

Herstellung höchstfester und thermisch stabiler nanokristalliner metallischer Verbundwerkstoffe mit Hochverformung

Bachmaier, A. (1); Motz, C. (1); Pippan, R. (2)

Die Hochverformung ist eine technisch einfache Methode, ultrafeinkörnige und nanokristalline metallische Werkstoffe herzustellen. In diesem Beitrag wird ein Hauptaugenmerk auf die Mikrostruktur und Eigenschaften von hochverformten ultrafeinkörnigen Kupfer und nanokristallinen Kupfer-Eisen Verbundwerkstoffen gelegt, dessen Festigkeit und thermische Stabilität gegenüber herkömmlichen nanokristallinen Werkstoffen deutlich gesteigert werden kann.

Nanokristalline Materialien besitzen einzigartige mechanische und funktionale Eigenschaften und sind daher seit Jahrzehnten Gegenstand umfangreicher Forschungen [1]. Für die Herstellung nanokristalliner Materialien steht eine Vielzahl an Techniken (z.B. Inertgaskondensation, Kugelmahlen, verschiedene chemische und elektrochemische Verfahren) zur Verfügung. Nachteil dieser Verfahren, abhängig vom gewählten Syntheseverfahren, ist zumeist ein sehr geringes Herstellungsvolumen an „massivem“ nanokristallinen Material mit einer

teilweise erheblichen Restporosität. Aufgrund ihrer Komplexität ist ein „Upscaling“ auf industrierelevante Probengrößen nur bedingt möglich.

Zudem sind nanokristalline Werkstoffe aufgrund ihrer großen Korngrenzendichte thermisch instabil. Bereits bei Raumtemperatur kann es zu einer erheblichen Vergrößerung der Struktur kommen und damit einhergehend zu einem Verlust der einzigartigen Eigenschaften. Um das Potential nanokristalliner Materialien in naher Zukunft nutzen zu können, bedarf es, neben großtechnischen Syntheseprozessen, vor allem einer Erhöhung der thermischen Stabilität. Dies ist definitiv eine Grundvoraussetzung für den Einsatz dieser Materialien in naher Zukunft.

Nanokristalline Werkstoffe durch Hochverformung

Die Hochverformung (Severe plastic deformation, SPD) stellt eine neue und sehr einfache Methode zur Herstellung von nanokristallinen oder ultrafeinkörnigen Werkstoffen dar. In dieser „Top down“ Methode, welche in den 1980er Jahren in Russland entwickelt wurde, werden massive metallische Werkstoffe, ohne dass sich deren ursprüngliche Form ändert, sehr stark plastisch verformt. Die mechanischen und physikalischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe können dabei durch die verformungsinduzierte Kornfeinung gezielt verändert werden. Die drei wichtigsten und gebräuchlichsten

Methoden der Hochverformung sind das Equal Channel Angular Pressing Verfahren (ECAP), das akkumulative Walzplattieren (Accumulative Roll Bonding, ARB) und die Hochdruck-Torsionsumformung (High-Pressure Torsion, HPT).

Die Umformtemperatur liegt hierbei zumeist nahe bei Raumtemperatur [2,3]. Einphasige hochverformte Metalle erreichen dabei meistens Korngrößen weit unter einem Mikrometer, welche durch konventionelle Kornfeinung (zum Beispiel einem Walzprozess) nicht erreicht werden können. Hauptaugenmerk der Forschung in dem Gebiet der Hochverformung lag in den letzten Jahren darin, ein grundlegendes Verständnis der Kornfeinung zu entwickeln und deren Grenzen bei einphasigen Materialien aufzuzeigen [4,5].

Alle in diesem Beitrag gezeigten Beispiele hochverformter Werkstoffe wurden mit der Methode der Hochdruck-Torsionsumformung hergestellt (Bild 1). Bei dieser Methode wird eine münzförmige Probe zwischen zwei Stempel gelegt, diese mit einem Druck zwischen 2 und 10 GPa belastet und anschließend kontinuierlich torsionsverformt. Während ein Stempel fix bleibt, rotiert der andere. Die großen Reibungskräfte zwischen Probe und Stempel verhindern ein Durchrutschen der Probe und es kommt zu einer Scherverformung in der Probe selbst. Die Anlagen am Erich Schmid Institut in Leoben, Österreich, ermöglichen es, die weltweit größten HPT Proben mit einem Durchmesser von bis zu 50 mm und einer Höhe von bis zu 10 mm herzustellen. Zudem können die Verformungsparameter wie Temperatur und Verformungsgeschwindigkeit gezielt variiert werden. Der hohe hydrostatische Druck, der während der Umformung aufgebracht wird, ermöglicht es außerdem auch spröde Werkstoffe umzuformen.

