

# Ausscheidungsuntersuchungen an höherfesten und hochleitfähigen CuNi2Si-Legierungen

## Teil 3: Projektresümee

Kinder, J.; Schindler, U.; Schöne, B.; Grünauer, B.; Hüter, D.; Held, F.-J. (1)

*Im Jahre 2004 wurde ein AiF-gefördertes Forschungsprojekt 14129N zusammen mit Partnern aus der Industrie (sowohl Halbzeughersteller als auch Anwender hochfester Cu-Legierungen) gestartet, das kürzlich nach dreijähriger Laufzeit abgeschlossen wurde. Die im Projekt untersuchten Kupferlegierungen verschiedener deutscher Hersteller vom Typ CuNi2Si werden in der Hauptsache in der Elektrotechnik und in der Elektronik als Werkstoffe für elektromechanische Bauteile wie Steckverbindersysteme z.B. auch für Automobil-Anwendungen eingesetzt.*

Bei dem Forschungsprojekt ging es im Wesentlichen darum, die mikrostrukturellen Vorgänge und Abläufe bei der Spannungsrelaxation von ausscheidungshärtenden CuNi2Si-Legierungen besser zu verstehen, und falls möglich die Beständigkeit dieser Legierungen gegen Spannungsrelaxation durch eine optimierte Halbzeugfertigung zu verbessern. Die Ursachen für den Degradationsprozess elektrischer Kontakte durch Spannungsrelaxation lagen zu Projektstart noch weitestgehend im Dunklen, denn Veröffentlichungen zu diesem Thema [1, 2, 3, 4], beschrieben

die Spannungsrelaxation zwar als solche, wobei nur [3] auch auf die sog. Pseudorelaxation einging, die eigentlichen Ursachen dieses Effektes auf mikrostruktureller Ebene blieben jedoch unklar. Die ersten Ergebnisse entsprechender Experimente bzw. erste Untersuchungsergebnisse der

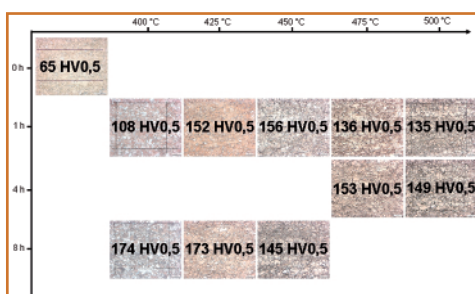
Projektarbeiten wurden im Jahre 2005 anlässlich des 2. Kupfersymposiums in Stolberg bei Aachen dargestellt [5]. Diese und einige weitere Ergebnisse wurden auch international veröffentlicht [6]. Im Jahre 2006 wurden anlässlich des 3. Kupfersymposiums in Dresden die Ergebnisse von Spannungsrelaxationsprüfungen und -versuchen vorgestellt und diskutiert [7]. In diesem Beitrag sollen resümierend noch einmal die wesentlichen Untersuchungen sowie natürlich deren Ergebnisse überwiegend an der ausgewählten Projektlegierung 40 zusammenfassend dargestellt werden, um die Möglichkeiten für einen darauf optimal abgestimmten Herstellprozess mit der Möglichkeit einer verbesserten Spannungsrelaxationsbeständigkeit zu diskutieren.

### Ausscheidungshärtungseffekte in Proben der Projektlegierung 40

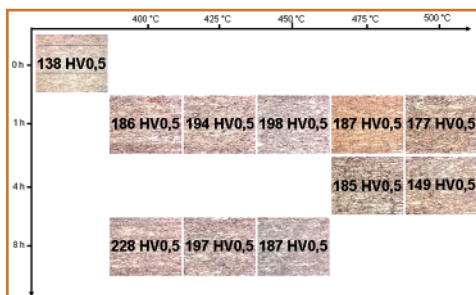
In einem frühen Projektstadium wurden u.a. an verschiedenen Proben der Projektlegierung 40 orientierende Glühversuche zur Wirksamkeit der Ausscheidungshärtung unternommen. Hierfür wurden zunächst Legierungsproben im industriell lösungs-

geglühten Zustand ohne weitere Walzverformungsschritte bei 400 °C, 425 °C, 450 °C, 475 °C und 500 °C über verschiedene Zeiten (0 h, 1 h, 4 h und 8 h) hinweg im fem ausscheidungsgelüht. Die gleiche Prozedur erfuhren Proben, die nach dem industriellen Lösungsglühen gewalzt worden waren. Es wurden sowohl die Gefüge in Abhängigkeit der Ausscheidungsglühungen als auch die im Zuge der Ausscheidungshärtung auftretenden Härteentwicklungen als messtechnischer Ersatz für aufwändigere Festigkeitsprüfungen aller Proben ermittelt.

