Kurzzeitwärmebehandlung von Cu und Cu-Legierungen im Werkstofflabor unter Glühbedingungen wie in Banddurchlaufanlagen – ein Jahr Praxiserfahrung

Berrenberg, T. (1)

Die Halbzeughersteller von Bändern aus Kupfer- und Kupferlegierungen müssen die ständig steigenden Qualitätsanforderungen der Kunden erfüllen. Neben den Toleranzen hinsichtlich der Geometrie, müssen die Bänder vor allem die Anforderungen hinsichtlich der gewünschten Materialeigenschaften, wie Zugfestigkeit, Dehngrenze, Bruchdehnung, Härte, Korngröße oder elektrische Leitfähigkeit erfüllen. Neben der Legierungszusammensetzung, werden diese Materialeigenschaften maßgeblich durch das abwechselnde Kaltwalzen und die Kurzzeit-Wärmebehandlung eingestellt. Die Kurzzeit-Wärmebehandlung von Bändern im Dickenbereich 3 mm bis 50 µm wird typischerweise in Bandschwebeöfen durchgeführt. Diese Durchlauföfen stellen die Kernkomponente in Entfettungs-, Glüh- und Beizlinien dar. Während der kurzen transienten Aufheiz- und Abkühlphase laufen komplexe metallurgische Vorgänge wie Rekristallisation oder Lösungsglühung im Material ab. Typischerweise reagieren diese Vorgänge sehr dynamisch auf leichte Änderungen des Temperatur-Zeit-Verlaufs.

Das Downscaling dieses Wärmebehandlungsprozesses auf Labormaßstab und umgekehrt ist mit Standardlaborausrüstungen sehr schwierig und ungenau. So werden z.B. mit Salzbadöfen tendenziell zu hohe Aufheizraten erreicht, so dass die Wärmebehandlung eher einen isothermen Charakter erhält. Das gleiche gilt für die Abkühlung mit Wasser- oder Öl-Abschreckvorrichtungen. Sandbadöfen mit einer gegenüber Salzbadöfen geringeren Aufheizrate sind in der Temperatur begrenzt. Mit Muffelöfen werden aufgrund der fehlenden erzwungenen Konvektion zu niedrige Aufheizraten erzielt.

Diese Umstände sind ein Hindernis für die Werkstoffentwicklung, das Qualitätsmanagement und die Prozessoptimierung, und nicht zuletzt auch für die Projektierung neuer Glühlinien. Die neu konzipierte und betriebsbereite WSP/ITP-Labor-Wärmebehandlungsanlage stellt das fehlende Glied zwischen Labor- und Produktionsmaßstab für diesen Wärmebehandlungsprozess dar. Blechproben bis zu einer Größe von 400 mm x 400 mm können mit der WSP/ITP-Labor-Wärmebehandlungsanlage unter nahezu den gleichen Bedingungen wie in Produktionsanlagen geglüht werden. Außerdem können an der Anlage höhere Aufheiz- und Abkühlraten als heute in Produktionsanlagen möglich eingestellt werden, was für die Werkstoffentwicklung interessant sein kann.

Die Praxistauglichkeit nach einem Jahr Betrieb der WSP/ITP-Labor-Wärmebehandlungsanlage wird anhand einiger ausgewählter Beispiele demonstriert.

Zunächst wird der Prozess der Kurzzeitwärmebehandlung in Banddurchlaufanlagen beschrieben.

Die Kurzzeitwärmebehandlung in einem Bandschwebeofen

Die Bänder werden in einem Bandschwebeofen, Bild 1, entsprechend den Vorgaben der Halbzeughersteller nach einem definierten Temperatur-Zeit-Verlauf geglüht, so dass die gewünschten Werkstoffeigenschaften erzielt werden. Die Temperatur-Zeit-Verläufe werden durch die folgenden Parameter charakterisiert, siehe auch Bild 2:

- Vorwärmtemperatur (optional),
- Maximale Glühtemperatur (am Material),
- Aufheizrate,
- Aufheizdauer,
- Haltezeit (optional),
- Kühlrate,
- Kühldauer.