Durch Hochverformung (HPT) von massiven, grobkörnigen Kupfer (Reinheit 99,9%) kann beispielweise ein ultrafeinkörniger Werkstoff mit einer Korngröße um 500 nm und einer Härte um 180 HV hergestellt werden. Dies entspricht einer Zugfestigkeit von 630 MPa [6]. Durch Absenken der Verformungstemperatur, durch Legieren oder durch gezieltes Dotieren mit „Verunreinigungen“ (z.B. durch Einbringen von Kohlenstoff) kann die minimal erreichbare Korngröße noch weiter verringert werden bzw. die Festigkeit der verformten Metalle deutlich erhöht werden [4, 7].

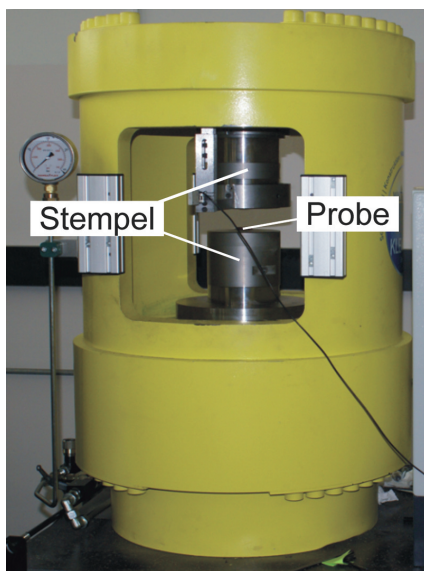


Bild 1: Hochdruck-Torsionsumformungsanlage

Thermisch stabile nanokristalline Metalle

Nicht nur grobkristalline massive metallische Werkstoffe können in ultrafeinkörnige Werkstoffe umgewandelt werden. Eine Variante der Hochdruck-Torsionsumformung ist die Verwendung von Pulvern anstatt massiver metallischer Materialien als Ausgangsmaterial. Dabei wird zuerst ein Pulverkörper hergestellt, der anschließend plastisch sehr stark verformt wird. Das Endprodukt ist in diesem Fall ebenfalls ein massiver Festkörper.

Durch die natürliche Oxidschicht auf den Pulverpartikeln können Oxide mit Abmessungen im Nanometerbereich in die später massiven Materialien eingebracht und somit nanokristalline oxid-verstärkte metallische Verbundwerkstoffe hergestellt werden [8]. In Bild 2a ist die Mikrostruktur einer solchen hochverformten Probe, hergestellt aus herkömmlichen Kupferpulver mit einer Ausgangs-Partikelgröße im Mikrometerbereich, dargestellt. Eine Mikrostruktur mit einer im Vergleich zu hochverformten massiven Kupfer deutlich verringerten Korngröße kann hier durch plastische Verformung erreicht werden. Da die Festigkeit von metallischen Werkstoffen mit abnehmender Korngröße zunimmt, kann auch die Festigkeit des pulverkonsolidierten hochverformten Kupfers gesteigert werden. Dieser Werkstoff hat eine Zugfestigkeit von 730 MPa [6].

Oxide können jedoch nicht nur dazu verwendet werden, um eine feinere Mikrostruktur zu stabilisieren und in Folge höhere Festigkeiten zu erzielen. Gleichzeitig erhöht sich die thermische Stabilität dieser Materialien. Nanokristallines oxid-verstärktes Nickel mit einem Volumengehalt von 10% Nickeloxid und einer Korngröße von rund 20 nm behält seine Struktur bis zu Glühtemperaturen von 400 °C bei. Durch gezielte Variation des Oxidgehalts kann die Korngröße und somit die Festigkeit dieser Materialien eingestellt werden [8].

