

# Neuartige Kupferlegierungen für gepulste Hochfeldmagnete

Freudenberger, J.; Botcharova, E.; Gaganov, A.; Lyubimova, J.; Schultz, L. (1)

*Durch das gezielte Einstellen der Mikrostruktur in CuAg- und CuNb-Legierungen können die mechanischen und elektrischen Eigenschaften dieser Legierungen in einem weiten Bereich kontrolliert werden. Die Bildung von Ag-, bzw. Nb-Ausscheidungen ist eine wichtige Steuergröße um die Mikrostruktur und damit die Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit zu beeinflussen.*

Für gepulste Magnete, die eine magnetische Flussdichte von mehr als 60T erzeugen, werden Leitermaterialien mit an sich sehr widersprüchlichen Eigenschaften benötigt [1]. Das magnetische Feld dieser Magnete, wird durch eine stromdurchflossene Spule erzeugt. Das Leitermaterial muss eine hinreichend hohe Leitfähigkeit aufweisen, damit die elektrischen Verluste gering und die damit verbundene Erwärmung der Spule nicht zur Zerstörung derselben führt. Gleichzeitig muss der Leiter eine hohe mechanische Stabilität aufweisen, um die während des Strompulses auftretende Lorentzkraft ertragen zu können. Im Allgemeinen bedingen Gitterfehler (z. B. Versetzungen) und Gefügeänderungen (z. B. Ausscheidungen, Kornfeinung) eine Erhöhung der mechanischen Festigkeit und gleichermaßen eine Verringerung der Leitfähigkeit. Die Mikrostruktur muss folglich im Hinblick auf die daraus resultierenden und im Rahmen der Anforderungen ausreichenden Eigenschaften optimiert werden.

Für die Bereitstellung von Leitermaterialien für die Anwendung in gepulsten Magneten werden unterschiedliche Konzepte verfolgt [2,3,4]. In dieser Arbeit werden die Prozessierung und die Charakterisierung von mechanisch legierten CuNb Legierungen und schmelzmetallurgisch hergestellten CuAg Legierungen vorgestellt. Hierbei steht der Einfluss der jeweiligen Mikrostruktur auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften im

Fokus der Untersuchungen.

