

Thermische Stabilität von ECAP hergestellten ultrafeinkörnigen Kupferwerkstoffen

Molodova, X.; Gottstein, G. (1)

In den letzten Jahren wurde ultrafeinkörnigen Materialien ein besonderes wissenschaftliches Interesse zugetragen. Neben pulvermetallurgischen Prozesswegen – die häufig mit Restporosität sowie Verunreinigungen des Materials verbunden sind – können solche Materialien, deren Korngröße deutlich unterhalb von einem Mikrometer liegt, durch hochgradige plastische Verformung (Severe Plastic Deformation, SPD) hergestellt werden. Eines der dabei meist verwendeten Verfahren ist das Equal Channel Angular Pressing (ECAP) [1]. Damit lassen sich hinreichend große Proben herstellen, deren Abmessungen im Laufe der Verformung nahezu unverändert bleiben.

Ultrafeinkörnige (UFG) Materialien zeichnen sich durch exzellente mechanische Eigenschaften aus. Dieser Vorzug ginge verloren, wenn bei Herstellung, Verarbeitung oder Anwendung dieser Werkstoffe infolge eines Wärmeeintrages, bspw. beim Fügen, eine Strukturvergrößerung einsetzt. Daher ist eine stabile UFG-Mikrostruktur von hohem Interesse für die Anwendung.

Publikationen zur thermischen Stabilität von durch starke plastische Verformung hergestellten ultrafeinkörnigen Materialien sind sehr rar. Dabei wurde oft über das Auftreten einer bimodalen Struktur während einer an die Umformung anschließenden Glühbehandlung berichtet. Jedoch blieb es weitgehend ungeklärt, ob diese mikrostrukturelle Veränderung

auf diskontinuierliches Kornwachstum oder diskontinuierliche Rekristallisation zurückzuführen ist [2 - 8].

In dieser Studie wurde die thermische Stabilität von - mittels ECAP hergestellten - Reinkupfer (99.95 %) sowie CuZr (0.17 % Zr) untersucht. Die mittlere Korngröße lag für Reinkupfer-Proben bei etwa 20 μm (Bild 1a).

CuZr-Proben wurden vor der ECAP-Verformung homogenisiert, verformt und wieder gegläht, um ein vollständig rekristallisiertes Gefüge mit einer mittleren Korngröße von etwa 6 μm zu erhalten. Nach der Homogenisierungsglähtung enthielt das Material Ausscheidungen, die zum größten Teil homogen verteilt waren, auch wenn noch Bereiche existierten, die eine Anreicherung von Ausscheidungen aufwiesen (Bild 1c). Die ECAP-Verformung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurden die Proben in bis zu 12 aufeinanderfolgenden Pressungen verformt, wobei nach jedem Durchgang eine 90° Rotation der Proben um deren Längsachse erfolgte (Route Bc). Die thermische Stabilität wurde in Glühexperimenten untersucht. Dazu wurden die ultrafeinkörnigen Proben

zunächst isochron gegläht, um den Temperaturbereich erfassbarer Gefügeänderungen zu bestimmen. Diese Wärmebehandlung wurde durch isotherme Glühungen ergänzt, um die Kinetik der Gefügeänderung zu erfassen. Die Charakterisierung wurde durch REM/EBSD, TEM, lichtoptische Mikroskopie sowie Mikrohärtmessungen vorgenommen.

Verformte Struktur

Nach einem ECAP-Durchgang entsprechend einer Walzverformung von etwa 70 % konnte eine langgestreckte Struktur mit sehr vielen Kleinwinkelkorngrenzen beobachtet werden. Der Anteil an Kleinwinkelkorngrenzen sank im Laufe der weiteren Verformung, allerdings lag er selbst nach 12 Durchgängen noch bei etwa 50 %. Die mittlere Korngröße nahm dabei auf etwa 440 nm ab (Bild 2). Für CuZr wurde eine ähnliche Entwicklung beobachtet. Nach 12 ECAP Durchgängen wurde eine fast globulare Struktur vorgefunden, die mit etwa 380 nm etwas feiner im Vergleich zu Reinkupfer-Proben war (Bild 3). Der Anteil an Großwinkelkorngrenzen überstieg keine 55 %.

