Charakterisierung und Weiterentwicklung von aushärtbaren CuMg-Legierungen

Schmid, T. (1); Pfeffer, K. (2); Burkart, R. (1); Eisenbart, M. (2); Kött, S. (1); Klotz, U. E. (2); Jost, N. (1)

Die seit den siebziger Jahren als Substitut für das umweltschädliche Kupfer-Cadmium eingesetzten CuMg-Legierungen weisen einen Magnesiumgehalt bis maximal 0,7 Gew.-% auf und befinden sich damit mit ihrem Gefüge im Gebiet eines homogenen α-Mischkristalls. Grundsätzlich ist bei diesem Legierungssystem jedoch eine Ausscheidungshärtung möglich [1]. Hierdurch lässt sich, im Gegensatz zur Mischkristall- bzw. Kaltverfestigung, gleichzeitig sowohl die Festigkeit als auch die elektrische Leitfähigkeit steigern. Im Rahmen von Forschungsarbeiten am Institut für Werkstoffe und Werkstofftechnologien IWWT konnte dies bereits erfolgreich nachgewiesen werden [2]. Um das Potential dieses Legierungssystems hinsichtlich seiner physikalischen sowie mechanischen Eigenschaften durch eine Ausscheidungsbehandlung weiter zu verbessern und um ein besseres Verständnis über die Ausscheidungskinetik der Legierung zu erlangen, wurden durch das IWWT und dem fem Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie im AiF-Vorhaben 18106N die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von ausscheidungsfähigen CuMg-Legierungen hinsichtlich einer Anwendung für Bauteile mit dünnen Querschnitten und im Hinblick auf einen industriellen Maßstab genauer untersucht.

Herstellung und thermomechanische Gefügeeinstellung

Da ausscheidungsfähige höhermagnesiumhaltige Kupferlegierungen bisher nicht auf dem Markt erhältlich sind, wurden zunächst Stranggussversuche im Labormaßstab zur Herstellung der ausgewählten binären Versuchslegierung mit einem Mg-Anteil von 2,5 Gew.-% durchgeführt. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität von Magnesium ist ein Erschmelzen der verwendeten Reinmetalle (OF-Cu u. Mg99,9) unter Schutzgasatmosphäre erforderlich. Die Laborversuche wurden auf einer Vakuum-Stranggießanlage vom Typ VCC400 der Fa. Indutherm Erwärmungsanlagen GmbH im Vertikalverfahren durchgeführt. Die Aufschmelzung erfolgt hierbei induktiv unter Stickstoffatmosphäre in einem Grafittiegel. Für die Stranggeometrie wurden unterschiedliche Bandkokillen, ebenfalls aus Grafit, bis zu einer max. Geometrie von 10x25 mm eingesetzt. Nach der Ermittlung der optimalen Prozessparameter konnte so geeignetes Probenmaterial in einer sehr hohen Güte und sicherer Reproduzierbarkeit bis zu einer Strangmasse von 2 kg hergestellt werden. Für die Übertragung hin zu industriellen Maßstäben, zeigte sich, die sich in Abhängigkeit der Strangabzugsgeschwindigkeit einstellende Kokillentemperatur als entscheidende Größe für einen erfolgreichen Strangguss. Aufgrund des mit zunehmendem Magnesiumgehaltes immer größer werdenden Erstarrungsintervalls der Versuchslegierung und der damit einhergehenden ausgeprägten Heißrissneigung ist eine Anpassung der Prozess- bzw. Abzugsparameter jeweils an die individuelle Kokillen-Kühlleistung der entsprechenden Stranggussanlage zwingend erforderlich. Bei den hier erprobten Stranggießsystemen ließ sich eine max. Kokillentemperatur von 90 °C während des Prozesses für einen abrissfreien Abguss definieren. Mit diesen Erkenntnissen konnten nun auch Stranggussproben bis zu einer Bandgeometrie von 10x100 mm realisiert werden. Das so entstehende Gussgefüge (Bild 1) besteht aus primären Cu-Dendriten und dem eutektischen Gefüge aus Cu + MgCu2 in den interdendritischen Bereichen.