Für den jeweiligen Bandschwebeofen werden diese Parameter in ein sogenanntes Rezept "übersetzt". Das Rezept besteht aus den folgenden Parametern:

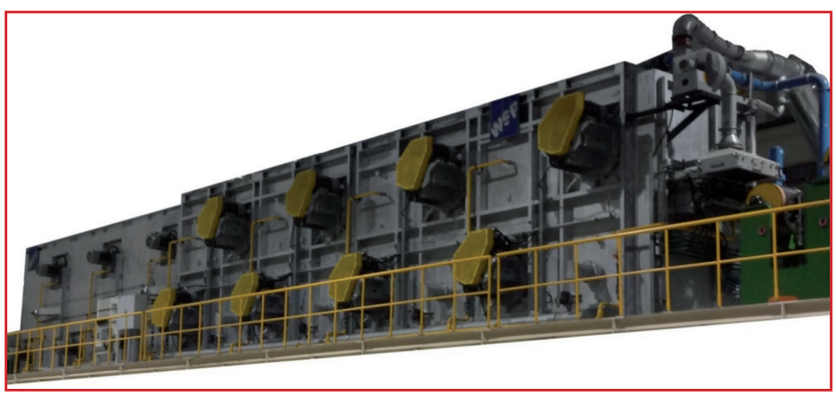

Bild 1: Technische Daten eines WSP Bandschwebeofens: Maximale Glühtemperatur: 850 °C; Bandbreite: 200 – 1.300 mm; Banddicke: 80 µm – 3.0 mm; max. Bandgeschwindigkeit: 100 m/min; Durchsatz: 3 - 25 t/h
Sonder-Durchlauföfen für die folgenden Anforderungen sind lieferbar:
• Hohe Glühtemperaturen bis 1.000°C (Durchhang)
• Sehr dünne Bänder mit Bandgeschwindigkeiten bis 300 m/min

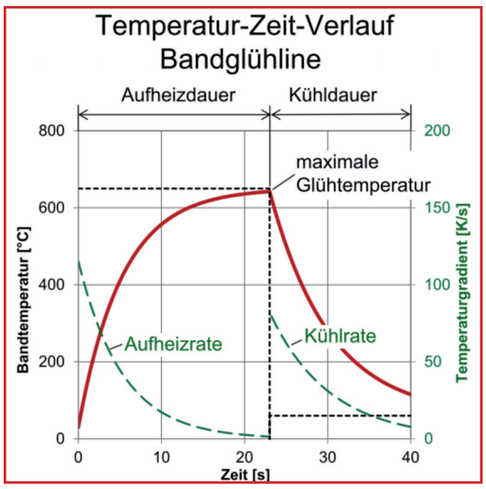

Bild 2: Kenngrößen der kontinuierlichen Bandwärmebehandlung

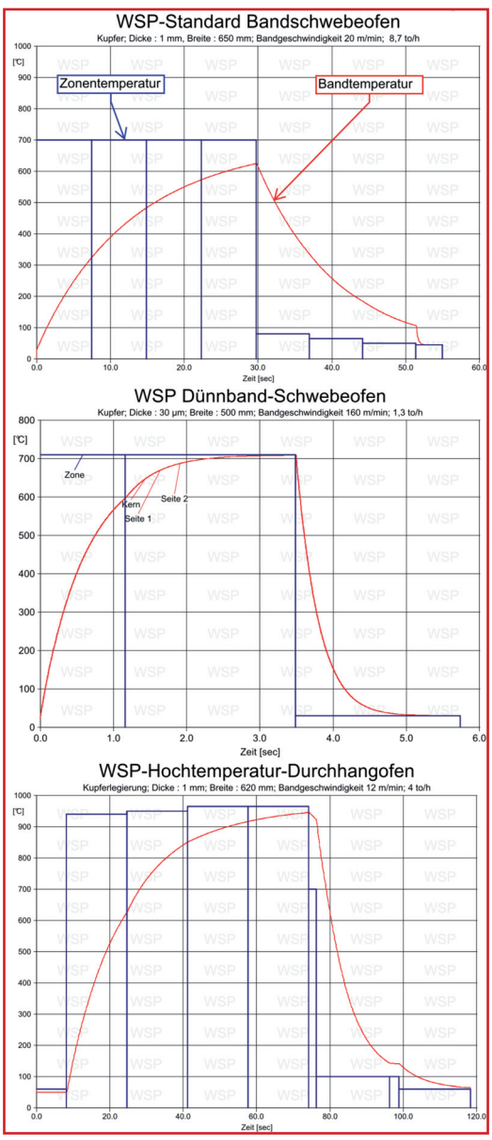

Bild 3: Beispiele für typische Glühprozesse in Banddurchlauf-Glühlinien

- Bandgeschwindigkeit v (bestimmt die Aufheizdauer und Kühlzeit)
- Temperaturen der Heizzonen
- Ventilatordrehzahlen der einzelnen Heizzonen *

*(der konvektive Wärmeübergang ist eine Funktion der Ventilatordrehzahl)

