



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 273 671 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.01.2003 Patentblatt 2003/02

(51) Int Cl.7: **C22C 9/04, C22F 1/08**

(21) Anmeldenummer: **02015027.2**

(22) Anmeldetag: **05.07.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder: **Gaag, Norbert, Dr.**
91207 Lauf (DE)

(74) Vertreter: **Hofmann, Gerhard, Dipl.-Ing.**
Patentassessor
Stephanstrasse 49
90478 Nürnberg (DE)

(30) Priorität: **05.07.2001 DE 10132055**

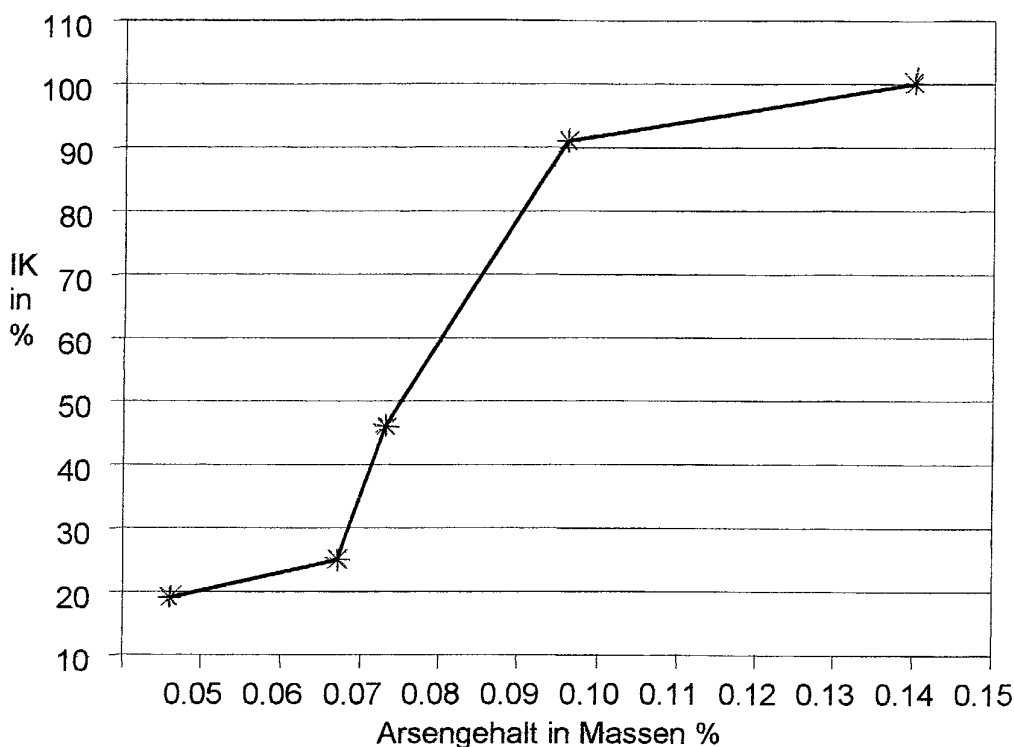
(71) Anmelder: **Diehl Metall Stiftung & Co. KG**
90552 Röthenbach (DE)

(54) **Entzinkungsbeständige Kupfer-Zink-Legierung sowie Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf eine entzinkungsbeständige Kupfer-Zink-Legierung, insbesondere zur Anwendung im Sanitärbereich, sowie ein Herstellungsverfahren hierfür. Die Kupfer-Zink-Legierung umfasst 50 bis 80 Gew.-% Kupfer, 0,5 Gew.-% Blei, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Arsen, 0,03 bis weniger als 0,3 Gew.-%

Silizium, 0 bis 0,3 Gew.-% Eisen, 0 bis 0,04 Gew.-% Mangan, als Rest Zink sowie nicht vermeidbare Verunreinigungen, wobei das wirksame Kupfer-Äquivalent 60 bis 70 Gew.-% beträgt. Die Kupfer-Zink-Legierung weist eine hohe Beständigkeit gegen Entzinkung und interkristalline Korrosion auf.