Bild 1 ist zu entnehmen, dass trotz sehr unterschiedlicher Glühtemperaturen sowie ebenfalls sehr unterschiedlicher Glühdauern infolge dieser Wärmebehandlungen kaum Gefügeunterschiede zu erkennen sind. Gleiches gilt übrigens auch für alle weiteren Projektlegierungen. Im Unterschied dazu sind aber die in die Gefügeabbildungen eingetragenen Härtewerte je nach gewählten Ausscheidungsglühparametern sehr unterschiedlich hoch. Von der Härte im lösungsgelühten Zustand (65 HV0,5) steigt die Härte nach einer 1-stündigen Glühung bei 400 °C auf 108 HV0,5 an. Eine 8-stündige Glühung bei der gleichen Temperatur erzeugt sogar Härtewerte um 174 HV0,5. Ähnlich ist die Härtezunahme bei 425 °C auf 152 HV0,5 nach 1-stündiger Glühung und auf 173 HV0,5 nach 8-stündiger Glühung. Bei einer Ausscheidungsglühtemperatur von 450 °C wird nach 1-stündiger Glühdauer zwar noch ein Härtewert von 156 HV0,5 erreicht, nach der 8-stündigen Glühung bei dieser Temperatur stellen sich aber nur noch 145 HV0,5 ein. Mit weiter zunehmenden Ausscheidungsglühtemperaturen gleichen sich die



**Bild 1: Ergebnisse von verschiedenen Ausscheidungsglühbehandlungen auf die Gefüge und die Härtewerte von industriell lösungsgelühten Proben der Legierung 40**



**Bild 2: Ergebnisse von verschiedenen Ausscheidungsglühbehandlungen auf die Gefüge und die Härtewerte von ind. lösungsgeglühten und gewalzten Proben der Legierung 40**

erreichbaren Härtewerte zunehmend zwischen 130 HV0,5 und 150 HV0,5 einander an. Insofern dürfte das Ausscheidungsoptimum zwischen 400 °C und 425 °C bei Glühzeiten nahe 8 Stunden liegen, was auch der industriellen Praxis für die Legierung 40 entspricht.

Auch der vor der Ausscheidungsglühung erfolgte industrielle Walzprozess führt bei der Ausscheidungsglühung nicht zu größeren Gefügeänderungen (Bild 2). Die durch die Ausscheidungsglühungen eingestellten Härtewerte nehmen jedoch drastisch zu, wobei aber darin auch ein erheblicher Kaltverfestigungsanteil durch das zwischen dem industriellen Lösungs-glühen und den Ausscheidungsglühungen ebenfalls industriell erfolgte Walzen enthalten ist.

Eine Analyse der Härteentwicklung der industriell ausschließlich lösungsgeglühten Legierungsproben 40 infolge der Ausscheidungsglühungen zwischen 400 °C und 500 °C mit den unterschiedlichen Glühdauern ergibt folgendes: Bei den Temperaturen 400 °C und 425 °C ist jeweils nach 1-stündiger Glühdauer schon beinahe der maximal mögliche Endwert der Härteentwicklung erreicht, der jedoch ohne zwischengeschaltetes Walzen mit rund 180 HV0,5 etwas niedriger auftritt als der industriell werksvergütete Zustand mit 194 HV0,5. Das Walzen der industriell lösungsgeglühten Proben bewirkt eine sprunghafte Härtezunahme um gut 100 HV0,5 bezogen auf den lösungsgeglühten und ungewalzten Zustand, d.h. die

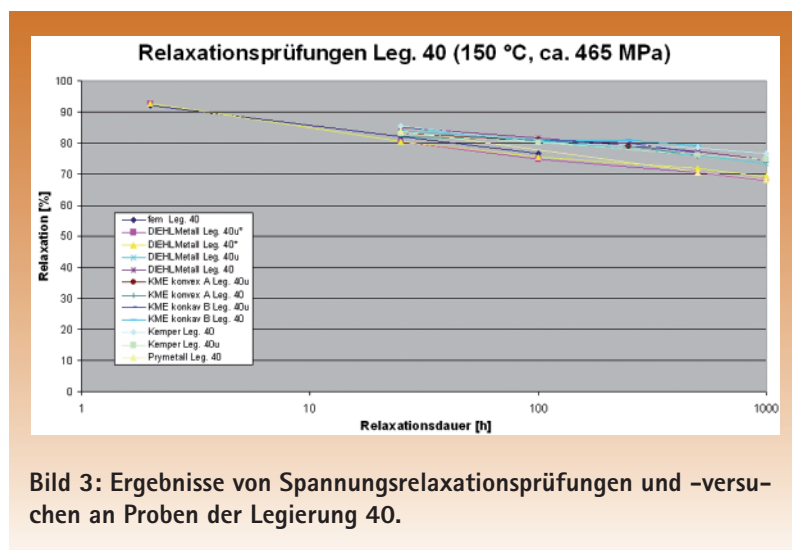
lösungsgeglühte und gewalzte Probe besitzt bereits vor den fem-Ausscheidungsglühungen eine Härte von knapp 140 HV0,5. Erneut steigen die Härtewerte wieder infolge der Ausscheidungsglühungen deutlich an, wenngleich die absoluten Härtesteigerungen insgesamt etwas geringer ausfallen. Maximal werden aber nunmehr sogar knapp 240 HV0,5 nach 8-stündiger Ausscheidungsglühung bei 400 °C erreicht, was deutlich höher ist, als der übliche Wert von 194 HV0,5 im industriell werksvergüteten Zustand der Legierung 40. Insofern lässt sich also in den wärmebehandelten Proben der Projektlegierung 40 wie auch in allen anderen Legierungsproben eindeutig ein signifikanter Aushärtungseffekt nachweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass der industriell hergestellte werksvergütete Zustand mit einer Härte von 194 HV0,5 immerhin nahezu 60 % seines effektiven Härte- bzw. Festigkeitsgewinns im Zuge des Bandherstellungsprozesses aus dem stark kaltverfestigend wirkenden Walzprozess bezieht.

