

Zwillingsbildung durch Kryoformung

Kauffmann, A. (1, 2); Yin, S. (1, 2); Freudenberger, J. (2, 3); Schultz, L. (1, 2); Khoshkhoo, M. S. (1); Wendrock, H. (1); Eckert, J. (1, 2); Schillinger, W. (4); Subramanya Sarma, V. (5, 6); Bahmanpour, H. (6); Scattergood, R. (6); Koch, C. C. (6)

Kupfer und seine Legierungen liegen aufgrund ihrer mittleren bis niedrigen Stapelfehlerenergie im Spannungsfeld unterschiedlicher Verformungsmechanismen: Versetzungsgleiten und mechanische Zwillingsbildung. Das Zusammenspiel beider kann dabei zu einer verformungsinduzierten Verfeinerung des Gefüges genutzt werden. Durch die konsequente Anwendung der Gesetzmäßigkeiten zur Zwillingsbildung in reinem Kupfer auf den technischen Prozess des Drahtziehens kann eine solche Restrukturierung des Gefüges bis in den Nanometerbereich erreicht werden.

Nanokristalline und ultrafeinkörnige Materialien zeichnen sich häufig durch hohe mechanische Festigkeit bei im Vergleich zu grobkristallinen Werkstoffen moderat verringerter Duktilität aus. Ein nanokristalliner Werkstoff auf Kupferbasis wurde von L. Lu et al. [1] auf Grundlage einer gepulsten, elektrolytischen Abscheidung entwickelt. Das Gefüge dieser so hergestellten Materialien wird durch zwei unterschiedliche Längenskalen bestimmt. Dabei sind nahezu gleichachsige Körner mit einer mittleren Korngröße von rund 400 nm mit Wachstumszwillingen durchzogen, die eine mittlere Zwillings-

lamellenweite von rund 15 nm aufweisen. Diese Kombination von ultrafeinkörnigen und nanokristallinen Gefügebestandteilen führt zu einer Zugfestigkeit von etwa 1.070 MPa zusammen mit einer Bruchdehnung von ungefähr 14 % und einem spezifischen elektrischen Widerstand von $1,75 \cdot 10^{-8} \Omega m$ (= 98 % IACS). Diese Verknüpfung von extrem hoher Zugfestigkeit mit guter Duktilität und nahezu unbeeinflusster elektrischer Leitfähigkeit bildet eine reizvolle Möglichkeit zur Ausweitung des Leistungsspektrums kupferbasierter Leiterwerkstoffe.

Aufgrund der Einschränkungen, die die elektrolytische Abscheidung mit sich

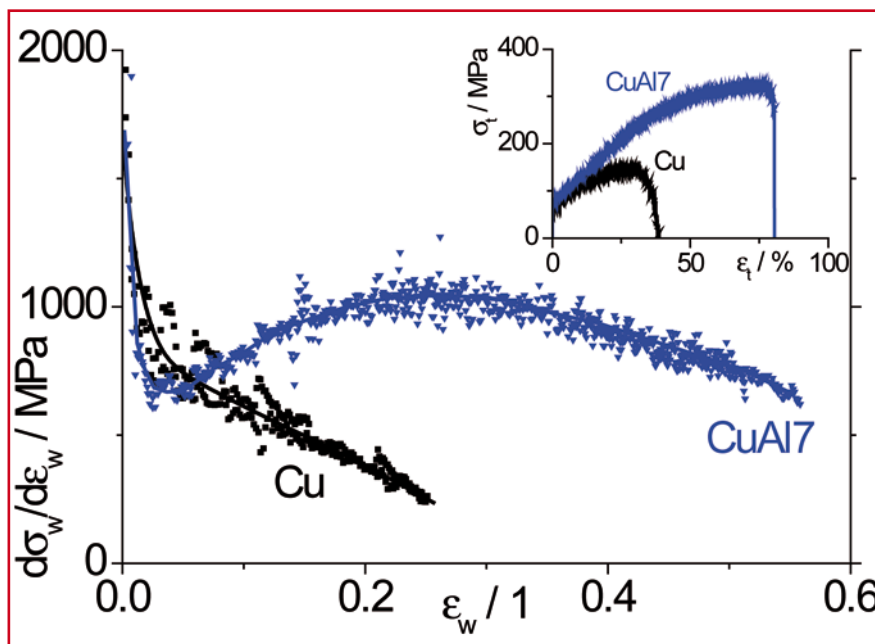


Bild 1: Wahre Verfestigungsraten und technische Spannungsdehnungskurven von reinem Kupfer und einer CuAl-Legierung im Zugversuch