Figur 1



EP 1 273 671 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine entzinkungsbeständige Kupfer-Zink-Legierung, die sich insbesondere für Anwendungen im Sanitärbereich, z.B. für Trinkwasserarmaturen, Trinkwasserrohre oder Rohrbinder eignet. Die Erfindung betrifft weiter ein Herstellungsverfahren für eine derartige Kupfer-Zink-Legierung.

[0002] Gebräuchliche Kupfer-Zink-Legierungen, auch Messing oder Messinglegierungen genannt, können in zwei verschiedenen metallischen Phasen auftreten. In der sogenannten α -Phase weist die Messinglegierung eine fcc (Face - Centered - Cubic) Struktur auf, während sie in der β -Phase eine Bcc (Body - Centered - Cubic) Struktur besitzt. Im Phasendiagramm einer Messinglegierung tritt die reine α -Phase bei einem Kupferanteil von mehr als 62 Gew.-% auf. Bei einem Anteil von Kupfer zwischen 54 und 62 Gew.-% liegt die Messinglegierung mit Anteilen sowohl der α - als auch der β -Phase vor. Bei Vorhandensein von zusätzlichen metallischen Komponenten verschieben sich die oben genannten Phasengrenzen.

[0003] Für Sanitäranwendungen muss eine Messinglegierung aufgrund des ständigen Wasserkontakts eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Messing, und auch Kupfer, bildet in wässrigen, schwach sauren bis alkalischen Elektrolytlösungen Deckschichten aus Kupferoxid, die in der Regel einen gewissen Schutz gegen allgemeine Korrosion bieten. In weichen, chloridhaltigen Wässern kann bei Messinglegierungen eine besondere Korrosionsform auftreten, die als Entzinkung bezeichnet wird. Dabei wird das Zink aus der Messinglegierung herausgelöst, und es bleibt ein poröser Kupferschwamm zurück. Weiter wird die β -Phase stärker angegriffen als die α -Phase, da Erstere gegenüber der Letzteren weniger elektropositiv ist.

Zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit einer Messinglegierung ist es daher bekannt, durch eine Wärmebehandlung bei der Herstellung die Ausbildung einer β -Phase möglichst zu verhindern. Weiter ist es auch bekannt, einer Messinglegierung zusätzliche metallische Komponenten beizumengen, die die α -Phase vor Entzinkung schützen. Als derartige metallische Komponenten sind aus der WO 89/08725 Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut und Silizium bekannt. Aus der DE 197 22 827 A1 ist das Hinzufügen von Arsen oder Phosphor zu einer Messinglegierung bekannt.

[0004] Das Hinzufügen einer einzelnen weiteren metallischen Komponente kann jedoch andere charakteristische Merkmale der Messinglegierung drastisch verändern. So verbessert gemäß der WO 89/08725 der Zusatz Arsen zwar den Korrosionsschutz für die α -Phase, verschlechtert jedoch bei Vorhandensein von α - und β -Phase die Korrosionsbeständigkeit gegenüber sulfathaltigen Wässern. Da die Zusammensetzung von Trinkwasser, d. h. die Art und die Konzentration der darin gelösten Ionen, stark von seiner geographischen Herkunft abhängig ist, bedarf es langwieriger Untersuchungen für eine Zusammensetzung einer Messinglegierung, die selbst nach jahrzehntelangem Gebrauch und Kontakt mit Wasser nicht korrodiert.

[0005] Als entzinkungsarme und korrosionsbeständige Messinglegierung ist aus der WO 89/08725 eine Kupfer-Zink-Legierung bekannt, die bis zu 0,8 Gew.-% Nickel, zwischen 0,5 und 3 Gew.-% Blei, zwischen 0,3 und 1 Gew.-% Silizium und zwischen 0,07 und 0,8 Gew.-% Eisen enthält. Arsen wird prinzipiell störend erachtet, da eine interkristalline Korrosion fördernd, weshalb sein Anteil unter 0,02 Gew.-% liegen soll.

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es, eine Kupfer-Zink-Legierung anzugeben, die eine besonders hohe Beständigkeit gegenüber einer Entzinkung und einer interkristallinen Korrosion aufweist, und sich insbesondere für Anwendungen im Sanitärbereich eignet. Weiter ist es Aufgabe der Erfindung, ein Herstellungsverfahren für eine derartige Kupfer-Zink-Legierung anzugeben.