Orientierungsmikroskopie war allerdings nicht ausreichend, um detaillierte Informationen über den verformten Zustand zu erhalten, weshalb TEM-Untersuchungen unerlässlich waren. Diese ergaben, dass unabhängig vom Material das verformte Gefüge selbst nach höheren Durchgangszahlen sehr inhomogen blieb und eine hohe inhomogen verteilte Versetzungsdichte aufwies. Stellenweise konnte auch eine mechanische Zwillingsbildung beobachtet werden (Bild 4).

Es wurde festgestellt, dass die mittels ECAP eingestellte ultrafeinkörnige Struktur, die im Bild der Orientierungsmikroskopie wie eine

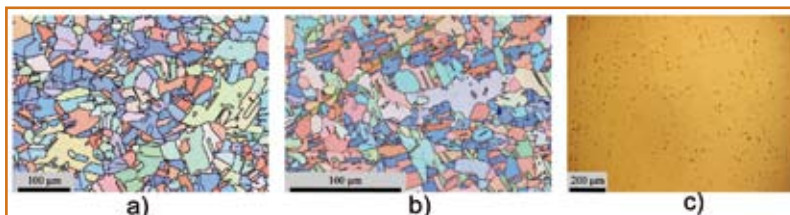


Bild 1: Mikrostruktur des Ausgangsmaterials (a) Reinkupfer, (b) CuZr und (c) Ausscheidungen in CuZr

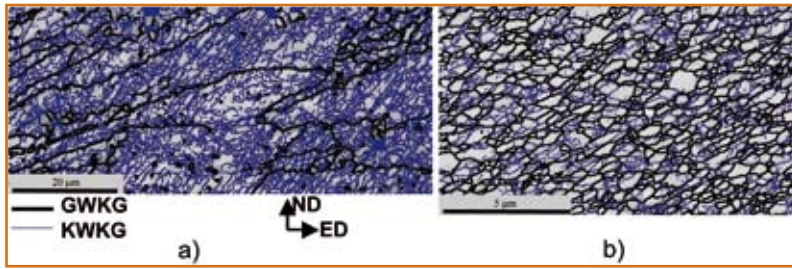


Bild 2: Mikrostruktur von Reinkupfer nach (a) 1 und (b) 12 ECAP Durchgängen (ED-Pressrichtung, ND-Normalenrichtung, GWKG-Großwinkelkorngrenzen, KWKG-Kleinwinkelkorngrenzen).

geglühte polykristalline Mikrostruktur aussieht, sich in Wirklichkeit in ganz wesentlichen Merkmalen von einer herkömmlichen unverformten Struktur unterscheidet. Sie zeigte alle typischen Charakteristika eines hochverformten Gefüges, bspw. eine hohe inhomogen verteilte Versetzungs-

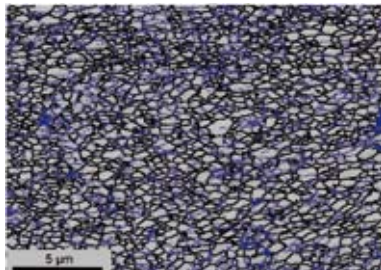


Bild 3: Mikrostruktur von CuZr nach 12 ECAP Durchgängen

dichte sowie einen hohen Anteil an Kleinwinkelkorngrenzen. Solche Strukturen sind dafür bekannt, dass sie während einer anschließenden Wärmebehandlung eine hohe Neigung zur diskontinuierlichen Rekristallisation aufweisen.

Strukturelle Veränderung bei Erwärmung

Diese Hypothese wurde durch die Untersuchungen bestätigt. Unabhängig von Material und Anzahl der ECAP-Durchgänge wurde eine ähnliche Mikrostrukturentwicklung bei einer anschließenden Wärmebehandlung beobachtet (Bild 5). Während der Glühung traten im verformten Gefüge neue größere, versetzungsfreie Körner auf, deren Anteil im Laufe der Glühung auf Kosten des verformten Gefüges zunahm, bis dieses schließlich vollständig aufgezehrt war. Es ist

allerdings anzumerken, dass für CuZr im Vergleich zu Reinkupfer-Proben wesentlich höhere Glühtemperaturen notwendig waren (600 °C - 700 °C im Vergleich zu 150 °C - 280 °C), um diese Mikrostrukturänderung hervorzurufen [9, 10].