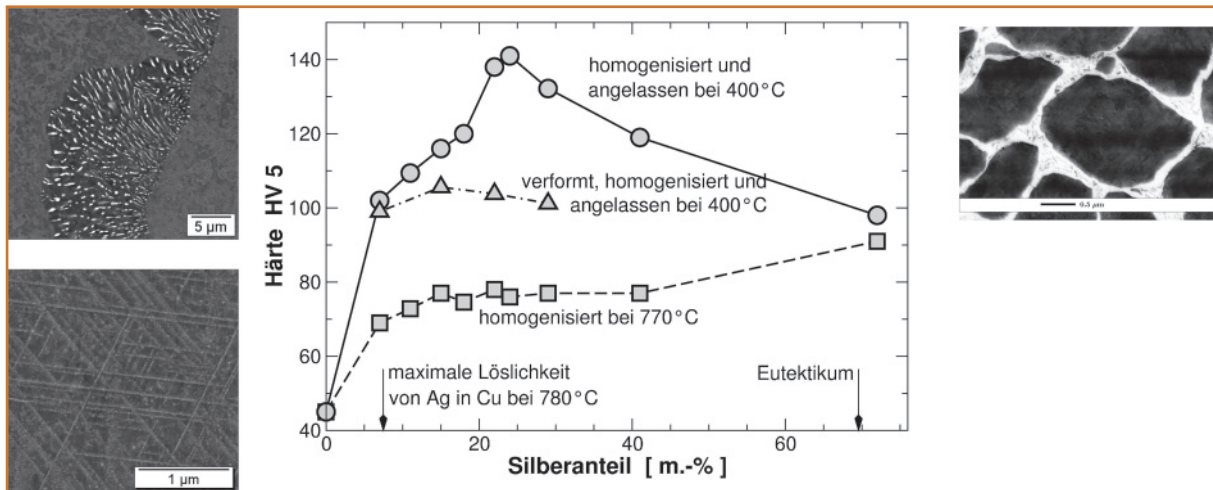
## CuAg

Je nach Zusammensetzung und Vorbehandlung der Cu-Ag-Legierung können verschie-

dene Härtungsmechanismen aktiviert werden. Das binäre System Cu-Ag bildet ein einfach eutektisches Phasendiagramm [5] mit einer maximalen gegenseitigen Löslichkeit von etwa 8 m.% an der eutektischen Temperatur (780 °C). Zu tieferen Temperaturen nimmt die Löslichkeit ab. Werden homogenisierte Cu-7m.% Ag-Legierungen unterhalb der eutektischen Temperatur, z. B. bei 400 °C, einer Wärmebehandlung unterzogen, so scheidet sich (Ag) aus dem Mischkristall aus. Damit werden in diesen Legierungen (i) Mischkristallhärtung und (ii) Ausscheidungshärtung in Form von Phasengrenzhärtung beobachtet. Durch Kaltumformung können die Legierungen zusätzlich durch (iii) Umformverfestigung aufgrund der ansteigenden Versetzungsdichte und (iv) Kornfeinung verfestigt werden. Durch eine gezielte Optimierung des Herstellungsprozesses können die einzelnen Beiträge zur Festigkeit des Werkstoffs in gewissen Grenzen gezielt eingestellt werden. Es ist allgemein bekannt, dass die Gefüge- und Mikrostrukturbestandteile, die sich steigernd auf die mechanische Festigkeit auswirken die elektrische Leitfähigkeit verringern. Daher ist es in Hinblick sowohl auf die Optimierung der Festigkeit als auch der Leitfähigkeit des Werkstoffes wichtig, die einzelnen Beiträge möglichst unabhängig voneinander einzustellen. Versetzungen und Leerstellen haben einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Leitfähigkeit, wohingegen diese im wesentlichen durch den Mischkristall und die Ausscheidungen

bestimmt wird. Die Festigkeit hingegen wird viel stärker von der Versetzungsdichte beeinflusst. Die Korngröße trägt ebenfalls deutlich zur Festigkeit bei, wohingegen sie sich erst dann wesentlich auf die Leitfähigkeit auswirkt, wenn die Korngröße in die Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen kommt.

Die Festigkeit von CuAg-Legierungen wird durch die Steigerung der Versetzungsdichte deutlich gesteigert, ohne dabei die elektrische Leitfähigkeit signifikant zu beeinflussen. Dennoch bietet die Steigerung der Versetzungsdichte alleine nicht die erforderlichen Werkstoffeigenschaften, da mit zunehmender Festigkeit die Dehnung bei maximaler Festigkeit geringer wird. Dies wiederum erschwert die Umformung zu einem Draht und das Wickeln des Drahtes zu einer Spule, beziehungsweise macht dies unmöglich. Darüber hinaus ist die maximal erreichbare Versetzungsdichte in diesen Werkstoffen begrenzt. Folglich muss die Festigkeit der CuAg-Legierung auf einem alternativen Weg gesteigert werden, ohne dabei die Leitfähigkeit signifikant zu steigern. Eine weitere Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung kann aufgrund der relativ großen in das Material eingebrachten Umformgrade nicht weiter ausgenutzt werden, da die Korngröße im hochverformten Zustand die elektrische Leitfähigkeit stark herabsetzt. Damit kann dieser Härtungsmechanismus in Hinblick auf die Anwendung als ausgeschöpft betrachtet werden. Die Härtung von CuAg-Legierungen durch die Bildung von Ausscheidungen ist an eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit gekoppelt; dennoch kann das Verhältnis zwischen Festigkeit und Leitfähigkeit durch die Steuerung von Form, Verteilung und Größe der Ausscheidungen in einem weiten Bereich eingestellt werden.



