

Ultrafeinkörnige Kupferwerkstoffe – ein Weg zu verbesserten Eigenschaften

Hellmig, R.J.; Estrin, Y. (1)

Eine effiziente Methode, die mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen zu verbessern, liegt bekanntermaßen darin, eine feinkörnige Mikrostruktur zu erzielen. Seit einigen Jahren wird mit Hilfe hochgradiger plastischer Umformung [1,2] das Ziel verfolgt, ultrafeinkörnige metallische Werkstoffe mit einer mittleren Korngröße im Submikrometerbereich herzustellen.

Auf diese Weise lassen sich Werkstoffe mit einer deutlich höheren Festigkeit erzeugen. Kombiniert man derartiges Umformen mit geeigneten Wärmebehandlungen, kann man über diesen Weg gezielt mechanische Eigenschaften einstellen.

Hochgradige plastische Umformung

Erste Versuche zur hochgradigen plastischen Umformung wurden in der ehemaligen Sowjetunion bereits in den 80er Jahren durchgeführt [3]. In den letzten Jahren haben sich mehrere Verfahren etabliert, welche zur Herstellung ultrafeinkörniger Werkstoffe geeignet sind. In der universitären Forschung hat sich der ECAP-Prozess (Equal Channel

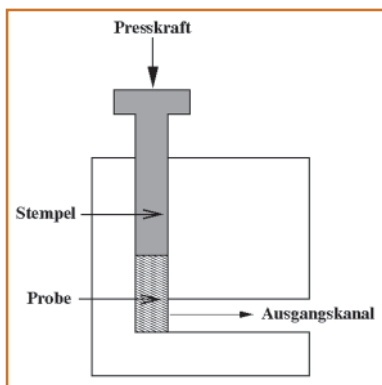


Bild 1: Prinzip des Equal Channel Angular Pressing

Angular Pressing) als das meistverwendete Verfahren zur Kornfeinung erwiesen. Dabei wird eine Probe durch einen winkligen Kanal gepresst (siehe Bild 1). Bei einem solchen Pressvorgang wird eine

extrem große Scherdehnung in die Probe eingebracht. Da sich die Querschnittsabmessungen des Werkstücks beim Passieren des Kanals nicht ändern, kann der Versuch wiederholt werden und prinzipiell so eine Dehnung von Hunderten (oder gar Tausenden) von Prozent akkumuliert werden.

Es wurden in den letzten Jahren weitere Verfahren entwickelt, welche durch eine Vergrößerung der Probenabmessungen auf eine direkte industrielle Anwendbarkeit abzielen. Dazu gehören ARB (accumulated roll bonding, ein wiederholtes Walzen von übereinandergelegten Blechen), ECAP-Conform (eine Variante des Conform-Prozesses, bei der das ECAP-Prinzip an der Matrize eingesetzt wird, so dass meterlange Proben erzeugt werden können) sowie das C2S2-Verfahren (Einsatz des ECAP-Prinzips beim Walzen). Eine Übersicht über diese und weitere Verfahren zur hochgradigen plastischen Verformung findet sich in [4]. Die Forschungsaktivitäten in dem Bereich „hochgradige plastische Umformung“ werden von einem internationalen Steering Committee koordiniert, weitere Informationen befinden sich auf dessen Webseite [5].

ECAP an Kupfer

Die Versuchsmatrizen am IWW der TU Clausthal ermöglichen es, ECAP-

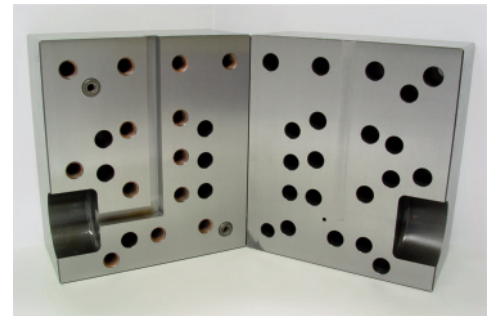


Bild 2: Typische zweiteilige ECAP-Matrize

Umformungen an Kupfer (99.95 % Reinheit) bei Raumtemperatur durchzuführen. Die Matrize wird in einer konventionellen Universalprüfmaschine (INSTRON 8502) betrieben, welche eine maximale Last von 200 kN erlaubt. Typische Abmessungen der Laborproben betragen zur Zeit 10 mm x 10 mm x 100 mm. Die Matrize selbst ist zweiteilig konstruiert, eine Hälfte des Presswerkzeugs enthält den rechtwinkeligen Kanal, wie auf Bild 2 zu sehen ist. Die in Bild 2 sichtbaren Löcher dienen der Verschraubung, der Messwertfassung, als Kanäle für Heizpatronen etc. Um eine ultrafeinkörnige Mikrostruktur erreichen zu können, werden mehrere Durchgänge durch die Pressmatrize benötigt. Dabei

