

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 678 586 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94106107.9**

51 Int. Cl.⁶: **C22C 9/05**

22 Anmeldetag: **20.04.94**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.10.95 Patentblatt 95/43

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE DK ES FR GB GR SE

71 Anmelder: **WIELAND-WERKE AG**
Postfach 4240,
Graf-Arco-Strasse 34
D-89079 Ulm (DE)

72 Erfinder: **Bögel, Andreas, Dr. rer. nat.**
Robert-Schumann-Strasse 4b
D-89264 Weissenhorn (DE)
Erfinder: **Dressel, Harald**
Illerzeller Strasse 109
D-89296 Vöhringen (DE)

54 **Kupfer-Mangan-Zink-Aluminium-Legierung und ihre Verwendung.**

57 Die Erfindung betrifft eine Kupfer-Mangan-Zink-Aluminium-Legierung mit erhöhter Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion. Sie besteht aus 10 - 20 % Mn, 5 - 15 % Zn, 0,5 - 2,5 % Al, Rest Kupfer und üblichen Verunreinigungen.

Die Legierung eignet sich insbesondere zur Herstellung von Tiefziehteilen und von Gebrauchsgegenständen, die bisher typischerweise aus CuNiZn-Legierungen hergestellt wurden. Die Legierung ist gleichzeitig ein Ersatz-Werkstoff für die Nickelallergie auslösenden Neusilber-Werkstoffe.

EP 0 678 586 A1

Die Erfindung betrifft eine Kupfer-Mangan-Zink-Aluminium-Legierung mit erhöhter Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion.

CuMnZn-Legierungen sind seit langem bekannt (vgl. beispielsweise FR-PS 967.018). Diese Legierungen haben in ihrer technischen Verwendung jedoch immer nur eine untergeordnete Rolle gespielt, bis erst in jüngerer Zeit die außerordentlich guten Eigenschaften dieses Legierungssystems für die Herstellung von Brillenteilen genutzt werden (vgl. beispielsweise DE-PS 4.140.262). Schon 1973 wurde darauf hingewiesen (vgl. beispielsweise Tyler et al. in "Journal of Metals", Band 25, 1973, S. 24 - 29), daß diese Werkstoffe zwar möglicherweise Alternativen zu den Neusilber-Legierungen darstellen können, ihre Einsatzmöglichkeiten jedoch durch ihre Anfälligkeit für Spannungsrißkorrosion beschränkt sind. Der Anfälligkeit für Spannungsrißkorrosion kann dadurch entgegengewirkt werden, daß neben der Verhinderung des Zutritts des korrosiven Mediums die Eigenspannungen in dem Halbzeug oder Fertigteil aus diesen Legierungen durch geeignete Maßnahmen gemindert oder ganz entfernt werden. Hierzu sind Maßnahmen des mechanischen Entspannens und der Wärmebehandlung üblich. Während die mechanische Entspannung in der Regel auf Halbzeuge beschränkt ist, bietet sich für die Behandlung sowohl von Halbzeug als auch von Fertigteilen eine Wärmebehandlung an. Eine entsprechende Wärmebehandlung zum Zwecke der Verringerung der Anfälligkeit für Spannungsrißkorrosion wurde mit der US-PS 3.880.678 für CuMnZn-Legierungen beschrieben. Es ist offensichtlich, daß jede zusätzliche Maßnahme bei der Herstellung gewünschter Fertigteile, die nicht spannungsrißkorrosionsempfindlich sind, die Kosten für die Herstellung erhöht.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die typische Empfindlichkeit für Spannungsrißkorrosion bei diesem Legierungssystem zu beseitigen, ohne daß bei der Herstellung von Halbfabrikaten oder Fertigteilen aus dieser Legierung zusätzliche Maßnahmen zum Schutz vor Spannungsrißkorrosion notwendig werden.