Für eine wirkungsvolle Ausscheidungsverfestigung ist es erforderlich, dass der Mischkristall in vollständig homogenisierter Form vorliegt. Da sich die im Gussgefüge auftretenden Seigerungen dieses Legierungssystems rein thermisch nicht auflösen lassen und um die gewünschte Gefügeeinstellung möglichst effektiv zu gestalten, wurden hierfür unterschiedlichste thermomechanische Behandlungen untersucht. Die zu dem gewünschten Homogenitätsgrad führenden Behandlungsparameter wurden empirisch und unter der Berücksichtigung von wirtschaftlichen Faktoren ermittelt. So lässt sich bei der Legierung CuMg2,5 ein homogener, übersättigter Gefügezustand mit einer mittleren Korngröße von < 20 µm durch einen Kaltwalzprozess mit anschließenden Glühungen bei 720 °C, einer Gesamtglühzeit von 20 min und einem Gesamtumformung von 65 % erzielen (Bild 1). Dieser Gefügezustand stellte auch den Ausgangszustand für alle weiteren Probenbehandlungen dar.

Ausscheidungsverhalten

Bei der hier auftretenden Ausscheidungsphase im CuMg2,5-System handelt es sich um die kubische Laves-Phase $MgCu_2$ (C15-Strukturtyp) [3]. Zur Ermittlung optimaler Wärmebehandlungsparameter und zur

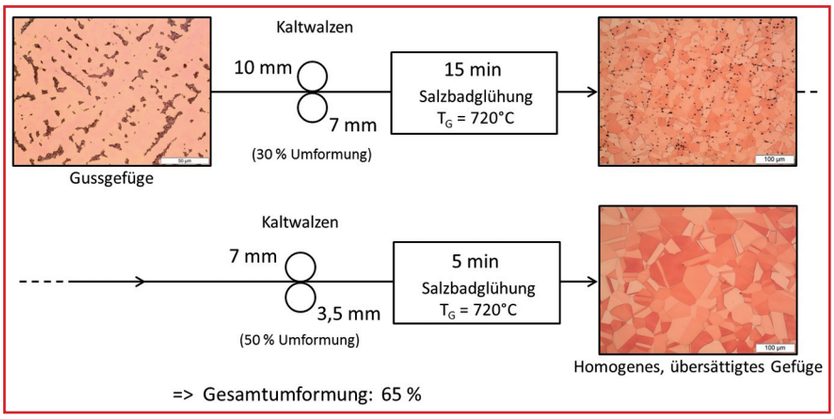

Bild 1: Prozessablauf der thermomechanischen Behandlung

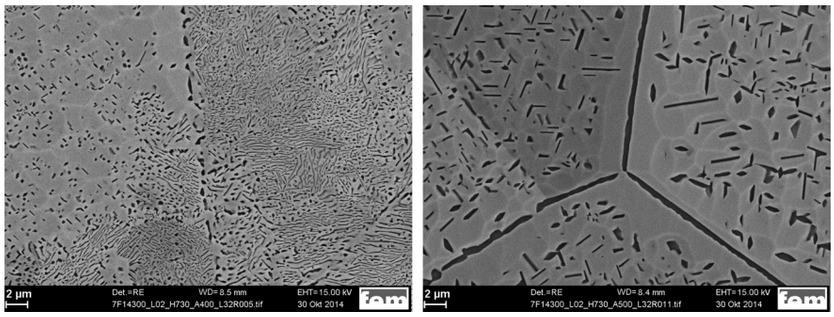

Bild 2: REM-Aufnahmen der Ausscheidungsreaktion: li.: T_G = 400° C, t_G = 32 h ; re.: T_G = 500 °C, t_G = 32 h

Charakterisierung der Ausscheidungskinetik wurden unterschiedliche isotherme Glühungen durchgeführt. Der Ausscheidungsvorgang verläuft in Abhängigkeit von Auslagerungstemperatur und Zeit sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich [4,5,6]; dieser Zusammenhang ist als sog. Entmischungssequenz bekannt [7]. In Bild 2 links ist am Beispiel einer Glühtemperatur von 400 °C zu erkennen, dass der Ausscheidungsvorgang der Gleichgewichtsphase bei niedrigen Temperaturen vornehmlich diskontinuierlich abläuft. Diese Ausscheidungsphase ähnelt in ihrer charakteristischen Struktur der des Perlits und beginnt an den energiereichen Korngrenzen. Im Gegensatz hierzu überwiegen bei einer Glühung mit 500 °C die kontinuierlichen Ausscheidungen (Bild 2 rechts), zudem kommt es hierbei zur Bildung von ausscheidungsfreien Zonen entlang der Korngrenzen.