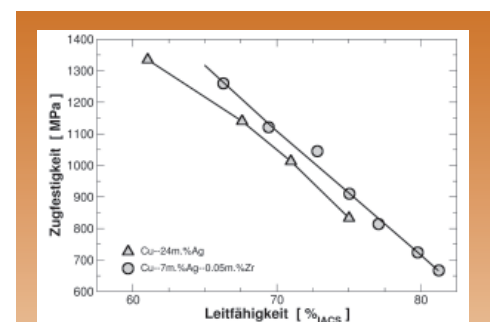
**Bild 1: Abhängigkeit der Makrohärte HV5 von Silberanteil in CuAg-Legierungen für verschieden behandelte Legierungen. Die REM Bilder zeigen diskontinuierliche (links oben), sowie kontinuierliche (links unten) Ausscheidungen, sowie das Gefüge einer Cu-24Ag Legierung (rechts).**

In CuAg-Legierungen werden zwei verschiedene Ausscheidungsreaktionen beobachtet: zum einen die Bildung von kontinuierlichen und zum anderen von diskontinuierlichen Ausscheidungen. Da die diskontinuierlichen Ausscheidungen inhomogen verteilt sind, wird eine Verfestigung durch Ausscheidungen nicht in allen Bereichen des Gefüges beobachtet. Die nicht ausgeschiedenen Bereiche machen sich im Hinblick auf die mechanische Festigkeit deutlich (negativ) bemerkbar. Darüber hinaus sind die diskontinuierlichen Ausscheidungen größer als die kontinuierlichen, wodurch der Beitrag zur Festigkeit aufgrund der Phasengrenzen vergleichsweise gering ist. Aus den genannten Gründen wird die Bildung von diskontinuierlichen Ausscheidungen unterdrückt und die Bildung von kontinuierlichen Ausscheidungen gefördert. Diskontinuierliche Ausscheidungen entstehen an Korngrenzen. Man kann die Bildung der diskontinuierlichen Ausscheidungen unterdrücken, indem (i) die Körner voneinander isoliert werden, oder (ii) die Diffusionsrate der Ag Atome entlang der Korngrenze herabgesetzt wird.

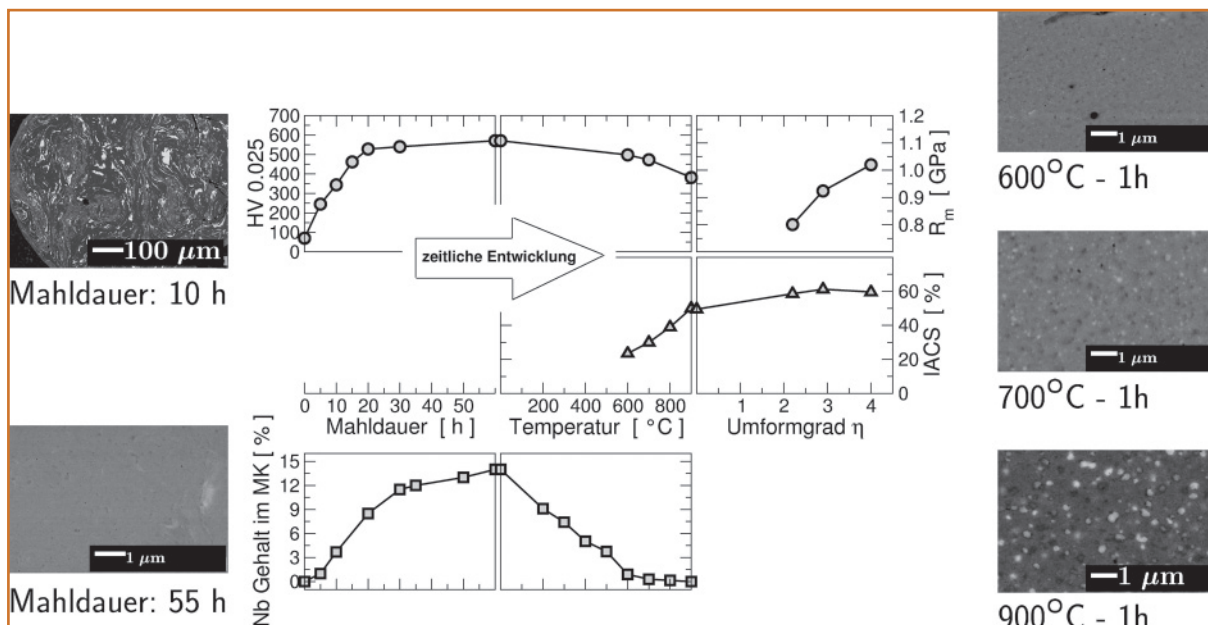
Bild 1 zeigt die Makrohärte der CuAg-Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und der Behandlung. Werden die Legierungen bei 770 °C für 4 h homogenisiert und anschließend bei 400 °C für 18 h angelassen, bilden sich die Ausscheidungen.