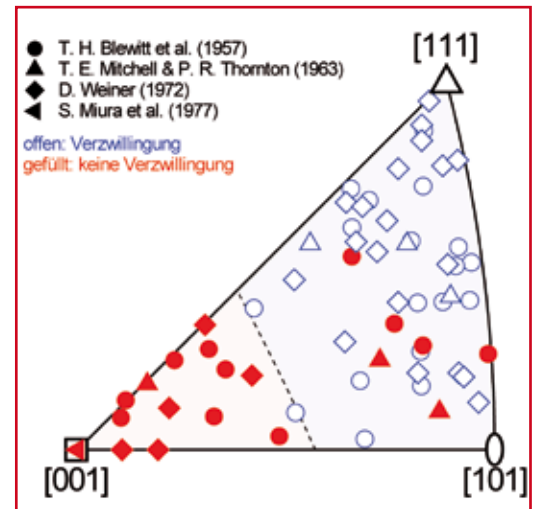


Bild 2: Auftreten von mechanischer Zwillingsbildung in Kupfereinkristallen bei 77 K in Abhängigkeit der Zugrichtung [5-8] (nach [9]).

bringt, ist die Herstellung solcher Werkstoffe in mindestens einer Dimension beschränkt. Allerdings ist die Zwillingsbildung ein häufig beobachtetes Phänomen in kubisch-flächenzentrierten Metallen. D. h. die Methodik zum Erreichen dieser besonderen Eigenschaftskombination kann auf andere Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse, wie z. B. Rekristallisation und Verformung übertragen werden.

Während konventioneller Umformprozesse findet in reinem Kupfer keine mechanische Zwillingsbildung statt. Von entscheidender Bedeutung ist sie allerdings, wenn durch Legieren mit mehrwertigen Elementen wie Al, Zn, Sn oder Ge die Stapelfehlerenergie abgesenkt wird. In diesen Legierungen trägt die mechanische Zwillingsbildung deutlich zur Verformung bzw. Umformung und den resultierenden Eigenschaften der entstehenden Halbzeuge bei [2]. Um das Potential der Verzwillingung zur Härtung von Kupferwerkstoffen aufzuzeigen, sind in Bild 1 die Verfestigungsraten von reinem Kupfer und einer hochlegierten CuAl-Legierung im Zugversuch dargestellt. Im Frühstadium der plastischen Verformung sind diese in beiden Werkstoffen annähernd gleich. Ab einem gewissen Verformungsgrad setzt in CuAl7 die Verzwillingung ein und die Verfestigungsrate steigt an. Erst bei einer deutlich größeren Verformung nimmt sie wie in reinem Kupfer wieder ab. Diese Erhöhung der Verfestigungsrate ist mutmaßlich der Restrukturierung des Gefüges durch mechanische Zwillingsbildung während der Verformung zuzuschreiben [3] und wird so auch in modernen TWIP-Stählen beobachtet [3,4]. Wie in TWIP-Stählen

