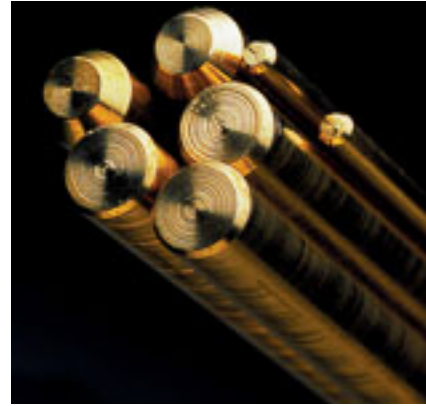


**BERYLLIUM UND
KUPFER-BERYLLIUM LEGIERUNGEN**

**(BERYLLIUM AND
COPPER-BERYLLIUM ALLOYS)**



Verfasser : Nikolaus Nagel
Operation & Quality / EH&S Manager
Materion Brush GmbH Stuttgart
Nikolaus.Nagel@materion.com

Thema:

- Beryllium und Kupfer- Beryllium Legierungen
(Beryllium and Copper-Beryllium Alloys)

Kapitel:

- Das Element Beryllium (The Element Beryllium)
- Geschichte (History)
- Herstellung (Manufacturing Process)
- Kupfer- Beryllium Legierungen (Copper-Beryllium Alloys)
- Zustände und Eigenschaften von CuBe Legierungen
(Copper-Beryllium Alloys Temper and mechanical properties)
- Forschung und Entwicklung (Research and Development)
- Recycling (Recycling)
- Umwelt (Environment)

1. Beryllium

Historisch war das Hauptausgangsprüdukt dieses Metalls das Mineral Beryll. Inzwischen hat sich dies geändert und aus wirtschaftlicher Sicht wird heute das Mineral Bertrandit als Erz abgebaut, aus dem das Beryllium dann durch ein chemisches Verfahren extrahiert wird.

Abarten von Beryll sind die bekannteren Edelsteine Smaragd und Aquamarin. Reine gelbe Berylle werden seltener als Schmucksteine verwandt. Der gemeine trübe Beryll ist ein außerordentlich verbreitetes Mineral. Es enthält das Metall Beryllium, ein verhältnismäßig seltenes Element, welches wie Aluminium und Magnesium zu den Leichtmetallen zählt.

Beryllium wird hauptsächlich in zwei verschiedenen Erscheinungsformen verwendet. Jährlich werden weltweit etwa 50 t als pures Berylliummetall verarbeitet. Der weitaus größere Anteil von Beryllium wird zur Herstellung von Kupfer-Berylliumlegierungen eingesetzt. Anwendung findet dieser Werkstoff in den Bereichen, Automotive, Luft- und Raumfahrt, elektrische Bauteile und als Federwerkstoff sowie als Werkstoff für funkenfreies Werkzeug.

Aufgrund seines hohen Schmelzpunktes von 1287°C gehört es zu den hochschmelzenden Metallen. Wegen seinen interessanter kernphysikalischen Eigenschaften ist Beryllium ein attraktives Moderator- und Reflektormaterial.

Die Attraktivität des Berylliums als Konstruktionswerkstoff für verschiedene Industriezweige beruht in erster Linie auf dem für metallische Werkstoffe extrem hohen Verhältnis von Festigkeit : Dichte. Darüber hinaus sind insbesondere der hohe E-Modul, die gute thermische und elektrische Leitfähigkeit, der relativ hohe Schmelzpunkt, die hohe Strahlendurchlässigkeit und die gute chemische Verträglichkeit mit Flüssigmetallen zu erwähnen, die diesem Metall einen weiten Anwendungsbereich erschließen.

2. Geschichte

1798 entdeckte der Franzose L.N. Vauquelin das Element Beryllium und bezeichnete dieses aufgrund des süßlichen Geschmacks seiner Verbindungen als Glucinium.