Entwicklung der Materialeigenschaften

Härte und Leitfähigkeit

Bei einer Vielzahl industriell eingesetzter aushärtbarer Kupferbasislegierungen werden verschiedene Mechanismen zur Härte- und Festigkeitssteigerung kombiniert. Neben der sich einstellenden Mischkristallverfestigung durch die Legierungsbildung sind es hier vornehmlich die Mechanismen der Kaltverfestigung und, falls die Legierung hierfür geeignet ist, die klassische Ausscheidungshärtung die zur Verbesserung der Werkstoffeigenschaften genutzt werden. Häufig ist, wie bei der hier untersuchten Legierung, die reine Ausscheidungshärtung jedoch nicht ausreichend, um ein für den praktischen Einsatz ausreichendes Festigkeitsniveau zu erreichen. Darum wurde der Einfluss unterschiedlicher Kaltverfestigungsgrade im Vorfeld der Ausscheidungsbehandlung genauer untersucht. Bild 3 zeigt die Entwicklung der Härte (li.) und der elektrischen Leitfähigkeit (re.) für unterschiedliche log. Umformgrade (φ) bei einer isoth. Glühtemperatur von T_G = 400 °C.

Da die Ausscheidungskinetik unmittelbar mit der in Folge der Umformung ins Material eingebrachten mechanischen Energie in Form von Versetzungen zusammenhängt [8], steigt das Ausscheidungspotential mit zunehmendem Umformgrad stark an. So lässt sich bspw. mit einer um φ = 2 kaltverfestigten Probe nach der Ausscheidungsbehandlung eine um 3 MS/m höhere elektr. Leitfähigkeit gegenüber einer Probe mit „weichem" Ausgangsgefüge (φ = 0) erreichen. Bzgl. der Härteentwicklung dominieren bei den kaltverfestigten Proben zunächst die Erholungseffekte durch die Temperaturbelastung im Gefüge, die für einen starken Rückgang der Werte sorgen. Erst wenn die Gleichgewichtsphase vollständig ausgeschieden ist, führt diese zu einer Stabilisierung der Härte auf einem konstanten und für alle Ausgangszustände vergleichbaren Niveau.

Die dargestellten Ergebnisse in Bild 4 zeigen, dass sich der Abfall der Härte in Folge der Ausscheidungsbehandlung durch eine Anpassung der Glühtemperatur hin zu niedrigeren Temperaturen (T_G < 400 °C) abmildern lässt, die Erholungseffekte führen hierbei nur zu einem moderaten Rückgang der Härtewerte (li.). Zusätzlich entsteht durch die Herabsetzung der Glühtemperatur und der damit einhergehenden geringeren Löslichkeit der Magnesiumatome die Möglichkeit, ein höheres ausscheidbares Volumen und damit eine höhere elektr. Leitfähigkeit zu erreichen. Dieses theoretische Potential kann sich jedoch, aufgrund der für den diffusionsgesteuerten Prozess zu geringen thermischen Energie und der ohnehin relativ geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Kupferatome in der Kupfermatrix, in den hier untersuchten Zeiten, nicht entfalten. So bleibt

