

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 695 810 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.02.1996 Patentblatt 1996/06

(51) Int. Cl.⁶: **C22C 9/00**

(21) Anmeldenummer: **95103826.4**

(22) Anmeldetag: **16.03.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
PT SE**

(30) Priorität: **06.07.1994 DE 4423635**

(71) Anmelder: **William Prym GmbH & Co. KG
D-52224 Stolberg (DE)**

(72) Erfinder: **Prym, Michael
D-52224 Stolberg (DE)**

(74) Vertreter: **Mentzel, Norbert, Dipl.-Phys.
D-42275 Wuppertal (DE)**

(54) **Korrosionsbeständige Kupferlegierung**

(57) Bei einer korrosionsbeständigen Kupferlegierung für Rohrleitungen, Behälter od. dgl. kommt es darauf an, insbesondere gegenüber aggressivem Wasser eine hohe Korrosionsbeständigkeit zu erzielen. Dazu werden dem Kupfer folgende Legierungsbestandteile zugesetzt, und zwar mit folgenden Gewichts-Prozenten der Gesamtmischung: Aluminium von 0,1 bis 6,0%, Zink von 1,0 bis 6,0%, Arsen und/oder Phosphor von 0,04 bis 0,1% und schließlich Nickel und/oder Chrom von 0,1 bis 8,0%. Der Rest sind übliche Verunreinigungen.

EP 0 695 810 A1

Beschreibung

Die Erfindung richtet sich auf eine Kupferlegierung für Rohrleitungen, Behälter od. dgl., die mit einem flüssigen Medium, insbesondere mit aggressivem Wasser, in Berührung kommt. Bisher wurde in solchen Fällen ein sauerstoffreies Kupfer eingesetzt, welches für Löt-Arbeiten durch seinen Phosphorgehalt günstig ist und üblicherweise als "SF-Cu" bezeichnet wird. Dieses SF-Cu hielt aber, wie noch näher gezelgt wird, den Korrosionsbelastungen nicht ausreichend stand.

Aggressive Wässer, wie Brauchwasser, Seewasser aber auch das unter heutigen Umweltbelastungen anfallende Trinkwasser, stellen hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit einer Kupferlegierung. Man stellt einen Lochfraß aber auch eine gleichmäßige, auf die Metalloberfläche wirkende Flächenkorrosion fest, die mit einem Abtrag der obersten Metallschicht verbunden ist. Im Wasser ergeben sich dann die Metallionen, die ihrerseits schädliche Wirkungen hervorrufen können. Dies macht sich besonders bei Wässern bemerkbar, die aufgrund ihrer Verunreinigungen ohnehin bereits niedrigen Grenzwerten unterliegen.

Es ist bereits bekannt (EP- 0 238 859 - A1), einen korrosionsbeständigen Kupferwerkstoff für Rohrleitungen, Behältnisse od. dgl. zu entwickeln, die alternativ zu Aluminium auch Silizium und zusätzlich noch Titan und/oder Niob sowie Germanium und/oder Gallium als Legierungswerkstoff aufwiesen. Dieser hatte zwar bereits bessere Korrosionseigenschaften, die aber in der Praxis noch nicht restlos befriedigten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde eine Kupferlegierung für Rohrleitungen, Behälter od. dgl. zu entwickeln, die insbesondere gegenüber aggressivem Wasser einen ausreichenden Korrosionswiderstand gegenüber Lochfraß und gegenüber Flächenkorrosion aufweist. Dies wird erfindungsgemäß durch die im Kennzeichen des Anspruches 1 angeführten Legierungsbestandteile erreicht, wenn diese in den dort angegebenen Gewichts-Prozenten angewendet werden. Diese Legierungsbestandteile kommen zum Kupfer hinzu, welches übliche Verunreinigungen aufweisen kann.

Wie anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert wird, kann gegenüber den bisherigen Kupferlegierungen ein deutlich besseres Korrosionsverhalten bei ähnlich guter oder sogar noch besserer Verarbeitbarkeit im Fertigungsprozeß erreicht werden. Besonders gute Ergebnisse ergeben sich bei einer Zusammensetzung der Kupferlegierung gemäß Anspruch 2.

Als "Legierungs-Variante I" soll eine Kupferlegierung mit folgenden Gewichts-Prozenten der Gesamtmischung verwendet werden: 96,75% Cu; 1,23% Al; 1,05% Zn; 0,40% Ni; 0,26% Cr; 0,11% P und Rest Verunreinigungen. Daraus wurden Rohrabschnitte mit den Abmessungen 22 x 1 mm hergestellt und in unterschiedlichem Wasser mit dem bekannten SF-Cu verglichen.