[0007] Die erstgenannte Aufgabe wird für eine Kupfer-Zink-Legierung erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass diese 50 bis 80 Gew.-% Kupfer, 0 bis 5 Gew.-% Blei, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Arsen, 0,03 bis weniger als 0,3 Gew.-% Silizium, 0 bis 0,3 Gew.-% Eisen, 0 bis 0,04 Gew.-% Mangan, als Rest Zink sowie nicht vermeidbare Verunreinigungen umfasst, und dass das wirksame Kupfer-Äquivalent 60 bis 70 Gew.-% beträgt.

[0008] Mit dem Kupfer-Äquivalent oder dem wirksamen Kupfergehalt berücksichtigt man die Wirkungen der unterschiedlichen Legierungselemente bei Messinglegierungen bezüglich der Gefügeausbildung. Ist beispielsweise Blei oder Eisen in der Kupfer-Zink-Legierung enthalten, so addieren sich deren Anteile hinsichtlich der Wirksamkeit zu dem tatsächlichen Kupfer-Anteil. In diesem Fall ist der tatsächliche Kupfer-Anteil niedriger als das wirksame Kupfer-Äquivalent. Beträgt das wirksame Kupfer-Äquivalent etwa 60 Gew.-% und ist zusätzlich ein Blei-Anteil von 2 Gew.-% enthalten, so beträgt der tatsächliche Kupfer-Anteil $(1-0,02) \times 60 \text{ Gew.-%} = 58,8 \text{ Gew.-%}$.

[0009] Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Kupfer-Zink-Legierung mit der genannten Zusammensetzung sowohl eine hohe Entzinkungs-Beständigkeit aufweist als auch eine sehr geringe interkristalline Korrosion, im folgenden IK genannt, zeigt. Die Erfindung geht dabei von der Erkenntnis aus, dass ein bestimmter Gehalt an Arsen entscheidend für das Vermeiden der interkristallinen Korrosion ist. Weiter geht die Erfindung davon aus, dass Eisen für die Korrosionsbeständigkeit der Messinglegierung nicht erforderlich ist, sondern störend wirkt. Der störende Einfluss von Eisen lässt sich jedoch in begrenztem Umfang durch die Zugabe von Silizium vermeiden.

[0010] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den Unteransprüchen 2-5.

[0011] Die Aufgabe hinsichtlich des Herstellungsverfahrens für eine Kupfer-Zink-Legierung, wobei die Ausgangsmaterialien gemäß der gewünschten Zusammensetzung gemischt, geschmolzen und zu einer metallischen Legierung

gegossen werden, und wobei die metallische Legierung zur Ausbildung der α -Phase bei 500 - 650 °C geglüht wird, wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die geglühte metallische Legierung mittels Kühlmitteln aktiv abgekühlt wird.

[0012] Umfangreiche Untersuchungen haben ergeben, dass sich die Beständigkeit der Legierung gemäß den Merkmalen von Patentanspruch 1 gegen interkristalline Korrosion weiter verbessern lässt, wenn die geglühte Legierung mittels Kühlmitteln aktiv abgekühlt wird. Ein solches aktives Abkühlen zur Beschleunigung des natürlichen Abkühlens, wobei keine zusätzlichen Hilfsmittel eingesetzt werden, kann beispielsweise mittels eines Kühlgebläses geschehen oder aber es kann durch Abschrecken rasch abgekühlt werden. Ein derartiges Abschrecken kann beispielsweise mittels eines Wasserbads erfolgen. Bei Verwendung eines Kühlgebläses kann die Kühlbehandlung als Durchlaufkühlung für größere Stückzahlen oder Mengen ausgebildet werden.

[0013] Wird eine derart hergestellte Kupfer-Zink-Legierung durch Kaltverformen weiterbehandelt, so hat es sich gezeigt, dass hierdurch die Beständigkeit gegen eine interkristalline Korrosion abnimmt. Dies lässt sich vorteilhafterweise vermeiden, wenn die kaltverformte Legierung für 10 min bis 2 Stunden bei einer Temperatur zwischen 250 und 600 °C einer Entspannungsglühung unterzogen wird.