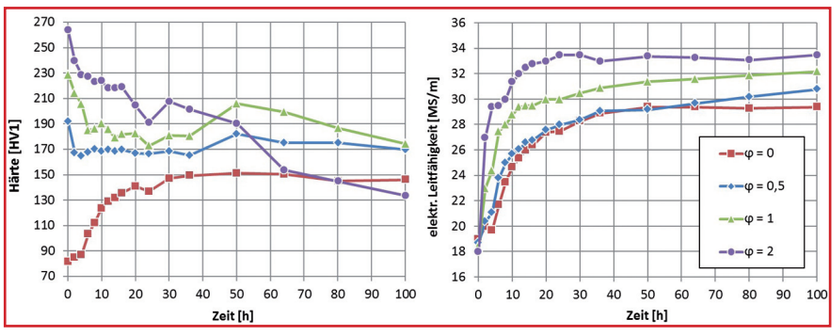

Bild 3: Einfluss unterschiedlicher Kaltverfestigungen auf die Eigenschaftsentwicklung einer sich anschließenden Ausscheidungsbehandlung bei T_G = 400 °C / li.: Härte ; re.: elektr. Leitfähigkeit

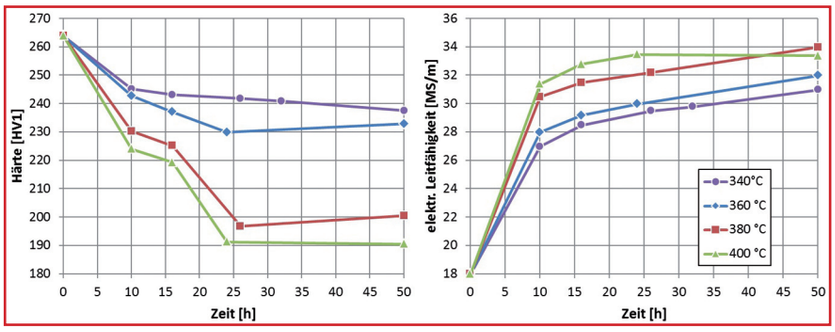

Bild 4: Einfluss unterschiedlicher Glühtemperaturen auf die Eigenschaftsentwicklung einer kaltverfestigten Probe (ϕ = 2) / li.: Härte ; re.: elektr. Leitfähigkeit

	Zugfestigkeit R_m [MPa]	0,2-%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ [MPa]	E-Modul [MPa]	Bruchdehnung A_{10} [%]
CuMg0,5				
Guss	195	-	-	39,5
φ = 0	270	75	100000	49
φ = 1,25	515	505	112000	4,5
φ = 1,5	535	520	114000	4
φ = 2	595	580	123000	2,5
φ = 2,7	635	615	125000	1,5
CuMg2,5				
Guss	290	-	-	13,5
φ = 0	370	125	95000	49
φ = 1,25	725	700	102000	3,5
φ = 1,5	785	760	103000	3,5
φ = 2	905	875	112000	2
φ = 2,7	935	915	115000	1

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaftsentwicklung von CuMg0,5 und CuMg2,5 in Abhängigkeit der Kaltverfestigung

die erreichte elektr. Leitfähigkeit (re.) stets unterhalb der Werte der energiereicheren Glühungen bei höheren Temperaturen.