Einige dieser Parameter sind voneinander abhängig und müssen in der Regel noch auf die jeweilige Banddicke abgestimmt werden. Dies zeigt das folgende Beispiel: Zwei Bänder der gleichen Legierung, aber unterschiedlicher Dicke s, z.B. 1 mm und 2 mm, sollen auf die gleichen Werkstoffeigenschaften geglüht werden. Um den gleichen Temperatur-Zeit-Verlauf zu erhalten, müssten beide Bänder bei der gleichen Bandgeschwindigkeit v aber hinsichtlich Heizzonentemperaturen und Ventilatordrehzahlen angepassten Rezepten produziert werden. Dieser Ansatz ist unökonomisch, da bei 1 mm dickem Band nur der halbe Durchsatz erzielt würde. Der ökonomische Ansatz besteht darin, den v x s-Wert konstant zu halten, d.h. das 1 mm dicke Band wird bei doppelter Bandgeschwindigkeit produziert, so dass der gleiche Durchsatz wie beim dickeren Band erzielt wird. Grundsätzlich geht dies mit den ansonsten gleichen Rezeptparametern. Dadurch halbiert sich aber die Glühdauer, was zu anderen Werkstoffeigenschaften führen wird. Dieser Einfluss der verkürzten Glühdauer lässt sich dadurch kompensieren, dass die maximale Temperatur, die das Band erreicht, erhöht wird. Dies kann durch Anheben der Heizzonentemperatur und/oder Erhöhung der Ventilatordrehzahl erreicht werden. Falls dies nicht ausreicht, muss zusätzlich die Bandgeschwindigkeit leicht reduziert werden.

Die Erarbeitung der Rezepte für die verschiedenen Materialqualitäten und Bandabmessungen liegt in der Verantwortung der Halbzeughersteller. Unterstützend bieten hier die Anlagenhersteller in der Regel auf die jeweilige Anlage abgestimmte Simulationstools an, mit denen sich die Temperatur-Zeit-Verläufe sehr genau berechnen lassen. Diese Simulationstools enthalten aber keine Werkstoffmodelle, die eine Vorhersage der Änderung der Werkstoffeigenschaften durch die Wärmebehandlung ermöglichen! Im besten Fall können diesbezüglich Aussagen durch Interpolation aus Erfahrungswerten gewonnen werden, die z.B. in Datenbanken hinterlegt sind. Eine Extrapolation, die den in der Datenbank hinterlegten Erfahrungshorizont verlässt, kann mit großen Fehlern verbunden sein.

Einige typische Temperatur-Zeit-Verläufe sind in Bild 3 dargestellt. Je nach Banddicke kann die Glühdauer in einem weiten Bereich von ca. 5 s bis > 100 s variieren.

Die WSP/ITP Hochkonvektions-Wärmebehandlunganlage im Labormaßstab

Die Hauptkomponenten der WSP/ITP-Labor-Wärmebehandlungsanlage, Bild 4, sind die Hochkonvektions-Heizzone, die Hochkonvektions-Kühlzone und ein Probenmanipulator. Die Probe wird mittels des Manipulators in die Heizzone gefahren, dort unter leicht reversierender Bewegung definiert aufgeheizt. Anschließend wird die Probe in die Kühlzone gefahren und dort definiert abgekühlt.

Die Temperaturverläufe an der Probe entsprechen dabei in sehr guter Näherung den Temperaturverläufen, die in einer kontinuierlichen Bandglühanlage erzielt werden. Optional kann zur Erzielung sehr hoher Abkühlraten oder zum „Einfrieren“ von