### Spannungsrelaxationsprüfungen und Spannungsrelaxationsversuche

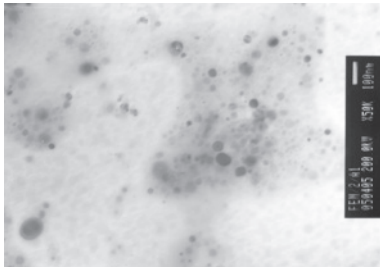
Nach Absprache mit den Projektpartnern wurden Relaxationsprüfungen bzw. -versuche bei  $0,8 \times R_{p0,2}$ , d.h. der jeweiligen spezifischen Raumtemperaturdehngrenze der Projektlegierungen bei einer Temperatur von 150 °C durchgeführt. Die Projektpart-

ner führten industrieübliche Spannungsrelaxationsprüfungen nach der sog. Ringmethode bzw. nach der Biegebalkenmethode durch. Diese beiden klassischen Prüfmethode sowie auch Abwandlungen davon wurden in [7] dargestellt, ebenso die Methode des fem mittels einer Zugprüfmaschine und einem speziellen Steuerungsprogramm Spannungsrelaxationsversuche an Zugproben der Projektlegierungen durchzuführen.

Die Ergebnisse dieser Prüfungen und Versuche für die hier ausgewählte Legierung 40 gibt Bild 3 wieder. Prinzipiell zeigen sich bei diesen industriellen Prüfungen und dem fem-Versuch ziemlich ähnliche Spannungsrelaxationsabläufe. Die auftretenden Unterschiede sind einerseits versuchstechnisch bedingt (Ring- oder Biegebalkenmethode, unterbrochene und kontinuierliche Prüfungen, Proben ursprünglich konvex oder konkav vorverformt durch Entnahme vom Coil usw.). Es kommt aber hinzu, dass die Prüf- bzw. Versuchsspannungen der Proben sowohl aus versuchstechnischen Gründen als auch durch Heranziehung jeweils eigener Zugversuchsergebnisse für die Soll-Dehngrenze geringfügig unterschiedlich ausfielen, wodurch sich weitere Streuungen ergeben haben. Letztlich erscheinen die gesamten Streuungen zumindest für die Spannungsrelaxationsprüfungen und -versuche der Legierung 40 relativ gering. Offenbar ergibt sich aber ein eher systematischer Unterschied durch die Ermittlung und

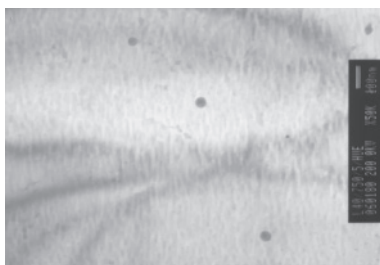


**Bild 3: Ergebnisse von Spannungsrelaxationsprüfungen und -versuchen an Proben der Legierung 40.**



**Bild 4: Industriell bei ca. 700 °C für ca. 1 Minute lösungsgeglühte Probe der Legierung 40 mit unerwartet vielen Ausscheidungen**

Berücksichtigung der Pseudorelaxation. Zumindest im Anfangsbereich bis fast 24 h ist der Verlauf derjenigen Spannungsrelaxationsprüfungen, bei denen die Pseudorelaxation ermittelt und berücksichtigt wurde (der „\*“ in der Legende von Bild 4 steht für diese Prüfungen der Fa. Diehl), sehr ähnlich dem Verlauf des fem-Spannungsrelaxationsversuches. Wie bei der Ermittlung der Pseudorelaxation berücksichtigt die Durchführung des Versuches in der Zugprüfeinrichtung quasi automatisch die frühesten Stadien der in den Proben auftretenden Spannungsrelaxation, da kontinuierlich von Versuchsbeginn an die Spannungsentwicklung der Probe ab dem Aufbringen der Sollspannung erfasst wird. Es sei der Vollständigkeit halber aber darauf hingewiesen, dass die Streuungen zwischen den Ergebnissen der industriellen Spannungsrelaxationsprüfungen und in einem Fall auch die Abweichung zu den fem-Relaxationsversuchsergebnis ansonsten bei fast allen weiteren geprüften Projektlegierungen deutlich höher ausfielen als bei der hier ausgewählten Legierung 40.

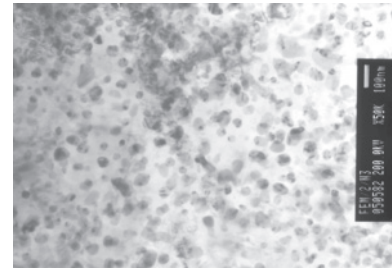


**Bild 5: Im fem bei 750 °C für 5 Minuten lösungsgeglühte Probe der Legierung 40**

### Wesentliche TEM-Untersuchungsergebnisse

Obwohl einige der Ergebnisse, die an der Legierung 40 ermittelt wurden, bereits in [5] dargestellt wurden, erscheint es für das Verständnis der weiteren Ausführungen notwendig, die wichtigsten seinerzeitigen Ergebnisse zu wiederholen.