Mit zunehmendem Ag-Gehalt nimmt die Härte zu, bis sie bei etwa 24% ein Maximum erreicht. Die Zunahme der Härte ist durch die Zunahme von kontinuierlich ausgeschiedenen Zellen zu erklären. Der größer werdende Anteil des Eutektikums am Gefüge isoliert zunehmend die Cu-Körner und verringert so die Anzahl der Korngrenzen zwischen ihnen. Daher wird die Bildung von diskontinuierlichen Ausscheidungen unterdrückt. Sobald alle Körner umschlossen sind, nimmt die Härte auf den Wert ab, der für die eutektische Zusammensetzung beobachtet wird. Legierungen, die vor der Wärmebehandlung umgeformt werden zeigen diesen hohen Anstieg nicht, da diese eine wesentlich höhere Korngrenzendichte aufweisen und nicht alle Körner von der eutektischen Matrix eingeschlossen sind. Der Effekt durch Ausscheidungsverfestigung in diesen Legierungen wird durch den Vergleich mit CuAg-Legierungen, die nicht angelassen wurden, erreicht. Die Härte dieser Legierungen bleiben unter den der angelassenen deutlich zurück [6]. Alternativ kann anstelle der Erhöhung des Ag-Gehaltes die Diffusion entlang der Korngrenzen unterdrückt werden, um die Bildung der diskontinuierlichen Ausscheidungen zu unterdrücken. Dies wird erreicht, indem ein in Ag und Cu unlösliches Element in geringer Konzentration in die Legierung eingebracht wird. Für Cu-7m.%Ag-Legierungen wird mit einem Zr-Zusatz

von 0.5 m% die nahezu vollständige Unterdrückung der diskontinuierlichen Ausscheidungsreaktion beobachtet [7]. Im Vergleich zu den Cu-24m.%Ag-Legierungen sind die Cu-7m.%Ag-0.05m.%Zr Legierungen stärker verfestigt bei vergleichbarer Leitfähigkeit. Bild 2 zeigt den Zusammenhang zwischen maximaler Zugfestigkeit und elektrischer Leitfähigkeit für beide Legierungen. Die Trendlinie, die diesen Zusammenhang für das jeweilige System beschreibt, liegt für die ternäre Legierung bei günstigeren Werten. Je nach Anforderungen durch die Auslegung der Spule können die Eigenschaften des Leiters durch eine entsprechende thermomechanische Behandlung [7] eingestellt werden. Hierbei stehen hochfeste Leiter mit



**Bild 2: Zusammenhang zwischen Zugfestigkeit und Leitfähigkeit von CuAg-Legierungen, deren Ausscheidungsreaktion nahezu ausschließlich kontinuierlich erfolgte**