Beryllium wurde das erste Mal in metallischer Form im Jahre 1828 von Wohler und Bussy isoliert, indem sie durch Reduktion von Berylliumchlorid mit metallischem Kalium ein unreines Pulver erhielten.

Im Jahre 1899 veröffentlichte der Französische Wissenschaftler Lebeau die Beschreibung der Elektrolyse von Natrium-Berylliumfluorid, welche zur Entstehung von hexagonalen Beryllium-Kristallen und zur Herstellung von Kupfer-Beryllium durch die direkte Reduktion von Berylliumoxid mit Kohlenstoff und Kupfer führte.

Im Jahre 1916 veröffentlichte der deutsche Wissenschaftler Oesterheld ein Gleichgewichtsdiagramm von Beryllium mit Kupfer, Aluminium, Silber und Eisen.

Die erste kommerzielle Entwicklung begann im Jahre 1916 in den USA durch Hugh S. Copper, der den ersten metallischen Barren produzierte.

Die Entwicklungsarbeit startete durch die Brush Laboratories Company unter der Führung von Dr. C.B. Sawyer im Jahre 1920. In Deutschland startete die kommerzielle Entwicklung durch den Siemens-Halske Konzern im Jahre 1923.

Beryllium Legierungen hatten ihr kommerzielles Debüt in den USA im Jahre 1932, als das amerikanische Messingunternehmen, Kupfer-Beryllium das erste Mal aus einer Vorlegierung walzte. Durch den zweiten Weltkrieg und des damit verbundenen Bedarfs wurde wesentlich mehr Kupfer-Beryllium als vorher benötigt.

Die Brush Beryllium Company war das erste Unternehmen welches reines Beryllium Metall herstellte und vermarktete.

Für lange Zeit war die einzige Anwendung eine Konstruktion eines Röntgen- Röhrenfensters, da dieses Material eine unübertroffene Durchlässigkeit gegenüber elektromagnetischer Strahlung aufwies. Diese Applikation existiert noch heute.

3. Herstellung

Die Verarbeitung von Beryll und Bertrandit zu Berylliumhydroxyd bzw. die Umwandlung von berylliumhaltigen Erzen zu Beryllium Chemikalien , erfolgt heute über drei verschiedene Verfahren. Diese Chemikalien bilden den Ausgangspunkt für berylliumhaltige Produkte.

- Beryll wird nach dem Zerkleinern konzentriert und in einem Lichtbogenofen auf 1700°C erwärmt

und schnell in Wasser abgeschreckt, um grobes Granulat zu bilden. Dieses wird anschließend bei 1000°C auf

eine feine Größe von ca. 75 µm gemahlen und in einer konzentrierten Schwefelsäurelösung bei 250°C bis 300°C

ausgelaugt. Dieser Prozess extrahiert das Beryllium und bildet eine Beryllium-Sulfat Lösung.

- Bertrandit Erz wird zerkleinert und nass gemahlen, um eine feine Aufschlämmung zu ergeben,

welche dann mit einer Schwefelsäurelösung bei 95°C ebenfalls ausgelaugt wird.

Dieses Verfahren bildet ebenfalls eine Beryllium-Sulfat Lösung.

Ein Verfahren, welches „Lösungsmittelextraktion“ genannt wird, entfernt zusätzlich die schädlichen Elemente, die sich ursprünglich ebenfalls im Erz befunden haben und mit dem Beryllium extrahiert wurden.

Während der Lösungsmittelextraktion kommt die Beryllium Sulfat Lösung mit organischen Lösungen

(Di-2-ethylhexyl (Phosphorsäure) in einem Kerosin-basierten organischen Lösungsmittel) in Kontakt.

Beryllium wird dabei selektiv in der organischen Lösung gelöst.

Die langsame Geschwindigkeit der Extraktion bei Raumtemperatur wird durch die Erwärmung der Lösung beschleunigt.

Die organische Phase welche mit einer wässrigen Ammoniumcarbonat Lösung behandelt wird, bewirkt das Beryllium aus der organischen Phase gelöst wird und Tetra-Ammonium-Beryllium Tri-Carbonat bildet ((NH₄)₂BeF₄).

