



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 87102490.7

 Int. Cl.³: **C 22 C 9/00**
C 22 C 9/06

 Anmeldetag: 21.02.87

 Priorität: 22.02.86 DE 3605795

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 07.10.87 Patentblatt 87/41

 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

 Anmelder: William Prym-Werke GmbH & Co. KG
 Zweifaller Strasse 130
 D-5190 Stolberg/Rhld.(DE)

 Erfinder: Grefkes, Horst, Dr. Dipl.-Ing.
 Bergstrasse 67 a
 D-4060 Viersen(DE)

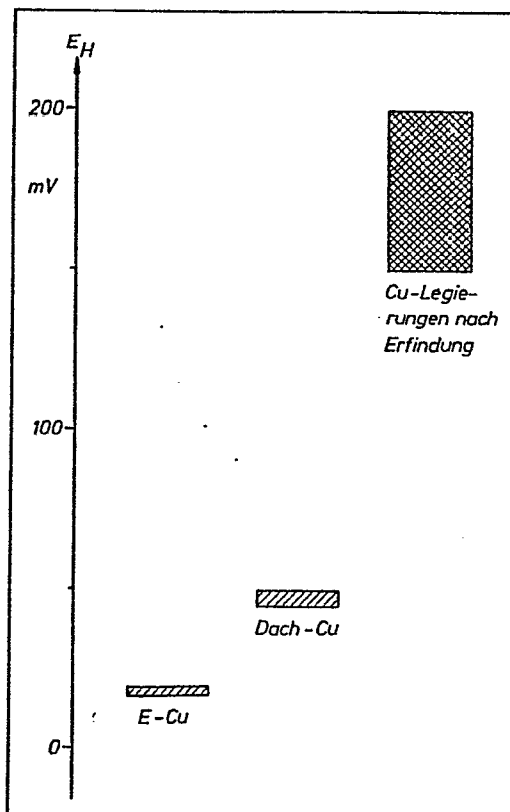
 Erfinder: Troost, Alex, Prof. Dr.
 Nizza-Allee 57
 D-5100 Aachen(DE)

 Erfinder: Akin, Okan, Dr. Dipl.-Ing.
 Prof. K.-Onnes-Straat 95
 NL-Hoensbroek(NL)

 Vertreter: Mentzel, Norbert, Dipl.-Phys. et al,
 Patentanwälte Dipl.-Phys. Buse Dipl.-Phys. Mentzel
 Dipl.-Ing. Ludewig Unterdörnen 114
 D-5600 Wuppertal 2(DE)

 Witterungsbeständige Kupferlegierung.

 Bei einer witterungsbeständigen Kupferlegierung werden nach dem Hauptpatent (Patentanmeldung P 35 30 274.7) dem Kupfer als Legierungsbestandteile Nickel, Titan, Niob, Eisen, Germanium und Gallium zugefügt. Um die Korrosionswirkung zu verbessern und besonders preiswerte Kupferlegierungen zu erhalten, wird vorgeschlagen, die Mischungskomponenten der einzelnen Legierungsbestandteile in folgenden Gewichts-Prozenten der Gesamtmischung zu halten: Nickel von 1 - 2 %, Titan und/oder Niob, in Summe, von 0,3 bis 0,5 %, Eisen von 1,5 bis 2,5 % sowie Germanium und/oder Gallium, in Summe gesehen, von 0,01 bis 0,09 %.



Vergleich der Ruhepotentiale unterschiedlicher Kupferwerkstoffe in saurem Regen bei $p_H 3,7$

Die Erfindung richtet sich auf eine witterungsbeständige Kupferlegierung der im Oberbegriff des Anspruches 1 angegebenen Art.

