

Schmelzmetallurgische Herstellung und Kaltumformung eines Kupfer-Niob-Silber *in situ* Verbundwerkstoffes

Professor Dr Dierk Raabe

*Max-Planck-Institut für Eisenforschung
Max-Planck-Str. 1
40237 Düsseldorf
Germany
(raabe@mpie.de)*



Cu-Basis Verbundwerkstoffe stellen eine Klasse hochfester, duktiler und gleichzeitig elektrisch sehr gut leitfähiger Legierungen für die Elektrotechnik und Elektronik dar. In Erweiterung bisheriger binärer Legierungssysteme auf der Basis Cu-Nb und Cu-Ag wird in dieser Arbeit erstmals eine ternäre Legierung aus Cu, Nb und Ag hinsichtlich Herstellung und Eigenschaften untersucht. Der neue Verbundwerkstoff kann bei einer im Vergleich zu früheren Cu-Nb Legierungen verringerten Schmelztemperatur hergestellt werden. Die Umformung erfolgt ohne Zwischenglühung. Die mechanischen und elektrischen Eigenschaften erreichen bzw. übertreffen trotz verminderter Legierungsgehalte die Eigenschaften der binären Vorgängerlegierungen.



Metallurgical Production and cold deformation of a Copper - Niobium - Silver *in situ* Composite

Cu-base composites represent a class of ductile, high-strength, and high-conducting materials for applications in electrical engineering and electronics. In extension of standard binary alloy systems on the basis Cu-Nb and Cu-Ag this paper presents for the first time a ternary alloy, consisting of Cu, Nb and Ag. The new composite can be produced at temperatures much below those required for conventional Cu-Nb alloys. The material can be cold deformed without intermediate annealing. Despite their lower total alloy content, the mechanical and electrical properties of the new material are equal or better than those of comparable earlier composites.



1 Einleitung

Zweiphasige Verbundwerkstoffe aus Kupfer und den darin nahezu inerten hochschmelzenden kubisch raumzentrierten (krz) Übergangsmetallen (z.B. Nb, Mo, V, Ta, W, Cr) sind von herausragender Bedeutung bei der Herstellung von Hochfeldmagneten und in der Robotik, da nach starker Verformung eine gute Duktilität und eine sehr hohe Zugfestigkeit bei gleichzeitig guter elektrischer Leitfähigkeit erreicht werden kann [1-8].

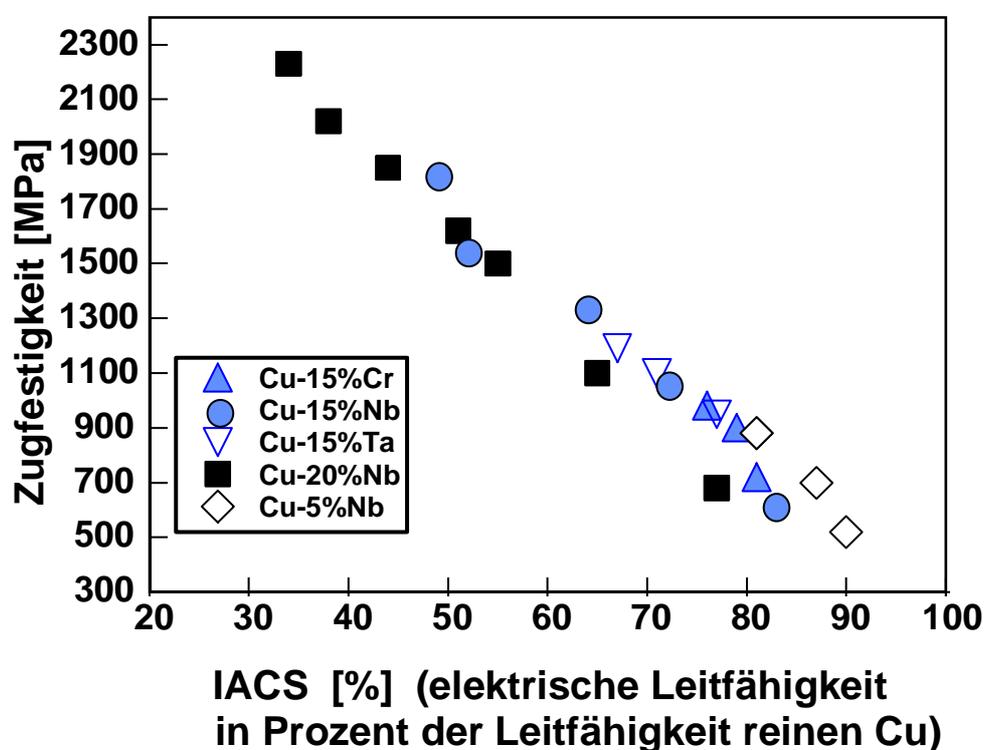


Abb. 1: Zugfestigkeit als Funktion des IACS verschiedener Cu Basis Verbundwerkstoffe

In den letzten Jahren wurden intensive Bemühungen unternommen, um die Mikrostruktur von *in situ* Verbundwerkstoffen (engl.: *in situ* Metal Matrix Composites, MMCs) auf der Basis von Cu und Nb hinsichtlich ihrer sich gegenläufig verhaltenden Festigkeit und Leitfähigkeit zu optimieren [1-10]. Zusätzlich wurden Untersuchungen an Verbundwerkstoffen durchgeführt, die auf dem eutektischen System von Cu und Ag beruhen [11-15]. Im ersten Fall (Cu, Nb) wird die Festigkeit insbesondere durch die hochverformte, zu Fasern ausgezogene kubisch raumzentrierte Phase ausgebildet. Im zweiten Fall verursachen je nach Volumenanteil Ag-



Ausscheidungen, die während des Drahtziehens zu dünnen Filamenten ausgeformt werden, Ausscheidungen, die aufgrund von Aushärtungsglühungen gebildet werden und Cu-Ag Eutektika, den Festigkeitsanstieg des Verbundwerkstoffes.

Das vorgestellte Projekt beschäftigt sich mit der Herstellung und Optimierung einer neuen Generation von Verbundwerkstoffen und zwar mit dem ternären Cu - 4 Gew.% Nb - 8.2 Gew.% Ag Verbundwerkstoff, in dem beide festigkeitssteigernde Mechanismen, d.h. Fasern und Ausscheidungen, gleichzeitig wirksam sind. Dieser Faserverbund wurde auf schmelzmetallurgischem Weg hergestellt und ohne Zwischenglühung bei Raumtemperatur zu Drähten verarbeitet.

Im folgenden werden zunächst die mechanischen Eigenschaften der beiden wichtigen binären *in situ* Verbundwerkstoffgruppen beschrieben:

Untersuchungen an binären Verbundwerkstoffen aus Cu mit Refraktärmetallen zeigten, daß diese Werkstoffe hohe Festigkeiten bei gleichzeitig guter elektrischer Leitfähigkeit erreichen [1-10]. Refraktärmetalle sind Übergangsmetalle mit zumeist kubisch raumzentrierter Gitterstruktur der 5. und 6. Nebengruppe im Periodensystem, deren Schmelzpunkte in der Regel oberhalb von 2000°C liegen. Sie bilden mit Cu oft monotektische Systeme und liegen so im Festen bei einer nur geringen bzw. vernachlässigbar kleinen gegenseitigen Löslichkeit als zwei fast reine Phasen vor.

Als zweite Phase eignet sich Nb besser als die anderen Refraktärmetalle, da es ungefähr die gleiche Dichte wie Cu besitzt, und deshalb keine Schwerereicherungen in der Schmelze beim Herstellungsprozeß auftreten. Es besitzt eine geringere Schmelztemperatur als Ta ($T_m = 3269\text{K}$), Mo ($T_m = 2888\text{K}$) und W ($T_m = 3683\text{K}$), was den Herstellungsprozeß ebenfalls vereinfacht. Darüber hinaus ist es duktiler als V und Cr, deren Dichten außerdem geringer sind als die des Cu. Sowohl die mechanischen als auch die elektrischen Eigenschaften von Cu-Nb übersteigen die der konkurrierenden Verbundwerkstoffe, wie Cu-Ni, Cu-Ta oder Cu-Cr [1-10,16]. In Abb. 1 werden die Leitfähigkeitswerte in % der elektrischen Leitfähigkeit des reinen geglühten technischen Cu (International Annealed Copper Standard, IACS) angegeben. Wird der Nb-Gehalt erhöht, führt dies zu einem Festigkeitsanstieg, aber gleichzeitig sinkt die elektrische Leitfähigkeit.