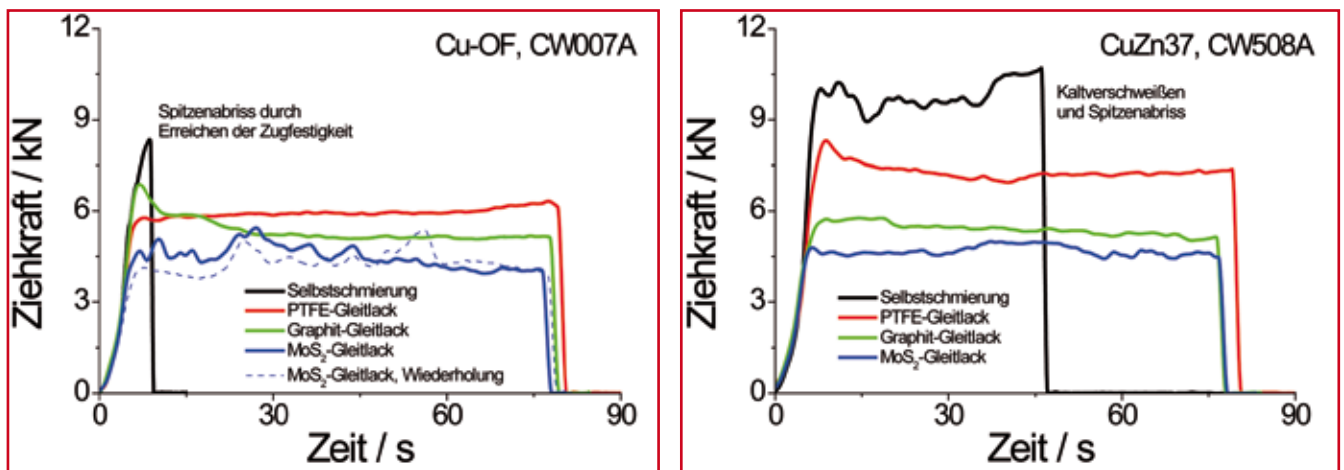


Bild 3: Ziehkraftmessung an Cu-OF (links) und CuZn37 (rechts) bei 77 K (nach [9])

erhöht sich die Duktilität des Werkstoffes deutlich.

Um die Leitfähigkeit auf dem Niveau von erholtem Kupfer zu halten, muss allerdings auf das Legieren verzichtet werden und eine Zwillingsbildung in reinem Kupfer initiiert werden.

Mechanische Zwillingsbildung in Kupfer

Die Bildung von Verformungszwillingen wird in Kupfer bei Raumtemperatur vollständig unterdrückt. Erst eine Absenkung der Temperatur, z. B. auf die des flüssigen Stickstoffs (77 K), ergibt die richtigen Voraussetzungen zur mechanischen Zwillingsbildung. Als wesentlicher Aspekt wird hierbei die unterdrückte, dynamische

Erholung und das dadurch erhöhte Spannungsniveau gesehen. Bei tiefen Temperaturen kann Verzwilligung jedoch auch nicht uneingeschränkt zur Verformung von Kupfer beitragen. Bild 2 zeigt die Orientierungsabhängigkeit der mechanischen Zwillingsbildung in Kupfer-Einkristallen bei 77 K. Unter einachsiger Zugbelastung wird Zwillingsbildung lediglich in Orientierungen nahe einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur Zugachse beobachtet.

Spannungszustand während des Drahtzugs

Der Schlüssel zur Beschreibung der mikroskopischen Verformungsmechanismen in kubischflächenzentrierten Metallen ist die projizierte Scherspannung, da sowohl

Versetzungsleitung als auch Verzwilligung auf der Bewegung von Versetzungen bzw. Partialversetzungen basieren. Für die Beschreibung eines Umformvorganges hinsichtlich des Auftretens eines bestimmten Verformungsmechanismus ist daher die Scherspannungsverteilung über der Umformzone eine wichtige Kenngröße. Eine erste sehr grobe Näherung dieser Spannungsverteilung kann mithilfe elementarer Plastizitätstheorie abgeleitet werden. Als Ergebnis erhält man eine ortsunabhängige Schubspannung [9]. Diese ist im Wesentlichen durch die Spannung am Ziehholauslauf und die Projektionen der Scherelemente auf die Drahtachse bestimmt [9].

Das bedeutet, wenn die an die Zwillingsbildung gestellten Randbedingungen, wie Spannungsniveau und Lastrichtung, erfüllt sind, läuft die Verzwilligung homogen in der gesamten Umformzone ab. Zudem entsprechen die Schubspannungsverhältnisse während des Drahtzugs näherungsweise jenen des uniaxialen Zugversuchs. In Bezug auf die notwendige Textur bedeutet das, dass ein hoher Anteil an $\langle 111 \rangle$ -faserorientierten Körnern für eine homogene Verzwilligung notwendig ist. Dieser ist wiederum charakteristisch für die Ziehtexturen von Kupferbasislegierungen.