**Bild 3:** Verlauf von Härte und Nb Gehalt im Mischkristall zu verschiedenen Stadien des mechanischen Legierens und der anschließenden Wärmebehandlung, sowie Zugfestigkeit und Leitfähigkeit nach verschiedenen Umformschritten. Die REM-Bilder dokumentieren die Gefügeentwicklung während des Mahlens und der Wärmebehandlung.

einer Zugfestigkeit von 1,33 GPa und einer Leitfähigkeit von 61 % IACS (100 % IACS entspricht der Leitfähigkeit von technischem Kupfer), sowie hoch leitfähige Leiter mit einer Leitfähigkeit von 82 % IACS und einer Zugfestigkeit von 677 MPa zur Verfügung. Entsprechend der in Bild 2 gezeigten Trendlinie können die Eigenschaften des Leiters innerhalb des umschriebenen Bereichs eingestellt werden.

### CuNb

Die Cu-Nb-Verbundwerkstoffe sind aufgrund ihrer durch Kaltumformung erreichten extrem hohen mechanischen Festigkeit von zum Teil über 2.000 MPa von Interesse [8]. Da Nb nur eine vernachlässigbare Randlöslichkeit in Cu zeigt [5], kann die elektrische Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffs auf einem hohen Niveau gehalten werden, die entsprechend der linearen Mischungsregel proportional zum Kupferanteil ist. Obwohl Kupfer und Niob verschiedene kristallographische Strukturen aufweisen, Kupfer ist kubisch-flächenzentriert und Niob ist kubisch-raumzentriert, ist das Verformungsverhalten beider Elemente sehr ähnlich. Im Cu-Nb-Verbundwerkstoff ist daher nicht nur eine sehr große mechanische Festig-

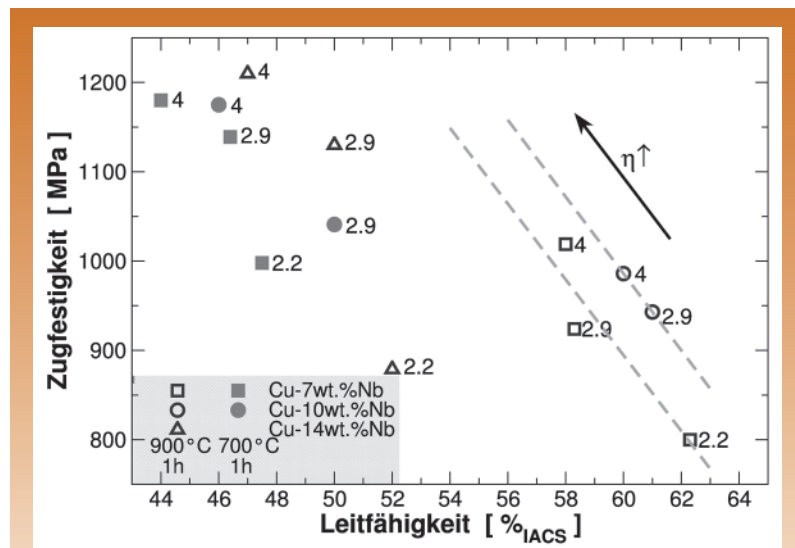
keit und gute elektrische Leitfähigkeit, sondern auch eine hohe Duktilität zu erwarten. Da die Löslichkeit von Nb in Cu vernachlässigbar ist, ist die Herstellung von Cu-Nb-Legierungen auf dem schmelzmetallurgischen Weg kompliziert. Um dennoch ein auf der Grundlage von Ausscheidungen härteres Gefüge zu entwickeln, wird ein pulvermetallurgisches Verfahren eingesetzt. Die Legierung wird zunächst durch mechanisches Legieren erzeugt [9] und mittels Pressen und Kaltumformung zu einem Draht weiterverarbeitet. Das mechanische Legieren besitzt den Vorteil, dass auf diesem Weg die Bildung eines vollständigen Mischkristalls von 10at.-% Nb in Kupfer erreicht werden kann. Dies ist von entscheidender Bedeutung für das Einstellen des Gefüges der Legierung mit homogen in der Cu-Matrix verteilten Nb-Teilchen definierter Größe. Das während des Mahlens entstandene nanokristalline Gefüge der Legierung hat eine entscheidende Bedeutung für die anwendungsrelevanten Eigenschaften mechanische Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit. Die Verformungsverfestigung infolge der plastischen Verformung während des Mahlens sowie die Mischkristallhärtung tragen zur mechanischen Festigkeit der Pulver in vergleichsweise geringer