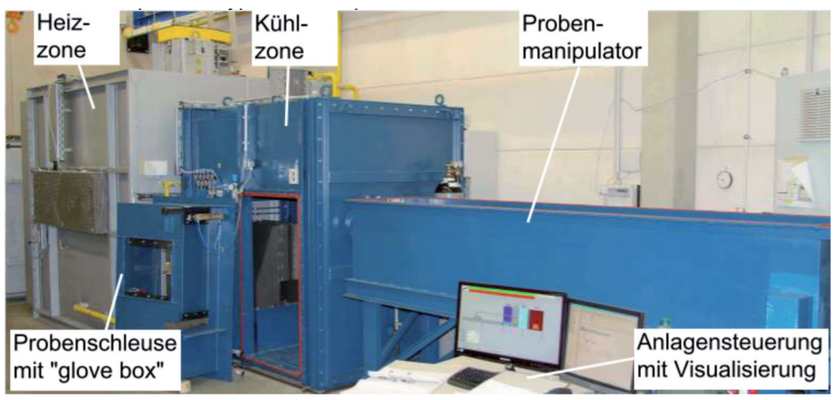

Bild 4: Die WSP/ITP-Hochkonvektions-Wärmebehandlungsanlage im Labormaßstab

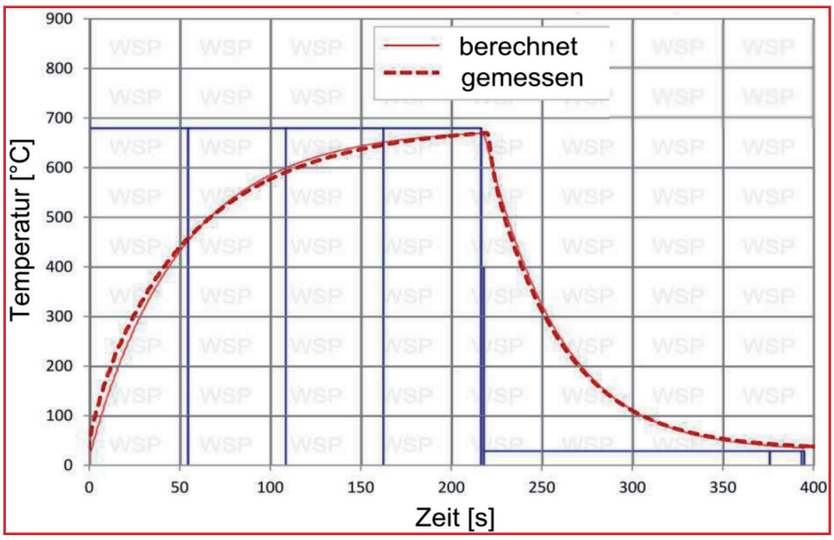

Bild 5: Vergleich des gemessenen und des mit angepasstem Emissionskoeffizient gerechneten Temperatur-Zeitverlaufs

Zwischenzuständen während eines Glühverlaufs eine Wasserabschreckvorrichtung genutzt werden.

Die Proben werden in dem gasdichten Gehäuse unter Schutzgasatmosphäre oder unter Luft geglüht. Für Kupfer- und Kupferlegierungen wird in der Regel eine Standardatmosphäre, bestehend aus N_2 mit 5 % H_2, gewählt. Messing sollte unter Luft geglüht warden. Da die Laboranlage mit Prozessgas aus Flaschenbündeln versorgt wird, besteht eine große Flexibilität hinsichtlich der Wahl der Glühatmosphäre.

Eine spezielle Probenschleuse, die wie eine „Glovebox" aufgebaut ist, ermöglicht sowohl das Wechseln der Proben unter Schutzgas als auch das Ein- und Ausbringen von Probensätzen, während die Anlage unter Schutzgasatmosphäre steht. Dazu ist die äußere Schleusentüre mit zwei Gummihandschuhen versehen. Die innere Schleusentüre dient zum einen der Atmosphärentrennung bei geöffneter äußeren Schleusentüre und zum anderen dem Verletzungsschutz durch Bewegungen des Probenmanipulators. Der Schleusenraum bietet genügend Platz zur Ablage der Proben vor und nach dem Glühen. Während des Glühbetriebs ist der Schleusenraum mit Schutzgas geflutet.

Die konvektiven Wärmeübergänge der eingebauten Düsensystem sind sorgfältig vermessen, so dass in dem Laborofen die Temperatur-Zeitverläufe genau eingestellt werden können.

Technische Daten der WSP/ITP Labor-Wärmebehandlungsanlage:

- 10 Versuche/h (bei Serienuntersuchung mit leicht variierenden Glühkurven)
- **Probenabmessungen**: max. 400 mm x 400 mm, Dicke: 5 µm bis 15 mm
- **Glühtemperaturen**: max. 1050 °C (Hochkonvektion), max. 1150 °C (Strahlung)
- **Konvektive Wärmeübertragungskoeffizienten**: Heizzone: max. 235 W/m²K bei 850 °C max. 225 W/m²K bei 1000 °C Kühlzone: max. 290 W/m²K Wasser-Quench: bis zu ca. 10.000 W/m²K
- **Glühatmosphäre**: Luft, N_2, 95 % N_2 5 % H_2, andere Atmosphären auf Anfrage

