Festigkeit. Es zeichnet sich insbesondere durch seine gute Eignung für die Fertigung von Massenteilen bzw. Teilen mit vielen und schwer zugänglichen Fügstellen aus.

Durch den Einsatz aktiver Elemente besteht die Möglichkeit, Keramikoberflächen derart umzuwandeln, daß sie gelötet werden können. Eine Grundvoraussetzung für die gezielte Optimierung des Lötprozesses ist das Verständnis der dabei ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse und des Einflusses der Lötparameter auf die Eigenschaften der Lötverbindung. Numerische Modelle sind geeignet, diese Voraussetzung zu schaffen und die Anzahl zeit- und kostenaufwendiger Lötversuche zu reduzieren.

Mit Hilfe der verwendeten Simulationsmodelle für Benetzungsvorgänge lassen sich das Benetzungs- und das Spaltfüllvermögen von Loten auf metallisierter Keramik vorhersagen. Die numerischen Untersuchungen werden durch die Ergebnisse von Benetzungs- und Lötversuchen gestützt.

Silber-Kupfer-Lote benetzen Ti-metallisierte Keramiken sehr gut und zeigen ein gutes Ausbreitungs- und Spaltfüllungsvermögen. Sie können in einem Lotdepot in der Nähe des Lötspaltes appliziert werden. Bei Spaltbreiten von 50...200 μm werden sie durch die Kapillarwirkung in den Spalt gezogen. Das Aktivelement muß erst im Lot gelöst werden, ehe Reaktionen zwischen dem Lot und dem Grundwerkstoff ablaufen können. Die dafür erforderliche Zeit ist ausreichend, um den Lötspalt zu füllen.

Aktivlote zeigen trotz ähnlicher physikalischer Eigenschaften ein völlig anderes Ausbreitungsverhalten als konventionelle Lote auf metallisierten Keramiken. Sie besitzen kein gutes Fließvermögen und müssen vor dem Löten auf der Fügefläche appliziert werden. Die Kapillarwirkung reicht nicht aus, Aktivlote in den Lötspalt zu ziehen, weil sich infolge der Reaktionen des im Lot enthaltenen Aktivelements mit der Keramik die Viskosität des Lotes an der Benetzungsfront stark erhöht und somit kaum Fließen ermöglicht.

Die Dicke der Reaktionszone besitzt einen entscheidenden Einfluß auf die Festigkeit der Lötverbindung. Zur Simulation des Reaktionszonenwachstums wird bisher ein Ansatz ohne Berücksichtigung des Temperaturzyklus verwendet. Dieser Ansatz ist für Lötprozesse wenig brauchbar, da insbesondere beim Keramiklöten langsames Aufheizen und Abkühlen erfolgt und die Haltezeit im Vergleich dazu gering ist.

Aufheizen und Abkühlen oberhalb der Schmelztemperatur des Lotes tragen jedoch auch zum Reaktionszonenwachstum bei. Für definierte Aufheiz- und Abkühlraten ist dieser Anteil konstant und kann berechnet werden.

Die entsprechende Gleichung gilt jedoch nur für eine konstante Löttemperatur, da der Wachstumskoeffizient exponentiell von der Temperatur abhängig ist und somit sensibel auf Temperaturschwankungen reagiert. Diese lassen sich jedoch beim Löten nicht vermeiden, so daß insbesondere bei kurzen Haltezeiten der exakte Temperaturzyklus berücksichtigt werden sollte. Damit wird es möglich, die Reaktionszonen-dicken beliebiger Temperaturzyklen vorherzusagen.

Mit dem hier entwickelten Modell kann in-situ in die Steuerung des Lötprozesses eingegriffen werden, falls Ist- und Sollkurve stark voneinander abweichen. Dabei läßt sich in Echtzeit ein äquivalenter Lötzyklus berechnen, der die gleichen Diffusionspro-

zesse bewirkt, wie der ursprünglich vorgesehene. Das Modell kann somit dazu beitragen, Ausschuß zu vermeiden.

Im Gegensatz zum Löten von Ti-metallisiertem SiC bildet sich beim Aktivlöten von SiC nur eine sehr dünne Reaktionsschicht aus, die durch metallografische Analysen nicht feststellbar ist. Dennoch muß diese Reaktionszone existieren, da anderenfalls aufgrund der unterschiedlichen Atombindung von Keramik und Lot keine Lötverbindung entstehen kann.