Masse bei. Der wesentliche Verfestigungsmechanismus ist die Härtung durch Kornfeinung. Die Härte der Pulverteilchen lässt sich am besten durch eine quadratische Überlagerung der drei Verfestigungsmechanismen Härtung durch Kornfeinung, Verformungsverfestigung und Mischkristallhärtung erklären.

Während des Pressens bei Temperaturen oberhalb von 600 °C wird das Pulver zu einem nahezu porenfreien Halbzeug verdichtet. Durch die Wärmebehandlung der mechanisch legierten Pulver wird ein Gefüge gebildet, das aus einem Phasengemisch von Nb-Teilchen und kleinen, die Nb-Teilchen umgebenden, Cu-Körnern besteht [10]. Die nanokristalline Cu-Matrix bleibt bis zu Temperaturen von 1000 °C stabil gegen Kornwachstum. Die nach dem mechanischen Legieren unter 10 nm kleinen Cu-Körner vergrößern sich durch eine Wärmebehandlung bei 1000 °C für 1 h nur auf eine Größe von ca. 50 nm. Dieses Verhalten wurde ansatzweise auf die Hemmung des Kornwachstums durch drei Mechanismen zurückgeführt: (i) Diffusion der Nb-Atome entlang der Cu-Korngrenzen, (ii) Teilchen der intermetallischen Fe<sub>7</sub>Nb<sub>6</sub>-Phase und (iii) Bildung von Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen während des Mahlens. Die Nb-Teil-

chen vergrößern dagegen während der Wärmebehandlung relativ schnell und weisen nach einer Glühung bei 600 °C für 1 h eine Größe von 30 nm auf. Eine Glühung bei 1000 °C für 1 h führt zur Vergrößerung der Nb-Teilchen auf 300 nm und durch eine Glühung bei 1000 °C für 10 h steigt ihre Größe bis auf 500 nm. Die vergleichsweise schnelle Diffusion der Nb-Atome wird durch eine erhöhte Diffusion entlang der Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen wie auch durch die sehr große Anzahl von Korngrenzen im nanokristallinen Gefüge erklärt. Die elektrische Leitfähigkeit und die mechanische Festigkeit werden von der nanokristallinen Struktur der Cu-Matrix bestimmt. Das nanokristalline Gefüge in Cu-Nb-Legierungen verursacht aufgrund der hohen Anzahl von Störstellen in Form von Korngrenzen einerseits eine starke Widerstandserhöhung und andererseits eine hohe mechanische Festigkeit. Eine elektrische Leitfähigkeit von ca. 60 % IACS wird für Cu-Körner mit einer Größe von mindestens 40 bis 50 nm erwartet. Diese Korngröße wurde durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb von 900 °C erreicht.