Der Nachteil in dieser Darstellung des IACS-Diagramms liegt in der fehlenden Berücksichtigung der Schmelztemperatur der aufgeführten Legierungen. Die Schmelztemperatur ist jedoch ein entscheidendes Kriterium für die Herstellung dieser Legierungen und je tiefer diese Temperatur liegt, desto einfacher ist der schmelzmetallurgische Herstellungsprozeß. Die Schmelztemperatur sollte deswegen neben dem Verhältnis von Zugfestigkeit zu IACS als Auswahlkriterium des Werkstoffes berücksichtigt werden. Ferner sagt das IACS-Diagramm nichts über die Duktilität des Werkstoffes aus, was für den Umformungsprozeß ein wichtiges Kriterium darstellt. Beispielsweise läßt sich der hier behandelte *in situ* MMC Cu-Nb-Ag duktil



ohne Zwischenglühung auf einen Umformgrad von $\eta = 10.5$ ($\eta = \ln(A_0/A)$; mit A_0 Ausgangsquerschnittsfläche, A aktuelle Querschnittsfläche) umformen, wohingegen vergleichbare Cu-Cr und Cu-Cr-Ag Legierungen [17] sich nur mit Zwischenglühungen auf einen Umformgrad von $\eta = 10$ umformen lassen.

Der *in situ* Cu-Ag Verbundwerkstoff stellt eine Alternative zu den oben erwähnten Cu-Refraktär Legierungen dar, da beide Metalle eine hohe intrinsische Leitfähigkeit besitzen und die geforderte hohe Festigkeit durch eine Kombination von Ausscheidungsglühung und Kaltumformung erreicht werden kann [11-15]. Die Legierung besitzt ein einfaches eutektisches Zustandsdiagramm mit Randlöslichkeiten im festen Zustand, das ein breites Spektrum an Legierungszusammensetzungen zuläßt. Neuere Arbeiten [12-15] zeigten, daß eine Legierung mit mehr als 6 Gew% Ag bereits aus zwei Phasen besteht, nämlich der der Cu-reichen Phase, in der sich Ag in fester Lösung befindet und einem Cu-Ag Eutektikum, daß aus topologisch ungeordneten Blöcken paralleler Lamellen besteht. Während des Verformungsprozesses wird das Eutektikum zu Filamenten verformt, deren Dicken und Abstände zueinander mit zunehmender Verformung abnehmen [12-15]. Durch zwischenzeitliche Ausscheidungsbehandlungen kann das sich noch in Lösung befindliche Ag feindispers ausgeschieden werden. Die erreichbaren Zugfestigkeiten solcher Cu-Ag Verbundwerkstoffe können für hohe Umformgrade bis zu $\sigma = 1,5$ GPa [12-15] betragen. In Abb. 2 ist die Entwicklung der Zugfestigkeit für den Verbundwerkstoff im Vergleich zu denen der reinen Komponenten Cu und Ag aufgetragen [11]. Cu-Ag zeigt ein ähnliches Festigkeitsverhalten wie Cu-Nb. Die lineare Mischungsregel eignet sich also auch für diesen *in situ* Verbundwerkstoff nicht zur Berechnung des Festigkeitsanstiegs. Die Mikrostruktur hat analog zu Cu-Nb einen erheblichen Einfluß auf die Festigkeit.

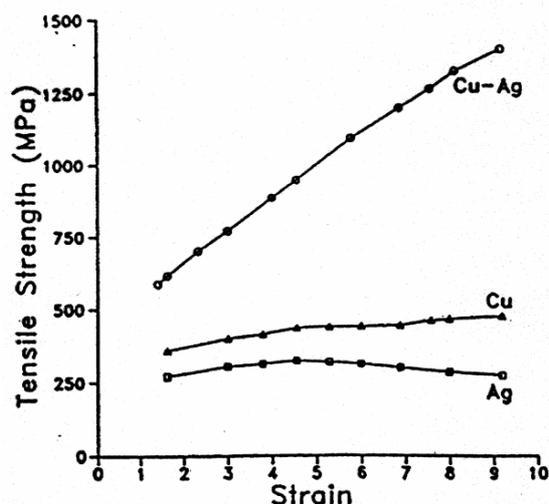


Abb. 2: Zugfestigkeit von Cu-Ag Eutektikum im Vergleich zu den Zugfestigkeiten der reinen Komponenten [11].



Das Verhältnis von Zugfestigkeit und elektrischer Leitfähigkeit ist für einen eutektischen Cu-Ag Verbundwerkstoff in Abb. 3 dargestellt [18]. Zum Vergleich dazu ist reines Cu und ein Cu-Nb Verbundwerkstoff aufgetragen. Cu-Ag zeigt ein ähnliches Verhalten wie Cu-Nb, denn mit steigender Festigkeit sinkt die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit zunehmender Verformung die mittlere freie Weglänge der Elektronen reduziert wird, und die Leitungselektronen an den Phasengrenzen gestreut werden. Das eutektische Cu-Ag hat daher bei gleicher Festigkeit eine höhere Leitfähigkeit als der Cu-Nb Verbundwerkstoff.

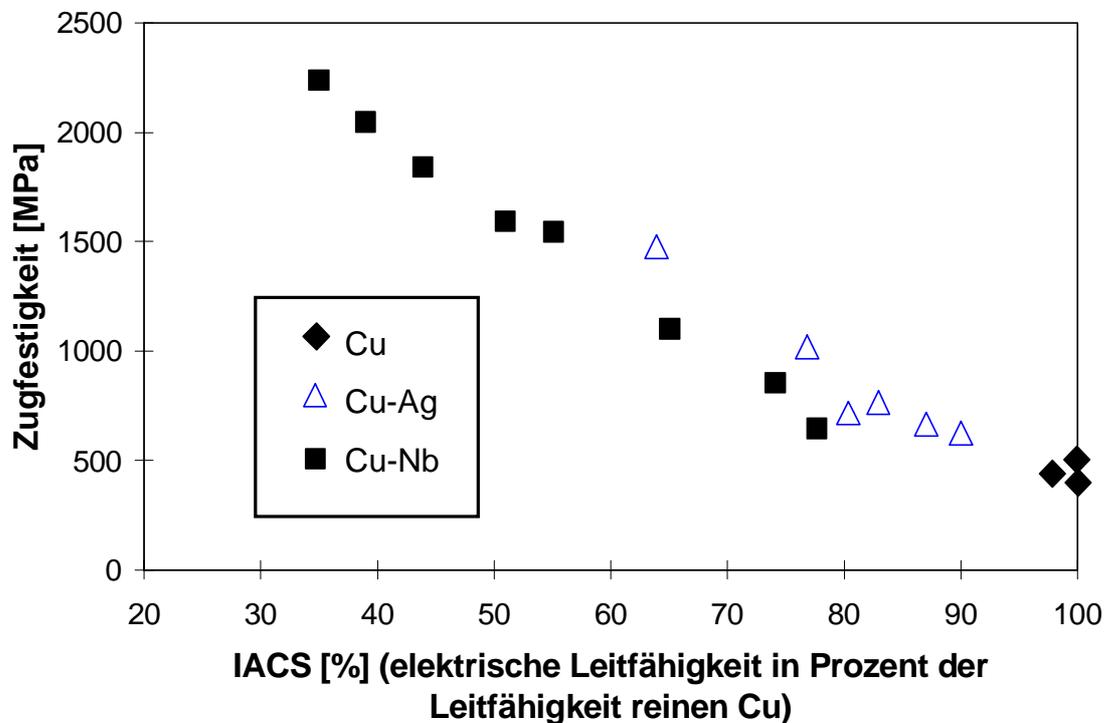


Abb. 3: Zugfestigkeit als Funktion des IACS für einen eutektischen Cu-Ag Verbundwerkstoff im Vergleich zu Cu-Nb und reinem Cu [18]

Die Kombination der aufgeführten binären Verbundwerkstoffe zu einem ternären Cu-Nb-Ag MMC bringt entscheidende Vorteile mit sich: Zum einen wird aufgrund des geringeren Nb-Gehaltes die Schmelztemperatur der Legierung herabgesetzt, was den Herstellungsprozeß vereinfacht und die Herstellungskosten reduziert. Zum anderen werden die Materialkosten



reduziert, da dem Verbundwerkstoff ein insgesamt reduzierter Volumenanteil an zweiter Phase (Ag und Nb) zugeführt wird.