Fig. 1 zeigt die Ergebnisse. Dort ist der Massenverlust dieser Legierungs-Variante I als schwarze Säule dargestellt, im Vergleich mit der punktschraffierten Säule

des SF-Cu, und zwar in zwei verschiedenen Elektrolyten nach einer Betriebsdauer von 140 Tagen. Dieser Elektrolyt wurde im Kreislaufsystem umgewälzt. Die Ergebnisse zeigen, daß der Massenverlust bei der Erfindung beträchtlich reduziert ist. Bei dem verwendeten Elektrolyt I handelt es sich um ein weiches, wenig gepuffertes Oberflächenwasser, das von pH = 8,5 bis 9,8 auf pH = 6 angesäuert wurde. Die Säurekapazität war auf $K_s 4.3 = 0,5$ mmol/l eingestellt. Der Elektrolyt II ist durch Zugabe von Anionen zu dem Elektrolyten I in einer dem Trinkwasser entsprechenden Konzentration eingestellt worden.

In der Tabelle der Fig. 2 sind die Ergebnisse aus einem Versuch in der Praxis wiedergegeben. Hier sind die Korrosionserscheinungen von SF-Cu und der Legierungs-Variante I bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen nach 257 Tagen berücksichtigt. Während sich bei SF-Cu maximal Lochtiefen von 15 bis 25 μ m in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen ergeben, gab es bei der erfindungsgemäßen Kupferlegierung keinerlei Ansätze für einen Lochfraß. Auch die Verhältnisse beim Flächenabtrag sind für die Erfindung deutlich günstiger.

In Fig. 3 ist das freie Korrosionspotential von SF-Cu und der erwähnten Legierungs-Variante I unter den in der Tabelle von Figur 2 angegebenen Betriebsbedingungen nach einer Betriebsdauer von 400 Stunden gezeigt. Bei der Erfindung ergeben sich, wie ersichtlich, wesentlich höhere Korrosionspotentiale, was die bessere Korrosionsbeständigkeit der Erfindung erklärt.

In Fig. 4 sind einige Ergebnisse von Vergleichsversuchen in Meerwasser nach einer Betriebsdauer von 140 Tagen gezeigt, wobei der Versuch in einem Kreislaufsystem ausgeführt wurde. Hierbei wurde wieder die erfindungsgemäße Legierungs-Variante I mit dem bekannten SF-Cu und noch mit einer weiteren Legierungskomponente in Vergleich gesetzt. Wie ersichtlich, besitzt die erfindungsgemäße Kupferlegierung auch in diesem Fall bessere Korrosionseigenschaften.

Patentansprüche

1. Korrosionsbeständige Kupferlegierung für Rohrleitungen, Behälter od. dgl. insbesondere für aggressives Wasser ,
dadurch gekennzeichnet,
daß dem Kupfer Legierungsbestandteile in folgenden Gewichts-Prozenten der Gesamtmischung zugesetzt sind:

- (a) Aluminium von 0,1 bis 6,0%
- (b) Zink von 1,0 bis 6,0%
- (c) Arsen und/oder Phosphor von 0,04 bis 0,1%
- (d) Nickel und/oder Chrom von 0,1 bis 8,0%,

wobei die Prozentangaben bei (c) und (d) sich auf die Summe der beiden Bestandteile der jeweiligen Mischungskomponenten richten.

2. Kupferlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kupfer folgende Legierungsbestandteile zugesetzt sind:

- (a) Aluminium von 0,1 bis 3,0% 5
- (b) Zink von 1,0 bis 3,0%
- (c) Arsen und/oder Phosphor von 0,04 bis 0,1%
- (d) Nickel und/oder Chrom von 0,1 bis 2,0%.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