Diese größeren, versetzungsfreien bzw. rekristallisierten Körner wuchsen unter Vernichtung der verformungsinduzierten Versetzungen in das verformte Material hinein. Die Korngrenzen bewegten sich dabei überwiegend entgegen ihrer Krümmung, was eine Interpretation auf der

Basis von un stetigen Kornwachstumsprozessen ausschließt. Es ist daher festzustellen, dass die Mikrostrukturänderung der ECAP verformten Proben bei der Wärmebehandlung auf statische Rekristallisation und nicht auf un stetiges Kornwachstum zurückzuführen ist. Diese Information ist für die physikalische Deutung der Phänomene und ihre technische Beeinflussung von wesentlicher Bedeutung.

Rekristallisationskinetik

Aus dem Härteverlauf bei unterschiedlichen Temperaturen wurde die scheinbare Aktivierungsenergie für die diskontinuierliche Rekristallisation bestimmt (Bild 6) [10]. Überraschenderweise nahm die Aktivierungsenergie mit fortschreitender ECAP-Verformung deutlich ab (Bild 7), was auf der Basis klassischer Rekristallisationstheorien nur schwer zu erklären ist. Auffällig war speziell die sehr geringe thermische Stabilität von UFG Reinkupfer-Pro-

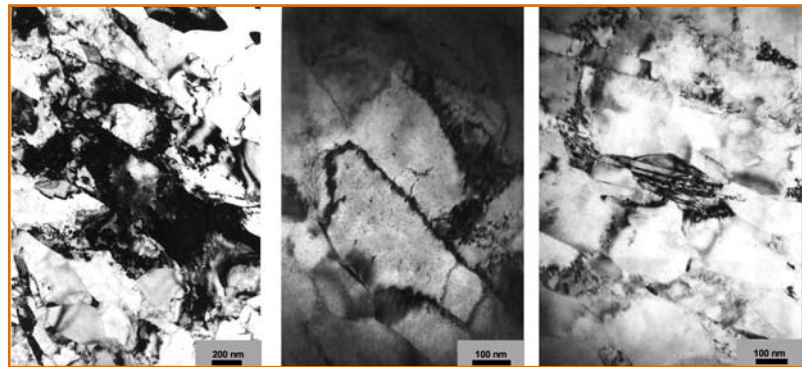


Bild 4: TEM-Aufnahmen von Reinkupfer-Proben nach 12 ECAP-Durchgängen

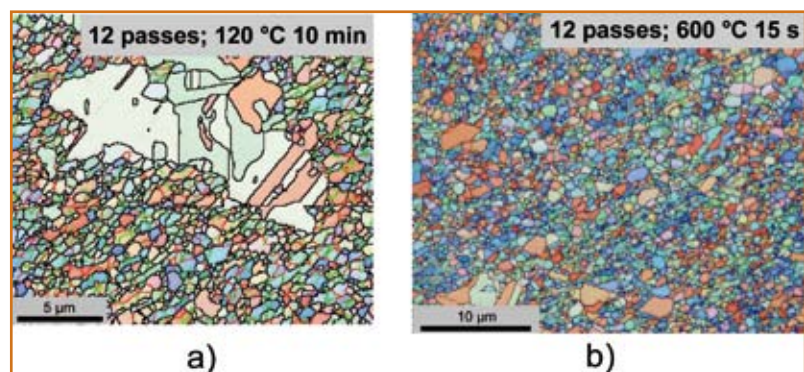


Bild 5: Mikrostrukturentwicklung von (a) Reinkupfer und (b) CuZr nach 12 ECAP Durchgängen und anschließender Glühung