Der erste Schritt in einer Versuchsreihe ist in der Regel ein Kalibrierversuch zur Bestimmung des Strahlungsemissionskoeffizienten des Probenmaterials, um den Anteil der Strahlungswärmeübertragung an der Gesamtwärmeübertragung zu ermitteln. Dabei wird eine Probe der anschließend zu glühenden Probenserie bei definierten konvektiven Wärmeübertragungsbedingungen aufgeheizt und anschließend gekühlt. Der dabei aufgezeichnete Temperatur-Zeitverlauf wird mit einem Simulationstool nachgerechnet, wobei in dem Modell lediglich der Emissionskoeffizient adaptiert werden muss, da der konvektive Anteil an der Wärmeübertragung sehr genau bekannt ist. Beispielhaft ist das Ergebnis einer Kalibriermessung in Bild 5 gezeigt. Bei Proben mit Dicken << 2 mm ist es schwierig, die Temperatur mit einem Mantelthermoelement zu bestimmen, da sich Mantelthermoelemente unter ∅ 1 mm nur mit viel Geschick in einer entsprechend kleinen Messbohrung an der Probe anbringen lassen. Aus diesem Grund werden die Temperaturen durch direktes Kontaktieren der beiden Thermoelementmessschenkel Typ K, Ni-Draht und NiCr-Draht mit je ∅ 0,1 mm, an der Probe gemessen, siehe Bild 6.

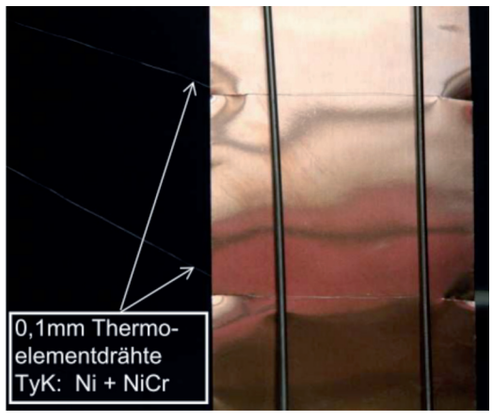

Bild 6: Zur Temperaturmessung an dünnen Proben mit einer Dicke << 2 mm wird ein Ni-Draht und ein NiCr-Draht jeweils in seitlich in die Probe geschnittene Schlitze geklemmt. Dabei erfolgt auch eine elektrische Kontaktierung. Auf diese Weise entsteht ein Thermoelement Typ K, das, sofern beide Kontaktierungsstellen die gleiche Temperatur haben, die Probentemperatur misst. Bis 0,1 mm Probenstärke ist der Messfehler vernachlässigbar, da die thermische Trägheit des Thermoelementdrahts kleiner ist als die der Probe.

Glühbeispiele

An vier Beispielen wird die Funktion und der Nutzen der WSP/ITP-Labor-Wärmebehandlungsanlage gezeigt. Im ersten Beispiel wird Messing (C26000, CuZn30) geglüht, eine Routineaufgabe für Bandschwebeöfen. Im zweiten Beispiel wird sehr dünne Kupferfolie, ein wachsendes Marktsegment, mit sehr kurzer Glühdauer wärmebehandelt. Im dritten Beispiel werden Glühungen bei sehr hohen Temperaturen im Bereiche 850 °C bis 1.000 °C, wie sie z.B. zur Lösungsglühung von CuNiSi-Werkstoffen interessant sind, durchgeführt. Im letzten Beispiel wird die Wasserkühlung zur Erzielung sehr hoher Abkühlraten gezeigt.

Beispiel 1: Messing CuZn30

Das Ausgangsmaterial ist 0,3 mm dickes Messingblech nach dem Kaltwalzen mit Umformgraden zwischen 50 % und 80 %. Die Aufheizdauer wurde zwischen 6 s und 180 s und die maximale Glühtemperatur