Festigkeit und Duktilität

Zur Erfassung weiterer wichtiger Werkstoffkennwerte wurden Zugversuche durchgeführt. Die hieraus ermittelten Kennwerte der beiden untersuchten Legierungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Als Referenzlegierung für die hier erforschte aushärtbare CuMg2,5-Legierung wurde die bereits im Markt erhältliche nichtaushärtbare CuMg0,5-Legierung gewählt. Beide Legierungen wurden im eigenen Labor hergestellt und erfuhren stets die gleiche Gefügebehandlung.
Neben dem sehr hohen Kaltverfestigungsvermögen der CuMg2,5-Legierung bleibt hier, trotz des deutlich erhöhten Legierungsanteils, aufgrund der vollständigen Löslichkeit der Mg-Atome das sehr gute Verformungsvermögen von niedriglegierten CuMg-Legierungen erhalten, dies zeigt sich auch bei den gemessenen Dehnungswerten. Wie erwartet, wirkt sich der erhöhte Mg-Anteil verringernd auf den Elastizitätsmodul aus. Diese Eigenschaft verbunden mit den hohen Werten für die Dehngrenze ist besonderes für das Anwendungsgebiet im Bereich der elektr. Steckkontakte eine hoch interessante Eigenschaftskombination.
Betrachtet man nun die Entwicklung der Zugfestigkeit im Laufe der Auslagerungsbehandlung einer kaltverfestigten Probe (φ = 1,5) in Abhängigkeit der Glühtemperatur und –zeit (Bild 5), so lässt sich auch hier diagnostizieren, dass sich der bereits bei den Härteverläufen festgestellte starke Rückgang der Festigkeit bei höheren Temperaturen durch eine Absenkung der Glühtemperatur moderater gestalten lässt. Zugleich ist auch hier die Glühung bei niedrigeren Temperaturen mit einem schwächeren Anstieg der elektr. Leitfähigkeit verbunden. Aufgrund des gegenläufigen Effektes der Ausscheidungsbehandlung auf die Entwicklung der Festigkeit bzw. der elektr. Leitfähigkeit, ergibt sich hieraus das Potential, die Eigenschaftskombination der Legierung jeweils ganz gezielt für den entsprechenden Einsatzzweck des Werkstoffes bestimmen und einstellen zu können.
Zusätzlich lässt sich durch die Ergebnisse aus den Zugversuchen eine starke Abnahme der Duktilität im Zuge der Ausscheidungsbehandlung feststellen. Das Formänderungsvermögen wird durch die sich ausscheidende Gleichgewichtsphase $MgCu_2$ (Laves-Phase), welche aufgrund ihrer Kristallstruktur eine hohe Härte und Sprödigkeit aufweist, stark beeinflusst. Diese Eigenschaftsentwicklung verhindert eine mögliche Kaltumformung von bereits ausgelagertem Material aufgrund der zunehmenden Versprödung während der Auslagerung und der damit verbundenen Gefahr für die Bildung von interkristallinen Rissen während der Umformung.

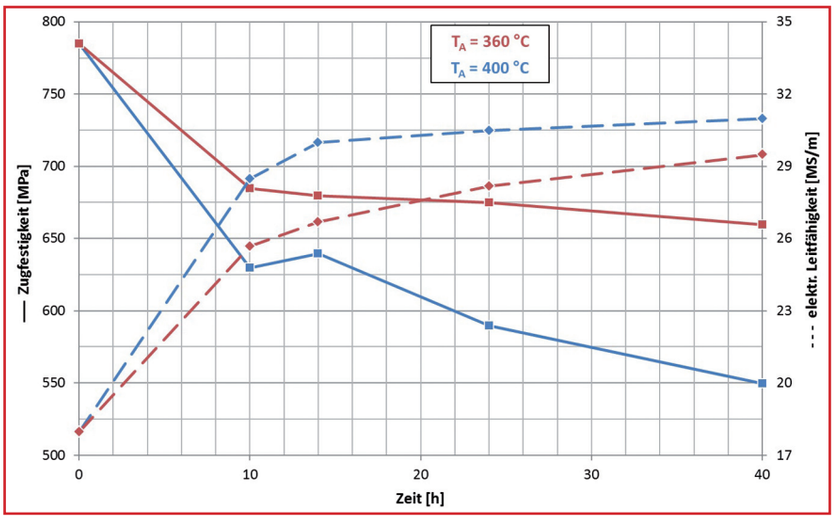

Bild 5: Eigenschaftsentwicklung einer kaltverfestigten Probe (ϕ = 1,5) bei unterschiedlichen Glühtemperaturen (rot: 360 °C, blau: 400 °C)

Spannungsrelaxationsverhalten

Kupferwerkstoffe stehen im Betrieb meist unter mechanischen Spannungen. Bei Steckverbindern beispielsweise wird die Stromübertragung über die kraftschlüssige Verbindung der Kontakte gewährleistet. Lässt die Kontaktkraft aufgrund von Spannungsrelaxation im Betrieb nach, kann es zum Bauteilausfall kommen [9]. Diese Gefahr erhöht sich, wenn die entsprechenden Bauteile bei erhöhter Umgebungstemperatur betrieben werden, wie das beispielsweise im Motorraum eines Kraftfahrzeuges der Fall ist. Das Relaxationsverhalten von CuMg2,5 wurde daher an ausgewählten Werkstoffzuständen in einem dreistufigen Relaxationsversuch ermittelt, indem die Spannungsrelaxation