2 Metallurgische Grundlagen

Als Ausgangsmaterialien für den Verbundwerkstoff wurde hochreines Kathodenkupfer mit einem Kupfergehalt von mehr als 99.995% verwendet. Kupfer besitzt einen Schmelzpunkt von 1083°C und eine Dichte bei Raumtemperatur von 8.93 kg/dm³ sowie eine kubisch flächenzentrierte (kfz) Gitterstruktur. Das Refraktärmetall Niob besitzt einen Schmelzpunkt von 2468°C. Die Dichte des Niobs liegt bei Raumtemperatur bei 8.58 kg/dm³ und ist somit der Dichte des Kupfers sehr ähnlich. Somit werden Schwereseigerungen in der Schmelze vermieden. Silber besitzt einen Schmelzpunkt von 960°C und eine Dichte bei Raumtemperatur von 10.5 kg/dm³ sowie eine kfz Gitterstruktur.

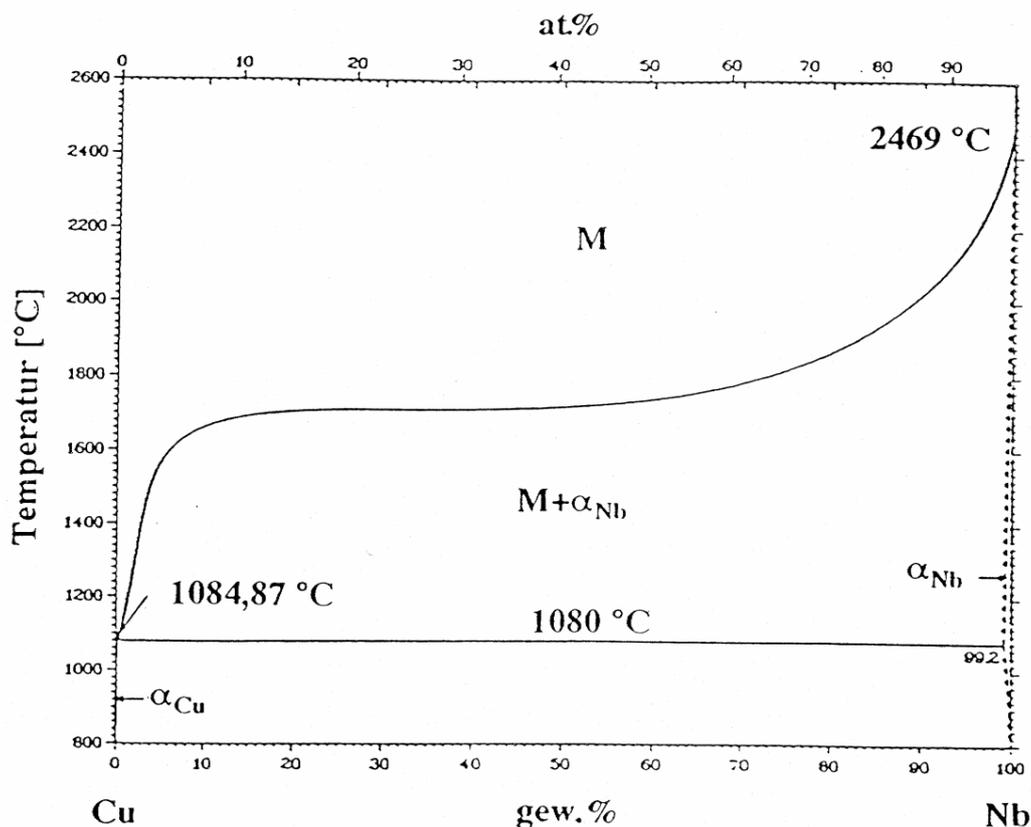


Abb. 4: Phasenzustandsschaubild Cu-Nb ohne Mischungslücke [19]



Da ein experimentell bestimmtes ternäres Phasenzustandsdiagramm von Cu-Nb-Ag noch nicht vorliegt, werden hier die binären Phasenzustandsschaubilder von Cu-Nb und Cu-Ag vorgestellt. Diese Vereinfachung ist zunächst sinnvoll, da sich Cu und Nb quasi inert zueinander verhalten. Abb. 4 gibt ein binäres Phasenzustandsdiagramm nach Chakrabarti und Laughlin wieder [19]. Die Metalle sind im Flüssigen vollständig mischbar und im Festen findet eine Entmischung der beiden Phasen statt. Wird die Liquiduslinie unterschritten, erstarrt das Nb und hinterläßt eine fast reine Cu-Schmelze, die dann bei Unterschreiten von 1080°C erstarrt. Der große Unterschied zwischen den Schmelztemperaturen ($T_{\text{Cu}} = 1083^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Nb}} = 2468^{\circ}\text{C}$) deutet darauf hin, daß der Nb-Anteil Wulff-polyederförmig Abb. 5 oder dendritenförmig Abb. 6 erstarrt. Die Morphologie der Nb Struktur hängt stark von den Schmelz-, Gieß- und Erstarrungsbedingungen ab. Mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit nimmt der mittlere Nb-Durchmesser ab. Für eine Cu - 4 Gew % Nb Legierung würde sich nach diesem Zustandsschaubild eine Liquidustemperatur von etwa 1500°C ergeben (Im Vergleich dazu, hätte eine Cu - 20 Gew % Nb Legierung einen wesentlich höheren Schmelzpunkt von 1720°C).

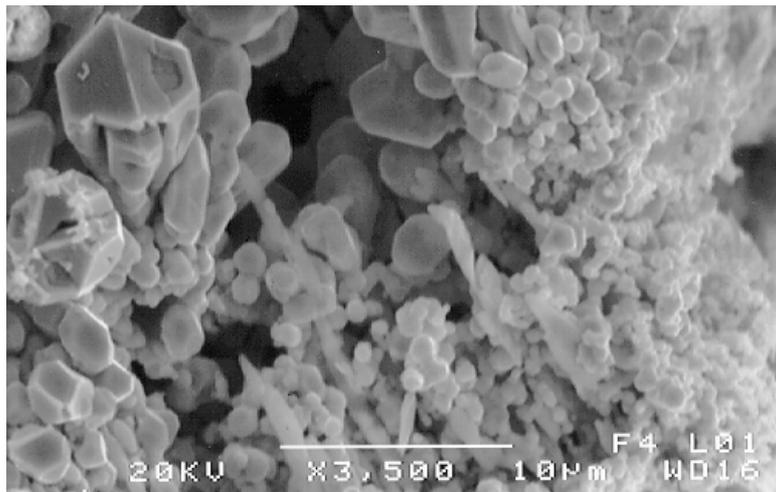


Abb. 5: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme des durch selektive Ätzung herausgelösten Nb. Bei der Ätzung werden das Cu und Ag entfernt, das Nb hingegen wird nicht angegriffen. Gußzustand.