Verbundwerkstoffe mit hoher Festigkeit und thermischer Stabilität

Ein neues Forschungsgebiet mit hohem Anwendungspotential umfasst die Hochverformung von mehrphasigen Materialien. Arbeiten über hochverformte metallische Verbundwerkstoffe (Cu-Cr, Cu-W) zeigen, dass die Herstellung von Nano-verbundwerkstoffen mit einer Korngröße

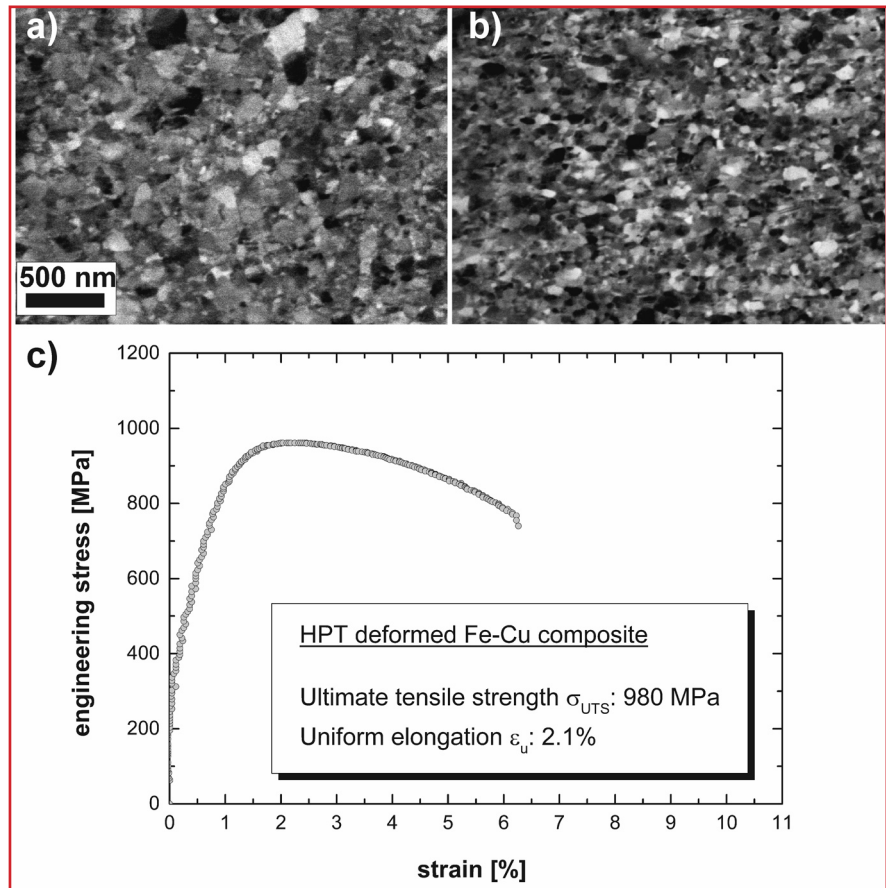


Bild 2: a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von hochverformten ultrafeinkörnigen Kupfer, hergestellt durch Pulverkonsolidierung mit Hochdruck-Torsionsumformung. b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines hochverformten Cu85Fe15 Verbundwerkstoffes. c) Zugversuchskurve eines hochverformten Cu85Fe15 Verbundwerkstoffes

um 10 nm möglich ist [9]. Hochverformte einphasige Materialien (wie z.B. Kupfer) weisen jedoch eine deutlich größere Korngröße im verformten Zustand auf. Die Hochverformung von Verbundwerkstoffen bietet somit neue Möglichkeiten, die Grenzen der Kornfeinung weiter nach unten zu schieben und Materialien mit nanokristallinem Gefüge herzustellen. Anstelle von massiven Verbundwerkstoffen werden jedoch nun metallische Pulver, deren Elemente normalerweise nicht miteinander mischbar sind, konsolidiert und anschließend hochverformt. Das hat den Vorteil, dass nanokristalline Verbundwerkstoffe aus praktisch allen erdenklichen und den ungewöhnlichsten Materialkombinationen ohne schmelzmetallurgischen Einschränkungen synthetisiert werden können. Prinzipiell können solche Materialverbunde auch durch mechanisches Legieren hergestellt werden, das Endprodukt ist aber ein Pulver mit meist undefinierten Verunreinigungen. Ein Beispiel eines derart synthetisierten Verbundwerkstoffes ist Kupfer-Eisen [10]. Gemäß dem Kupfer-Eisen Phasendia-