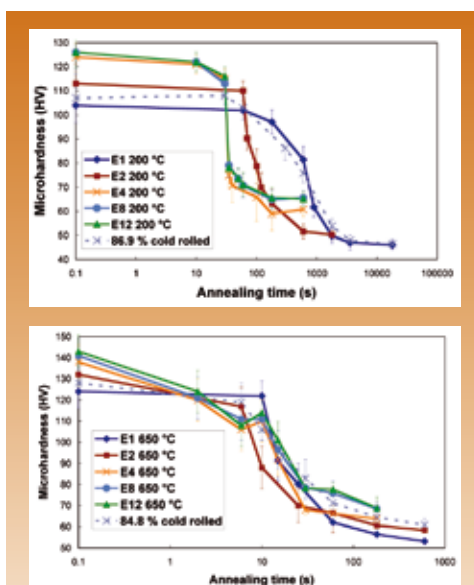


Bild 6: Mikrohärtentwicklung während der isothermen Glühung von (a) Reinkupfer (oben) bei 200 °C und (b) CuZr (unten) bei 650 °C

ben im Vergleich zum kaltgewalzten Material, was möglicherweise auf die günstigen Keimbildungsbedingungen beim ECAP-Material zurückzuführen ist [9]. CuZr zeigte eine erheblich höhere thermische Stabilität gegenüber der Rekristallisation (Bild 7). Eine quantitative Analyse der Ergebnisse zeigte, dass sowohl gelöste Atome (solute drag) als auch Ausscheidungen (Zener-drag) prinzipiell einen Einfluss auf die Rekristallisationskinetik haben. Tatsächlich konnten im Material zwei Typen von Ausscheidungen nachgewiesen werden (Bild 8), nämlich grobe Ausscheidungen ($r_p \sim 1 - 10 \mu\text{m}$), die sich bereits während der Erstarrung gebildet hatten und nach der Homogenisierungsbehandlung teilweise verblieben sind und feine Ausscheidungen ($r_p \sim 10 - 100 \text{ nm}$). Letztere sind im Laufe der Rekristallisationsglühung vor der ECAP-Verformung entstanden. Es ist zu erwarten, dass sie die Rekristallisationskinetik im Anschluss an die ECAP-Verformung verlangsamen. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass der ausgeschiedene Bruchteil an Cu_9Zr_2 -Ausscheidungen aufgrund der geringen Zr-Konzentration sehr klein ist und zusätzlich die

feinen Ausscheidungen nicht nur an den Korngrenzen, was Korngrenzenbewegung und damit Keimwachstum am effektivsten behindern würde, sondern auch im Volumen vorgefunden wurden. Insgesamt führt dies also zum Ergebnis, dass zwar beide, solute drag und Zener-drag, einen Einfluss auf die Rekristallisationskinetik haben, aber aufgrund des relativ geringen ausgeschiedenen Bruchteils dem solute drag die tragende Rolle für die erheblich gesteigerte thermische Stabilität von CuZr zukommt. Das wird auch insbesondere in der wesentlich höheren Aktivierungsenergie für die Rekristallisation deutlich, die durch solute drag verursacht wird. Weiterhin wurde eine deutliche Verbesserung der thermischen Stabilität von UFG CuZr-Proben im Vergleich zum kaltgewalzten Material gefunden [10].

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass unabhängig vom Material der Härteabfall sowie die Mikrostrukturentwicklung bei der Wärmebehandlung nach ECAP Verformung, charakterisiert durch das Auftreten von neuen größeren versetzungsfreien Körnern in der verformten Umgebung, der diskontinuierlichen Rekristallisation und nicht dem un stetigen Kornwachstum zuzuordnen sind. Dabei nimmt die scheinbare Aktivierungsenergie für die Rekristallisation mit zunehmendem Umformgrad drastisch ab. Die Reinkupfer-Proben wiesen dabei eine deutlich niedrigere thermische Stabilität im Vergleich zum kaltgewalzten Material mit ähnlichem Umformgrad aus, was die Verarbei-