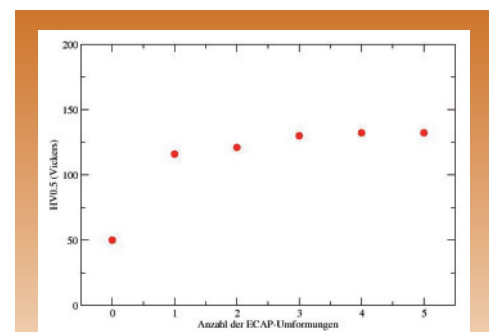


Bild 3: Einfluss der zunehmenden ECAP-Umformung auf die Vickershärte

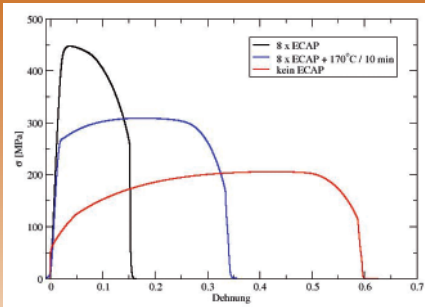


Bild 4: Spannungs-Dehnungs-Kurven vor und nach ECAP-Umformung sowie nach einer weiteren Wärmebehandlung

wird die Probe üblicherweise nach jedem Pressdurchgang um ihre Achse gedreht, um verschiedene makroskopische Scherebenen im Werkstoff zu induzieren. Es wurde gezeigt, dass die Kornfeinung besonders effizient ist, wenn die Probe nach jedem Durchgang um 90° um ihre Längsachse gedreht wird [6]. Der Einfluss von ECAP auf die Härte weichgeglühten Kupfers (450 °C, 2 Stunden) ist Bild 3 zu entnehmen. Es zeigt sich bereits nach einem ECAP-Durchgang ein deutlicher Härteanstieg durch die Verfestigung des Werkstoffs, welcher sich bei weiteren Durchgängen verstärkt, jedoch nicht mehr im gleichen Maße, und schließlich einen Sättigungswert erreicht.

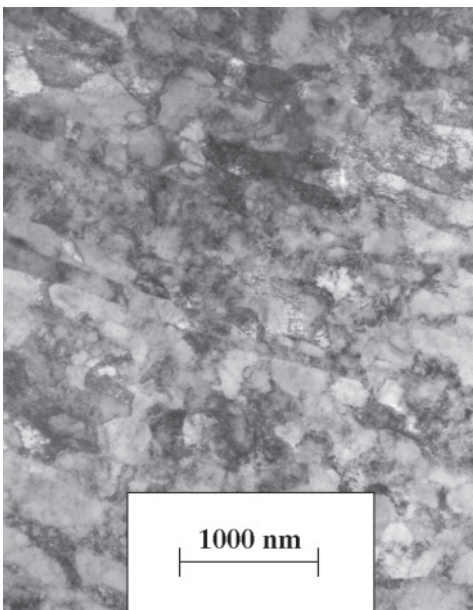


Bild 5: TEM-Aufnahme einer Probe nach acht ECAP-Durchgängen

Die Zunahme der Festigkeit ist normalerweise mit einer deutlichen Abnahme der Duktilität verbunden. Dieses ist auch in Bild 4 zu erkennen, wenn man die technische Spannungs-Dehnungs-Kurve von ECAP-Kupfer nach acht Durchgängen mit derjenigen von Kupfer ohne ECAP vergleicht. Allerdings kann man durch eine weitere Wärmebehandlung das Gefüge derart einstellen, dass sich eine hohe 0.2%-Dehngrenze bei einer hohen Duktilität ergibt. Als Beispiel ist in Bild 4 die enthaltene Spannungs-Dehnungs-Kurve nach einer 10-minütigen Wärmebehandlung bei 170 °C eingetragen. So kann man durch eine geeignete thermomechanische Route einen weiten Bereich mechanischer Eigenschaften einstellen.

Die Mikrostruktur (Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM), 200 kV, Philips CM 200) nach acht ECAP-Durchgängen ist in Bild 5 zu sehen. Man erkennt, dass eine deutliche Kornfeinung zu erkennen ist. (Ausgangskorngröße war ca. 20 μm .) Die mittlere Größe der Strukturen beträgt etwa 200 nm und tritt bereits nach dem ersten ECAP-Durchgang auf. Sie ändert sich kaum bei weiteren ECAP-Durchgängen. Allerdings kann gezeigt werden, dass nach einem ECAP-Durchgang noch eine extrem große Anzahl an Kleinwinkelkorn-grenzen vorliegt. Die Strukturen, die man mittels TEM auflösen kann, sind somit zunächst eher als Versetzungszellen zu bezeichnen. Erst mit weiterer ECAP-Umformung wird eine neue Kornstruktur geschaffen, bei der die meisten der benachbarten Körner durch Großwinkelkorn-grenzen voneinander getrennt sind. Bei Kupfer ist eine derartige, neu ausgeprägte ultrafeinkörnige Mikrostruktur nach etwas 8 ECAP-Durchgängen erreicht.