gramm gibt es in diesem binären System bei Raumtemperatur bis zu einer Temperatur von 600 °C kaum eine Löslichkeit von Eisen in Kupfer und umgekehrt, d.h. es sollte stets ein zweiphasiger Werkstoff aus kubisch-flächenzentrierten Kupfer und kubisch-raumzentrierten Eisen vorliegen. Kupferpulver wird nun mit Eisenpulver in verschiedenen Zusammensetzungen (Cu_xFe_{100-x} mit $x = 15, 50, 85$) gemischt, konsolidiert und anschließend hochverformt. In Bild 2b ist die Mikrostruktur einer solchen hochverformten Kupfer Probe mit 15% Eisengehalt (Cu85Fe15) dargestellt, welcher nachfolgend im Detail behandelt wird. Vergleicht man die Mikrostruktur mit derjenigen aus Bild 2a (konsolidiertes Kupferpulver) kann durch die Verformung des Verbundwerkstoffes eine deutlich feinere Struktur erzielt werden. Entgegen der Vorhersage des Phasendiagramms sind keine getrennten Kupfer- bzw. Eisenphasen im verformten Zustand in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme sichtbar. Das Röntgendiffraktogramm des hochverformten Cu85Fe15 Verbundwerkstoffes im verformten Zustand bestätigt

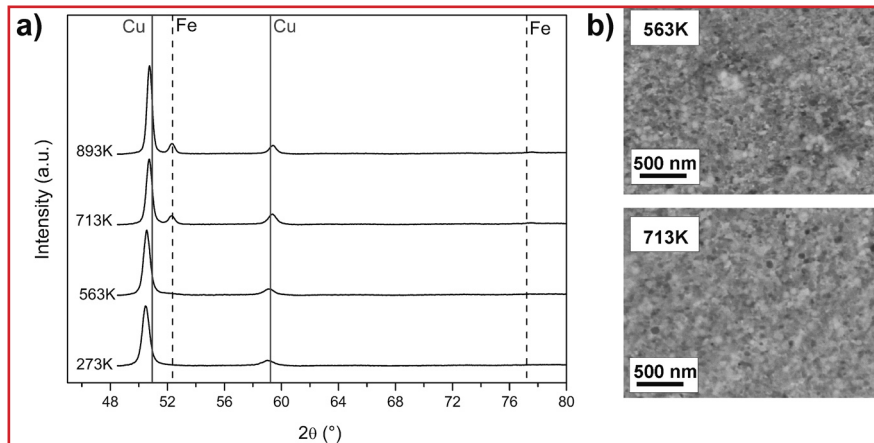


Bild 3: a) Röntgendiffraktogramm eines hochverformten Cu85Fe15Verbundwerkstoffes im verformten Zustand (273 K) und nach einer Glühbehandlung bei 563 K, 713 K und 893 K. b) Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der Mikrostruktur des Cu85Fe15 Verbundwerkstoffes nach Glühbehandlung bei 563 K und 713 K.

den Eindruck aus der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme (Bild 3a). Nur Reflexe von kubisch-flächenzentrierter Kupferphase sind im Röntgendiffraktogramm sichtbar, Reflexe der kubisch-raumzentrierten Eisenphase fehlen vollständig. Im verformten Zustand findet die Bildung sogenannter übersättigter Mischkristalle statt, welche für alle untersuchten Zusammensetzungen (Cu85Fe15, Cu50Fe50, Cu85Fe15Verbundwerkstoffe) beobachtet wird. Im Fall des niedrigen (Cu85Fe15) bzw. hohen Eisen-Gehaltes (Cu15Fe85) entstehen einphasige Werkstoffe, im Fall des Cu50Fe50 Verbundwerkstoffes liegt im verformten Zustand ein zweiphasiger Werkstoff vor, wobei jedoch beide Phasen aus übersättigten Kupfer- bzw. Eisenmischkristallen bestehen. Die feinste Mikrostruktur (Korngrößen < 100 nm) bzw. höchste Festigkeit kann hierbei bei hochverformten Cu85Fe15Verbundwerkstoffen erzielt werden. Atomsondenuntersuchungen an hochverformten Cu50Fe50Verbundwerkstoffen zeigen, dass bis zu 20 at. % Eisen bzw. Kupfer in der entgegengesetzten Kupfer- bzw. Eisenphase gelöst sind. Dies bedeutet eine verglichen mit dem Gleich-

gewichts-Phasendiagramm stark erhöhte Löslichkeit.