Durch Umformung wird das gepresste Halbzeug zu einem Draht verarbeitet. Dies wird durch Strangpressen (Warmumformverfahren) und eine Reihe von Kaltumformverfahren, vor allem durch Ziehen, realisiert [11]. Die Kaltumformung mit einem logarithmischen Umformgrad von  $\eta = 4$  bewirkt eine Formänderung der Nb-Teilchen, die zu Filamenten mit einem Aspektverhältnis von 40 gezogen werden. Die Cu-Körner bleiben dagegen globulitisch. In Bild 3 sind die Verläufe der mechanischen Kennwerte, der elektrischen Leitfähigkeit, sowie der im Mischkristall gelöste Nb Anteil einer Cu-14at.%Nb-Legierung während des Herstellungsprozesses gezeigt. Die ebenfalls gezeigten REM-Aufnahmen geben einen Überblick über die Gefügeentwicklung während des Mahlens zu verschiedenen Mahldauern (links), sowie während der Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen (rechts). Bild 4 zeigt den Zusammenhang zwischen Zugfestigkeit und Leitfähigkeit für verschiedene



**Bild 4: Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Zugfestigkeit von verschiedenen Cu-Nb Legierungen. Die im Diagramm gezeigten Werte geben den log. Umformgrad an.**

CuNb-Legierungen. Mit zunehmender Kaltumformung steigt die Zugfestigkeit und die Leitfähigkeit nimmt ab. Der Wert der elektrischen Leitfähigkeit bei 77 K ist insbesondere von technologischem Interesse, da die aus den Drähten gewickelten Spulen bei 77 K betrieben werden. Die elektrische Leitfähigkeit bei 77 K beträgt in den Drähten, die die höchsten Festigkeitswerte zeigen, etwa 100 % IACS. Die vergleichsweise niedrige elektrische Leitfähigkeit bei 77 K ist durch das nanokristalline Gefüge der Cu-Matrix bedingt. Die freie Weglänge der Elektronen nimmt mit sinkender Temperatur zu und beträgt in Kupfer bei 77 K ca. 140 nm [12]. Dieser Wert ist größer als die mittlere Cu-Korngröße. Deshalb wird die freie Weglänge der Elektronen in Cu-Nb-Legierungen bei tiefen Temperaturen durch die Korngrenzen herabgesetzt. Dies resultiert in einer starken Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstandes.

### Zusammenfassung

CuAg- und CuNb-Legierungen sind aufgrund ihrer hohen mechanischen Festigkeit, die mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit verbunden ist, prädestiniert für den Einsatz in gepulsten Hochfeldmagnetspulen. Die Mikrostruktur dieser Materialien beeinflusst

ganz wesentlich die mechanischen und elektrischen Eigenschaften. Durch das gezielte Einstellen der Mikrostruktur können die Eigenschaften in einem weiten Bereich eingestellt werden, je nach Anforderungen durch die Auslegung der Spule. Die CuNb-Legierungen befinden sich derzeit noch in der Entwicklungsphase und sind nur in Labormaßstäben verfügbar.

### Literatur

- [1] J. Freudenberger et al., Adv. Eng. Mat., 9 (2002) 677.
- [2] H. Jones et al., IEEE Trans. Magn. Magn., 24 (1988) 1055.
- [3] K. Spencer et al., Adv. Eng. Mater., 6 (2004) 290.
- [4] F. Heringhaus et al., Mater. Sci. Eng. A, 347 (2003) 9.
- [5] Binary Alloy Phase Diagrams, Ed. T. B. Massalski, ASM International (1990).
- [6] A. Gaganov et al., Z. Metallk., 95 (2004) 425.
- [7] A. Gaganov et al., Mat. Sci. Eng. A, in press, doi:10.1016/j.msea.2006.07.121.
- [8] J. Bevk et al., J. Appl. Phys., 49 (1978) 6031.
- [9] A. Benghalem, D.G. Morris, Scripta Metall. Mater. 27 (1992) 739.
- [10] E. Botcharova et al., Acta Mat., 54 (2006) 3333.
- [11] E. Botcharova et al., Mat. Sci. Eng. A, 416 (2006) 261.
- [12] G. Frommeyer, G. Wassermann, Phys. Stat. Solidi A, 27 (1975) 99.

(1) J. Freudenberger, E. Botcharova, A. Gaganov, J. Lyubimova und L. Schultz, IFW Dresden, Institut für Metallische Werkstoffe, Postfach 270116, D-01171 Dresden