[0014] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand der folgenden Versuche, Zeichnungen und Tabellen näher erläutert. Dabei zeigen:

Figur 1: Die prozentuale Anfälligkeit für interkristalline Korrosion verschiedener Versuchslegierungen in Abhängigkeit vom Arsengehalt,

Figur 2: die prozentuale Anfälligkeit für interkristalline Korrosion verschiedener Versuchslegierungen in Abhängigkeit vom jeweiligen Mangangehalt und

Figur 3: die Abgabe von Blei an Trinkwasser einer Versuchslegierung gegenüber Legierungen des Standes der Technik in Abhängigkeit von der Zeit.

[0015] Es wurden insgesamt 44 Kupfer-Zink-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung dieser 44 Versuchslegierungen hinsichtlich Kupfer, Blei, Arsen, Eisen, Silizium, Mangan, Aluminium und Zink aufgeführt. Für die jeweilige metallische Komponente jeder Legierung ist der Soll- und der Ist-Anteil in Gew.-% wiedergegeben. Die Versuchslegierungen sind jeweils mit vierstelligen Ziffern bezeichnet. Diese Bezeichnung wird im folgenden für die jeweilige Legierung verwendet.

[0016] Die in Tabelle 1 aufgeführten Versuchslegierungen wurden wie folgt hergestellt:

1. Gießen der aufgeschmolzenen Legierung bei einer Temperatur von 1050 bis 1100 °C in eine Stahkokille der Abmessungen 110 mm x 40 mm
2. Abfräsen der Probe auf eine Dicke von 14 mm
3. Abwalzen der Probe auf 5 mm, mit Zwischenglühungen für jeweils 1 Stunde bei Temperaturen von etwa 700 °C
4. α -Glühen für 2 Stunden bei einer Temperatur von 550 Grad Celsius

Tabelle 1:

Soll- und Ist-Zusammensetzungen der Versuchslegierungen in Gew.-%									
Leg.-Nr.		Cu	Pb	As	Fe	Si	Mn	Al	Zn
2088	Soll	62,4	2,6	0,04	--	--	--		Rest
	Ist	62,6	2,66	0,046	0,01	< 0,005	< 0,005		Rest
2089	Soll	62,4	2,6	0,07	--	--	--		Rest
	Ist	62,65	2,66	0,073	0,01	< 0,005	< 0,005		Rest
2090	Soll	62,4	2,6	0,14	--	--	--		Rest
	Ist	62,53	2,65	0,14	0,01	< 0,005	< 0,005		Rest
2094	Soll	62,4	2,6	0,07	0,14	0,08	--		Rest
	Ist	62,59	2,66	0,074	0,14	0,058	< 0,005		Rest
2102	Soll	64	2,66	0,06	0,10	0,2	--		Rest
	Ist	64,01	2,59	0,062	0,10	0,20	< 0,005		Rest