Neben der Berechnung der Dicke der Reaktionszonen in Metall-Keramik-Verbindungen ist es auch möglich, mittels thermodynamischer Berechnungen auf die darin enthaltenen Reaktionsprodukte zu schließen. Die vorausberechneten binären Phasen können auch experimentell nachgewiesen werden.

Daneben lassen sich auch komplexe Phasen analysieren, die gegenwärtig numerisch noch nicht vorhergesagt werden können. Eine Vorhersage der Bildung dieser Phasen ist erst möglich, wenn die entsprechenden Reaktionsgleichungen aufgestellt werden können und die für die Berechnung der Änderung der freien Enthalpien der Reaktionen erforderlichen thermodynamischen Größen bestimmt wurden.

Das würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, stellt jedoch einen Ansatz für zukünftige Forschungsarbeiten dar. Denn wenn diese Werte zur Verfügung stehen, kann numerisch vorhergesagt werden, welche Reaktionsprodukte entstehen und welche Dicke die einzelnen Schichten der Reaktionszone besitzen.

Diese Daten können dann als Eingabeparameter einer numerischen Simulation der thermisch induzierten Eigenspannungen in der Lötverbindung dienen, falls die für die Spannungssimulation erforderlichen Werkstoffkennwerte bekannt sind. Damit schließt sich die Lücke einer durchgehenden numerischen Simulation von Metall-Keramik-Lötverbindungen zwischen der Reaktionszonenausbildung und der Spannungsanalyse.

Die Schließung dieser Lücke ist notwendig, weil die Zusammensetzung und die Dicke der Reaktionszone in starkem Maße die Eigenschaften der Lötverbindung beeinflussen, insbesondere deren Festigkeit. Reaktionsprodukte mit einer geringen Festigkeit, wie z.B. Ti_5Si_3 reduzieren die Festigkeit der gesamten Lötverbindung. Daneben beeinflussen die unterschiedlichen Werkstoffeigenschaften der Reaktionsphasen stark die Spannungen in der Lötverbindung. Diese Spannungen müssen bei der Bauteilauslegung berücksichtigt werden.

Die Methode der finiten Elemente gestattet eine feine Diskretisierung des Modells der Lötverbindung und eine Zuordnung der Eigenschaften der Reaktionsphasen zu den entsprechenden finiten Elementen. Dazu sind zum einen die Kenntnis des Gefügebauaufbaus der Lötzone erforderlich und zum anderen die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Gefügebestandteile. Es gibt bereits erste Forschungsansätze zur Bestimmung der erforderlichen Materialeigenschaften, jedoch stehen die Daten noch nicht in ausreichendem Umfang zur Verfügung, so daß die Lötzone bisher als Kontinuum mit gemittelten Materialeigenschaften modelliert wird.

Durch die unterschiedliche Wärmedehnung der beteiligten Fügepartner entstehen in Metall-Keramik-Verbindungen während des Abkühlens von der Löt- auf die Raumtemperatur thermisch induzierte Eigenspannungen, die die Festigkeit der Lötverbindungen beeinträchtigen.

Das analytische Modell nach Iancu eignet sich zur Abschätzung dieser Eigenspannungen, die in Metall-Keramik-Verbindungen einfacher Geometrie entstehen. Dabei

bleibt die Bauteilbreite unberücksichtigt. Wenn jedoch aufgrund der Bauteilabmessungen die thermischen Dehnungen in Querrichtung nicht vernachlässigbar sind, wirken sich diese auch signifikant auf die Spannungen aus.

Eine weitere Voraussetzung für eine exakte Lösung mit dem Iancu-Modell ist die Bedingung, daß die Spannungen unterhalb der Fließgrenze der beteiligten Fügepartner liegen. Übersteigen die Spannungen in einem oder mehreren Fügepartnern die Fließgrenze, werden zu hohe Spannungen berechnet, weil das Modell nur elastisches Materialverhalten berücksichtigt und der Einfluß plastischer Verformungen unberücksichtigt bleibt.