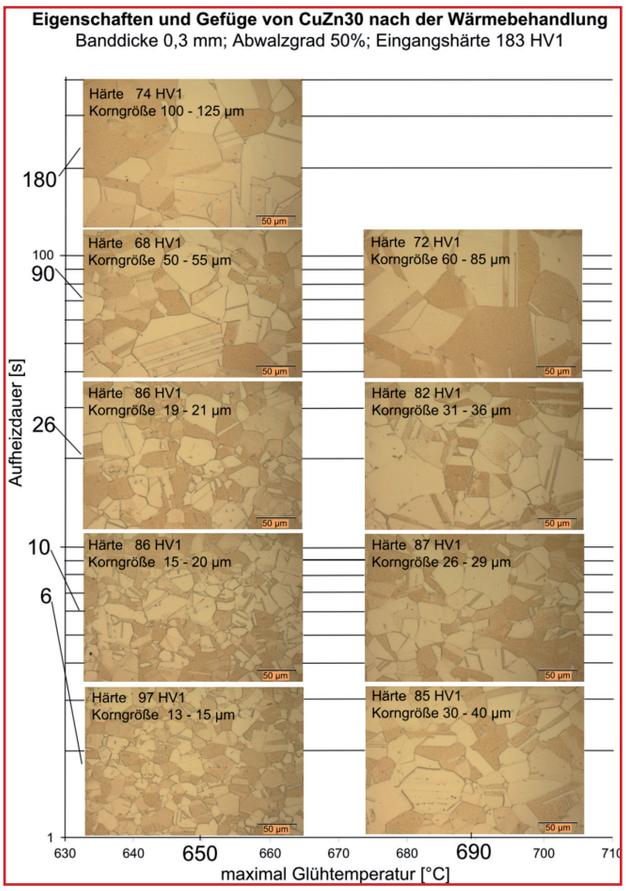

Bild 7: Ergebnisse der Glühversuche an CuZn30. Deutlich ist der Einfluss der maximalen Glühtemperatur bei gleicher Aufheizdauer zu erkennen. Die Härte nimmt ab und die Korngröße nimmt zu.

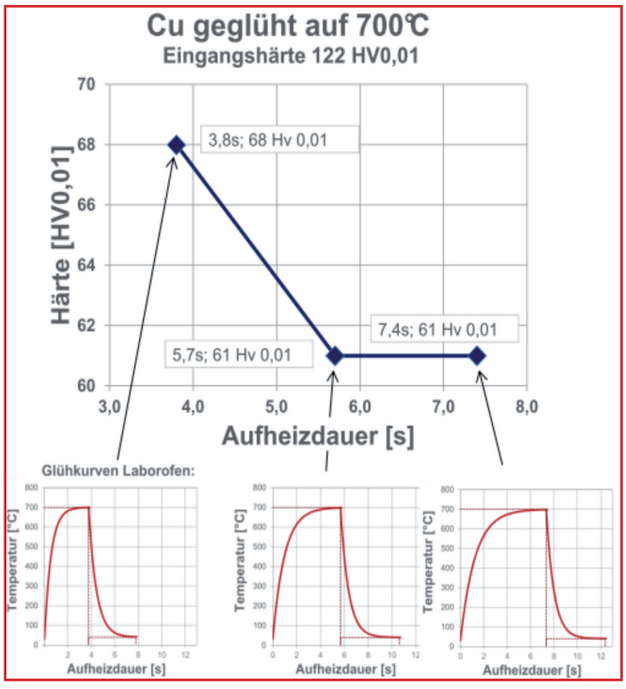

Bild 9: Ergebnisse der Glühversuche an 50 µm Cu-Folie. Hier wurde der Einfluss der Glühdauer auf die Härte untersucht. Die Abkühlbedingungen waren bei aller Proben gleich.

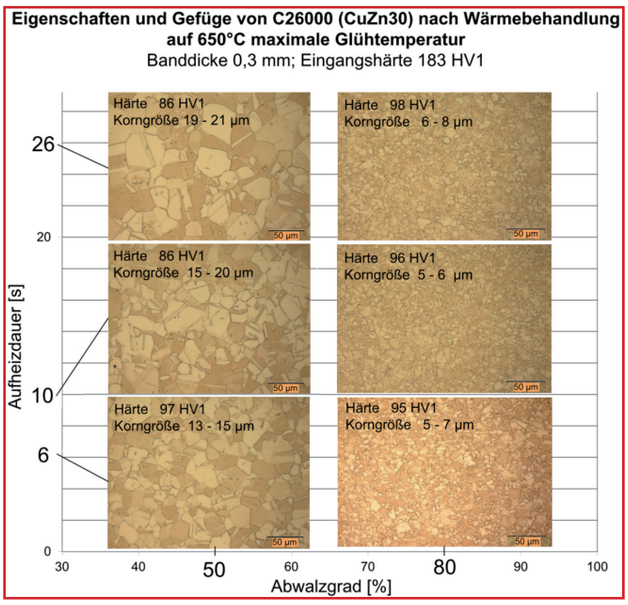

Bild 8: Ergebnisse der Glühversuche an CuZn30. Hier wurde der Einfluss des Abwalzgrades untersucht. Bei ansonsten gleichen Wärmebehandlungsbedingungen sind die Gefüge der Proben mit höherem Abwalzgrad deutlich feinkörniger.