Die Lösungsmittelextraktion löst geringe Mengen an Eisen, Aluminium und Fluorid heraus, die in der Lösung vorliegen. Das Erwärmen der Lösung auf etwa 70°C trennt das Eisen und Aluminium als Präzipitate.

Schließlich wird durch Hydrolyse bei 95°C und 165°C das Ammoniak und Kohlendioxid entfernt, was zu einer Bildung von sehr reinem Berylliumhydroxid führt.

Die Effizienz dieser Verarbeitungsmethode ist mit einem erreichbaren Berylliumgehalt von 80 – 85 % relativ hoch.

Berylliumhydroxid ist der Ausgangspunkt für die Herstellung von Beryllium-Metall und einer Vielzahl von Legierungen und Keramiken. Die Erzeugung von Berylliumfluorid geschieht nach dem Schwenzfeier – Verfahren. Das Fluorid wird dann mit flüssigem Magnesium bei Temperaturen zwischen 900°C und 1300°C reduziert und bildet dabei unter anderem Beryllium **Pebbles** „Kiesel“.

Diese werden in Wasser ausgelaugt und die dadurch entstandenen Berylliumkugeln können dann unter Vakuum geschmolzen werden. Durch das mehrstufige Vermischen von Beryllium-Metall und Kupfer durch Schmelzen entstehen die verschiedenen Kupfer-Beryllium Legierungen.

4. Kupfer Beryllium

Ein großer Anteil von Beryllium wird zur Verwendung in Hochleistungs- Kupferlegierungen verwendet. Diese verfügen in der Regel je nach Legierungsanforderungen über einen Berylliumanteil von 0,3 – 2,0 % und sind in Produktformen wie Band, Stangen, Draht, Rohre und Platten erhältlich.

Es gibt eine Vielzahl von anderen Legierungen wie. z.B. Nickel-Beryllium, auf die hier nicht tiefer im Detail eingegangen werden kann.

Nickel-Beryllium bietet das höchste Relaxationsverhalten (Abnahme der Spannung bei konstanter Dehnung) bei Temperaturen um ca. 371°C, wobei nach 1000 Stunden noch ca. 85 % Restspannung vorhanden ist.

Die von Materion Brush Performance Alloys hergestellten Kupfer Beryllium Legierungen fallen in zwei Hauptbereiche.

Zum einen die hochleitfähigen Legierungen, die einen geringeren Berylliumanteil von 0,3 – 0,5 % aufweisen. Diese werden hauptsächlich in werksvergütetem Zustand geliefert, somit entfällt die Notwendigkeit der nachträglichen Aushärtung beim Kunden.

Diese Legierungen bieten die Möglichkeit die Leistungsfähigkeit zu erhöhen, insbesondere dann, wenn die elektrische Leitfähigkeit und das Relaxationsverhalten die ausschlaggebenden Kriterien sind.

Diese werden vorwiegend als Werkstoff für elektrische Steckverbinder in vielen Branchen eingesetzt.

Zum anderen die hochfesten und aushärtbaren Legierungen mit 1,7 – 2,0 % Berylliumanteil, die sich durch eine gute Verformbarkeit und die anschließende Möglichkeit der Aushärtung auszeichnen. Die hochfesten Legierungen erreichen in ausgehärtetem Zustand die höchsten Festigkeiten und Härten aller Kupferlegierungen. Diese können ca. Rm 1400 Nmm² und eine Härte von 45 HRC betragen. Anwendungsgebiete sind sicherheitsrelevante Federn und Bauteile in verschiedenen Industriezweigen.

5. Eigenschaften

Dauerfestigkeit:

CuBe Bandmaterial kann auf eine lange Erfolgsgeschichte bei der Anwendung unter zyklischer Belastung von elektrischen und elektronischen Federkontakten zurückblicken. CuBe wird auch bei größeren Teilen verwendet, die zyklisch beansprucht werden. Beispiele hierfür sind Buchsen für Flugzeugfahrwerke, Trommeln und Rollen in Kugellagern und Werkzeuge in der Öl-Gasindustrie beim Tieflochbohren.