Liegen bei Überschreitung der Fließgrenze die Spannungen etwa in der Größenordnung der Fließgrenzen der Fügepartner, ist das Iancu-Modell dennoch für rasche qualitative Abschätzungen der Auswirkungen von Zwischenschichten geeignet. Soll die Spannungsreduzierung jedoch durch die plastische Verformung einer duktilen Zwischenschicht (z.B. Cu) erzielt werden, ist die Anwendung des Iancu-Modells nicht sinnvoll.

Die FEM-Modelle verlangen bei relativ einfachen Geometrien für die Modellerstellung etwa den gleichen zeitlichen Aufwand wie das Iancu-Modell, die Rechenzeiten liegen jedoch deutlich höher. Sie gestatten die Berücksichtigung elastisch-plastischen Materialverhaltens und der Temperaturabhängigkeit der Materialdaten und liefern daher bei Überschreitung der Fließgrenze genauere Ergebnisse als die analytischen Modelle. Außerdem ist die Methode der finiten Elemente auf beliebige Bauteilgeometrien anwendbar und damit im Gegensatz zu analytischen Lösungen nicht auf spezielle einfache Geometrien beschränkt.

Vor der Anwendung von Zwischenschichten in Metall-Keramik-Lötverbindungen ist eine analytische oder FEM-Analyse der resultierenden Eigenspannungen erforderlich, da das Einbringen einer Zwischenschicht nicht notwendig zu einer Spannungsreduzierung führt. Bei ungünstigen Geometrieverhältnissen kann eine Zwischenschicht sogar eine Spannungserhöhung bewirken. Der Zusammenhang ist jedoch zu komplex, um allgemeine Konstruktionsrichtlinien ableiten zu können.

Neben der Berechnung von Verformungen und Spannungen eignet sich die Methode der finiten Elemente auch sehr gut für die Berechnung von Temperaturfeldern. Während des Lötens entstehen Temperaturgradienten im Bauteil, weil die Erwärmung bzw. Abkühlung von außen erfolgt und die Werkstoffe dem Transport thermischer Energie einen Widerstand entgegensetzen, also mit einer gewissen Trägheit auf Änderungen der Umgebungstemperatur reagieren.

Das für das Löten erforderliche Temperaturintervall muß aber entlang der gesamten Fügezone bzw. an Bauteilen mit vielen Fügestellen an allen Fügestellen eingehalten werden. Der damit verbundene Versuchsaufwand läßt sich durch Berechnungen mit der Methode der finiten Elemente stark reduzieren.

Im Gegensatz zu schweißtechnischen Aufgabenstellungen wird bisher in der Löttechnik bei numerischen Simulationen der Einfluß von Temperaturgradienten im Bauteil nicht berücksichtigt, obwohl bekannt ist, daß während des Lötprozesses Temperaturgradienten im Bauteil entstehen. Daraus resultieren im Bauteil unterschiedliche thermische Dehnungen. Aufgrund dieser Dehnungsunterschiede entstehen Spannungen im Bauteil, die sich den durch die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Materialien verursachten thermischen Eigenspannungen überlagern. Überschreiten die resultierenden Spannungen die ertragbaren Spannungen eines Materials, kommt es zum Versagen des Bauteils.

FEM-Simulationen gestatten die Berechnung der während des Lötzyklus im Lötverbund resultierenden Spannungen unter Berücksichtigung von Temperaturgradienten. Damit ist es möglich, den Einfluß unterschiedlicher Abkühlraten auf die Bauteilspannungen zu untersuchen, um zum einen möglichst kurze Durchlaufzeiten zu erreichen und zum anderen die ertragbaren Spannungen des Bauteils während des Lötprozesses sowie des späteren Einsatzes nicht zu überschreiten.

Außerdem ermöglichen numerische Simulationen die Optimierung der Aufheizphase, um abzusichern, daß die Fügeflächen des Bauteils gleichmäßig durchgewärmt werden. Dies ist bisher insbesondere bei der Einführung relativ großer Bauteile in die Produktion mit einem hohen Versuchsaufwand verbunden, der durch entsprechende Simulationen reduziert werden kann.

Die Möglichkeiten der Simulationstechnik sind nicht nur auf einzelne Bauteile beschränkt, sondern können auch auf ganze Ofenchargen angewendet werden. Dieser Ansatzpunkt sollte in zukünftigen Forschungsvorhaben berücksichtigt werden. Ein numerisches Modell zur Steuerung der Temperaturführung in Lötöfen in Abhängigkeit von der Anordnung der Bauteile, der Heizelemente und der Strahlungsschilde, der Heizleistung, der Lötatmosphäre und den Strömungsverhältnissen im Ofen ist von großem praktischen Interesse, insbesondere für klein- und mittelständische Unternehmen, da ein solches Modell zu einem stark reduzierten Versuchsaufwand führt.