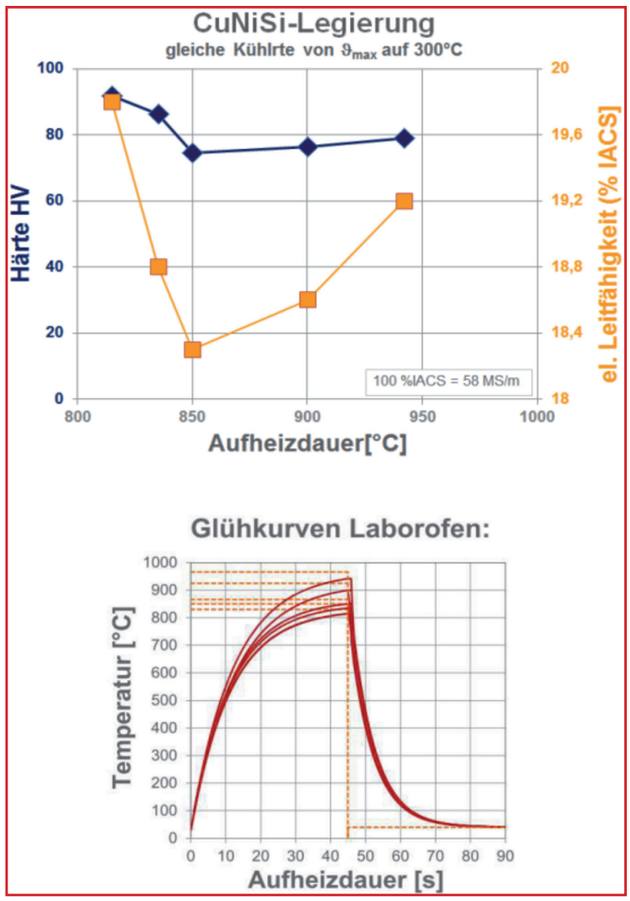

Bild 10: Einfluss der maximalen Glühtemperatur bei gleicher Aufheizdauer und gleichen Abkühlbedingungen; Eigenschaften vor der Glühung: 217HV, el. Leitfähigkeit 47% IACS. (el Leitfähigkeit gemessen mit: eddy current tester, Foerster Sigmatest 2.069)

zwischen 650 °C und 690 °C variiert. Die Korngröße wurde mittels Linienschnittverfahren (ASTM E 112) an metallographischen Schliffen bestimmt. Außerdem wurde die Vickers-Härte bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Bildern 7 und 8 zusammengestellt. Bereits die kürzeste Aufheizdauer von 6 s bei der niedrigsten Glühtemperatur reichte aus, um die primäre Rekristallisation abzuschließen. Eine Verlängerung der Glühdauer führt, wie zu erwarten, zu einem Kornwachstum. Bei gleicher Glühbehandlung ist die Korngröße bei Proben mit höherem Umformgrad geringer.

Beispiel 2: Cu-Folie, Dicke 50µm

Rekristallisationsglühungen an sehr dünnen Cu-Folien wurden bei Aufheizdauern von 3,8 s bis 7,4 s und Glühtemperaturen bis 700 °C durchgeführt. An den Proben wurde die Härte mit einem Mikrohärteprüfgerät ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Bild 9. Die Proben mit der kürzesten Aufheizdauer scheinen nicht vollständig rekristallisiert zu sein, da die Härte hier gegenüber den Proben mit längerer Aufheizdauer signifikant höher sind. Um diese Vermutung zu bestätigen, müsste, wie in Beispiel 1, die Kornstruktur untersucht werden.
Die Kenntnis der minimal erforderlichen Rekristallisationsdauer in Abhängigkeit von der Glühtemperatur ist sehr wichtig, da diese Dauer die maximale Anlagengeschwindigkeit, und damit den Durchsatz einer Dünnbandglühlinie, begrenzen kann.

Beispiel 3: Lösungsglühung einer CuNiSi-Legierung

Ausscheidungshärtende Legierungen, wie z.B. CuNiSi-Legierungen, müssen als Vorbedingung für das Härten lösungsgelüht werden. Die Lösungsglühung, der eine rasche Abkühlung folgen muss, findet üblicherweise in Durchlauföfen statt. In diesem Beispiel wurden Proben mit einer Eingangshärte von 217 HV und einer elektrischen Leitfähigkeit von 47 % IACS für 35 s bis 90 s bei Temperaturen zwischen 815 °C und 940 °C lösungsgeglüht. Die Ergebnisse sind in Bild 10 dargestellt.