Ein wichtiger Aspekt der eingestellten Mikrostruktur ist ihre thermische Stabilität. Bild 6 zeigt den zunehmenden Anteil rekristallisierten Gefüges bei isochronen Wärmebehandlungen für jeweils 10 Minuten. Man erkennt, dass unter diesen Bedingungen reines Kupfer bei einer Temperatur von 150 °C beginnende

Rekristallisation aufweist. Somit ist dieses Material nur für entsprechend niedrige Einsatztemperaturen geeignet. Eine deutlich größere thermische Stabilisierung ist zum Beispiel durch das Zulegieren von Zirkonium möglich. Bei Cu-0.17%-Zr lässt sich die thermische Degradation der Mikrostruktur bis zu einer Temperatur von 450 - 500 °C vermeiden [7].

Eine wichtige Eigenschaft von Kupferwerkstoffen ist die hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit. Es war daher von großem Interesse, die Auswirkungen des ECAP-Prozesses auf diese Eigenschaft zu testen. Bild 7 zeigt den Einfluss der ECAP-Verformung und der damit verbundenen Kornfeinung auf die thermische Leitfähigkeit der entsprechenden Proben [8]. Bei diesen Experimenten wurden eine Kupferprobe sowie ein Referenzmaterial einem Wärmestrom, bedingt durch eine erwärmte und eine gekühlte Platte, ausgesetzt. Der Vergleich der Temperaturdifferenzen an den angebrachten Thermo-elementen ließ auf die thermische Leitfähigkeit des ECAP-umgeformten Kupfers zurückschließen. Es zeigt sich, dass es durch das ECAP-Verfahren zu einer Abnahme der thermischen Leitfähigkeit von etwa 25% kommen kann. Ein ähnliches Verhalten kann auch für Messungen der elektrischen Leitfähigkeit erwartet werden.

Eine weitere Frage ist, wie sich die Feinkörnigkeit auf das Korrosionsverhalten auswirkt. Am Beispiel von ECAP-verformtem Kupfer mit 3% NaCl-Lösung und 1 M H₂SO₄-Lösung konnte gezeigt werden [9], dass der

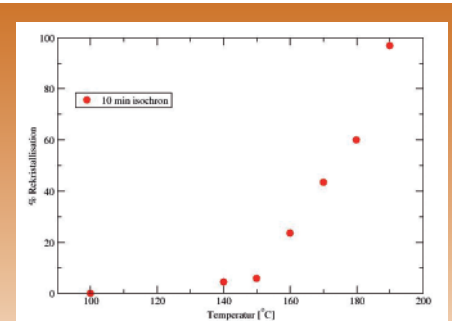


Bild 6: Rekristallisationsverhalten von ultrafeinkörnigem Kupfer

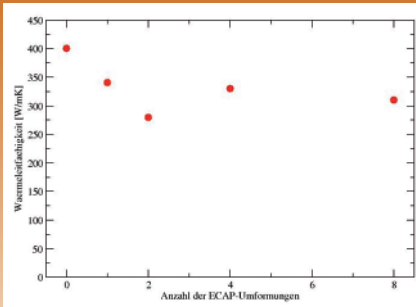


Bild 7: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der zunehmenden ECAP-Umformung

Einfluss auf den Korrosionsstrom, welcher mit der Korrosionsrate in Verbindung gebracht werden kann, sowie das Korrosionspotential, welches man als Maß des Korrosionswiderstands in dem betreffenden Medium verstehen kann, sehr gering ist. Der wesentliche Unterschied im Korrosionsangriff beim Vergleich normalen grobkörnigen Kupfers mit ECAP-umgeformtem Kupfer ergibt sich in der Art des Angriffs. Bild 8 zeigt zwei rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen nach durchgeführtem Korrosionsexperiment. Es zeigt sich, dass es beim grobkörnigen Kupfer zu einem lokalen Angriff an den Korngrenzen kommt, während das ultrafeinkörnige Kupfer einen deutlich gleichmäßigeren, homogenen Materialabtrag erfährt. Insofern ist auch das Korrosionsverhalten nach hochgradiger plastischer Umformung nicht als nachteilig zu sehen.