10 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfaßt die Simulation von Lötprozessen am Beispiel einer Metall-Keramik-Lötverbindung zwischen Fe510 und SiC. Eine Grundvoraussetzung für die gezielte Optimierung des Lötprozesses ist das Verständnis der dabei ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse und des Einflusses der Lötparameter auf die Eigenschaften der Lötverbindung.

Bisher erfolgt die Optimierung der Fertigung von Lötverbindungen durch umfangreiche Versuchsreihen, wobei die Prozeßparameter ausgehend von den vorhandenen Kenntnissen im trial-and-error Verfahren variiert werden, um eine optimale Lötverbindung zu erzielen. Das ist mit einem hohen experimentellen Aufwand verbunden.

Der Zeit- und Materialaufwand numerischer Simulationen ist jedoch im Vergleich zu Experimenten meist deutlich geringer, so daß die Simulationsverfahren ein großes Potential zur Verringerung der Entwicklungszeiten und Entwicklungskosten bieten.

Die hier dargestellten Untersuchungen am Beispiel einer Lötverbindung zwischen Ti-metallisiertem SiC und dem Stahl Fe510 mit dem Lot AgCu28 geben einen Einblick in die beim Löten ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse und die Wirkung der wesentlichen Parameter des Lötprozesses. Dabei kommen durchgängig numerische Simulationsverfahren zum Einsatz.

Die Hauptprobleme beim Keramiklöten bestehen in der Benetzung der Keramik durch das Lot als Grundvoraussetzung zur Erzeugung einer Lötverbindung und in den Spannungen, die sich infolge der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der beteiligten Fügepartner ausbilden. Die Entstehung einer Lötverbindung wird im wesentlichen durch diffusionsgesteuerte Reaktionsmechanismen beeinflusst. Dabei wird die Oberfläche der Keramik derart umgewandelt, daß sie vom Lot benetzt werden kann. Demzufolge werden die Benetzung der Keramik durch das Lot, die diffusionsgesteuerten Reaktionsmechanismen und die Spannungen in der Lötverbindung numerisch untersucht und mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

11 Literatur

- /1/ Wielage, B.; Hartung, F.; Ashoff, D.; Türpe, M.: Aktivlöten von Metall und Keramik, Metall 45 (1991) Heft 5, S. 454-457
- /2/ Wielage, B.; Hartung, F.; Möhwald, K.; Ashoff, D.: Löten arc-PVD-metallisierter Ingenieurkeramik als Hybridtechnologie von Metall/Keramik-Verbindungen, Fortschritt-Berichte VDI, R. 5, Nr. 254 (1992), S. 16-31
- /3/ Wielage, B.; Ashoff, D.: Aktivlöten von Ingenieurkeramik, DVS-Berichte 132, S. 15-20, Düsseldorf 1990
- /4/ Nakao, Y.; Nishimoto, K.; Saida, K.; Murabe, K.; Fukaya, Y.: Bonding of Aluminium Nitride to Copper for Reducing Thermal Stress. Materials Transactions, JIM, Vol. 35, No. 12 (1994), pp. 910-916
- /5/ Schäfer, W.: Fügeverfahren für Bauteile aus technischer Keramik -Übersicht und Systematik- in: Technische Keramik, Vulkan-Verlag Essen 1988, S. 142-149
- /6/ Weise, W.; Malikowski, W.; Böhm, W.: Verbinden von Keramik mit Keramik oder Metall durch Aktivlöten unter Argon oder Vakuum, in: Technische Keramik, Vulkan-Verlag Essen 1988, S. 154-157
- /7/ Sasabe, K.: Brazing of ceramic turbocharger rotor. DVS-Berichte 125, S. 164-167, Düsseldorf 1989
- /8/ Foley, A. G.; Andrews, D. J.: Joining ceramics to metals by brazing, DVS-Berichte 148, S. 258-263, Düsseldorf 1992
- /9/ Zimmermann, K.-F.; Krappitz, H.: Technische Bedeutung und Zukunft der Löttechnik und des Diffusionsschweißens, DVS-Berichte 148, S. 1-6, Düsseldorf 1992
- /10/ Weise, W.; Krappitz, H.: Industrial applications of active metal brazed ceramic parts, Proceedings 4th Int. Conference „Joining Ceramics, Glass and Metal“ May 17-19, 1993, Königswinter/ Germany, pp. 331-341
- /11/ Lugscheider, E.; Tillmann, W.; Maier, H.-R.; Magin, M.: Einsatz von Zwischenschichten zum Abbau von Spannungen in aktivgelöteten Siliziumnitrid-Stahl-Verbindungen, Schw. u. Schn. 47 (1995) Heft 2, S. 97-107
- /12/ Elsing, R.: Numerische Simulation in der Oberflächentechnik - Grundkonzepte und ausgewählte Fallbeispiele, VDI-Berichte Nr. 936, 1991, S. 157-179
- /13/ Sölter, H.-J.; Borgerding, B.: Das Simulationsprogramm „Splash“ zur Optimierung von plasmagespritzten Schichtsystemen, VDI-Berichte Nr. 936, 1991, S. 181-195
- /14/ Deppisch, G.: Schichtdickengleichmäßigkeit von aufgedampften Schichten in Theorie und Praxis, Vakuum-Technik, Heft 3, Jg. 30 (1981), S. 67-77
- /15/ Bader, H. P.; Lardon, M. A.: Planarization by radio-frequency bias sputtering of aluminium as studied experimentally and by computer simulation, J. Vac. Sci. Technol. A3 (6), Nov/ Dec 1985, pp. 2167-2171
- /16/ Elsing, R.: Simulation von PVD-Prozessen, VDI-Berichte Nr. 936, 1991, S. 207-220