Bei diesen Anwendungen wird die herausragende Eigenschaft von CuBe benötigt, um zyklischen Belastungen zu widerstehen.

Spannungsrelaxation:

Kupfer Beryllium wird oft aufgrund seines inhärenten Widerstands gegen Spannungsrelaxation als Werkstoff ausgewählt.

Durch die Miniaturisierung bei der Computer Hardware, den Verbindungsteilen in der Automobilindustrie und der Luftfahrtindustrie hat sich die Bedeutung hoher thermischer Relaxation erhöht. Heute müssen elektrische Kontakte und andere Federelemente länger als früher stabil bleiben, wenn sie bei hohen Temperaturen eingesetzt werden.

Widerstand gegen Korrosion:

Bei Umgebungsbedingungen, die während der Produktion, Lagerung und Verwendung in elektronischen Geräten vorherrschen, übertreffen CuBe-Legierungen den Widerstand gegen Korrosion den der meisten anderen Kupferlegierungen.

Widerstand gegen Anlaufen ist sehr wichtig, da viele elektronische Komponenten nach längerer Lagerung gelötet werden. Die Verwendung von Oberflächenschutz verringert die Bildung von Oxiden und verlängert die Lagerzeit. Für beste Lötbarkeit kann CuBe vor der Lagerung mit Zinn beschichtet werden.

Magnetische Eigenschaften:

Die Legierung CuBe₂ weist eine magnetische Permeabilität zwischen 0.997 und 1.003 bei einer Feldstärke von 1000 Gauss auf. (Eine Permeabilität von 1 bedeutet perfekte Transparenz für sich langsam annähernde Magnetfelder)

Resistenz gegen Abrieb:

Kupfer- Beryllium hat einen inhärent guten Widerstand gegen Abrieb und Verschleiß, die den Kontakt mit anderen Metallen mit einem Minimum an Reibung und Oberflächenschaden ermöglicht. Gewindeverbindungen aus CuBe, die an sich selber oder an rostfreien Stahl gefügt werden, reiben sich nicht ab, auch nicht bei Überbeanspruchung.

Es ist wichtig zu verstehen, dass Reibung und Verschleiß keine materialbedingten Eigenschaften sind, sondern vom gesamten System abhängen. Reibung und Verschleiß werden beeinflusst von der Härte und Rauheit der Oberflächen, die in Kontakt miteinander sind, der Elastizität des Grundmaterials und der Beschichtung der beiden Oberflächen, der Menge und dem Typ des Schmiermittels, der Belastung der Kontaktflächen, der Geschwindigkeit, mit der die beiden Oberflächen sich relativ zueinander bewegen, und welche Art der Verunreinigungen an der Kontaktstelle herrschen.

Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen:

CuBe Legierungen zeigen gute Stabilität der Festigkeitseigenschaften bei Temperaturen von bis zu 260°C auch bei langer Einwirkzeit. Bei einem Zugversuch an einem Muster mit hoher Temperatur von 260°C erhält man fast gleiche Werte wie bei Raumtemperatur. Die hochleitfähigen CuBe-Legierungen behalten ihre Festigkeit bis zu ca. 315°C. Die Härte dieser Legierungen macht sie geeignet zur Verwendung in Schweißelektroden und Formkomponenten bei Kunststoffspritzguss und für Ventiltile in Hochleistungsmotoren.

Eigenschaften bei Tieftemperaturen:

Kupfer Beryllium wird in flüssigem Wasserstoff und flüssigem Sauerstoff aufgrund seiner Beständigkeit der Festigkeit und Zähigkeit bei tiefen Temperaturen verwendet. Kupferlegierungen bleiben zäh und werden unabhängig von der Temperatur, im Gegensatz zu vielen hochfesten Stählen nicht spröde.