Anzeige DKI

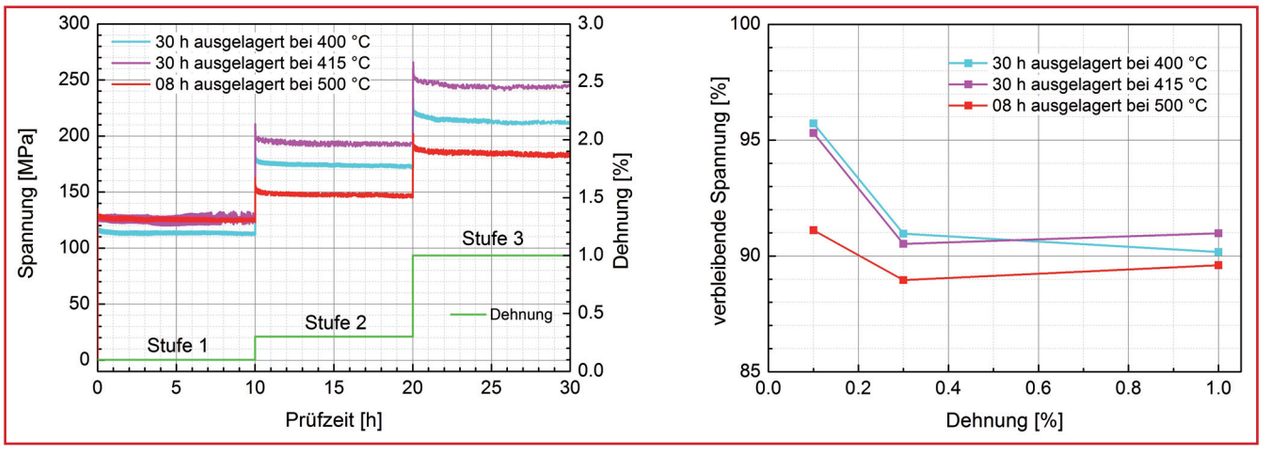

Bild 6: Spannungsrelaxation in den Belastungsstufen 1-3 für die drei ausgewählten Werkstoffzustände. li.: Relaxationskurven, re.: Verbleibende Spannung als Funktion der Dehnung