-
- /17/ Schonhorn, H.; Frisch, H. L.; Kwei, T. K.: Kinetics of Wetting of Surfaces by Polymer Melts, *Journal of Applied Physics*, Vol. 37, No. 13 (1966), S. 4967-4973
- /18/ Tanner, L. H.: The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces, *Journal of physics D*, Vol. 12 (1979), S. 1473-1484
- /19/ Yin, T. P.: The Kinetics of Spreading, *Journal of physical chemistry*, Vol. 73, No. 7 (1969), S. 2413-2417
- /20/ Humenik, M.; Kingery, W.: Metal-Ceramic Interactions: III, Surface Tension and Wettability of Metal-Ceramic Systems, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 37 (1954), S. 18-23
- /21/ Kingery, W.: Role of Surface Energies and Wetting in Metal-Ceramic Sealing, *Ceramic Bulletin*, Vol. 35, No. 3 (1956), S. 108-112
- /22/ Kritsalis, P.; Coudurier, L.; Eustathopoulos, N.: Contribution to the study of reactive wetting in the CuTi/Al₂O₃ system, *Journal of Materials Science*, Vol. 26 (1991), S. 3400-3408
- /23/ Nicholas, M. G.; Valentine, T. M.; Waite, M. J.: The wetting of alumina by copper alloyed with titanium and other elements, *Journal of Materials Science*, Vol. 15 (1980), S. 2197-2206
- /24/ Takahashi, S.; Kuboi, O.: Study on contact angles of Au, Ag, Cu, Sn, Al and Al alloys to SiC, *Journal of Materials Science*, Vol. 31 (1996), S. 1797-1802
- /25/ Ambrose, J. C.; Nicholas, M. G.; Stoneham, A. M.: Dynamics of braze spreading, *Acta metallurgica et materialia*, Vol. 40, No. 10 (1992), S. 2483-2488
- /26/ Tuah-Poku, I.; Dollar, M.; Massalski, T. B.: A Study of the Transient Liquid Phase Bonding Process Applied to a Ag/ Cu/ Ag Sandwich Joint, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 19A, March 1988, pp. 675-686
- /27/ Liu, S.; Olson, D. L.; Matrin, G. P.; Edwards, G. R.: Modeling of Brazing Processes That Use Coatings and Interlayers, *Welding Research Supplement*, Aug. 1991, pp. 207-s-215-s
- /28/ Lugscheider, E.: Berechnung von konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten in Hochtemperatur-Lotsystemen am Beispiel von Nickel-Chrom-Silizium-Legierungen, *DVS-Berichte* 38, S. 63-67. Düsseldorf 1975
- /29/ Knoop, U.: Computersimulation von diffusionsgesteuerten Phasenumwandlungen, *Dissertation Universität Dortmund* 1992
- /30/ van Loo, F. J. J.; Gülpen, J. H.; Kodentsov, A.: The role of diffusion and thermodynamics in metal-ceramic interactions, *Proceedings 4th Int. Conference „Joining Ceramics, Glass and Metal“*, May 17-19 1993, Königswinter/ Germany, pp. 3-14
- /31/ Tillmann, W.; Lugscheider, E.; Xu, R.; Indacochea, J.: Kinetics and microstructural aspects of the reaction layer at ceramic/metal braze joints, *Journal of materials science*, 31 (1996), S. 445-452
- /32/ Boretius, M.: Aktivlöten von Hochleistungskeramiken und Vergleich mit konventionellen Lötverfahren, *Dissertation RWTH Aachen* 1990
- /33/ Tillmann, W.: Aspekte des Aktivlötens nichtoxidischer Ingenieurkeramiken, *Dissertation RWTH Aachen* 1992