Tatsächlich erhöht sich die Festigkeit von CuBe – Legierungen mit sinkender Temperatur. Auch erhöht sich dabei sogar die Zähigkeit.

Funkenarm:

Eine der ältesten und bekanntesten Verwendungen von CuBe ist die für funkenfreie Werkzeuge in industriellen Prozessen, wo Funken nicht erlaubt sind.

Ein heißer Kupferpartikel, der durch Schlagwirkung abgesplittert ist, kühlt rasch ab und entzündet sich nicht. Zusätzlich zur Resistenz gegen Funkenbildung verfügen CuBe Legierungen im ausgehärteten Zustand über eine hohe Härte, die für eine lange Lebensdauer des Werkzeuges notwendig ist.

6. Forschung und Entwicklung

Die Zukunft von Beryllium ist abhängig von der Forderung, moderne Geräte, kleiner, leichter und schneller werden zu lassen. Die Leistung heutiger „Smartphones“ übertrifft z.B. die Leistung der Großrechner von vor 20 Jahren.

Ebenso dürfen die Verbindungen zwischen diesen Miniatur-Komponenten nicht versagen, insbesondere wenn diese in sicherheitsrelevanten Komponenten wie Antiblockiersystemen und Stabilitätskontrollen Verwendung finden.

Der Trend für alle Steuerungssysteme in Automobilen und Flugzeugen „fly-by-wire“ zu sein, bedeutet elektronische – und elektrische Servosteuerungen, anstatt elektrohydraulischer Steuerungssysteme einzusetzen.

Platz und Gewicht zu sparen ist damit ein Treiber für Hochleistungslegierungen, die zudem eine hohe Zuverlässigkeit aufweisen müssen. Dies ist der Grund warum hier Kupfer – Berylliumlegierungen eingesetzt werden.

Die Forschung ist somit auf die Verbesserung der Materialeigenschaften fokussiert. Ziel ist es ebenfalls die Fertigungsprozesse konsequent weiter zu entwickeln, damit die Materialeigenschaften auch in den kleinstmöglichen Abmessungen sicher gewährleistet werden können. Weitere Gebiete der Forschung sind alternative Energiequellen für die Automobilindustrie. Hybrid, Elektro und Brennstoff –Energiesysteme können hier als Stichworte genannt werden. Die Eigenschaften von Kupfer-Beryllium Legierungen sind geeignet um hohe elektrische Ströme auch bei höheren Temperaturen, zuverlässig zu übertragen.

Natürlich sind die Materialkosten ebenfalls ein wichtiger Faktor, weswegen auch ein Fokus auf die Optimierung der Gewinnungstechnologien gelegt wird.

7. Recycling

Kupfer- Beryllium Abfall kann problemlos wieder dem Gießprozess zugeführt werden, sofern dieser nicht mit anderen Metallen wie z.B. Eisen, Aluminium, Cadmium, Blei o.ä. vermischt wird. Saubere Schrotte werden seit vielen Jahren von Kunden zurückgekauft und werden verwertet.

Die Recyclingquote lag im Jahre 2009 bei ca. 10 %. Sowohl Kupfer- als auch Nickel Berylliumschrotte können direkt recycelt werden, um wieder neue Legierungen herzustellen. Dies ist aus der Sichtweise von Energieeinsparung und Wirtschaftlichkeit ein sehr attraktiver Faktor.

Die Komponenten aus reinem Berylliummetall, die in hochtechnologischen Applikationen Anwendung finden, haben eine extrem lange Lebensdauer und fließen daher nur langsam wieder in den Recyclingprozess zurück.

Applikationen aus Luft- und Raumfahrt sowie der Verteidigungsindustrie werden aufgrund ihrer sensiblen Anwendungen und Vertraulichkeit nur sehr selten wiederverwertet. Reines Berylliummetall kann nach der Rückkehr in die Produktion sehr leicht recycelt werden.