Eine solche Aufgabe kann beispielsweise dadurch gelöst werden, daß durch Zusatz weiterer Legierungselemente versucht wird, die Charakteristik des Werkstoffes in der gewünschten Weise zu beeinflussen. In vielen Fällen zeigt es sich jedoch, daß beim Zusatz bestimmter Elemente der angestrebte Zweck erreicht wird, sich aber andere Eigenschaften in unerwünschter Weise ändern. Es sollen daher bei der Optimierung der Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit gleichzeitig die günstigen Eigenschaften der CuMnZn-Legierungen, also die ausgezeichneten Verarbeitungseigenschaften wie Kaltverformbarkeit und insbesondere Tiefziehbarkeit, zumindest erhalten werden.

Die Aufgabe wird überraschend durch eine Kupfer-Mangan-Zink-Aluminium-Legierung gelöst, die aus 10 - 20 % Mangan, 5 - 15 % Zink, 0,5 - 2,5 % Aluminium, Rest Kupfer und üblichen Verunreinigungen besteht (die %-Angaben beziehen sich dabei auf das Gewicht).

Die Zusammensetzung ist in das Konzentrationsdreieck nach der Fig. eingetragen.

Der Zusatz von Aluminium zu CuMnZn-Legierungen ist zwar bekannt, jedoch ist ein Zusatz vor allen Dingen aus Gründen der besseren Gießbarkeit empfohlen worden. So wird beispielsweise in der FR-PS 967.018 empfohlen, den Aluminium-Gehalt auf maximal 0,5 % zu beschränken. In der FR-PS 918.446 wird ein Aluminium-Zusatz bei höherem Zink-Gehalt beschrieben. Gegenüber der Legierungszusammensetzung nach der DE-PS 4.140.262 liegt insbesondere eine gezielte Auswahl vor.

Bevorzugte Zusätze nach den Ansprüchen 2 bis 7 dienen insbesondere zur Verbesserung der allgemeinen Gieß- und Bearbeitbarkeit sowie zur Verbesserung der Feinkörnigkeit.

Spanbrechende Zusätze nach den Ansprüchen 8 und 9 verbessern die Einsatzmöglichkeit von Halbzeug aus der erfindungsgemäßen Legierung bei der spanenden Bearbeitung.

Die Ansprüche 10 bis 12 betreffen bevorzugte Kupfer-Gehalte der erfindungsgemäßen Legierung.

Die erfindungsgemäße Legierung eignet sich insbesondere zur Herstellung von Gegenständen, die durch Tiefziehoperationen oder unter Kaltumformung, wie beispielsweise durch Prägen hergestellt werden, wie z. B. Knöpfe, Schnallen, Hohlwaren, Stempel, Besteckwaren.

Weiterhin eignet sich die erfindungsgemäße Legierung zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, die bisher typischerweise aus CuNiZn-Legierungen hergestellt wurden. Zudem weist die Legierung - wenn überhaupt - geringe Nickelgehalte auf und ist damit ein Ersatz-Werkstoff für die Nickelallergie auslösenden Neusilber-Werkstoffe (vgl. Ansprüche 14/15/16).

Die Erfindung wird an Hand des folgenden Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Aus Kupferkathoden, Reinaluminium, Feinzink und CuMn-Vorlegierung mit 50 Gewichts-% Mn wurden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Legierungen 1 - 8 in einem Mittelfrequenzofen erschmolzen und zu Blöcken von ca 3,5 kg Gewicht vergossen. Die spanend überarbeiteten Gußblöcke wurden bei 700 - 740 °C unter einer Querschnittsabnahme von 60 % zu Streifen von 11 mm Dicke gewalzt. Nach einer allseitigen, spanenden Bearbeitung wurden die nun 10 mm dicken Streifen an 0,8 mm Dicke gewalzt und bei 600 °C weichgeglüht. Danach wurde an 0,4 mm Dicke weitergewalzt. Zur Prüfung der Tiefziehbarkeit wurden Streifenabschnitte von jeder Legierung bei 540 °C weichgeglüht und im Näpfchenprüfverfahren