Die TEM-Untersuchungen der Projektlegierung 40 ließen seinerzeit schon erkennen, dass der bei 700 °C in sehr kurzer Zeit innerhalb ungefähr einer Minute erzeugte quasi lösungsgeglühte Zustand dieser Legierung eine unerwartet hohe Ausscheidungs-dichte aufweist (Bild 4), wobei partiell nur wenige Versetzungen nachzuweisen waren. An anderen Stellen dieser TEM-Probe waren aber auch in dieser TEM-Probe erhöhte Versetzungsdichten zu finden, sodass dieser Zustand mit einer Härte von 88 HV1 (der minimale Härtewert der industriell lösungsgeglühten Industrielle-gierung beträgt ca. 65 HV0,5) schon eine gewisse umformungsbedingte Restverfestigung des Werkstoffes trotz der jedoch sehr kurzen Lösungs-glühung widerspiegelte. Ein deutlich ausscheidungsbefreiterer Zustand der Legierung 40 konnte bei Anwendung einer Temperatur 750 °C nach einer Glühzeit von fünf Minuten im fem eingestellt werden (Bild 5). Völlig ausscheidungsfreie Zustände bei anderen Legierungen (z.B. Laborlegierung 96) konnten aber auch nach 1-stündigem Glühen bei 850 °C nicht erreicht werden. Durch die nach einem intensiven Walzprozess industriell über ca. 8 h Stunden bei 400 °C ablaufende Ausscheidungs-glühung der Legierung 40 wurden die lichtmikroskopisch untersuchten Gefüge der Proben zwar kaum verändert (es trat insbesondere keine Rekristallisation auf), die Härte-werte stiegen aber auf Werte bis nahe 240 HV1. Im TEM erschien die Dichte und die Größe der Ausscheidungen im werksvergüteten Zustand der untersuchten Industrielle-gierung 40 zwar geringfügig erhöht (Bild 6), der Unterschied zum lösungsgeglühten Zustand (vgl. Bild 4) fiel bzw. fällt jedoch vergleichsweise gering aus. Die eigentlich erwarteten typischen

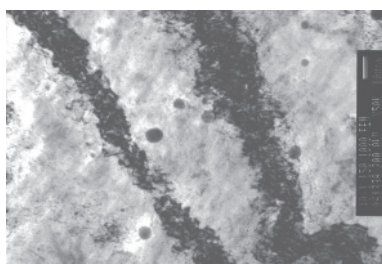


**Bild 6: Industriell bei 400 °C über 8 h hinweg ausscheidungsgeglühte Probe der Legierung 40 (=> werksvergüteter Zustand), die ursprünglich lösungsgeglüht und gewalzt war**

Vergrößerungseffekte von Ausscheidungen in ausscheidungshärtenden Legierungen (sog. Ostwald-Reifung) konnten bei dieser und auch bei den übrigen Untersuchungen der weiteren Projektlegierungen nicht in einem Maße nachgewiesen werden wie es aber eigentlich der ermittelten Härte-steigerung der Legierungsproben entsprechen sollte.

Anders als seinerzeit erwartet [7] sind nach dem industriellen Relaxationsversuch einer Probe der Legierung 40 bei 150 °C über 1.000 h hinweg zunächst unerwartet wenige Ausscheidungen zu finden, die aber augenscheinlich mit einzelnen Versetzungen wechselwirken (Bild 6). Dies kann u.a. daran liegen, dass die Versetzungsdichte erneut partiell sehr unterschiedlich ist, wodurch u.U. viele eigentlich vorhandene Ausscheidungen unbeobachtbar werden. Wie aber seinerzeit postuliert, haben sich die Versetzungen in erheblichem Maße in langgezogene Zellstrukturen umgeordnet. Es ist davon auszugehen, dass die Bildung solcher Versetzungszellstrukturen die im Zuge der kaltverfestigenden Wirkung des Walzens aufgebracht inneren Spannungen partiell abbauen, und damit faktisch die spannungsrelaxationsbedingte Abnahme des elastischen Widerstandes der Legierung im Werkstoffinneren bewirken.

Das im Projekt zur Verfügung stehende TEM kann unter idealen Abbildungsbedingungen Ausscheidungspartikel mit Größen von mehr als mindestens 5 nm abbilden. Tatsächlich wurden aber stets Ausscheidungspartikel



**Bild 7: Industriell bei 150 °C über 1000 h hinweg spannungsrelaxierte Probe der ursprünglich werksvergüteten Legierung 40**

mit Größen erst oberhalb von ca. 20 nm erfasst. Es war möglich, mit dem EDX-Zusatz dieses Transmissionselektronenmikroskopes zahlreiche Partikel zu analysieren, das Ergebnis läuft stets darauf hinaus, dass sie i.d.R. ein Ni : Si-Verhältnis um etwa 2 : 1 aufweisen. Da darüber hinaus mit dem verfügbaren TEM keine Feinbereichsbeugungsuntersuchungen möglich waren, wurde im Vertrauen auf die Gültigkeit der EDX-Analysen davon ausgegangen, dass es sich bei praktisch allen untersuchbaren Ausscheidungspartikeln in den Projektlegierungsproben um Partikel annähernd gleicher Zusammensetzung handeln müsste.