Beispiel 4: Schnelles Abkühlen mit der Wasserquench

Mit der Wasserquench können sehr hohe Abkühlraten erzielt werden. Die Abkühlrate ist dabei sehr stark vom Probenmaterial und von der Temperatur abhängig. Oberhalb der Leidenfrost-Temperatur ist der Wärmeübergang kleiner, da sich zwischen der Gutoberfläche und dem Wasser eine stabile Dampfschicht bildet, die den Wärmestrom limitiert. Bei Temperaturen unterhalb der Leidenfrost-Temperatur bis zur sogenannten Burnout-Temperatur erhöht sich der Wärmeübergang beträchtlich, da in diesem Bereich eine instabile Filmverdampfung stattfindet und lokal Wasser direkt mit der Oberfläche in Kontakt kommt. Unterhalb der Burnout-Temperatur findet eine konvektive Kühlung durch direkten vollflächigen Kontakt des Wassers mit der Bandoberfläche statt. Mit der Wasserquench des Laborofens lässt sich die Kühlleistung über die Düsenbestückung und den Wasserspritzdruck in einem weiten Bereich einstellen. Die Versuche wurden bei einer mittleren Kühlleistung durchgeführt. Durch eine Nachrechnung des Abkühlverlaufs lässt sich das Wärmeübertragungsverhalten in Abhängigkeit von der sogenannten Wasserbeaufschlagungsdichte und der Materialtemperatur nachbilden. Mit der so gewonnenen mathematischen Beschreibung des Wärmeübergangs kann der Abkühlverlauf für Proben aus dem gleichen Material, aber abweichender Dicke vorab berechnet werden. Dieses Verfahren ist bei der Auslegung neuer Anlagen sehr hilfreich. Bild 11 zeigt den Vergleich einer gemessenen mit der nachgerechneten Abkühlkurve.

Zusammenfassung

Die ersten Praxiserfahrungen haben gezeigt, dass mit der WSP/ITP-Labor-Wärmebehandlungsanlage Proben wie in Produktionsanlagen geglüht werden können. Selbst Versuche unter extremen Glühbedingungen, wie hohen Temperaturen bis 1.050 °C oder kurze Aufheizdauern von nur wenigen Sekunden, sind möglich.
Es wurden bereits Glühserien durchgeführt, die die Grundlage für neue kontinuierliche Bandglühlinien darstellen. Außerdem haben Halbzeughersteller die Anlage genutzt, um z.B. Rezepte für die Umstellung von Batchbetrieb auf Kontiglühbetrieb zu finden oder um überhaupt mit geringem Materialeinsatz Rezepte für ihr Legierungsprogramm zu optimieren.
Das ITP bietet Halbzeugherstellern die Nutzung der Labor-Wärmebehandlungsanlage als Dienstleistung an. Bei der Durchführung dieser Untersuchungen wird höchste Vertraulichkeit gewährleistet. WSP und ITP haben nicht die Absicht, mit dieser Anlage in eine eigene Werkstoffentwicklung einzusteigen.
Der Bau der Labor-Wärmebehandlungsanlage wurde mit Mitteln aus dem ZIM-Programm des BMWI (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie) gefördert. Förder-Kennzeichen: EP 120094

(1) Dr.-Ing. T. Berrenberg, ITP GmbH, Aachen, Geschäftsführer, WSP GmbH, Aachen, Leiter Thermoprozesstechnik

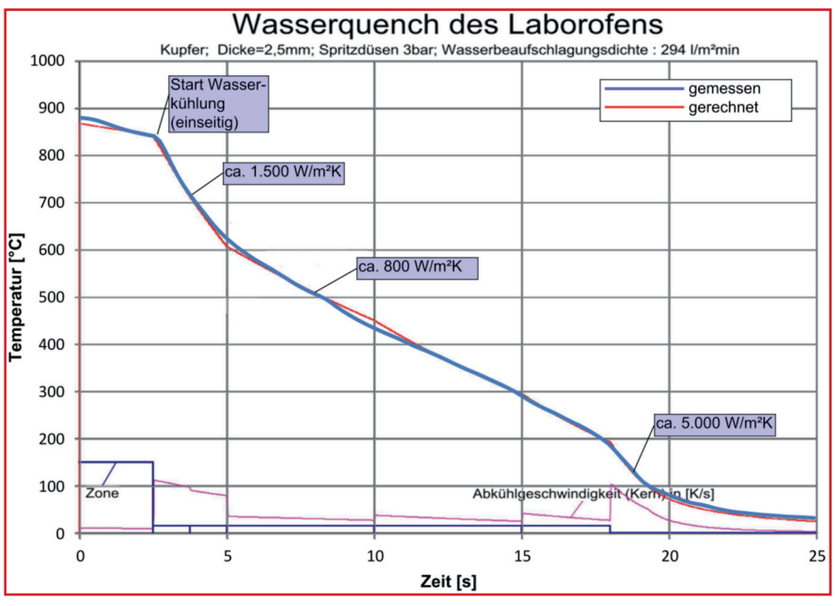

Bild 11: Vergleich der gemessenen mit der berechneten Abkühlkurve bei Abkühlung eines 2,5 mm dicken Kupferblechs.