-
- /34/ Huang, J.-L.; Lee, M.-T.; Lu, H.-H.; Lii, D.-F.: Microstructure, chemical reaction and mechanical properties of TiC/ Si₃N₄ and TiN-coated TiC/ Si₃N₄ composites, *Journal of Materials Science* 31 (1996), pp. 4899-4906
- /35/ Nicholas, M. G.; Mortimer, D. A.: Ceramic/ metal joining for structural applications. *Materials Science and Technology*, Sept. 1985 Vol. 1, pp. 657-665
- /36/ Lugscheider, E.; Tillmann, W.; Kortenbruck, G.: Untersuchungen verschiedener Refraktärmetalle zum Aktivlöten ingenieurkeramischer Werkstoffe, *DVS-Berichte* 166, S. 188-192. Düsseldorf 1996
- /37/ Wang, G.; Lannutti, J. J.: Chemical Thermodynamics as a Predictive Tool in the Reactive Metal Brazing of Ceramics, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 26 A, June 1995, pp. 1499-1505
- /38/ Batfalski, P.: Einfluß der Ionenimplantation auf den Spannungszustand hochtemperaturgelöteter Metall-Keramik-Verbindungen. *DVS-Berichte* 148, S. 258-263, Düsseldorf 1992
- /39/ Wielage, B.; Schüler, H.: Nonlinear Finite Element Method Analysis of Residual Thermal Stresses in Brazed Metal-Ceramic Joints. *Proceedings 28th AWS International Brazing and Soldering Conference*. April 15-17, 1997, Los Angeles, California
- /40/ Wielage, B.; Schüler, H.: Simulation of Thermal Residual Stresses in Brazed Metal-Ceramic Joints Using the Finite Element Method. *DVS-Berichte* 184, S. 114-116, Düsseldorf 1997
- /41/ Wittke, K.; Demmler, A.: Erfahrungen beim Keramiklöten aus den Staaten der GUS. *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, Nr. 317*, S. 14-23, VDI-Verlag Düsseldorf 1993
- /42/ Lugscheider, E.; Tillmann, W.; Maier, H.-R.; Magin, M.: Einsatz von Zwischenschichten zum Abbau von Spannungen in aktivgelöteten Siliziumnitrid-Stahl-Verbindungen. *Schw. und Schn.* 47 (1995) Heft 2, S. 97-107
- /43/ Barin, I.; Knacke, O.: *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer-Verlag Berlin 1973
- /44/ Nakao, Y.; Nishimoto, K.; Saida, K.; Murabe, K.; Fukaya, Y.: Bonding of Aluminium Nitride to Copper for Reducing Thermal Stress. *Materials Transactions, JIM*, Vol. 35, No. 12 (1994), pp. 910-916
- /45/ Dorn, L.; Kising, M.; Al-Rahdi, M.: Festigkeitsverhalten von Keramik-Metall-Lötverbindungen mit Nickelzwischenschichten bei Raumtemperatur und 600 °C. *Schw. und Schn.* 45 (1993), Heft 3, S. 140-145
- /46/ Zhu, M.; Chung, D.D.L.: Metal-Matrix Composite for Metal-Ceramic Brazing. *Proceedings Advanced Metal Matrix Composites for Elevated Temperatures Conference*, October 20-24, 1991, Cincinnati, Ohio
- /47/ Zhu, M.; Chung, D. D. L.: Active Brazing Alloy Containing Carbon Fibers for Metal-Ceramic Joining. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77 (1994), No. 10, pp. 2712-2720
- /48/ Dorn, L.; Kising, M.; Keil, M.: Einfluß der unterschiedlichen Werkstoff-schrumpfung auf das Eigenspannungsverhalten in Keramik-Metall-Lötverbindungen. *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, Nr. 317*, S. 74-89, VDI-Verlag Düsseldorf 1993