Trotz intensiver Recherchen vor Projektbeginn konnten für die Projektarbeiten zunächst keine aktuellen Phasendiagramme ermittelt werden. Aus diesem Grunde wurde für die Interpretation vieler Untersuchungsergebnisse (insbesondere TEM) auf das quasibinäre Phasendiagramm Cu-Ni<sub>2</sub>Si aus [8] zurückgegriffen (s. z. B. Bild 1 in [5]), das auf dem inzwischen recht alten Phasendiagramm von Corson (1927) fußt. Offenbar ist dieses sehr bekannte quasibinäre Phasendiagramm auch die Grundlage der untersuchten Legierungsvarianten der am Projekt beteiligten Halbzeughersteller gewesen, denn es war auffällig, dass sich die seinerzeit orientierend in das Phasendiagramm eingezeichneten typischen Lösungs- und Ausscheidungsglühtemperaturen aller Projektlegierungen zwanglos aus dem ziemlich alten Phasendiagramm ableiten ließen. Anlässlich von Diskussionen am Rande verschiedener Konferenzen

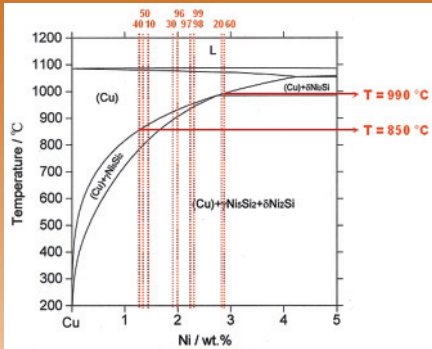
wurden zunächst im Jahr 2005 [9] und vermehrt im Jahr 2006 [10, 11] zunehmend spezielle TEM-Untersuchungsergebnisse bekannt, die darauf hinauslaufen, dass sich im Legierungssystem Cu-Ni-Si bei relativ hohen Temperaturen Feinstphasenausscheidungen bilden sollen. Diese feinen im TEM beobachteten Phasen sollen aber meistens höher Ni-haltig sein (Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> [9], Ni<sub>3</sub>Si [10]), und dabei kaum Größen von 10 nm überschreiten, oder es wurden Ni<sub>2</sub>Si-Ausscheidungen beobachtet, die mit Größen um 1,5 nm noch viel feiner ausfallen [9]. Es ist also davon auszugehen, dass es im System Cu-Ni-Si unterschiedliche und dabei mit dem im Projekt verfügbaren TEM nicht nachweisbare Ausscheidungsphasen gibt, die für den beobachtbaren Ausscheidungshärtungseffekt der Projektlegierungen ggf. eine entscheidende Rolle spielen können.

### Phasendiagramme zur Interpretation der Untersuchungsergebnisse

Im Laufe der Projektarbeiten tauchten bei den Projektunterstützungsergebnissen zunehmend Widersprüche zu dem inzwischen 80 Jahre alten quasibinären Phasendiagramm auf (s. insbesondere o.a. TEM-Untersuchungsergebnisse), die u.a. deutlich machten, dass es in dem System Cu-Ni-Si andere bzw. möglicherweise auch weitere Phasen geben müsste, die aber im Vergleich zu der orthorhombischen Phase Ni<sub>2</sub>Si einen anderen Stabilitäts- und Zusammensetzungsbereich einnehmen sowie sich auch evtl. strukturell von Ni<sub>2</sub>Si unterscheiden könnten.

Im Herbst 2006 ergab sich die Möglichkeit, eine Sammlung diverser thermodynamisch berechneter Phasendiagramme u.a. aus dem ternären System Cu-Ni-Si sowie auch aus den darauf aufbauenden quaternären Zn- und Sn-haltigen Systemen zu beziehen, die erst kurz vorher veröffentlicht wurde [12]. Bild 8 aus dieser Diagrammsammlung, in der die im Projekt bearbeiteten CuNi<sub>2</sub>Si-Legierungsvarianten eingetragen sind, verdeutlicht nunmehr zweierlei:

1. Im Temperaturbereich unterhalb von knapp 800 °C ist bei allen Projektlegierungsvarianten (auch bei Legierung 40) offenbar keine vollständige Lösungsglühung möglich, die eine Auflösung aller ausgeschiedenen Phasen sicherstellen kann.
  2. Jede Legierungsvariante dieses Projektes enthält unterhalb von 800 °C grundsätzlich die zwei orthorhombischen Ausscheidungsphasen δ-Ni<sub>2</sub>Si und γ-Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>; nur bei bezogen auf die Legierungsvarianten unüblich hohen Lösungsglühtemperaturen (z.B. > 850 °C für Leg. 40, oder sogar > 980 °C für Leg. 60) sind den Berechnungen nach alle Ausscheidungen in den Legierungen sicher aufgelöst, d.h. die bisherigen industrieüblichen Lösungsglühtemperaturen aller Projektlegierungen liegen um mindestens 150 °C zu niedrig. Es kommt verschärfend hinzu, dass die industrieüblichen Lösungsglühzeiten in den Durchlauföfen kaum mehr als 1 Minute dauern, um hierdurch z.B. Kornvergrößerungen usw. zu unterbinden.
- Damit stellt sich natürlich die Frage, warum diese Legierungen überhaupt einen Aushärtungseffekt zeigen konnten (und dies wurde im Projekt ja auch zweifelsfrei bestätigt), wenn die industrieübliche „Lösungsglühung“ die bereits ausgeschiedenen Phasen offenbar in mehrfacher Hinsicht nur unvollständig lösen konnte. Zumindest eine Teilantwort gibt Bild 9 [12]. Dieses spezielle, für die Legierungszusammensetzung Cu<sub>1,5</sub>Ni<sub>0,34</sub>Si berechnete Phasendiagramm kann gut für die Legierung 40 herangezogen werden, die i. W. nur einen geringfügig kleineren Ni-Gehalt aufweist. Hier wird deutlich, dass eine „Lösungsglühung“ bei ca. 700 °C auch ohne Berücksichtigung der industrieüblich äußerst kurzen Glühdauer in der Legierung 40 nahezu ausschließlich γ-Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>-Ausscheidungen in der Cu-Matrix zulassen würde, ohne sie wirksam auflösen zu können. Bestenfalls kann so etwas wie ein „Anlösen“ der Ausscheidungspartikel unterstellt werden. Die industrieübliche Aus-



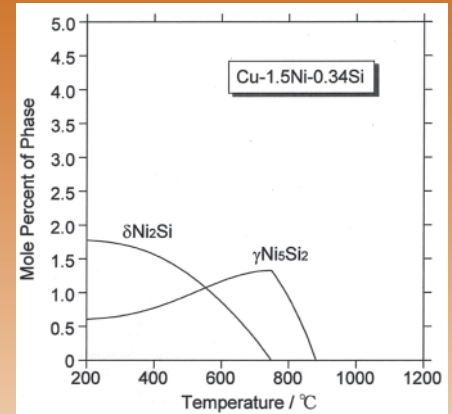
**Bild 8: Quasibinäres Phasendiagramm Cu-Ni<sub>2</sub>Si [12] mit eingezeichneten Projektlegierungszusammensetzungen und zugehörigen Mindestlösungsglühtemperaturen**

scheidungsglühung dieser Legierung bei 400 °C über ca. 8 h hinweg würde dann aus der annähernd einphasigen  $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>-Ausscheidung eine zweiphasige  $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>- +  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si-Ausscheidung ungefähr im Verhältnis 1 : 1 entstehen lassen, denn das Ni : Si-Verhältnis beider orthorhombischer Phasen ist nahezu gleich. Insofern könnte dann die Phase  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si offenbar z.B. durch eine höhere phasenspezifische Festigkeit der tatsächlich wirksame Träger des Aushärtungseffektes dieser Legierung sein, denn erst nach den Ausscheidungsglühungen ab 400 °C tritt u.a. in der Projektlegierung 40 ein sehr deutlicher Aushärtungseffekt auf. Gleichzeitig erklärt dies die TEM-Beobachtungen an dieser Legierung: Da die bei der Umwandlung der  $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>- in die  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si-Ausscheidungen ursprünglich erwartete aber faktisch nicht zu beobachtende Ostwald-Reifung nahezu vollständig unterdrückt wird, entspricht der Gehalt an  $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>-Ausscheidungen nach der industriellen Lösungs-glühung bei 700 °C trotz des nachfolgenden Abschreckens nahezu unverändert dem  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si-Ausscheidungsgehalt nach der industriellen Ausscheidungs-glühung bei 400 °C. Wie kompliziert die tatsächlichen Verhältnisse für nur geringfügig unterschiedlich zusammengesetzte Legierungszusammensetzungen werden können, soll abschließend Bild 10 [12] verdeutlichen. Dieses berechnete

Phasendiagramm für einen quasibinären Schnitt Cu-Si bei 1,5 Ni im ternären System Cu-Ni-Si zeigt unter Berücksichtigung verschiedener Zn-Gehalte der Legierungen wie stark der Phasenbestand dieser Legierungen von den Variablen Temperatur, Si- und Zn-Gehalt abhängt. Der gegenüber der Zn-haltigen Industrielegierung 10 geringfügig höhere Si-Gehalt der Industrielegierung 40 reicht bereits aus, dass unterhalb von etwa 780 °C, wie auch schon den Bildern 5 und 6 zu entnehmen war, stets die beiden Ausscheidungsphasen  $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> und  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si nebeneinander auftreten. Demgegenüber ist der geringere Si-Gehalt auch bei Berücksichtigung des kleinen Zn-Gehaltes der Legierung 10 dafür verantwortlich, dass diese Legierung in erster Linie nur  $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> als Ausscheidungsphase besitzen müsste. Es erscheint insofern wenig verwunderlich, dass die Zuordnungen und Ableitungen aus dem alten quasibinären Zustandsschaubild von Corson (1927) Anlass zu Widersprüchen bzgl. des Verhaltens und der gemachten Beobachtungen an den Projektlegierungen waren.