Das Phasenzustandsschaubild der Legierung Cu-Nb zeigt eine große Abhängigkeit von der Reinheit ihrer Ausgangselemente. Dabei sind insbesondere interstitiell gelöste Elemente wie Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff für Abweichungen von dem Gleichgewichtszustand verantwortlich. Die fast horizontale Form der Liquiduskurve läßt vermuten, daß die Gibbssche Enthalpie über eine weite Zusammensetzung einen flachen Verlauf zeigt. Dies

deutet auf die Existenz einer Mischungslücke hin, wenn die Legierung Verunreinigungen enthält, wobei Sauerstoff den stärksten Einfluß hat (Abb. 7) [20].

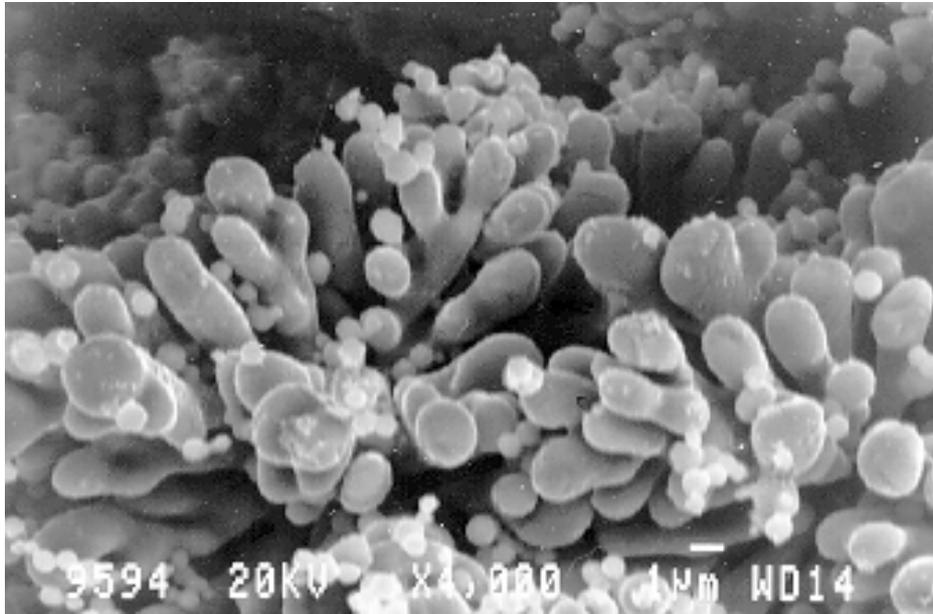


Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme des durch selektive Ätzung herausgelösten Nb. Bei der Ätzung werden das Cu und Ag entfernt, das Nb hingegen wird nicht angegriffen. Gußzustand.

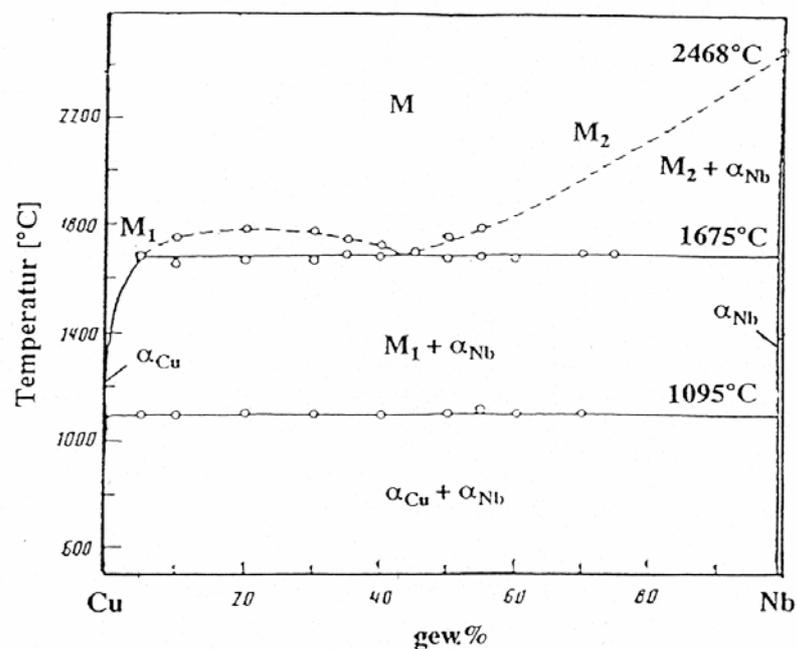


Abb. 7: Phasenzustandsschaubild Cu-Nb mit Mischungslücke [20].

Die maximalen Löslichkeiten der Elemente liegen bei 0.15-0.2% Nb und 0.4-0.5% Cu bei Temperaturen zwischen 800°C und 1000°C. Bei 1095°C findet eine peritektische Reaktion statt und bei 1675°C eine monotektische Reaktion.

Die Zusammensetzung des ternären Verbundwerkstoffes wurde mit 4 Gew % Nb so gewählt, daß die Legierung nicht in den Bereich der Mischungslücke fällt. Dadurch wird zum einen die Schmelztemperatur gering gehalten und zum anderen werden Nb Agglomerationen im Bereich der Mischungslücke vermieden, was zu einer starken Inhomogenität des Gußgefüges führen würde.

Das binäre Phasenzustandsdiagramm Cu-Ag besteht aus einem einfach eutektischen System mit Randlöslichkeiten auf beiden Seiten im festem Zustand (Abb. 8) [21]. Die eutektische Temperatur liegt bei 779°C bei einem Cu-Gehalt von 28 Gew%. So beträgt die maximale Randlöslichkeit von Cu in Ag bei 779°C 8.9 Gew % (14.22 at %), bei 100°C jedoch nur noch 0.2 Gew % (0.34 at %). Die maximale Löslichkeit von Ag in Cu beträgt bei 779°C schwankt je nach Autor [28] zwischen 7 Gew % (4.25 at %) und 10 Gew % (6.14 at %). Die Löslichkeit sinkt ab einer Temperatur kleiner 300°C unter 0.25 Gew % (0.12 at %).

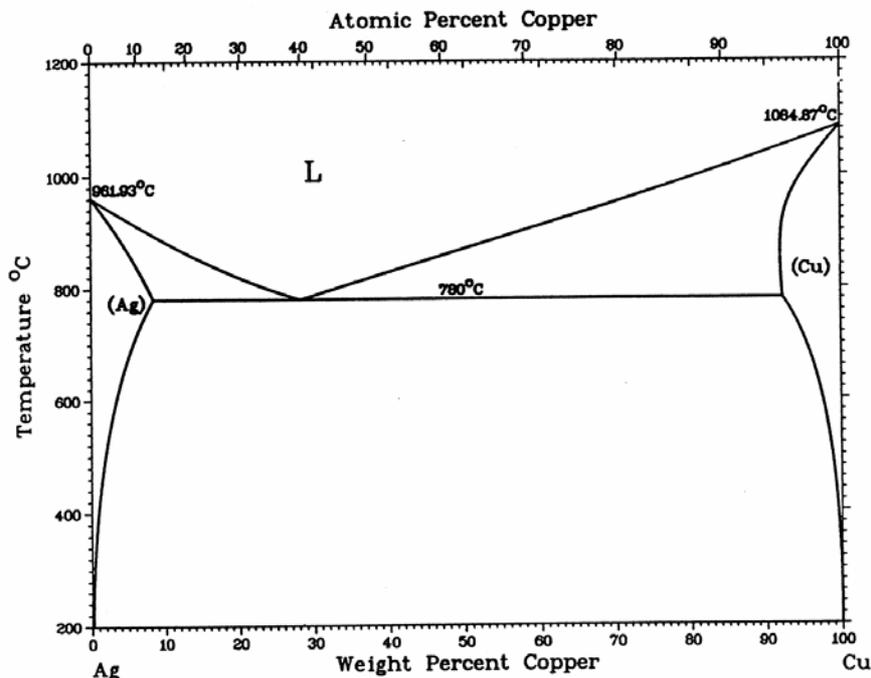


Abb. 8: Phasenzustandschaubild Cu-Ag [21].