-
- /49/ Suganuma, K.; Okamoto, T.; Kamachi, K.: Influence of shape and size on residual stress in ceramic/ metal joining. *Journal of Materials Science* 22 (1987), pp. 2702-2706
- /50/ Steffens, H.-D.; Kern, H.; Hartung, F.; Janczak, J.; Ashoff, D.; Türpe, M.: Eigenspannungsanalyse in gelöteten Metall-Keramik-Verbindungen mittels FEM, DVS-Berichte 148, S. 98-100, Düsseldorf 1992
- /51/ Steffens, H.-D.; Kern, H.; Janczak, J.; Ashoff, D.; Türpe, M.: Grundlegende Betrachtungen zur Eigenspannungsanalyse an Keramik-Metall-Verbunden mittels FEM. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 24 (1993), S. 20-25
- /52/ Bing, K.; Eigenmann, B.; Scholtes, B.; Macherauch, E.: Residual Stresses in Brazed Metal Compounds. *Proceedings 4th International Conference „Joining Ceramics, Glass and Metal“*, May 17-19, 1993, Königswinter/ Germany
- /53/ Iancu, O. T.: Berechnung von thermischen Eigenspannungsfeldern in Keramik/ Metall-Verbunden. *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 18, Nr. 74*, VDI-Verlag Düsseldorf 1989
- /54/ Kußmaul, R.; Munz, D.: Geometrische Gestaltung der Fügeflächen in Keramik-Metall-Lötverbunden und daraus resultierende Eigenspannungen, DVS-Berichte 148, S. 295-299, Düsseldorf 1992
- /55/ Kußmaul, R.; Munz, D.: Residual stresses in brazed ceramic-metal joints of various interface geometries and their mechanical behaviour. *Proceedings 4th International Conference „Joining Ceramics, Glass and Metal“*, May 17-19, 1993, Königswinter/ Germany
- /56/ Pintschovius, L.; Pyka, N.; Kußmaul, R.; Munz, D.; Eigenmann, B.; Scholtes, B.: Experimental and theoretical investigation of the residual stress distribution in brazed ceramic-steel components. *Materials Science and Engineering, A177* (1994), pp. 55-61
- /57/ Zhou, Y.; Bao, F. H.; Ren, J. L.; North, T. H.: Interlayer selection and thermal stresses in brazed Si_3N_4 -steel joints. *Materials Science and Technology*. Vol. 7, Sep. 1991, pp. 863-868
- /58/ Maier, H. R.; Magin, M.; Fischer, S.: Abbau und Steuerung von Verbundspannungen in Keramik-Metall-Verbunden - Fortschritte bei experimentellen und theoretischen Analysen. DVS-Berichte 166, S. 155-160, Düsseldorf 1996
- /59/ Kising, M.: Gestaltung und Schwingfestigkeit von aktivgelöteten Keramik-Metall-Formelementen für Welle-Nabe-Verbindungen. DVS-Berichte 166, S. 169-173, Düsseldorf 1996
- /60/ Lugscheider, E.; Paulasto, M.: Entwicklung von Zwischenschichten zum Abbau von thermischen Spannungen bei aktivgelöteten Si_3N_4 -Stahl-Verbindungen. DVS-Berichte 148, S. 243-246, Düsseldorf 1992
- /61/ Paulasto, M.; Lugscheider, E.: Influence of metallic interlayers and interfacial microstructure on performance of brazed Si_3N_4 -steel joints. *Proceedings 4th Int. Conference „Joining Ceramics, Glass and Metal“* May 17-19, 1993, Königswinter/ Germany, pp. 224-231
- /62/ Steffens, H.-D.; Wielage, B.; Hartung, F.; Ashoff, D.: Zuverlässigkeit und Festigkeitsverhalten aktivgelöteter Ingenieurkeramik. DVS-Berichte 148, S. 263-267, Düsseldorf 1992