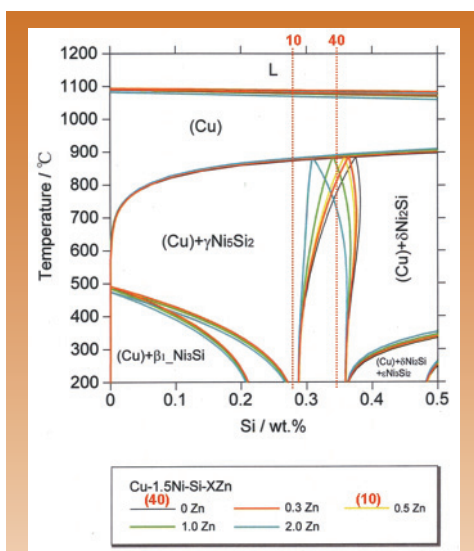
### Auswirkungen der erarbeiteten Projektergebnisse auf die Halbzeugfertigung

Es war in dem Forschungsprojekt vorgesehen, den Spannungsrelaxationswiderstand einer Projektlegierung durch Beeinflussung des Herstellungsprozesses zu verbessern, in dem der Ausscheidungszustand der Legierung optimiert wird. Leider reichten die Projektmöglichkeiten aber nicht aus, frühzeitig genug dem deutlich komplexer als erwartet ablaufenden Ausscheidungsverhalten von CuNi<sub>2</sub>Si-Legierungen auf die Spur zu kommen, um diese Erkenntnisse sinnvoll in ein abgewandeltes Processing einfließen zu lassen. Zwar konnte eine prinzipielle Möglichkeit erarbeitet werden, durch Nutzung des sog. Trainingseffektes die Relaxationsbeständigkeit solcher Legierungen signifikant zu verbessern [7], aber eine großtechnische Umsetzung dieses Effektes erscheint kaum machbar. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass



**Bild 9: Ausscheidungsphasen [12] für die Legierungszusammensetzung Cu<sub>1,5</sub>Ni<sub>0,34</sub>Si (entspricht Legierung 40)**

sich bei den zyklisch durchgeführten Spannungsrelaxationsversuchen des fem pro durchlaufenem Zyklus der jeweilig erfolgende Spannungsabfall durch Kurzzeitrelaxation verringerte, um nach einer gewissen Zyklenzahl nahezu völlig zu verschwinden. Im direkten Anschluss daran deutlich länger dauernde Einzelzyklen (bis 100 h) erbrachten dann im Vergleich zu Proben ohne vorherige Kurzzeitzyklisierung in der Art eines Trainingseffektes eine signifikant abgeschwächte Spannungsrelaxation dieser Proben [7]. Problematisch und dadurch einer industriellen Umsetzung bei der Herstellung von Cu-Bändern hinderlich ist die Tatsache, dass dieser Trainingseffekt entsprechend den zugrunde liegenden Zugversuchen in den Proben nur unidirektional erzeugt werden kann. Da aber die aus den industriell gefertigten Bändern gestanzten Kontaktzungen normalerweise sowohl in Bandlängs- als auch in Bandquerrichtung und ggf. auch in den Bandzwischenrichtungen möglichst in gleicher Art und Weise spannungsrelaxationsbeständig sein sollen, lässt sich der im Projekt erzielte Trainingseffekt nicht ohne Weiteres auf die industrielle Bandherstellung übertragen. Das wesentliche Ziel dieses Projektes, nämlich die Erarbeitung eines verbesserten Verständnisses dessen, was bei der Spannungsrelaxation in diesen



**Bild 10: Auswirkung leicht variierender Si-Gehalte und verschiedener Zn-Gehalte auf den quasibinären Ausschnitt Cu-Si bei 1,5Ni im ternären Phasendiagramm Cu-Ni-Si [12]**

Werkstoffen abläuft, d.h. weshalb die CuNi<sub>2</sub>Si-Legierungen überhaupt einer Spannungsrelaxation in dem beobachteten Maße unterliegen, ist aber infolge dieses Projektes nun sehr viel besser zu verstehen. Das hohe Maß an eingebrachter Kaltverfestigung in Form von zahlreichen Versetzungen besonders im sog. werksvergüteten Zustand nach der erfolgten Ausscheidungsglühung bei den industriüblichen Temperaturen sowie die Tatsache, dass strenggenommen überhaupt zuvor kein echter Lösungsglühprozess der CuNi<sub>2</sub>Si-Legierungen erfolgt, der die vorhandenen Ausscheidungen sicher auflösen kann, erscheint nunmehr als Hauptgrund für das Auftreten der Spannungsrelaxation in den Projektlegierungen.

Ein auf diese Ergebnisse abgestimmtes Processing der unterschiedlichen CuNi<sub>2</sub>Si-Projektlegierungen könnte somit sinnvollerweise wie folgt aussehen:

1. Sofern eine vollständige Auflösung aller Ausscheidungsphasen angestrebt wird, müssten die bisherigen Lösungsglühtemperaturen um mindestens 150 °C erhöht werden. Wahrscheinlich müsste auch die Glühdauer angepasst, d.h. zumindest etwas erhöht werden. Vermutlich ist

es aber sinnvoller, die gegenwärtigen Lösungsglühtemperaturen nur etwas (z.B. um ca. 50 °C) zu erhöhen, um das „Anlösen“ der Ausscheidungsphasen und ggf. ein Auflösen der Feinstphasenausscheidungen sicher zu stellen, ohne ein technisch unerwünschtes Kornwachstum zu erzeugen.