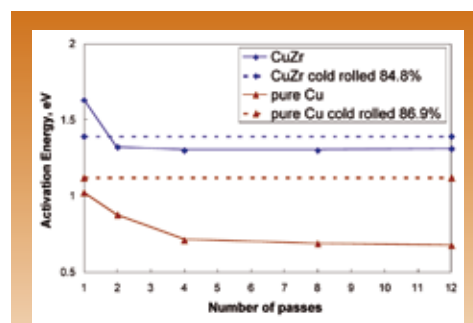


Bild 7: Scheinbare Aktivierungsenergie für die diskontinuierliche Rekristallisation von Reinkupfer und CuZr

tung und Anwendung von diesen Werkstoffen deutlich einschränkt. Es wurde allerdings auch gefunden, dass die thermische Stabilität von ECAP verformten reinen Metallen durch Zulegieren ganz wesentlich erhöht werden kann. Eine hohe thermische Stabilität hat wichtige Konsequenzen für potentielle Anwendungen von UFG-Kupferwerkstoffen. So können z.B. ultrafeinkörnige Kupferlegierungen überall dort neue Märkte erschließen, wo die Kombination von hoher Festigkeit mit hoher elektrischer und thermischer Leitfähigkeit gefragt ist, bspw. bei Wärmetauschern oder Hochfeldmagneten. Zum anderen sind thermisch stabile UFG-Werkstoffe potentiell superplastisch und eignen sich daher zur einfachen Herstellung komplex geformter Gegenstände. Insgesamt wurde deutlich, dass selbst bei sehr starker Verformung wie bspw. 12 ECAP-Durchgängen keine Mikrostruktur ohne wesentliche Elemente einer verformten Struktur eingestellt werden kann. Das scheinbar ultrafeinkörnige Material neigt daher zwangsläufig zur Rekristallisation.

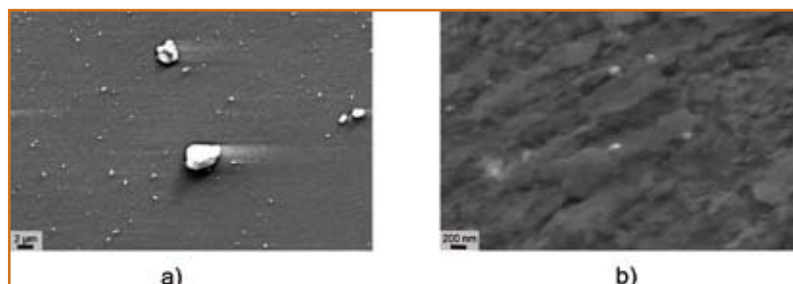


Bild 8: SEM-Aufnahmen von CuZr nach 8 ECAP-Durchgängen bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Eine Stabilisierung der Struktur lässt sich daher nur durch Eliminierung der Verformungselemente (Versetzungen, Zellgrenzen) bspw. durch massive Erholung bei Niedrigtemperaturglühungen oder durch Zulegierung mit chemischen Elementen erreichen, die die Bewegung der Korngrenzen stark herabsetzen.

Danksagung

Die Arbeit wurde gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Forschergruppe „Mechanische Eigenschaften

und Grenzflächen ultrafeinkörniger Werkstoffe“ (TP4 Go 335/31-1,2). Die Autoren bedanken sich weiterhin bei Frau Z. Zuberova für die Herstellung des ECAP-Materials.

Literatur

[1] S.C. Baik, R.J. Hellmig, Y. Estrin, H.S. Kim: *Z. Metallkd.* Vol. 94 (2003), 754
 [2] W.Q. Cao, A. Godfrey, W. Liu, Q. Liu: *Mat. Sci. Eng. Vol. A360* (2003), 420
 [3] C.Y. Yu, P.L. Sun, P.W. Kao, C.P. Chang: *Mat. Sci. Eng. Vol. A366* (2004), 310
 [4] D.G. Morris, M.A. Muñoz-Morris: *Acta Mater.* Vol. 50 (2002), 4047
 [5] S. Poortmans, B. Verlinden: *Mat. Sci. Forum* Vol. 467-470 (2004), 1319

[6] A. Vinogradov, V. Patlan, Y. Suzuki, K. Kitagawa, V.I. Kopylov: *Acta Mater.* Vol. 50 (2002), 1639
 [7] H. Cao, J.y. Min, S.D. Wu, A.p. Xian, J.K. Shang: *Mat. Sci. Eng. Vol. A431* (2006), 86
 [8] E. Cerri, P. Leo: *Mat. Sci. Eng. Vol. A410* (2005), 226
 [9] X. Molodova, G. Gottstein, M. Winning, R.J. Hellmig: *Mat. Sci. Eng. Vol. A460-461* (2007), 204
 [10] X. Molodova, A. Khorashadizadeh, G. Gottstein, M. Winning, R.J. Hellmig: *Int. J. Mat., Res.* Vol. 98 (2007), 269