nach DIN 50155 die Neigung zur Zipfelbildung bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben. Von den restlichen walzharten Streifen wurden jeweils 20 Proben zu Schlaufen gebogen und jeweils 20 weitere Proben bei 250 °C 3 h entspannt und danach ebenfalls zu Schlaufenproben geformt. Die Schlaufenproben wurden sämtlich 16 h über einer 5 %igen Ammoniaklösung in einem geschlossenen Gefäß gelagert und nach Ende der Versuchszeit auf Risse oder Brüche untersucht. Durch dieses Verfahren wird die Neigung zur Spannungsrißkorrosion untersucht (früher genormt nach DIN 50908). Je größer die Zahl der Ausfälle ist, desto höher ist die Anfälligkeit für Spannungsrißkorrosion. Die Ergebnisse sind in der Tabelle als auf die Probezahl bezogene Ausfallquoten in % angegeben.

Nr.	Legierung				Zipfelhöhe in %	Zahl gebrochener Schlaufenproben	
	Cu	Al	Mn	Zn		walzhart	entspannt
1	Rest	-	9	26	0,9	100 %	75 %
2	Rest	-	18	26	1,0	80 %	50 %
3	Rest	-	19	21	1,4	80 %	25 %
4	Rest	-	29	10	1,1	100 %	50 %
5	Rest	1,5	19	10	1,2	10 %	0 %
6	Rest	1,5	20	5	0,9	0 %	0 %
7	Rest	2,0	10	10	1,4	0 %	0 %
8	Rest	1,2	14	14	1,1	25 %	0 %

Die erfindungsgemäßen Legierungen 5 - 8 erweisen sich hinsichtlich ihrer Spannungsrißkorrosionsanfälligkeit als bemerkenswert gegenüber den nicht mit Al dotierten Werkstoffen 1-4 verbessert. Hinsichtlich der Tiefziehbarkeit, gemessen an der Zipfelhöhe, ergeben sich durch die Al-Dotierungen keine wesentlichen Änderungen gegenüber den undotierten Werkstoffen. In Abhängigkeit der gewählten Mn-Zn-Kombination und der Höhe des gewählten Al-Gehaltes werden Tiefziehbarkeit und Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit gegeneinander optimiert. Es zeigt sich jedoch, daß mit steigenden Al-Gehalten aufgrund der ansteigenden Festigkeiten und Zipfelneigung die Tiefziehbarkeit abnimmt, die Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit jedoch bei deutlich weiter erhöhten Gehalten als 2,5 % nicht weiter verbessert wird. Andererseits tritt bei geringen Legierungsgehalten unterhalb 0,5 Gew.-% eine nennenswerte Verbesserung der Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit nicht mehr ein. Insgesamt zeigt sich, daß in dem Bereich von 10 - 20 Gew.-% Mn und 5 - 15 Gew.-% Zn bei Al-Gehalten zwischen 0,5 und 2,5 % eine optimale Kombination zwischen Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit und Tiefzieheignung zu erzielen ist.

Patentansprüche

1. Kupfer-Mangan-Zink-Aluminium-Legierung mit erhöhter Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 10 - 20 % Mangan, 5 - 15 % Zink, 0,5 - 2,5 % Aluminium, Rest Kupfer und üblichen Verunreinigungen besteht.
2. Kupfer-Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis maximal 5 % Nickel enthält.
3. Kupfer-Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis maximal 5 % Zinn enthält.
4. Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis maximal 3 % Eisen enthält.
5. Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis maximal 2 % Magnesium enthält.
6. Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis maximal 0,1 % Arsen enthält.