ausgewertet wurde. Es handelt sich hierbei um Proben, die nach der Homogenisierung (Bild 1) eine reine Ausscheidungsbehandlung erfahren haben, ohne zusätzlich eingebrachte Kaltverfestigung (φ = 0). Für die Versuche wurden bei Raumtemperatur nacheinander drei verschiedene Zugdehnungen eingestellt, welche entsprechend dem Spannungs-Dehnungs-Verlauf aus dem Zugversuch in drei verschiedenen Spannungsniveaus resultieren. Anschließend wurde das Dehnungsniveau für jeweils 10 h gehalten und die Spannungsrelaxation aufgezeichnet. Bild 6 zeigt das Relaxationsverhalten in den drei Stufen für drei Wärmebehandlungszustände. Die Prüfung bei Raumtemperatur zeigte Spannungsrelaxationen mit deutlichen Unterschieden zwischen den geprüften Zuständen. Bei einer Dehnung von 1 % unterscheiden sich das Anfangsspanungsniveau und die Spannungsrelaxation kaum, bei den höheren Dehnungsniveaus ergeben sich aber deutliche Unterschiede. Die Probe mit einer Ausscheidungsbehandlung von T_G = 415 °C für 30 h zeigt hierbei das höchste Anfangsspannungsniveau und die geringste Spannungsrelaxation. Das Anfangsspannungsniveau liegt hierbei oberhalb der bei T_G = 400 °C ausgelagerten Probe, der prozentuale Spannungsverlust ist jedoch vergleichbar. Die bei der höchsten Temperatur ausgelagerte Probe (T_G = 500 °C für 8 h), zeigt insbesondere in Stufe 2 und 3 ein niedriges Spannungsniveau und in allen Stufen die höchste Spannungsrelaxation. Dies kann mit hoher Wahrscheinlichkeit mit der Bildung von, in diesem Falle, gröberen Ausscheidungen zusammenhängen, was in nachfolgenden Untersuchungen noch verifiziert und spezifiziert werden soll.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Forschungsarbeit ist es gelungen, eine höhermagnesiumhaltige, und somit im Gegensatz zu den bereits am Markt befindlichen Legierungen, ausscheidungsfähige binäre CuMg-Legierung im industrienahen Stranggussverfahren reproduzierbar herzustellen und die Eigenschaftsentwicklung durch ausgewählte Ausscheidungsbehandlungen an einer CuMg2,5-Legierung zu charakterisieren. Das entwickelte Homogenisierungsverfahren wurde durch eine thermomechanische Behandlung mit abgestimmten Kaltwalz- und Zwischenglühschritten realisiert. Das hieraus resultierende Ausgangsgefüge zeichnet sich besonderes durch sein stark erhöhtes Kaltverfestigungspotential aus. Durch die gezielte Gefügeeinstellung mittels der Homogenisierungsbehandlung konnte zudem das gesamte Potential der Legierung bzgl. einer sich anschließenden Auslagerungsbehandlung vollständig ausgeschöpft werden. Durch die ermittelten Auslagerungsparameter ist es nun möglich, die aufgrund des erhöhten Mg-Anteils verringerte elektr. Leitfähigkeit teilweise zurück zu gewinnen. Darüber hinaus erwies sich die Ausscheidungskinetik der Laves-Phase $MgCu_2$ als äußerst gering und das Formänderungsvermögen des Werkstoffes wird mit dem Auftreten der Gleichgewichtsphase durch eine hierdurch einsetzende Versprödung negativ beeinflusst. Aus diesen Gründen sollen derzeitige Untersuchungen in CuMgX-Dreistoffsystemen darauf abzielen, den Ausscheidungsprozess zu beschleunigen und gleichzeitig kleinere und möglichst feiner verteilte Ausscheidungen zu bilden. Um diese Dynamisierung zu erreichen, sind weitere Legierungszusätze erforderlich, die mit Magnesium neue Ausscheidungsphasen bilden, welche in Konkurrenz zur hier auftretenden Laves-Phase stehen.

Literatur

[1] Dies, K.: Kupfer und Kupferlegierungen, Springer Verlag (1967) S. 235

[2] Zilly, A.; Kött, S.; Jost, N.: Legierungsentwicklung, Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten von ausscheidungsfähigen CuMg-Legierungen. In: METALL - Internationale Fachzeitschrift für Metallurgie 66 (2012), Nr. 11, S. 492-495 - ISSN 0026-0746.

[3] Massalski, Thaddeus B. (Ed.): Binary Alloy Phase Digrams - Volume 2 William W. Scott, Jr., (1986) S. 933

[4] Tsubakino, H.: Discontinous precipitation in Cu-Mg alloys, Journal of Materials Science 19 (1984), pp. 3013-3020

[5] Tsubakino H., Nozato, R., and Yamamoto, A.: Precipitation-free zones in Cu-Mg Alloys, Materials Characteriszation 29 (1992) pp. 7-23

[6] Moiso, T.; Mannerkoski, M.: Modes of Precipitation of Cu2Mg from Solid Solutions of Magnesium in Copper, Journal of the Institute of Metals (1967) pp 268-272

[7] Böhm, H.: Einführung in die Metallkunde, Bibliograph. Institut (1968), Band 196

[8] Porter, D.; Easterling, K. & Sherif, M.: Phase Transformations in Metals and Alloys, Third Edition (Revised Reprint) Taylor & Francis, (2009) Sp. 271

[9] Kinder, J.; Fähnle, G.; Hafner, C.; Held, F.-J.: Ausscheidungsuntersuchungen an höherfesten und hochleitfähigen CuNi2Si-Legierungen – Teil 2: Spannungsrelaxation, Metall – Internationale Fachzeitschrift für Metallurgie 60, (2006), S. 60, 708-713

(1) Hochschule Pforzheim, Institut für Werkstoffe und Werkstofftechnologien IWWT, Tiefenbronnerstraße 65, 75175 Pforzheim, Deutschland.

(2) fem Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie, Katharinenstrasse 17, 73525 Schwäbisch Gmünd, Deutschland.