(1) Molodova, X.; Gottstein, G., *Institut für Metallkunde und Metallphysik, RWTH Aachen*

Radiotracer investigation of grain boundary diffusion, segregation and wetting phenomena in copper and copper alloys

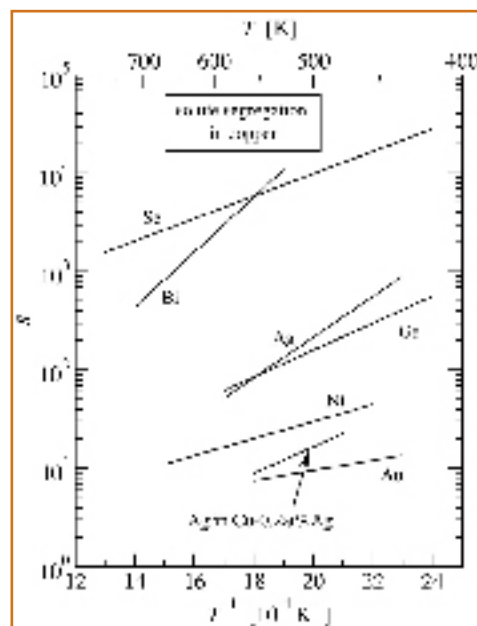
Divinski, S.V.; Herzig, C. (1)

Solute segregation at grain boundaries (GB) can dramatically influence physical properties of materials. Bismuth embrittlement of copper is an exciting example of detrimental phenomena. The grain boundary diffusion experiments represent a powerful and unique tool for investigation of solute segregation. The key point is the combination of experiments on solute GB diffusion in both B- and C-type kinetic regimes, which provide independently the values of the so-called triple product $P = s \cdot \Delta \cdot D_{gb}$ and the GB diffusivity D_{gb} , respectively (here Δ is the GB diffusional width and s the segregation factor). In such a way, the product $s \cdot \Delta$ can be evaluated. Since the GB diffusional width Δ is measured in similar experiments on GB self-diffusion (in which $s=1$), the solute segregation factor s can be extracted for the true dilute limit conditions [1]. A series of such measurements with different solutes in the same high purity Cu material allowed to gain a comprehensive information on the solute segregation behaviour, see figure. These results will be outlined with a highlight on unresolved problems.

Furthermore, one can extend the investigations beyond the dilute limit

for solute segregation. Non-linear segregation phenomena were provoked in specially designed radiotracer experiments on bicrystals and were quantitatively evaluated [2]. As a result, a complete solute segregation isotherm can be determined in a radiotracer diffusion experiment. Strong solute segregation invokes new effects. GB wetting transition in the Bi-Cu system was investigated by radiotracer diffusion [3]. A pronounced increase of GB diffusivity was observed in the two-phase (solid+liquid) region of the corresponding phase diagram. Such a GB diffusion enhancement exists even in the single phase (solid solution in Cu) region manifesting the existence of a pre-wetting GB phase transition in this system.

[1] S. Divinski, M. Lohmann, Chr. Herzig, "Ag grain boundary diffusion and segregation in Cu: Measurements in the types B and C diffusion regimes", *Acta Mater.* Vol. 49, pp. 249-261, (2001).
 [2] S. Divinski, M. Lohmann, S.I. Prokofjev, Chr. Herzig, "Quantitative experiments on the transition between linear to non-linear segregation of Ag in Cu bicrystals studied by radiotracer grain boundary diffusion", *Z. Metallk.*, Vol. 96, pp. 1181-1186, (2005).
 [3] S. Divinski, M. Lohmann, Chr. Herzig, B. Straumal, B. Baretzky, W. Gust, "Grain-boundary melting phase transition in the



Grain boundary segregation of solutes in high-purity Cu measured by the radiotracer diffusion technique. Segregation of Ag in Cu-0.2at%Ag alloy is shown for comparison

Cu-Bi system", *Phys. Rev. B*, Vol. 71, pp. 1041040- 1041048, (2005).

(1) Institut für Materialphysik, Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Str. 10, 48149 Münster, Germany