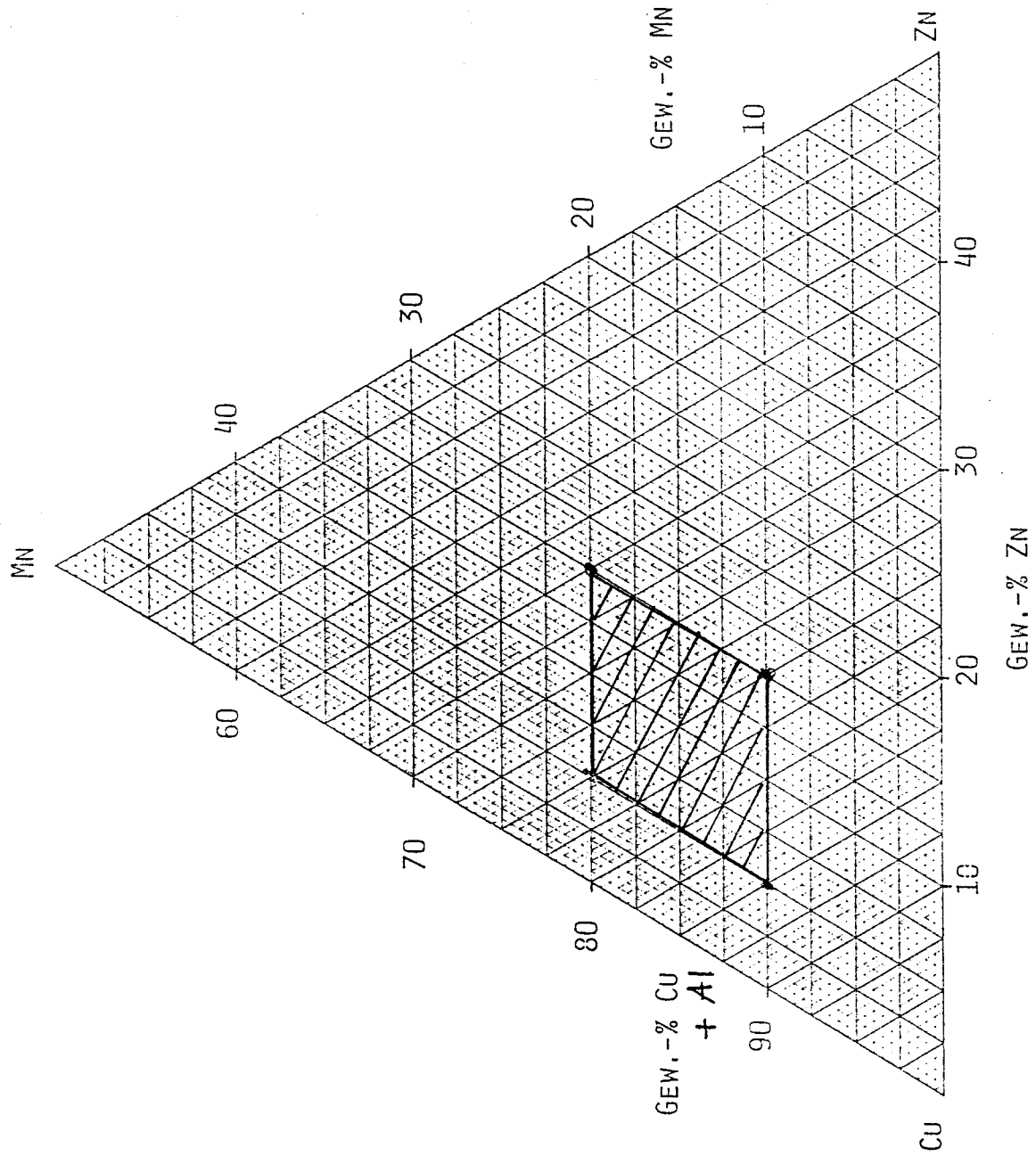
7. Kupfer-Legierung nach den Ansprüchen 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
daß der Gesamtgehalt der Elemente Nickel, Zinn, Eisen, Magnesium und Arsen maximal 10 % beträgt.
- 5 8. Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß sie bis maximal 4 % organische oder anorganische, spanbrechende Zusätze enthält.
9. Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß sie bis maximal 4 Volumen-% Poren und/oder andere Fehlstellen als spanbrechende Strukturele-
mente enthält.
- 10 10. Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,
daß der Kupfer-Gehalt mindestens 70 % beträgt.
11. Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
15 daß der Kupfer-Gehalt mindestens 75 % beträgt.
12. Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet,
daß der Kupfer-Gehalt mindestens 80 % beträgt.
- 20 13. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstel-
lung von Gegenständen, die durch Tiefziehoperationen oder unter Kaltumformung, wie z. B. durch
Prägen hergestellt werden, wie z. B. Knöpfe, Schnallen, Hohlwaren, Stempel oder Besteckwaren.
- 25 14. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstel-
lung von Gegenständen, die auf der menschlichen Haut getragen oder mit ihr längere Zeit in
Berührung kommen können, wie Schmuckgegenstände, Kleidungsverschlüsse, insbesondere Vers-
schlußhaken, Reißverschlüsse oder Druckknöpfe.
- 30 15. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstel-
lung von Gegenständen für den Transport oder die Lagerung von Lebensmitteln oder zur Herstellung
von Gerätschaften für die Herstellung und Bereitstellung von Lebensmitteln.
- 35 16. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstel-
lung von Gegenständen, die bei ihrem bestimmungsgemäßen Gebrauch kein Nickel oder nicht mehr
als 0,1 µg Nickel pro cm² und Woche aus ihrer Oberfläche abgeben dürfen.