Die Zusammensetzung des ternären Verbundwerkstoffes wurde mit 8.2 Gew % Ag so gewählt, daß die Legierung im Bereich der maximalen Löslichkeit des Ag in Cu liegt. Bei dieser Zusammensetzung erstarrt nach Unterschreiten der Liquiduslinie zuerst ein Cu-reicher α -Mischkristall. Die verbleibende Restschmelze erstarrt eutektisch bei Unterschreiten der Temperatur von 779°C.

3 Schmelzmetallurgische Herstellung

Die Schmelze wurde in einer Mittelfrequenzanlage mit einer Arbeitsfrequenz von 10 kHz und einer Arbeitsleistung von 50 kW hergestellt. Die gesamte Anlage kann einschließlich der Kokille unter Vakuum oder Schutzgas betrieben werden. Die Temperatur konnte bis nur 1700°C pyrometrisch gemessen werden, da durch das Abdampfen des Cu und Ag die Temperaturmessung schwierig wurde. Es wurde hochreines Kathoden-Cu mit einem Cu-Gehalt von 99.995% zu 895.56 g abgewogen. Zusätzlich wurden 3 g extra hinzugefügt, da bei den hohen Schmelztemperaturen und einem Druck von 600 mbar Cu abdampft. Die Abwaage des hochreinen Ag betrug 83.64 g und zusätzlichen 5 g, da auch Ag unter diesen Schmelzbedingungen verdampft. Das hochreine Nb wurde zu 40.74 g abgewogen. Cu und Ag wurden stückig und Nb stangenförmig in den Tiegel gegeben.

Die Ag- und Cu-Schmelze wurde unter einer Vakumatmosphäre von ca 10^{-3} mbar erstellt. Während dieses Schmelzprozesses blieb das Nb fest. Nach Erreichen der Schmelztemperatur des Cu und Ag wurde das Aggregat mit Argon durchgespült und wieder evakuiert bis zu einem Vakuum bis ca. 10^{-3} mbar, um möglichst wenig Restgas im Rezipienten zu behalten. Anschließend wurde der Ofen mit Argon auf einen Druck von 600 mbar gefüllt. Da ein ternäres Phasenzustandsdiagramm der Legierung Cu-Nb-Ag noch nicht existiert, wurde die Temperatur auf 1850°C erhöht, um zu gewährleisten, daß das gesamte Nb aufgeschmolzen wurde. Als Tiegelmateriale wurde hochreines Graphit mit einem Aschegehalt von weniger als 10 ppm verwendet. Die Abmessungen des Tiegels EK 506 der Firma Ringsdorf war 50 mm im Durchmesser und 130 mm in der Höhe. Graphittiegel bieten den Vorteil eines ausreichenden Form- und Festigkeitsverhaltens bis zu Temperaturen von 2000°C. Damit eine Reaktion des Graphit mit dem Aluminiumoxidrohr, auf dem sich die Spule befand, nicht stattfinden konnte, wurde eine Sonderkonstruktion für den Tiegelhalter verwendet. Durch diese Konstruktion wurde der Tiegel von dem Aluminiumoxidrohr entkoppelt.

Die überhitzte Schmelze wurde über einen Gießtrichter aus Graphit in eine stehende, vorgeheizte Kupferkokille vergossen. Durch die Wahl einer Rundform wurde die passende Ausgangsgeometrie zum Ziehen der Drähte erreicht. Die Kupferkokille hatte einen Innendurchmesser von 25 mm und eine Höhe von 300 mm und war zum Schutz mit Hydrokollag versiegelt. Das Vorheizen der Kokille diente zur Gewährleistung eines ausreichenden Fließ-



und Formfüllungsvermögen in der Kokille. Die verwendete Widerstandsheizung bestand aus einem Draht, der auf ein Keramikrohr gewickelt war. Dieses und die Kokille wurden auf ca. 600°C vorgeheizt. Die Kupferkokille wurde von Kupferblöcken umgeben und stand auf einem Messingblock, um eine bessere Wärmeableitung zu gewährleisten.

Beim Schmelzprozeß lief der Mittelfrequenzinduktionsofen mit einer Leistung von 12 kW. Aufgrund der Konvektion und der durch die Wirbelströme erzeugten Strömung (elektromagnetisches Rühren) erhielt man eine ausreichende Durchmischung der Schmelze. Kurz vor dem Abguß wurde eine Leistungsspitze von ca. 25 kW erzeugt, um die Wirbelströme kurzfristig zu verstärken. Durch den zusätzlichen elektromagnetischen Rühreffekt wurde ein homogenes Gußgefüge eingestellt.

4 Herstellung der Drahtproben

Die entscheidenden Kriterien für die Ziehkraft und die Querschnittsabnahme ergeben sich zum einen aus der Zugfestigkeit der Angel und zum anderen aus einem Homogenitätskriterium für die Verformung. Die Zugspannung in der Angel sollte einen Wert von $0.75 R_m$ nicht überschreiten, um ein Abreißen dieser zu vermeiden. Um eine homogene Umformung zu erreichen, wird ein Vergleichsumformgrad von $\eta_v = 0.1 - 0.11$ empfohlen. Dies entspricht einer Querschnittsreduktion von $\varepsilon = (A_0 - A_1)/A_0$ von ca. 9.5 - 10.5 %.

4.1 Hämmern

Das Gußstück wurde von einem Durchmesser von $D = 25$ mm auf einen Durchmesser von $D = 18$ mm abgedreht, da somit mögliche Verunreinigungen in der Oberfläche beseitigt werden konnten und eine glatte Oberfläche erzeugt wurde. Die Proben wurden auf einer Rundhämmeranlage in 5 Stichen (17 mm, 15,5 mm, 13, mm, 11 mm) auf einen Enddurchmesser von $D = 9,2$ mm gehämmert. Dieser Umformungsschritt entsprach einem logarithmischen Gesamtumformgrad von $\eta = 1.3$.

Anschließend wurde in einem weiteren Stich eine 100 mm lange Angel mit einem Durchmesser $D = 7$ mm an einem Ende der Probe gehämmert. Der Prozeß des Hämmerns dient zum einen, mögliche Guß-Lunker zu schließen, damit beim Drahtziehen diese Fehler des Materials nicht zum Bruch führen und zum anderen eine Vorverfestigung des Materials zu erreichen, so daß es während des Ziehens nicht zum Abbruch der Angel kommt.

4.2 Drahtziehen

Es wurde eine 100 kN-Ziehbank mit einer Leistungsabgabe von 2.6 kW benutzt. Die Ziehgeschwindigkeit betrug konstant 185 mm/s. Als Ziehsteine wurden Hartmetallziehsteine verwendet mit einem Ziehholöffnungswinkel zwischen 12° und 16°.



Die Oberflächenqualität der Ziehsteine, insbesondere des Einlaufkegels, Ziehkegel, der Führung und des Auslaufkegels, sind für den Ziehprozeß von besonderer Bedeutung. Sie sind einerseits für die auftretende Reibung und andererseits für die Oberflächenqualität des gezogenen Drahtes verantwortlich. Um Cu-Aufschweißungen in den Ziehsteinen zu vermeiden, ist es wichtig, geeignetes Werkzeugmaterial und Schmiermittel zu verwenden und eventuell eine Vorbehandlung des Materials durchzuführen.

Vor dem ersten Ziehschritt wurde die Oberfläche des Materials mit verdünnter Salzsäure gesäubert. Die Angel wurde mit dem sogenannten Ziehfrosch gefaßt. Anschließend konnte der restliche Probenteil durch den Ziehstein gezogen werden. Die Angel wurde jeweils nach zwei Stichabnahmen mit einer konischen Stahltrommel mit sich auf der Oberfläche verjüngenden Rillen gedünnt. Nach jeweils zehn Stichabnahmen wurde die alte Angel komplett erneuert, um ein Abreißen und Brechen zu vermeiden. Ab Durchmessern von $D = 6$ mm mußte der Draht mittels einer Schleifmaschine angespitzt werden. Als Schmiermittel wurde eine Ziehseife verwendet, die sich aber für das Ziehen von Cu Basis Verbundwerkstoffen als ungeeignet herausstellte, da sich aufgrund unzureichender Schmierung der Draht während des Ziehprozesses unnötig stark erwärmte und es zu Nasen- und Rißbildungen auf der Oberfläche des Drahtes kam. Oberflächenrisse und herausstehende Nasen wurden nach jedem Ziehstich durch Schmirgeln beseitigt und durch Umdrehen der Zugrichtung ausgeheilt. Vor jedem neuen Stich wurde gewartet, bis der Draht abgekühlt war.