Die deutlich verringerte Korngröße des Verbundwerkstoffes im Vergleich zu reinen hochverformten Kupfer spiegelt sich auch in den mechanischen Eigenschaften des Materials wieder. In Bild 2c ist eine typische Zugversuchskurve des Cu85Fe15-Verbundwerkstoffes im verformten Zustand gezeigt, wobei eine Zugfestigkeit von 980 MPa erreicht wird. Durch nachfolgende Glühbehandlungen kommt es zur Entmischung und zweiphasige ultrafeinkörnige Kupfer-Eisen Verbundwerkstoffe entstehen. In den Röntgendiffraktogrammen des Cu85Fe15-Verbundwerkstoffes, welche nach einer Glühbehandlung für 1h bei 713 K und 893 K aufgenommen wurden, sind bereits deutlich Reflexe beider Phasen (kubisch-flächenzentriertes Kupfer und kubisch-raumzentriertes Eisen) zu sehen. Obwohl es bereits zu einer Entmischung der übersättigten Mischkristalle gekommen ist, ändert sich die Korngröße und damit die mechanischen Eigenschaften nach den Glühbehandlungen kaum (Bild 3b). Eine weitere Kornvergrößerung wird

durch die Unmischbarkeit beider Phasen im Verbundwerkstoff effektiv verhindert.

Zusammenfassung

Durch die Verformung von Pulvermischungen, bestehend aus thermodynamisch nicht mischbaren Legierungssystemen, können nanokristalline Verbundwerkstoffe mit herausragender thermischer Stabilität synthetisiert werden. Eine nachfolgende Glühbehandlung führt zu stabilen, höchstfesten nanokristallinen Verbundwerkstoffen, die zugleich eine hohe thermische Stabilität aufweisen.

Die einfache Möglichkeit völlig neuartige Materialkombinationen mit nanokristallinen Gefüge als massiven Werkstoff mit einem Volumen von mehreren cm^3 herzustellen, lassen auf ein sehr hohes industrielles Potential schließen.

Literatur

- [1] H. Gleiter, Progress in Materials Science, 33, 1989, p.223
- [2] V.M. Segal et al., Russian Metallurgy, 1, 1981, p. 115.
- [3] R.Z. Valiev et al., Progress in Materials Science, 45, 2000, p. 103.
- [4] R. Pippan et al., Annual Reviews Materials Research, 40, 2010, p.319.
- [5] R. Pippan et al., Advanced Engineering Materials, 8, 2006, p.1046.
- [6] L. Krämer, S. Wurster, R. Pippan, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 36, 2014, 012026.
- [7] G.B. Rathmayr, R. Pippan, Acta Materialia, 59 (19), 2011, p.7228
- [8] A. Bachmaier, A. Hohenwarter, R. Pippan, Scripta Materialia, 61(11), 2009, p.1016.
- [9] X. Sauvage, P. Jessner, F. Vurpillot, R. Pippan, Scripta Materialia, 58, 2008, p.1125.
- [10] A. Bachmaier, M. Kerber, D. Setman, R. Pippan, Acta Materialia, 60(3), 2012, p. 860.

(1) A. Bachmaier und C. Motz, Experimentelle Methodik der Werkstoffwissenschaften, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Deutschland

(2) R. Pippan, Erich Schmid Institut für Materialwissenschaft, Österreichische Akademie der Wissenschaften, Leoben, Österreich

Processing technology for Bystrinskoe copper concentrator

Outotec has signed a contract with Norilsk Nickel for the delivery of minerals processing technology and equipment to the Bystrinskoe copper concentrator in the Chita Region in Russia. The scope of delivery includes main process equipment for crushing and grinding complex as well as commissioning services and spare parts

for two years. Once fully operational in 2017 the Bystrinskoe concentrator complex will process annually over 10 million tonnes of ore.

Zwei neue Horizontalbandsägen für Aluminiumbronze

Albromet hat zwei neue KASTO-Horizontalbandsägen erworben. Mit den Spannungsbereichen 330 mm und 460 mm, den

frequenzgeregelten Antrieben und dem breitem Spektrum an Schnittgeschwindigkeiten von 12 bis 150 m/min ergänzen die beiden Bandsägeautomaten das Servicecenter. Für präzise Schnitt- und Material-Vorschubbewegungen sorgen Kugelrollspindelantriebe. Ausgestattet mit hartmetallbestückten Sägebändern spielen die Maschinen ihre Stärken besonders bei harten Aluminiumbronzen und Kupferlegierungen bis 40 HRC aus.