Drahtzug bei 77 K

Die Hauptschwierigkeit bei der Umsetzung des Drahtzugs bei kryogener Temperatur liegt in der Schmierung des Werkstoffes während des Umformvorgangs. Die meisten konventionellen Schmierstoffe kommen für einen Einsatz bei 77 K nicht in Frage. Allerdings werden seit einigen Jahren temperatur- und vakuumstabile Festschmierstoffe in Form von Polytetrafluorethylen

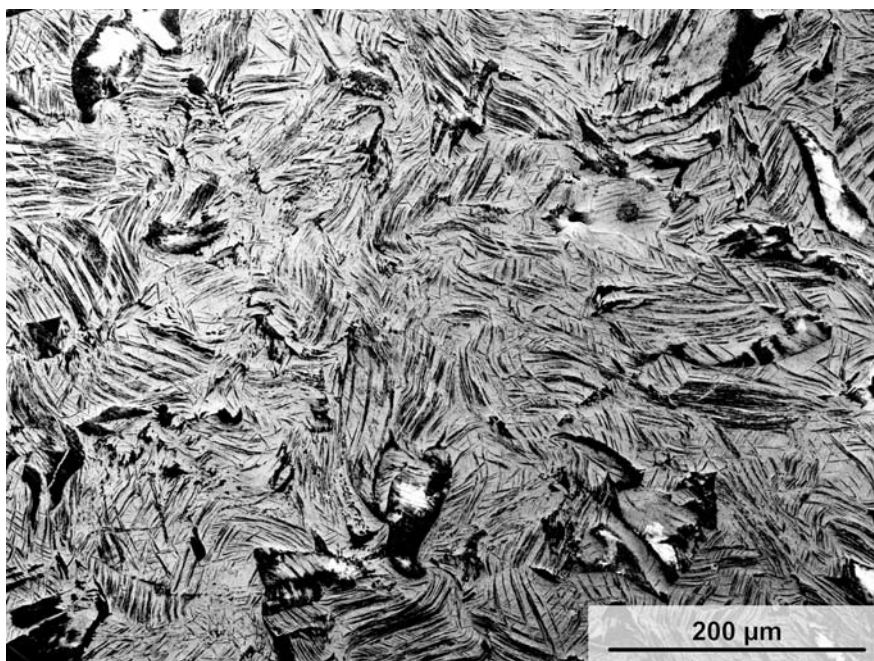


Bild 4: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme des entstandenen Gefüges nach dem Kryoziehen

(PTFE), Molybdendisulfid (MoS_2), Graphit bzw. MoS_2 - oder Grafit-gefülltem PTFE als sprühbare Gleitlacke zur Verfügung gestellt und sind somit relativ leicht anzuwenden. Bild 3 zeigt Ziehkraftmessungen an Cu-OF und CuZn37 ohne Schmierung bzw. mit den jeweiligen Gleitlacken. Ohne Schmierung ist es demnach nicht möglich das verwendete Cu-OF durch Ziehen bei 77 K von 6 mm auf 5.4 mm umzuformen. Gleiches gilt für CuZn37, welches nach kurzer Zeit deutliche Ziehfehler aufweist und reißt. Erst durch den Einsatz der Gleitlacke wird es möglich, die beiden Werkstoffe zu ziehen. Dabei zeigt MoS_2 bei beiden Werkstoffen die niedrigsten Ziehkräfte.

Gefügerestrukturierung

Bild 4 zeigt eine Übersichtsaufnahme des Gefüges nach dem Kryoziehen bis zu einem logarithmischen Umformgrad von 1,5. Dieses Gefüge besteht aus verformten Körnern in der Größenordnung von 100 μm bis 500 μm , welche mit Verformungszwillingen durchzogen sind. Die Zwillingslamellenweiten dieser Verformungszwillinge liegen zwischen einigen 10 nm und mehreren Mikrometern, was deutlich größer ist als die bisher berichteten Werte [10,11]. Auch die Homogenität des Auftretens der Verzwilligung ist hervorzuheben, da diese bisher so nicht [10] oder nur eingeschränkt auf kleine Bereiche mittels Transmissionselektronenmikroskopie beobachtet wurden [11].

Diese Homogenität ist im Wesentlichen auf den hohen $\langle 111 \rangle$ -Fasertexturanteil, der sich während der Verformung herausbildet, zurückzuführen. Die Kombination eines hohen Anteils dieser Orientierung, der Temperatur von 77 K und einem Spannungszustand ähnlich dem des einachsigen Zugs bilden die Voraussetzungen für diese homogene Zwillingsbildung. In Bild 5 ist ein Ausschnitt eines $\langle 111 \rangle$ -faserorientierten Kornes gezeigt. Es sind deutlich primäre (300 nm bis 2 μm) und sehr feine sekundäre Verformungszwillinge zu erkennen. Ihre Identifikation als Zwillinge erfolgt über die Analyse ihrer Korngrenzenbeziehung zum Matrixkorn. Das entsprechende Bandkontrastbild, welches lokal verschiedene Defektdichten und Topografieinformation enthält, zeigt, dass nicht alle sekundären Verformungszwillinge korrekt identifiziert werden konnten. Dies liegt vermutlich darin begründet, dass die Zwillingsweite unterhalb der Rasterweite von 100 nm liegt.