Ab einem Durchmesser von $D = 2.5$ mm wurde auf eine handbetriebene Ziehbank gewechselt, da die 100 kN-Ziehbank zu abrupt startete, was zu einem Reißen der Drähte führen würde. Die Drähte wurden auf der Handziehbank auf einen Durchmesser von $D = 0.1$ mm gezogen. Dies entspricht einem logarithmischen Verformungsgrad von $\eta = 10.5$ bzw. einem technischen Verformungsgrad $\varepsilon = 99.9969\%$. Als Schmiermittel wurde ein spezielles Cu-Ziehöl der Firma Prym verwendet. Dieses führte zu einer hervorragenden Oberflächenqualität der Drähte.

5 Experimentelle Ergebnisse

Die Untersuchung der drei Bereiche des Gußzustandes Kopf, Mitte und Boden der Gußprobe, ergab eine homogene Verteilung des Nb und Ag in den verschiedenen Bereichen des Gußmaterials. In Abb. 9 ist die Verteilung der Phasen des Gußgefüges durch eine rasterelektronenmikroskopische Darstellung im Rückstreuelektronenmodus gezeigt. Über diesen Bereich wurde eine energiedispersive Röntgenanalyse (Energy Dispersive X-ray-analysis, EDX) durchgeführt, deren Ergebnis in Abb. 10 dargestellt ist. Nb kann der dunklen teils dendritenförmigen Phase und Ag den hellen Ausscheidungen zugeordnet werden. Diese Phasen sind in die Cu-Matrix (grau) eingebettet. Die Silberausscheidungen besitzen eine lamellare Struktur. Eine EDX-Analyse der Silberausscheidungen zeigte die Existenz Ag-Cu Eutektika.



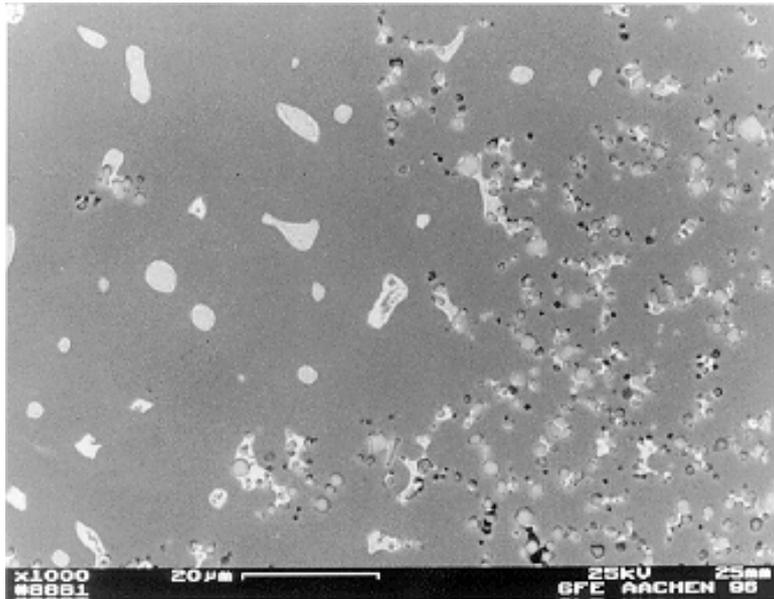


Abb. 9: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme im Rückstreuelektronenmodus des Gußzustandes, Querschliff.

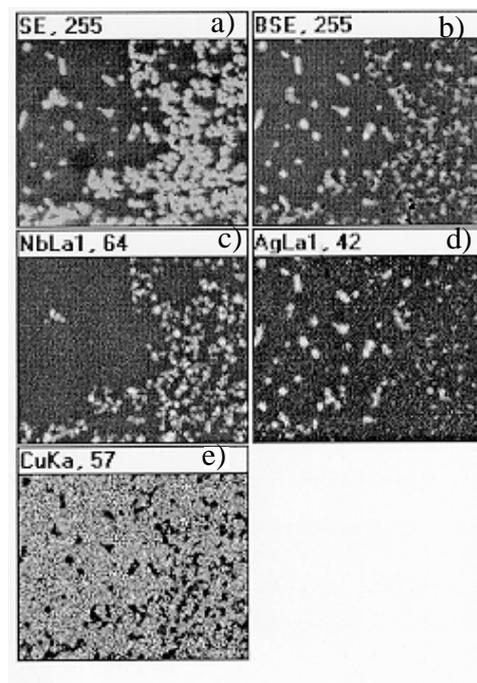


Abb. 10: Energiedispersive Röntgen-Analyse des Gefüges aus Abb. 7, im a) Sekundärelektronen- b) Rückstreuelektronenmodus, c) Anteil des Nb (grau), d) Anteil des Ag (grau), e) Anteil des Cu (grau).