Zusammenfassung

Wird Kupfer einer hochgradigen plastischen Umformung, zum Beispiel durch ECAP, unterzogen, kommt es zu einer deutlichen Verfestigung des Werkstoffs. Für Anwendungen, bei denen es auf die hohe Streckgrenze ankommt, ist dieses Material hervorragend geeignet. Ist eine ausreichende Duktilität erwünscht, so kann diese mittels Wärmebehandlung erzielt werden. Durch eine geeignete Wärmebehandlung lässt sich der mittels ECAP erreichte Bereich mechanischer Eigenschaften

mit hoher Festigkeit und geringer Duktilität zugunsten höherer Duktilität (jedoch mit gewissen Einbußen in der Festigkeit) verschieben. So kann den Anforderungen an Festigkeit und Duktilität entsprochen werden, vgl. Bild 4.

Hochgradige plastische Umformung von technisch reinem (99.95%) Kupfer führt zur Bildung einer ultrafeinkörnigen Mikrostruktur mit einer mittleren Korngröße im Bereich von etwa 200 nm. Eine ausgeprägte Kornstruktur wird nach einigen wenigen ECAP-Durchgängen erreicht.

Das Material ist bis ca. 150 °C thermisch stabil gegen Rekristallisation. Durch Zulegieren kann der Stabilitätsbereich deutlich erweitert werden. Eine geringfügige Abnahme der thermischen Leitfähigkeit sowie ähnlich gute Korrosionseigenschaften in verschiedenen Medien konnten beobachtet werden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das ECAP-Verfahren zu einer Verbesserung des Eigenschaftsprofils der Kupferwerkstoffe verwendet werden kann. Bei einer deutlichen Festigkeitssteigerung können eine ausreichende Duktilität und ein guter Korrosionswiderstand ohne signifikante Verluste bei der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit erzielt werden. Eine technologische Umsetzung dieses Verfahrens im Industriemaßstab steht jedoch noch bevor.

Danksagung

Wir danken unseren Kollegen und Mitarbeitern Dr. Branislav Hadzima,

Dr. Milos Janecek, Torbjörn Lamark, Zuzana Zuberova und Andre Springer für ihre Hilfe bei den experimentellen Arbeiten. Des weiteren bedanken wir uns für die Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Forschergruppe 544 (Mechanische Eigenschaften und Grenzflächen ultrafeinkörniger Werkstoffe).

Literatur

- [1] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Progress Mater. Sci. 45 (2000) 103.
- [2] R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Progress Mater. Sci. 51 (2006) 881.
- [3] V.M. Segal, V.I. Reznikov, A.E. Drobyshevskyi, V.I. Kopylov, Russian Metallurgy 1 (1981) 99.
- [4] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu, JOM 58 (2006) 33.
- [5] <http://www.nanospd.org>
- [6] Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Scripta Mater. 35 (1996) 143.
- [7] X. Molodova, G. Gottstein, R.J. Hellmig, Proceedings of UFG-2006 Conference, Kloster Irsee, September 2006
- [8] O.V. Gendelman, M. Shapiro, Y. Estrin, R.J. Hellmig, S. Lekhtmakher, Mater. Sci. Eng. A434 (2006) 88.
- [9] B. Hadzima, M. Janecek, R.J. Hellmig, Y. Kutnyakova, Y. Estrin, Mater. Sci. Forum 503-504 (2006) 883.

(1) *Ralph J. Hellmig und Yuri Estrin, Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik, Technische Universität Clausthal, Agricolastr. 6, 38678 Clausthal-Zellerfeld*

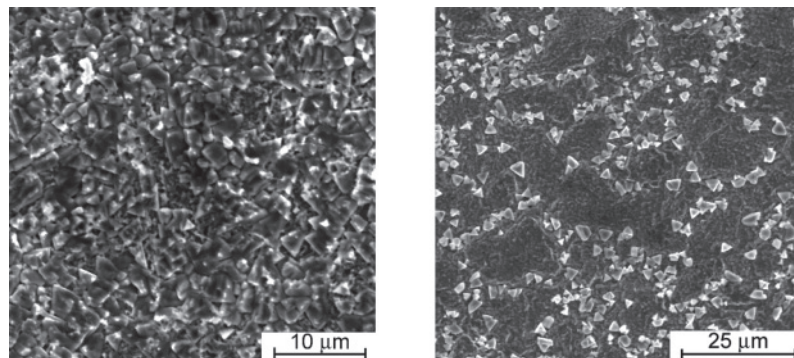


Bild 8: Korrosionsangriff an ECAP-Kupfer (acht Durchgänge, links) und grobkörnigem Kupfer (rechts)