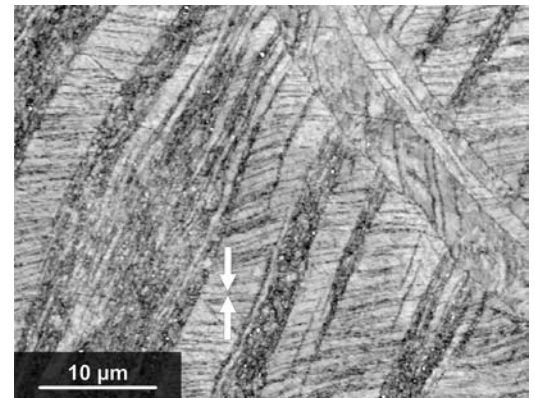
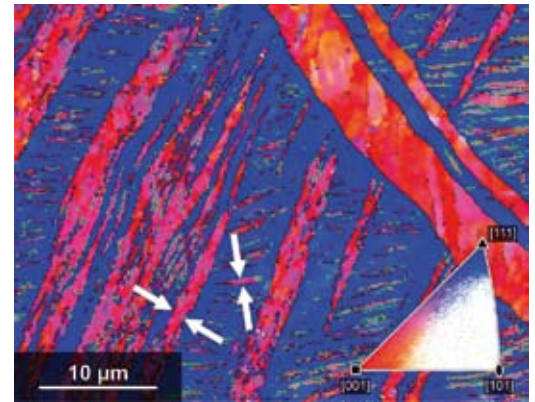
Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung dieses Projekts im Rahmen des Materials World Network danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (FR 1714/5-1). Zudem bedanken wir uns für die experimentelle Unterstützung von H. Klauß, M. Frey, D. Seifert, T. Wolf, H. Trinks and S. Neumann.

Literatur

- [1] L. Lu et al. Science 304 (2004) 422
- [2] V. S. Sarma et al. Materials Science and Engineering A 527 (2010) 7624
- [3] E. El-Danaf, S. R. Kalidindi & R. D. Doherty Metallurgical and Materials Transactions 30A (1999) 1223
- [4] D. Geissler et al. Acta Materialia (2011) akzeptiert
- [5] T. H. Blewitt et al. Journal of Applied Physics 28 (1957) 651
- [6] T. E. Mitchell & P. R. Thornton Philosophical Magazine 8 (1963) 1127
- [7] D. Weiner Acta Metallurgica 20 (1972) 1235
- [8] S. Miura et al. Transactions of the Japan Institute of Metals 18 (1977) 852
- [9] A. Kauffmann et al. Acta Materialia (2011) akzeptiert
- [10] L. Brandao et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity 10 (2000) 1284
- [11] K. Han et al. Philosophical Magazine 84 (2004) 3705

- (1) A. Kauffmann, S. Yin, Prof. Dr. L. Schultz, M. S. Khoshkhoo, Dr. H. Wendrock, Prof. Dr. J. Eckert, IFW Dresden, PF 270116, 01171 Dresden
- (2) A. Kauffmann, S. Yin, Dr. J. Freudenberger, Prof. Dr. L. Schultz, TU Dresden, Prof. Dr. J. Eckert, Institut für Werkstoffwissenschaft, 01062 Dresden
- (3) Dr. J. Freudenberger, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Werkstoffwissenschaft, 09596 Freiberg
- (4) Dr. W. Schillinger, Wieland-Werke AG, Graf-Arco-Straße 36, 89079 Ulm



Orientierungsabbildung durch Rückstreuungselektronenbeugung eines $\langle 111 \rangle$ -faserorientierten Kornes: farbkodierte Darstellung der Orientierung (oben) und Bandkontrastdarstellung (unten).

- (5) Dr. V. Subramanya Sarma, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology Madras, Chennai 600036, Indien
- (6) Dr. V. Subramanya Sarma, H. Bahmannpou, R. Scattergood, Ph.D., Prof., C. C. Koch, Ph.D., Prof., Department of Materials Science and Engineering, North Carolina State University, Engineering Building I, 911 Partner's Way, Raleigh, NC 27695-7907, USA