2. Die Wiederausscheidung bzw. die ablaufende Phasenumwandlung bei den typischen industriüblichen Ausscheidungsglühungen zur Erlangung des werksvergüteten Zustandes sollte nach Möglichkeit nicht so stark wie bisher auf der intensiven walztechnischen Umformung mit der damit verbundenen starken Kaltverfestigung der Cu-Legierungen aufbauen. Der besonders hohe Gehalt von Versetzungen nach diesem Walzprozess bedingt zwar eine hohe Härte und damit auch erhöhte Festigkeit dieser Legierungen, gleichzeitig begünstigen aber die zahllosen Versetzungen durch Umlagerungsvorgänge eine erleichterte Bildung von Versetzungsstrukturen unter einer statischen externen Last bei gleichzeitigem Abbau der inneren Spannungen (=> Spannungsrelaxation).

3. Durch gezielte Glüh- und Abschreckprozeduren sollte ggf. erreicht werden, dass die in das Material umformtechnisch eingebrachten Versetzungen durch neu ausscheidende Partikel sicher gepinnt werden, sodass die während der Spannungsrelaxation erfolgende Versetzungsumlagerung für die Bildung von Versetzungsstrukturen signifikant erschwert wird. Hierdurch ist eine wesentliche Verbesserung der Spannungsrelaxationsbeständigkeit von CuNi<sub>2</sub>Si-Legierungen zu erwarten.

**Literatur**

[1] T. Helmenkamp, W. Steinkamp, K. Schleicher: „Spannungsrelaxationsmessungen an Bändern aus Kupferlegierungen“, METALL, 43(1989)11, S. 1057 – 1061  
 [2] S. Gross: „Spannungsrelaxation von Kupferlegierungen“, METALL, 45(1991)11 S. 1108 – 1113  
 [3] A. Bögel: „Spannungsrelaxation in Kupferlegierungen für Steckverbinder und Federelemente“, METALL, 48(1994)11 S. 872 – 876  
 [4] A. Bögel: „Spannungsrelaxation bei Kupfer und Kupferlegierungen: Verkürzung von Experimenten“, METALL 52(1998)4, S. 204 – 209

[5] J. Kinder; J. Fischer-Bühner: „Ausscheidungsuntersuchungen an höherfesten und hochleitfähigen CuNi<sub>2</sub>Si-Legierungen“, METALL 59(2005)11 S. 722 – 727  
 [6] J. Kinder; J. Fischer-Bühner: „Investigations on the Precipitation Sequence of CuNi<sub>2</sub>Si-Alloys“, in „Copper – Better Properties for Innovative Products“, J.M. Welter (Ed.), SF2M + Wiley-VCH, (2006/1)  
 [7] J. Kinder, G. Föhnle, C. Hafner und F.-J. Held: „Ausscheidungsuntersuchungen an höherfesten und hochleitfähigen CuNi<sub>2</sub>Si-Legierungen – Teil 2: Spannungsrelaxation“, METALL 60(2006)11 S. 708 – 713  
 [8] K. Dies: „Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik“, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York (1967)  
 [9] M. Schneider (pers. Mitteilung, Metallografietagung 2005, Erlangen)  
 [10] V. Lebreton (pers. Mitteilung, int. Tagung COPPER’06, Compiègne/Frankreich)  
 [11] A. Vincent (pers. Mitteilung, int. Tagung COPPER’06, Compiègne/Frankreich)  
 [12] MDT: „Phase Diagrams of Cu-Ni-Si Base Alloys“, Materials Design Technology Co., Ltd., Tokyo, JAPAN (2006)

**Danksagung**

Das im Juni 2004 begonnene Projekt wurde für die Laufzeit von drei Jahren von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) „Otto von Guericke“ e.V. finanziell gefördert (Förder-Nr. 14129N). Das Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie (fem) dankt der AiF für die großzügige Finanzierung dieser Arbeiten. Unser Dank gilt den im Projekt mitwirkenden Halbzeugherstellern Diehl Metall – Sundwiger Messingwerk, Kemper, KME – Stolberger Metallwerk sowie Prymetall für die Zurverfügungstellung der Kupferlegierungsbänder bzw. -proben aus deren aktueller Produktion in den verschiedenen zu untersuchenden Herstellzuständen, für die Durchführung industrieller Spannungsrelaxationsprüfungen und für die stete Diskussionsbereitschaft. Darüber hinaus gilt Dank den Projektpartnern FCI, GHW, Kostal, Lumberg, OTB, Schaltbau, Tally, Tyco und Unimet, die als KMU im projektbegleitenden Ausschuss dieses AiF-geförderte Forschungsprojekt begleiteten. Auch den studentischen Praktikanten Frau C. Hafner und Herrn G. Föhnle von der HTW Aalen gilt Dank.

(1) *Joachim Kinder, Ulrike Schindler, Britta Schöne, Bernhard Grünauer, Dirk Hüter, Franz-Joseph Held, Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie (fem)*