EP 1 273 671 A1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Soll- und Ist-Zusammensetzungen der Versuchslegierungen in Gew.-%									
Leg.-Nr.		Cu	Pb	As	Fe	Si	Mn	Al	Zn
2106	Soll	63,7	2,6	0,06	0,2	0,2	--		Rest
	Ist	63,8	2,64	0,068	0,17	0,18	<0,005		Rest
2131	Soll	62,4	2,6	0,08	--	--	--		Rest
	Ist	62,23	2,66	0,096	0,02	< 0,005	< 0,005		Rest
2132	Soll	62,4	2,6	0,09	--	--	--		Rest
	Ist	62,66		0,067	0,01	< 0,005	< 0,005		Rest
2133	Soll	64,38	2,6	0,06	--	0,2	--		Rest
	Ist	64,72		0,066	0,01	0,19	< 0,005		Rest
2134	Soll	68,0	2,6	0,06	0,10	0,60	--		Rest
	Ist	67,84		0,064	0,11	0,61	< 0,005		Rest
2135	Soll	82,2	2,6	0,06	--	2,0	--		Rest
	Ist	81,55		0,064	0,01	1,97	< 0,005		Rest
2136	Soll	81,89	2,6	0,06	0,10	2,0	--		Rest
	Ist	81,41		0,062	0,093	1,97	< 0,005		Rest
2156	Soll	65,0	2,0		0,2	0,5			Rest
2157	Soll	65,0	2,0	0,06	0,2	0,5			Rest
2158	Soll	65,0	2,0	0,06	--	0,5			Rest
2159	Soll	62,5	2,0	0,06	0,1	--	--	--	Rest
	Ist	62,59		0,067	0,082	0,004	< 0,002	< 0,002	Rest
2160	Soll	62,5	2,0	0,06	0,1	0,01	-	--	Rest
	Ist	62,46		0,064	0,097	0,009	< 0,002	< 0,002	Rest
2161	Soll	62,5	2,0	0,06	0,1	0,03	--	--	Rest
	Ist	63,2		0,065	0,079	0,024	< 0,002	< 0,002	Rest
2162	Soll	63,08	2,0	0,06	0,1	0,06	--	--	Rest
	Ist	63,26		0,054	0,089	0,053	< 0,002	< 0,002	Rest
2163	Soll	63,9	2,0	0,06	0,1	0,1	--	--	Rest
	Ist	64,24		0,065	0,092	0,097	< 0,002	< 0,002	Rest
2164	Soll	65,88	2,0	0,06	0,1	0,2	--	--	Rest
	Ist	65,86		0,064	0,10	0,18	< 0,002	< 0,002	Rest
2165	Soll	67,88	2,0	0,06	0,1	0,3	--	--	Rest
	Ist	67,96		0,060	0,098	0,28	< 0,002	< 0,002	Rest
2166	Soll	71,88	2,0	0,06	0,1	0,5	--	--	Rest
	Ist	71,98		0,060	0,089	0,47	< 0,002	< 0,002	Rest
2167	Soll	75,87	2,0	0,06	0,1	0,7	--	--	Rest
	Ist	75,93		0,060	0,088	0,67	< 0,002	< 0,002	Rest
2168	Soll	66,51	2,0	0,06	--	0,2	0,01	--	Rest
	Ist	66,73		0,065	0,010	0,19	0,006	< 0,002	Rest

EP 1 273 671 A1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Soll- und Ist-Zusammensetzungen der Versuchslegierungen in Gew.-%									
Leg.-Nr.		Cu	Pb	As	Fe	Si	Mn	Al	Zn
2169	Soll	66,54	2,0	0,06	--	0,2	0,03	--	Rest
	Ist	66,70		0,062	0,009	0,19	0,017	< 0,002	Rest
2170	Soll	66,16	2,0	0,06	--	0,2	0,06	--	Rest
	Ist	66,25		0,064	0,009	0,19	0,037	< 0,002	Rest
2171	Soll	65,88	2,0	0,06	--	0,2	0,1	--	Rest
	Ist	66,00		0,062	0,009	0,19	0,055	< 0,002	Rest
2172	Soll	65,67	2,0	0,06	0,1	0,2	0,03	--	Rest
	Ist	66,08		0,060	0,085	0,19	0,003	< 0,002	Rest
2173	Soll	65,46	2,0	0,06	0,1	0,2	0,06	--	Rest
	Ist	65,69		0,065	0,069	0,19	0,003	< 0,002	Rest
2174	Soll	66,81	2,0	0,06	0,1	0,2	--	0,3	Rest
	Ist	66,72		0,062	0,080	0,18	0,003	0,30	Rest
2175	Soll	61,3	2,0	0,08	0,1	--	--	--	Rest
	Ist	61,85	1,77	0,084	0,073	< 0,002	< 0,002	< 0,002	Rest
2176	Soll	61,3	2,0	0,08	0,08	--	--	--	Rest
	Ist	61,85	1,62	0,087	0,057	< 0,002	< 0,002	< 0,002	Rest
2177	Soll	61,3	2,0	0,08	0,05	--	--	--	Rest
	Ist	61,68	1,67	0,084	0,049	< 0,002	< 0,002	< 0,002	Rest
2178	Soll	61,2	2,0	0,08	0,08	-	0,03	-	Rest
	Ist	61,51	1,83	0,090	0,065	< 0,002	0,005	< 0,002	Rest
2179	Soll	61,2	2,0	0,08	0,08	--	0,06	--	Rest
	Ist	61,40	1,71	0,088	0,069	< 0,002	0,025	< 0,002	Rest
2180	Soll	61,3	2,0	0,05	0,03	--	--	--	Rest
	Ist	61,42	1,98	0,058	0,021	< 0,002	< 0,002	< 0,002	Rest
2181	Soll	61,3	2,0	0,05	0,06	--	--	--	Rest
	Ist	61,52	1,85	0,047	0,050	< 0,002	< 0,002	< 0,002	Rest
2182	Soll	62,8	2,0	0,05	0,2	0,2	--	0,3	Rest
	Ist	62,87	1,73	0,056	0,13	0,19	< 0,002	0,31	Rest
2183	Soll	62,75	2,0	0,05	0,2	0,2	0,03	0,3	Rest
	Ist	62,72	1,84	0,059	0,13	0,19	0,027	0,32	Rest
2184	Soll	62,7	2,0	0,05	0,2	0,2	0,06	0,3	Rest
	Ist	62,70	1,70	0,058	0,11	0,19	0,051	0,32	Rest
2185	Soll	62,6	2,0	0,05	0,2	0,2	0,1	0,3	Rest
	Ist	62,35	2,01	0,053	0,13	0,19	0,032	0,32	Rest
2186	Soll	61,3	2,0	0,05	0,06	0,01	--	--	Rest
	Ist	61,35	2,0	0,059	0,048	0,010	< 0,003	< 0,002	Rest