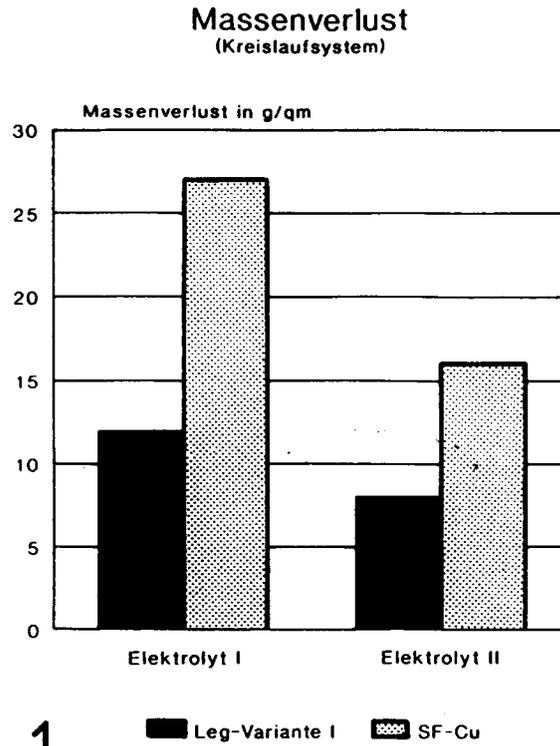


FIG. 1

Korrosionserscheinungen Praxisversuchsstand

	Betriebsbedingungen	SF - Cu	Leg.-Var. I
Flächenabtrag	Konstanter Durchfluß	50 - 80 %	< 50 %
	Stagnation	50 - 80 %	< 50 %
	Intermittierend	80 - 100 %	< 50 %
Max Lochtiefen	Konstanter Durchfluß	20 µm	-
	Stagnation	25 µm	-
	Intermittierend	15 µm	-

FIG. 2

Freies Korrosionspotential in mV(H)

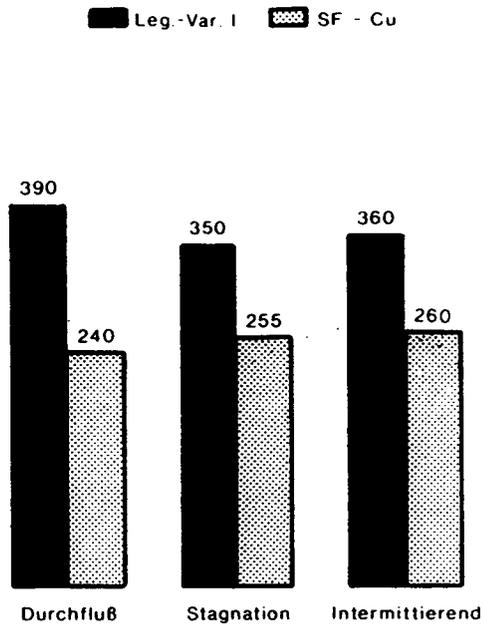


FIG. 3

Massenverlust
(Meerwasser)

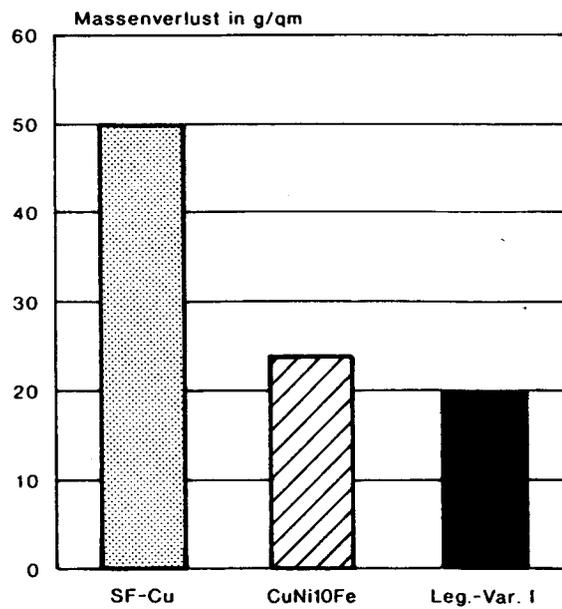


FIG. 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 3826

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Week 7622 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 76-40739x & JP-A-511 043 313 (KOBE STEEL KK) , 15.April 1976 *Tabelle 1* * Zusammenfassung * ---	1,2	C22C9/00
X	DATABASE WPI Week 7527 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-45223w & JP-A-50 026 717 (KOBE STEEL) , 19.März 1975 *Tabelle 1* * Zusammenfassung * ---	1,2	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10 no. 345 (C-386) ,20.November 1986 & JP-A-61 147831 (NIPPON MINING CO. LTD.) 5.Juli 1986, *Tabelle 1, Beispiel 5* * Zusammenfassung * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C22C
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12 no. 82 (C-481) ,15.März 1988 & JP-A-62 218534 (FURUKAWA ELECTRIC CO. LTD.) 25.September 1987, *Tabelle 1* * Zusammenfassung * ---	1,2	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11 no. 63 (C-406) ,26.Februar 1987 & JP-A-61 221344 (SUMITOMO LIGHT METAL IND. LTD.) 1.Oktober 1986, * Zusammenfassung * ---	1,2	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 10.Oktober 1995	Prüfer Badcock, G
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 : nichtschriftliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 3826

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7 no. 114 (C-166) ,18.Mai 1983 & JP-A-58 034153 (FURUKAWA DENKI KOGYO KK) 28.Februar 1983, * Zusammenfassung * ---	1,2	
A	EP-A-0 579 904 (WIELAND-WERKE AG) 26.Januar 1994 *Seite 1, Zeile 9-16* -----	1,2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Recherchenort	Abchlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	10.Oktober 1995	Badcock, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)