Normale Bestandteile der Atmosphäre können wesentliche Korrosionsfaktoren sein, wie z.B. in Luft enthaltene Chlorid-Teilchen im Küstenbereich oder die relative Feuchtigkeit und insbesondere Schmutzstoffe, wie Schwefeldioxid, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff, Ammoniak oder Amine in Stadt- oder Industriegebieten. In unserem Klima ist die nasse Korrosion von großer Bedeutung und tritt im Zusammenhang mit Regen auf. Regen an sich wirkt sich auf die Witterungsbeständigkeit von Kupfer günstig aus, weil er nämlich zu einer beschleunigten Bildung einer Schutzschicht führt und Staub, Ruß und saure Verbindungen wegwäscht. Kupfer unterliegt unter atmosphärischen Bedingungen der sogenannten Patina-Bildung, einer natürlichen Schutzschicht, die das Kupfer von den direkten Einflüssen der Witterung trennt. Aufgrund der wachsenden Umweltbelastung durch Schadstoffe verschiedener Art hat sich heute eine Luftverschmutzung ergeben, die zu einem sogenannten "sauren Regen" geführt hat. Das Dachwasser und die Atmosphäre entwickeln bei der jetzigen hohen Schadstoffkonzentration eine Acidität, z.B. "Dünnsäure" aus $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$, die stärker ist als die Neigung des Kupfers, lösliche Verbindungen einzugehen. So wird die bei Neubedachungen zunächst dünne Patina punktförmig zerstört, weil die Patina-bildenden Stoffe, wie CuSO_4 und CuCO_3 unter Einwirkung der Dünnsäure nicht mehr stabil sind.

Damit ist das Kupfermaterial an diesen Stellen ungeschützt den permanent wirksamen Schadstoffen ausgesetzt. Die zerstörende Korrosion schreitet lokal fort. Es kommt zum Lochfraß.



Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, eine witterungsbeständige Kupferlegierung zu schaffen, die eine erhöhte Resistenz gegen Korrosion hat, wobei die Legierung verhältnismäßig preiswert sein soll und die Warm- und Kaltverformungseigenschaften denjenigen des bekannten P-desoxydierten Kupfers entsprechen sollen.

Dies wird erfindungsgemäß durch die im Kennzeichen des Anspruches 1 angegebenen Legierungsgehalte der einzelnen Bestandteile bzw. ihrer Mischungskomponenten erreicht. Es zeigt sich, daß die Ruhepotentiale der erfindungsgemäßen Kupferlegierung dadurch vielfach verbessert worden sind; während normales Dachkupfer ein Ruhepotential von etwa 50 mV aufweist, erreicht die erfindungsgemäße Kupferlegierung ein Ruhepotential von fast 200 mV gegenüber einem sauren Regen von p_H 3,7. Unter Berücksichtigung der Preiswertigkeit der erfindungsgemäßen Legierung ist dies ein außerordentlich überraschendes Ergebnis.

Dabei zeigt es sich, daß die in den Unteransprüchen 2 bis 6 angeführten Legierungswerte der einzelnen Bestandteile in dieser Hinsicht zunehmend die Korrosionsbeständigkeit optimieren. Die Verarbeitung der mit diesen Legierungen erzeugten Produkte ist sehr gut. Eine unerwünschte Aushärtung der Legierung tritt nicht ein und sie erweist sich auch beständig gegen Spannungsrißkorrosion. Die Passivierbarkeit des Kupfers ist verbessert. Außerdem erhält man



einen kathodischen Schutz durch den Legierungsbestandteil Eisen, der hier als "Opferelement" wirksam ist. Dadurch werden die Löslichkeitsbereiche vergrößert, die Phasengrenzen in der Legierung stabilisiert, Ausscheidung verhindert und die Diffusionskoeffizienten beeinflusst.

In der Zeichnung ist ein Diagramm gezeigt, welches die Optimierung der erfindungsgemäßen Kupferlegierungen gegenüber den herkömmlichen Kupferwerkstoffen anhand der Ruhepotentiale veranschaulicht. Diese Ergebnisse ergaben sich aus folgenden Untersuchungen:

Es wurden Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen. Bei allen nach einem elektrolytischen Mechanismus verlaufenden Korrosionsprozessen ist der Stoffumsatz der betrachteten Teilreaktionen über das FARADAY'sche Gesetz mit einem elektrischen Strom verknüpft gemäß der Gleichung

$$m = \frac{M}{z F} I t,$$

worin m die elektrochemisch umgesetzte Stoffmenge in g, M die molare Masse in g mol^{-1} , F die FARADAY'sche Zahl 96487 in As mol^{-1} , I der beobachtete Strom in A, t die Beobachtungszeit in s und z die dimensionslose Ladungszahl sind. Differenziert man die vorstehende Gleichung nach der Zeit, so erhält man

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = \frac{M}{z F} I \quad \text{für } dI/dt = 0.$$

Die stationären Stromdichte-Potential-Kurven geben Aufschluß über das Langzeitverhalten eines elektrochemischen Systems im untersuchten Potentialbereich. In der Materialerprobung und vor allem Korrosionsforschung interessieren



die Steilheit des Übergangs der Stromdichte vom kathodischen in den anodischen Bereich beim Durchgang durch das Ruhepotential, ferner selektive Auflösungserscheinungen der Arbeitselektrode im Aktivbereich, ferner die Lage eines Passivbereiches, Durchbrucherscheinungen der Passivschicht und schließlich Vorgänge im Transpassivbereich bis zur Gasentwicklung an der Arbeitselektrode.

Beim Ermitteln der Stromdichte-Potential-Kurven steigt in Übereinstimmung mit der Theorie das Ruhepotential mit der Verdünnung an. Bei den untersuchten Legierungen bleibt die Stromdichte beim Wert "0" bis etwa zu Potentialen von 200 mV, bezogen auf die Wasserstoff-Normal-Elektrode. Das wird phänomenologisch bestätigt: Die Probenoberfläche behält bis zu diesem Punkt ihr Aussehen bei; eine Gasentwicklung oder eine Änderung des Elektrolyten sind nicht zu beobachten.

Zur Ergänzung der Stromdichte-Potential-Kurven und der Potential- p_H - Diagramme wurden vorbekanntes Kupfer und die erfindungsgemäßen Kupferlegierungen Wechseltauchversuchen in künstlichem Regenwasser mit einem p_H -Wert von 3,7 unterzogen. Die Versuche wurden gemäß DIN 50 905 ausgeführt und entsprachen dem witterungsbedingten wechselnden Korrosionsangriff. Der p_H -Wert des verwendeten Regenwassers wurde anhand der aktuellsten Analysen aus dem deutschen sowie mittel-europäischen Raum ermittelt, der sich aus der derzeitigen Umweltbelastung ergibt. Der Entstehungsmechanismus dieser aggressiven Niederschläge und die Wechselwirkung mit Kupfer und Kupferlegierungen ist im Hauptpatent ausführlich dargelegt worden, worauf verwiesen wird. Das diesen Versuchen zugrundeliegende künstliche Regenwasser muß folgende Forderungen erfüllen:



Die Bestandteile müssen den in der Atmosphäre vorkommenden Schmutzstoffen entsprechen. Der p_H -Wert soll natürlich dem Mittelwert des Säuregehalts der Niederschläge in Mitteleuropa gleich sein. Die einzelnen Ionen im künstlichen Regenwasser sollen die tatsächlich in den natürlichen Niederschlägen vorkommenden Verhältnisse repräsentieren. Die Konzentrationserhöhung im verwendeten künstlichen Regenwasser darf bei Kurzzeit-Korrosionsversuchen zu keiner Verfälschung der Versuchsergebnisse führen.

Die auf dieser Basis durchgeführten Untersuchungen befaßten sich mit dem Mechanismus der Patinabildung bei unterschiedlichen Verdünnungen mit konstantem p_H -Wert. Dabei wurde der kinetische Ablauf des Korrosionsvorgangs quantitativ erfaßt und die Beschaffenheit der Passivierungsschicht und daraus resultierende Verfärbungen (Farbtönungen) in Abhängigkeit von der Zeit und unterschiedlichen Konzentrationen ermittelt. Die Zusammensetzung des dem Versuch zugrundeliegenden Korrosionsmediums entsprach den aktuellen Analysewerten der tatsächlichen Niederschläge auch in folgender Hinsicht:

Von besonderer Bedeutung sind die Anteile der freien Anionen (Sulfat, Nitrat, Chlorid) sowie der NH_4^+ -Anteil für die Korrosion der Legierung. Um eine Verkürzung der Versuchszeit zu erreichen, wurde die Konzentration des verwendeten künstlichen Regenwassers gegenüber dem natürlichen "sauren" Regen erhöht. Bei der Konzentrationserhöhung wurde der Faktor 10^2 angestrebt. Dieser Wert liegt, nach üblicher Auffassung, noch unterhalb der zulässigen Konzentrationserhöhung bei Kurzzeit-Korrosionsversuchen. Korrosionsversuche in synthetischen Gasatmosphären ergaben bei 10^2 -fachen bis $5 \cdot 10^2$ -fachen Konzentrationen praxis-



nahe Ergebnisse. Das künstliche Regenwasser wurde mit N 1-Lösungen H_2SO_4 , HNO_3 , HCL und NH_4OH erzeugt. Der p_H -Wert betrug, wie bereits erwähnt wurde, 3,7.

Weil eine Verstärkung der Angriffsbedingungen jedoch häufig zu Ergebnissen führt, die mit den natürlichen Verhältnissen nur bedingt übereinstimmen, wurden parallel Versuche auch mit niedrigeren Konzentrationen durchgeführt. Es wurde eine Vielzahl von Kupferlegierungen gemäß Hauptpatent Wechsel-tauchversuchen unterzogen und die Versuchsergebnisse hinsichtlich Massenänderung, Oberflächenzustand und Deckschichtbildung Auswertekriterien unterzogen gemäß DIN 50 905. Dabei zeigte es sich, daß in wirtschaftlicher Weise überraschend korrosionsbeständige Legierungen sich bei Werten ergeben, die im Kennzeichen des Anspruches 1 im einzelnen angegeben sind. Dazu wurden auch Vergleichsversuche mit handelsüblichem Dachkupfer sowie mit E-Kupfer unter gleichen Bedingungen mit dem künstlichen Regenwasser ausgeführt. Ausgehend von der vorausgehend erwähnten Konzentration des "synthetischen" Regens (SR 100) wurden durch Zugabe von destilliertem Wasser weitere Korrosionslösungen mit 50-facher (SR 50), 10-facher (SR 10), 1-facher (SR 1) und 0,01-facher (SR 0,01) Konzentration bereitgestellt. Aufgrund der höheren Korrosionsgeschwindigkeit der Kupferproben in den aggressiveren Korrosionsmedien (SR 100, SR 50 und SR 10) läßt sich bereits nach kurzer Zeit ein signifikanter Unterschied in der Gewichtsänderung feststellen. In dem nachfolgenden Diagramm sind die Ruhepotentiale des bekannten E-Kupfers, des herkömmlichen Dach-Kupfers und der erfindungsgemäßen Kupferlegierungen einander gegenübergestellt. Während das E-Kupfer ein Ruhepotential von ca. 20 mV hat und das herkömmliche Dach-Kupfer noch unter 50 mV liegt, befinden sich die Ruhepotentiale der erfindungsgemäßen Kupferlegierungen innerhalb des in der



Fig. kreuzschraffierten Feldes in einem Bereich über 150 mV, was die wesentlich verbesserte Resistenz gegenüber Korrosion gut verdeutlicht.

Sofern man den Legierungsgehalt der einzelnen Bestandteile gemäß den Unteransprüchen 4, 5 oder 6 wählt, erhält man Kupferlegierungen, die hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit optimiert sind. Sie liegen in dem erwähnten kreuzschraffierten Feld der beiliegenden Zeichnung im obersten Bereich, bei einem Ruhepotential von 200 mV.