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 16, 21. April 1980, Columbus, Ohio, US; abstract no. 133678, TAKEUCHI, ISAO ET AL 'White copper alloys for construction and ornament' * Zusammenfassung * & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 3, no. 157 (C-068) 22. Dezember 1979 * Zusammenfassung * & DATABASE WPI 1979 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85023B * Zusammenfassung * & JP-A-54 132 424 (TAKEUCHI, ISAO; MORIKAWA, MASAKI; KISHIDA, KUNIO; HASEGAWA, TETSUJI; TA) 15. Oktober 1979 ---	1-11, 13-16	C22C9/05
A	DE-B-12 56 426 (LIPS N.V.) * Ansprüche 1-3 * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C22C
A	DD-A-159 552 (VEB DIESELMOTORENWERK ROSTOCK) * Ansprüche 1,2 * ---	1	
A	US-A-3 297 437 (L.BOSMAN) * Anspruch 1 * ---	1	
D,A	FR-A-918 446 (THE NEW JERSEY ZINC COMPANY) * Anspruch 1 * ---	1	
D,A	EP-A-0 545 231 (WIELEND-WERKE AG) * Anspruch 1 * ---	1	
A	EP-A-0 238 859 (WILLIAM PRYM-WERKE GMBH) * Seite 1, Absatz 2 * ---	1	
A	DE-A-34 27 740 (DIEHL GMBH) * Anspruch 1 * ---	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. September 1994	Prüfer Gregg, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 6107

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	JOURNAL OF METALS - JOM, Bd.25, Januar 1973, NEW YORK US Seiten 24 - 29 D.E.TYLER ET AL 'MANGANESE IN COPPER BASED ALLOYS'		
A	--- GIESSEREI-RUNDSCHAU, Bd.38, Nr.9/10, 1991 Seiten 17 - 25 P.RUDDECK 'BEITRAG ZUR METALLURGISCHEN HERSTELLUNG UND ZUM EINSATZ HOCHFESTER CUAL-GUSSLEGIERUNGEN'		
A	--- GIESSEREITECHNIK, Bd.32, Nr.8, 1986 Seiten 255 - 257 P. RUDDECK ET AL 'DER EINFLUSS DES LEGIERUNGSELEMENTS ALUMINIUM AUF DEN GEFUEGEAUFBAU UND EIGENSCHAFTEN VON CUAL-GUSSLEGIERUNGEN'		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschließdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	6. September 1994		Gregg, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	