-
- /63/ Wielage, B.; Hartung, F.; Ashoff, D.: Wesentliche Einflußgrößen auf das Festigkeitsverhalten aktivgelöteter Keramik/ Metall-Verbunde. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, Nr. 254, S. 79-93, VDI-Verlag Düsseldorf 1992
- /64/ Nitsche, R.: Zur Benetzung und Haftung von Verbundwerkstoffphasen in Metall-Keramik-Systemen, Dissertation RWTH Aachen 1994
- /65/ Möhwald, K.: Einsatz des Ionenplattierens beim Löten, Dissertation Universität Dortmund 1996
- /66/ Heikinheimo, L.; Espoo, G.; Gubbels, G.; de With, G.; van Loo, F.: Morphology and growth of reaction layers in Al_2O_3 -Ti joints, DVS-Berichte 148, S. 87-93, Düsseldorf 1992
- /67/ Shewmon, P.: Diffusion in Solids, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale 1989
- /68/ Dümmler, W.; Weber, S.; Tete, C.; Scherrer S.: The effect of Ti on the reaction phases at the interface between a Ag filler and Si_3N_4 , Journal of Materials Science Letters, Bd. 18 (1999) H. 2, S. 103-106
- /69/ Elssner, G.; Petzow, G.: Metal/Ceramic Joining. ISIJ International, Vol. 30 (1990), No. 12, pp. 1011-1032
- /70/ Nicholas, M. G.; Mortimer, D. A.; Jones, L. M.; Crispin, R. M.: Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramics, Journal of materials science. Vol. 25 (1990), No. 6, S. 2679-2689
- /71/ Nicholas, M. G.; Jones, L. M.: Wetting and Bonding Nitride Ceramics. Proceedings Joining'89, International conference on joining ceramics, glass and metal, DGM Informationsges.1989, Seite 89-94
- /72/ Yano, T.; Suematsu, H.; Iseki, T.: High-resolution electron microscopy of a SiC/SiC joint brazed by a Ag-Cu-Ti alloy, Journal of Materials Science 23 (1988), S. 3362-3366
- /73/ Iseki, T.; Yano, T.; Chung, Y.: J. Ceram. Soc., Jpn. Int. Ed. 97 (1989), 697
- /74/ Yano, T.; Takada, N.; Iseki, T.: J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 95 (1987), 324
- /75/ Choi, S. K.; Froyen, L.; Brabers, M. J.: Proceedings Joining'89, International conference on joining ceramics, glass and metal, DGM Informationsges.1989, S. 297
- /76/ Gottselig, B.; Gyarmati, E.; Naoumidis, A.; Nickel, H.: Joining'89, 191, S. 191
- /77/ Nakao, Y.; Nishimoto, K.; Saida, K.: Reaction layer formation in nitride ceramics (Si_3N_4 and AlN) to metal joints bonded with active filler metals, ISIJ International, Vol. 3 (1991), No. 12, S. 1142-1150
- /78/ Wielage, B.; Schüler, H.: Löten keramischer Werkstoffe, In „Handbuch Technische Keramische Werkstoffe“, DKG-Verlag Essen Dezember 1998
- /79/ Krell, A.: Flußmittel und Lötfehler beim Hartlöten, Schweißtechnik, 38 (1988), S. 446-448
- /80/ deHoff, R.: Thermodynamics in Materials Science, McGraw-Hill, New York 1993
- /81/ Schmalzried, H.: Festkörperreaktionen, Verlag Chemie Weinheim 1971

-
- /82/ Wielage, B.; Podlesak, H.; Klose, H.: Microstructure of interfacial reaction zones in active brazed ceramic-metal and ceramic-ceramic joints, Proceedings International Conference Micro Materials 1997, Berlin, S. 1100-1102
- /83/ Wielage, B.; Klose, H.; Martinez, L.; Schüler, H.: Determination of mechanical characteristic values for brazed ceramic-metal joints. Proceedings International Brazing and Soldering Conference, April 2-5, 2000, Albuquerque, New Mexico, S. 406-410