Die erfindungsgemäße Kupferlegierung wird schwerpunktmäßig zunächst in Außenanwendung beim Hausbau benutzt, nämlich für Fassadenverkleidungen, Dacheindeckungen, Dachrinnen, Dachrohre, Fensterbänke, Türschwellen und dgl.. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Fahrzeugbau, und dort zunächst der Bau von Kühlern. So werden Kupferlamellen als Wärmetauscher beim Bau von Kühlern in Fahrzeugen verwendet. Ein weiteres Anwendungsfeld im Fahrzeugbau sind Leitungen, die ebenfalls stark der Witterung und Streugut ausgesetzt sind. Schließlich ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Legierung überall von Vorteil, wo Kupferwerkstoffe stark Witterungseinflüssen ausgesetzt sind.



5600 Wuppertal 2, den

56

Kennwort: "Witterungs-Cu-Fein (D)"

Firma William Prym-Werke GmbH. & Co. KG., Zweifaller
Straße 130, 5190 Stolberg / Rhld.

Witterungsbeständige Kupferlegierung

P a t e n t a n s p r ü c h e:

- 1.) Witterungsbeständige Kupferlegierung für Haus-, Fahrzeug- und Anlagenbau, insbesondere zur Verwendung als Fassadenverkleidung, Dacheindeckung, Dachrinnen, Dachrohre od. dgl., wobei

dem Kupfer als Legierungsbestandteile
Nickel, Titan und/oder Niob, Eisen, Germanium und/oder
Gallium zugeführt sind,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß - ggf. unter Berücksichtigung der Summe der die jeweilige Mischungskomponente (a) bis (d) bestimmenden einzelnen Legierungsbestandteile - die Mischungskomponenten (a) bis (d) in folgenden Gewichtsprozenten (%) in der Gesamtmischung vorliegen:

- | | | | |
|--------------------------------|---------------|----------|------------|
| (a) Nickel | von 1 | bis 2 | %, |
| (b) Titan | und/oder Niob | von 0,3 | bis 0,5 %, |
| (c) Eisen | | von 1,5 | bis 2,5 %, |
| (d) Germanium und/oder Gallium | | von 0,01 | bis 0,09 % |

und Rest Kupfer.

2.) Kupferlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Legierungsgehalt der einzelnen Bestandteile
in den Mischungskomponenten beträgt:

- | | | |
|--------------------------------|------|----|
| (a) Nickel | 2 | %, |
| (b) Titan und/oder Niob | 0,35 | %, |
| (c) Eisen | 2,5 | %, |
| (d) Germanium und/oder Gallium | 0,08 | %. |

3.) Kupferlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Legierungsgehalt der einzelnen Bestandteile
in den Mischungskomponenten beträgt:

- | | | |
|--------------------------------|------|----|
| (a) Nickel | 2 | %, |
| (b) Titan und/oder Niob | 0,3 | %, |
| (c) Eisen | 1,5 | %, |
| (d) Germanium und/oder Gallium | 0,08 | %. |

4.) Kupferlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Legierungsgehalt der einzelnen Bestandteile
in den Mischungskomponenten beträgt:

- | | | |
|--------------------------------|------|----|
| (a) Nickel | 1 | %, |
| (b) Titan und/oder Niob | 0,3 | %, |
| (c) Eisen | 1,5 | %, |
| (d) Germanium und/oder Gallium | 0,08 | %. |

5.) Kupferlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Legierungsgehalt der einzelnen Bestandteile
beträgt:



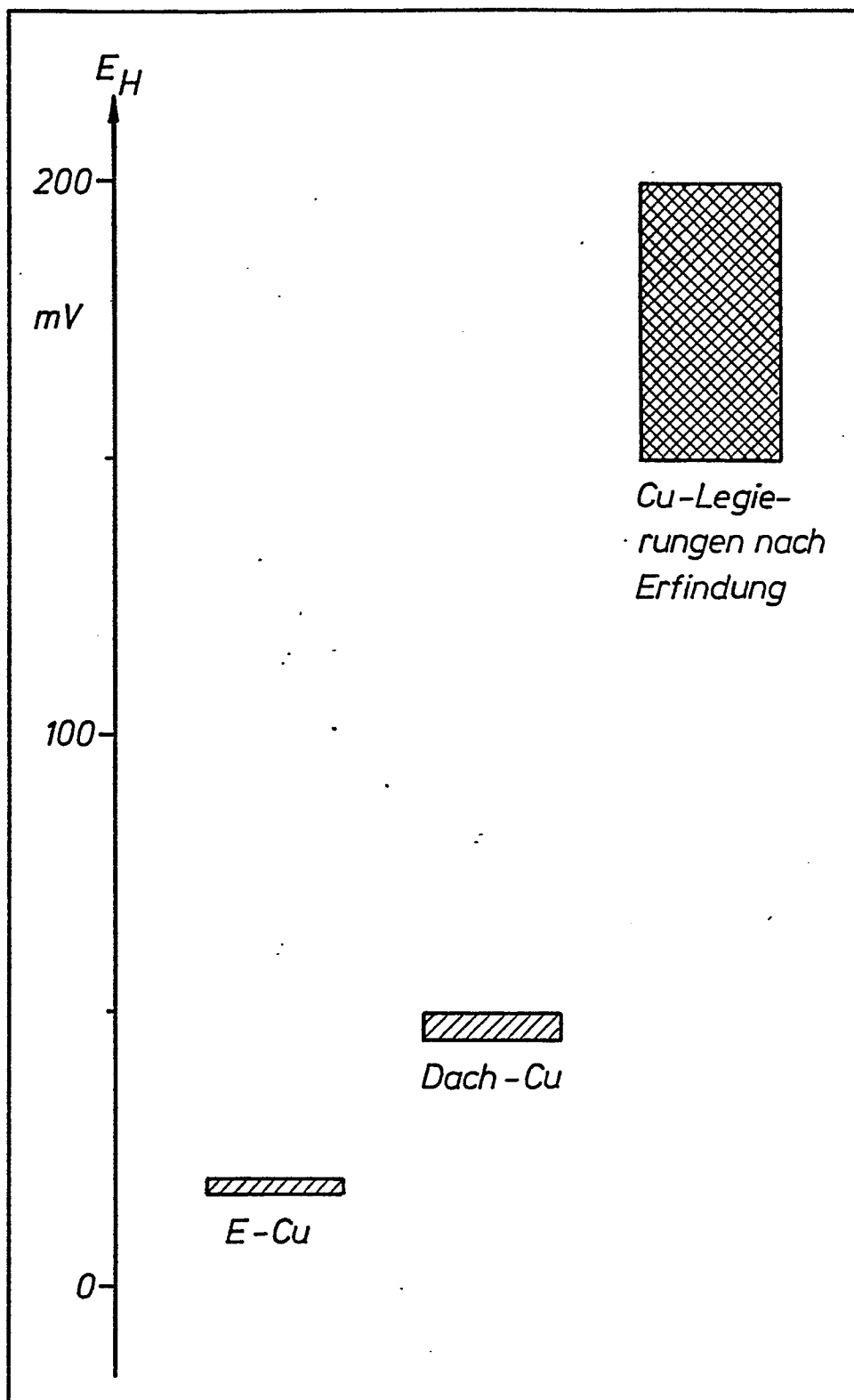
(a)	Nickel	1	%
(b1)	Titan	0,2	%
(b2)	Niob	0,2	%
(c)	Eisen	1,5	%
(d)	nur Germanium	0,01	%.

6.) Kupferlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Legierungsgehalt der einzelnen Bestandteile beträgt:

(a)	Nickel	1	%
(b1)	Titan	0,25	%
(b2)	Niob	0,25	%
(c)	Eisen	1,5	%
(d)	nur Germanium	0,01	%.

1/1

0239777



Vergleich der Ruhepotentiale unterschiedlicher Kupferwerkstoffe in saurem Regen bei $p_H 3,7$



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0239777

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 2490

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	US-A-3 416 915 (MIKAWA) * Patentansprüche 1-3 * ---	1	C 22 C 9/00 C 22 C 9/06														
A	US-A-3 259 491 (PRYOR) * Patentansprüche 1,2,5,9 * -----	1															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
			C 22 C 9														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-06-1987	Prüfer LIPPENS M.H.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	