Die Rückgewinnung von Berylliummetall aus Kupfer-Beryllium Legierungen, die in elektronischen Komponenten enthalten sind, ist bedingt durch die geringe Masse dieser Komponenten, sehr schwierig. Zudem verfügen diese Legierungen in der Regel über einen geringen Berylliumanteil von durchschnittlich 1,25%. Eine Beryllium Rückgewinnung aus Legierungen ist daher wirtschaftlich nicht durchführbar.

8. Umwelt

Kupfer-Beryllium entspricht folgenden EU-Richtlinien. (Stand April 2016)

- Altautorichtlinie (ELV),
- Beschränkung und Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro – und Elektronikgeräten (RoHS-Richtlinie)
- Elektro- und Elektronik-Altgeräte richtlinie (WEEE).

Kupfer-Beryllium Erzeugnisse entsprechen ebenfalls der REACH Verordnung (EU-Chemikalienverordnung) und Beryllium wird nicht als SVHC- Stoff auf der REACH Kandidatenliste geführt.

Die Bearbeitungsempfehlungen (Copper Beryllium Machining Guide) für Kupfer-Berylliumlegierungen sind ähnlich wie für hochlegierte Nickel-Stähle. Die Verarbeitung sollte nach Stand der Technik und unter Verwendung von Kühlschmierstoffen mit lokaler Absaugung erfolgen. Zudem werden Kühlmittelfiltersysteme empfohlen.

Lungengängige Rauche und Stäube, die in Verfahren wie z.B. Schweißen und Schleifen entstehen, sind generell abzusaugen bzw. unter geschlossenen Systemen durchzuführen.

Unabhängig vom verwendeten Metall sind Rauche, Dämpfe und Stäube immer kritisch zu betrachten.

Zusatz: Beryllium wurde von der Europäischen Kommission als einer der 20 für die EU kritischen Rohstoffe festgelegt.

Materialien werden als „kritisch“ bezeichnet, wenn die Risiken einer Angebotsknappheit und deren Auswirkungen auf die Wirtschaft im Vergleich zu den meisten anderen Materialien hoch sind.

Es ist allgemein bekannt, dass Beryllium durch kein anderes Material bei Anwendungen, welche auf die Eigenschaften von Beryllium angewiesen sind, ersetzt werden kann. Die Eigenschaften von Beryllium erlauben es u.a. das Produktleben zu verlängern, Abfallprodukte zu minimieren, Energiebedarf zu reduzieren und Produktminiaturisierungen umzusetzen um den Rohstoffbedarf zu verringern.

Die Ressourcen werden auf ca. 80.000 t BeO geschätzt.

Inhalt

BERYLLIUM UND KUPFER-BERYLLIUM LEGIERUNGEN _____	1
THEMA: _____	2
1. BERYLLIUM _____	3
2. GESCHICHTE _____	4
3. HERSTELLUNG _____	5
4. KUPFER BERYLLIUM _____	6
5. EIGENSCHAFTEN _____	7
6. FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG _____	9
7. RECYCLING _____	10
8. UMWELT _____	11

Quellenverzeichnis

- [1] H.J. Romeiser., Siemens AG, Erlangen, Beryllium-Technologie
Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung
Forschungsbericht RV 1-624/06/67 Z12, **1969**
- [2] T.E.H. Lemon & W.R. Newell, British Aircraft Corporation, Bristol,
A Study of the Structural Applications of Beryllium
ESTEC No. 1553/71. **1974**
- [3] S. Quecke, BeST , N. Nagel, Materion Brush GmbH, Dr. P. Fröhlich,
Technische Universität Bergakademie Freiberg,
Temporärer ProcessNet-Arbeitskreis „Rohstoffe und Kreislaufwirtschaft“
Anorganische Rohstoffe – Dechema, Beitrag Beryllium, **2016**
- [4] Materion Brush Performance Alloys Produktträger, **2011**
- [5] www.beryllium.eu, **2016**

Bilderverzeichnis

<https://materion.de.com/>

www.Materion.com