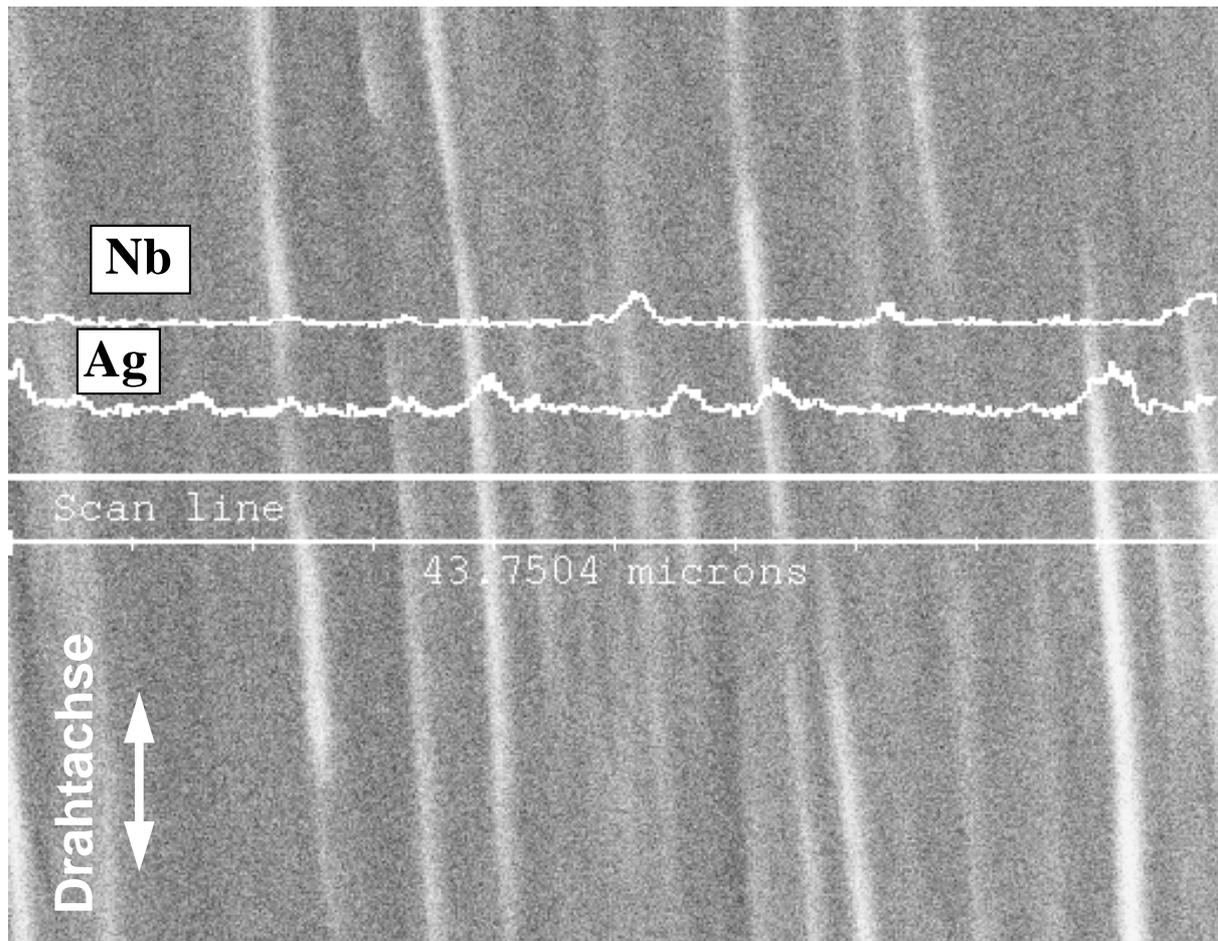


Abb. 11: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme des ternären *in situ* Cu-Nb-Ag Verbundwerkstoffes, $\eta = 4$

Die Filamentdicken und -abstände sind wichtige Werkstoffparameter, die das mechanische und elektromagnetische Werkstoffverhalten maßgeblich bestimmen. Deshalb wurden die Filamentdicken und -abstände für Ag, Nb und Cu bestimmt. Da durch die metallographische Präparation ein nur unzureichender Kontrast zwischen den drei Phasen herausgearbeitet werden konnte, wurden die Längsschliffe im Rasterelektronenmikroskop im Rückstreuelektronenmodus untersucht. Um die Filamente den einzelnen Phasen eindeutig zuordnen zu können, wurden EDX-Messungen durchgeführt. Die EDX-Messungen wurden entlang einer Linie (Scan Line) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 11 dargestellt. Sie zeigt einen Längsschliff des Cu-Nb-Ag Verbundwerkstoffes im Rückstreuelektronenmodus für einen Verformungsgrad von $\eta = 4$. Es sind die Cu-Matrix (grau) und die Filamente (weiß) zu erkennen. Die Spektren ermöglichen die Unterscheidung der Filamente in Ag- und Nb-Phasen. Die Messungen ergeben, daß die Nb- und Ag-Phasen sich während des Umformprozesses zu Filamenten parallel zur Drahtachse (DA) ausformen. Die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung der Filamentdicken und -abständen sind in Abb. 12 dargestellt. Mit zunehmendem

Umformgrad nehmen die Filamentdicken des Nb und Ag sowie die Dicke der Cu-Matrix ab. Im Gußzustand beträgt der mittlere Nb Polyeder- bzw. Dendritendurchmesser $d_{\text{Nb}} = 1480 \text{ nm}$ und bei einem Umformgrad von $\eta = 9.5$ beläuft sich der mittlere Nb-Filamentdurchmesser auf $d_{\text{Nb}} = 66 \text{ nm}$. Bei einem Umformgrad von $\eta = 3.6$ beträgt der mittlere Filamentdurchmesser von Ag bzw. Cu $d_{\text{Ag}} = 675 \text{ nm}$ bzw. $d_{\text{Cu}} = 2514 \text{ nm}$ und bei einem Umformgrad von $\eta = 6$ haben die Filamentdurchmesser auf Werte von $d_{\text{Ag}} = 260 \text{ nm}$ bzw. $d_{\text{Cu}} = 359 \text{ nm}$ abgenommen.

6 Diskussion

Der Gußzustand zeigt auf den Querschnitt bezogen eine inhomogene Struktur bezüglich des Nb. Dies ist auf die unterschiedlichen Abkühlraten am Rand und in der Mitte des Gußblockes zurückzuführen. In Längsrichtung existieren keine Inhomogenitäten, da Cu und Nb annähernd gleiche Dichten besitzen und somit keine Schwereseigerungen in Gußblock auftreten. Aufgrund des geringen Nb-Anteils von nur 4 Gew% durchläuft die Legierung Cu-4%Nb nicht den Bereich der Mischungslücke, die nach dem Phasenzustandsdiagramm von Terekhov und Aleksandrova [20] zwischen einer Zusammensetzung von 6 Gew% und 43 Gew% Nb liegt. Dies und die starke Schmelzüberhitzung verhinderten offensichtlich ein Auftreten von Nb-Clustern im Gußgefüge. Aufgrund der hohen Überhitzung der Schmelze und dem großen Unterschied zwischen dem Beginn der Erstarrung des Nb und des Cu und Ag erstarrte das Nb teilweise in Wulff-Polyedern (Abb. 5) und teils in sehr feinen Dendriten, die nur dünne Sekundärdendritenarme ausbilden konnten (Abb. 6).

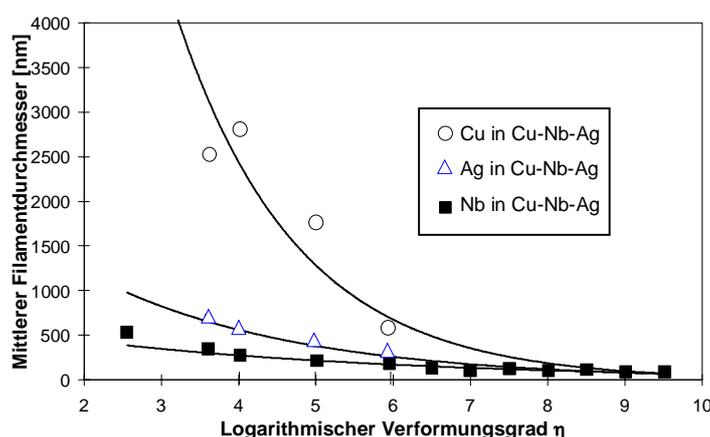


Abb. 12 : Entwicklung der Phasendurchmesser in Abhängigkeit des logarithmischen Verformungsgrades, Anpassungskurven

Die Existenz eines Ag-Cu Eutektikums läßt vermuten, daß die maximale Löslichkeit des Ag in Cu eventuell durch die hohe Abkühlgeschwindigkeit hervorgerufen wurde. Da keine



Homogenisierungsglühung und anschließende Ausscheidungsbehandlung an dem Gußgefüge und im weiteren Verlauf der Umformschritte durchgeführt wurde, ist davon auszugehen, daß noch Ag in der Cu-Matrix gelöst war. Dieser gelöste Ag-Anteil wird die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes herabsetzen. Das Ag-Cu Eutektikum ist teilweise um die Nb-Polyeder herum erstarrt (Abb. 9,10).

Die Filamentdurchmesser nahmen mit zunehmendem Umformgrad exponentiell ab (Abb. 12). Die Filamentdurchmesser und Dicken sind die bestimmenden Werkstoffparameter für die Endfestigkeit sowie die elektrische Leitfähigkeit des Materials. Die Festigkeit des Verbundwerkstoffes kann vereinfacht nach einem Hall-Petch-Ansatz beschrieben werden [3,4,6,22]. Demzufolge nimmt die Festigkeit des Materials umgekehrt proportional zur Wurzel aus dem mittleren Phasengrenzabstand zu. Deshalb wurde im vorliegenden Material aufgrund der kleinen Filamentdurchmesser, insbesondere der der Nb-Fasern, eine besonders hohe Zugfestigkeit erreicht ($R_m = 1841$ MPa bei $\eta = 10.5$). Die kleinen Faserabstände wirken sich jedoch auch nachteilig auf die elektrische Leitfähigkeit des Materials aus, da die Leitungselektronen an den Phasengrenzflächen gestreut werden (IACS = 46% bei $\eta = 10.5$). Da die Leitungselektronen an den Cu-Nb Grenzflächen überwiegend inelastisch aber an den Cu-Ag Grenzflächen überwiegend elastisch gestreut werden, ist der Abfall der Leitfähigkeit jedoch weniger stark ausgeprägt, als bei vergleichbaren binären Cu-Nb Verbundwerkstoffen [23]. Abschließend läßt sich bemerken, daß sich der ternäre Verbundwerkstoff Cu-Nb-Ag durch eine gute Duktilität auszeichnet und ohne Zwischenglühung auf einen Durchmesser von $D = 0.1$ mm gezogen werden konnte. Dies entspricht einem logarithmischen Verformungsgrad von $\eta = 10.5$. Im Vergleich dazu besitzt ein ternärer Verbundwerkstoff Cu-Cr-Ag eine geringere Duktilität, so daß dieser Verbundwerkstoff nur mit Zwischenglühungen auf einen Umformgrad von $\eta = 10$ gezogen werden konnte [17].

7 Anwendungen

Das zur Zeit wohl wichtigste Einsatzgebiet der Cu-Basis Verbundwerkstoffe ist der Magnetbau. Die Weiterentwicklung in diesem Bereich führt zu Magneten mit immer höheren Feldstärken. Dabei ist der begrenzende Faktor inzwischen das Leitermaterial, daß dem hohen Anforderungsprofil genügen muß [5]. Um den Energieverlust möglichst gering zu halten, ist eine gute Leitfähigkeit des Materials erforderlich. Aufgrund der Lorenzkraft, die auf die Leitungselektronen im Magnetfeld wirkt, ergibt sich für den Leiter eine mechanische Volumenkraftkomponente, die senkrecht zum elektrischen Stromfluß und zum magnetischen Feld wirkt. Diese mechanische Beanspruchung des Materials, die hauptsächlich in radialer Richtung auftritt, liegt im Bereich der Streckgrenze bzw. Zugfestigkeit solcher Legierungen [5,13]. Die



Auslegung der Hochfeldmagnete ist so ausgerichtet, daß bei maximalem magnetischem Feld 90% der Streckgrenze des Leitermaterials im Betrieb erreicht werden. Die Abhängigkeit des maximalen Magnetfeldes B_{\max} von der maximalen Festigkeit des Leitermaterials σ_{\max} kann für Dauerstrom - Bitter-Magnete beschrieben werden als

$$B_{\max} = \text{const} \cdot \sqrt{\sigma_{\max}} .$$

In dieser Beziehung sind die wesentlichen physikalischen und geometrischen Beschränkungen zusammengefaßt. Faserverbundwerkstoffe bieten eine Kombination von Festigkeit und elektrischer Leitfähigkeit, die diesen Anforderungen gerecht werden können.

Ein zweiter zunehmender Anwendungsbereich solcher Hochleistungsverbundwerkstoffe ist die Robotik [17]. Hier werden hochfeste Leitungskabel benötigt, die den oft extremen Bewegungsabläufen der Roboter im elastisch Bereich standhalten müssen. Deshalb müssen sie eine möglichst hohe Streckgrenze aufweisen. *In situ* Verbundwerkstoffe erfüllen dieses Anforderungsprofil, da sie auch in extrem dünnen Drähten hohe Festigkeiten bei ausreichender Leitfähigkeit gewährleisten können.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals eine neue Generation ternärer Hochleistungsverbundwerkstoffe auf der Basis Cu-Nb-Ag vorgestellt. Die schmelzmetallurgische Herstellung in einem Induktionsofen sowie die Weiterverarbeitung des Gußmaterials durch Hämmern und Drahtziehen wurden beschrieben.

Der Werkstoff zeichnete sich durch eine sehr gute Duktilität aus und konnte ohne Zwischenglühlung auf einen logarithmischen Verformungsgrad von $\eta = 10.5$ umgeformt werden. Die Untersuchungen der Mikrostruktur zeigten parallel zur Drahtachse ausgerichtete Nb- und Ag-Filamente, die aufgrund ihres kleinen Durchmessers zu hohen Festigkeiten bei gleichzeitig ausreichenden Leitfähigkeiten des Werkstoffes führen.



Literatur

- [1] J. Bevk, J.P. Harbison, J.L. Bell, J. Appl. Phys. **49** (12), 6031 (1978)
- [2] P.D. Funkenbusch, T.H. Courtney: Acta Met. et Mat. **33** No.5 (1985) 913
- [3] W.A. Spitzig, A.R. Pelton and F.C. Laabs, Acta metall. **35**, 2427 (1987)
- [4] W.A. Spitzig, Acta Metall. **39**, 1085 (1991)
- [5] F.Heringhaus, Y.M. Eyssa, P. Pernambuco-Wise, M.D. Bird, G.Gottstein, H.-J. Schneider-Muntau: Metall, **50**, Nr.4, (1996), 272
- [6] D. Raabe, F. Heringhaus, U. Hangen, G.Gottstein: Z.Metallk. **86**, (1995), 405
- [7] F.Heringhaus, D.Raabe, L. Kaul and G. Gottstein, Metall **6**, 558 (1993).
- [8] F. Heringhaus, D. Raabe and G. Gottstein, Metall **48**, 287 (1994).
- [9] W.A. Spitzig, P.D. Krotz: Scripta Met et Mat., **21**, (1987), 1143
- [10] P.D. Funkenbusch, T.H. Courtney: Scripta Met et Mat., **23**, (1989), 1719
- [11] G. Frommeyer, G. Wassermann: Acta Met. et Mat., **23** (11), (1975), 1353
- [12] Y. Sakai, H.-J. Schneider-Muntau: Acta Met. et Mat., **45**, No.3, (1997), 1017
- [14] Y. Sakai, K. Inoue, H. Maeda: Acta Met. et Mat., **43**, No. 4, (1995), 1517
- [15] F.Heringhaus, R. Leffers, G.Gottstein, H.-J. Schneider-Muntau: Processing, Properties, and Application of Cast Metal Matrix Composites, TMS Fall Meeting, **1** No. 1, (1996) 127
- [16] P.D. Funkenbusch, J.K. Lee, T.H. Courtney: Metallurgical Trans. A, 18a, July (1987), 1249
- [18] F.Heringhaus, Y.M. Eyssa, P. Pernambuco-Wise, M.D. Bird, G.Gottstein, H.-J. Schneider-Muntau: Metall, **50**, Nr.4, (1996), 272
- [19] D.J. Chakrabati, D.E. Laughlin: Bull. Alloy Phase Diagrams 2 (1982) 936
- [20] G.I. Terekhov, L.N. Aleksandrova: Izv. Akad. Nauk SSSR. Met **4** (1984) 210
- [21] J.L. Murray in "Binary Alloy Phase Diagrams", Editor: T.B. Massalski, 2nd Edition (1992), 28.
- [22] U. Hangen, D. Raabe: Acta Metall **43** (1995) 4075
- [23] F. Heringhaus, U. Hangen, D. Raabe, G. Gottstein: Materials Science Forum 157–162 (1994) 709–714.
- [24] F. Heringhaus, D. Raabe, G. Gottstein: Metall 48 (1994) 287–294
- [25] D. Raabe, F. Heringhaus: physica status solidi (a) 142 (1994) 473–481
- [26] U. Hangen, D. Raabe: physica status solidi (a) 147 (1995) 515–527
- [27] D. Raabe, U. Hangen: Materials Letters 22 (1995) 155–161
- [28] F. Heringhaus, D. Raabe, G. Gottstein: Acta Metall. 43 (1995) 1467–1476
- [29] D. Raabe, F. Heringhaus, U. Hangen, G. Gottstein: Zeitschrift für Metallkunde 86 (1995) 405–422
- [30] U. Hangen, D. Raabe: Acta Metall 43 (1995) 4075–4082
- [31] D. Mattissen, D. Raabe: Metall, 51 (1997) 464–469
- [32] D. Raabe, D. Mattissen: Acta Materialia 46 (1998) 5973–5984
- [33] D. Raabe, D. Mattissen: Acta Materialia 47 (1999) 769–777
- [34] D. Mattissen, D. Raabe, F. Heringhaus: Acta Materialia 47 (1999) 1627–1634