EP 1 273 671 A1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Soll- und Ist-Zusammensetzungen der Versuchslegierungen in Gew.-%									
Leg.-Nr.		Cu	Pb	As	Fe	Si	Mn	Al	Zn
2187	Soll	61,2	2,0	0,05	0,1	0,01	--	--	Rest
	Ist	61,32	1,99	0,059	0,072	0,009	< 0,003	< 0,002	Rest

[0017] Es wurden folgende Versuche hinsichtlich einer Optimierung der Zusammensetzung durchgeführt:

Versuch 1:

[0018] Für jede der in Tabelle 1 aufgeführten Versuchslegierungen wurde ein Entzinkungstest gemäß ISO 6509 durchgeführt. Dabei wird der Entzinkungsgrad der jeweiligen Legierung nach einer vordefinierten Versuchsdurchführung in korrodierenden Flüssigkeiten durch Messung einer maximalen Entzinkungstiefe in μm ermittelt. Die auf diese Art und Weise ermittelte maximale Entzinkungstiefe ist ein Maß für die Entzinkungsanfälligkeit der untersuchten Versuchslegierung. Je größer die maximale Entzinkungstiefe der jeweiligen Versuchslegierung ist, um so größer ist deren Anfälligkeit für eine Entzinkung.

[0019] Die jeweils gemäß ISO 6509 ermittelten maximalen Entzinkungstiefen sind in Tabelle 2 für die Versuchslegierungen wiedergegeben.

Versuch 2:

[0020] Der Test gemäß ISO 6509 zur Feststellung der Entzinkungsbeständigkeit arbeitet mit einer hinsichtlich der Entzinkung sehr aggressiven Elektrolytlösung, die zum Feststellen der IK, die auf sehr feine Potentialunterschiede zwischen den Korngrenzen und der Kornfläche zurückzuführen ist, nicht geeignet ist.

[0021] Aus diesem Grund wurden alle Versuchslegierungen solchen Versuchsbedingungen ausgesetzt, von denen bekannt ist, dass diese zur interkristallinen Korrosion führen. Hierzu wurden beispielsweise Versuche mit Ammoniumchlorid-haltigen Lösungen unter definierten Bedingungen durchgeführt. Der Grad der interkristallinen Korrosion wurde in Relation zu dem Grad der interkristallinen Korrosion einer CuZn36 Pb2As-Legierung gesetzt, deren bekannte interkristalline Korrosion als 100 % gesetzt wurde. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Spalte 2 der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

IK-Anfälligkeit der Versuchslegierungen und maximale Entzinkungstiefe(nach ISO 6509)		
Leg.-Nr.	IK-Anfälligkeit im Vergleich zu CuZn36Pb2As in %	Maximale Entzinkungstiefe nach ISO 6509 in μm
2088	19	13
2089	46	12
2090	100	15
2094	30	6
2102	8	0
2106	24	12
2131	91	0
2132	25	0
2133	10	0
2134	10	0
2135	65	0
2136	27	0
2156	5	212

EP 1 273 671 A1

Tabelle 2: (fortgesetzt)

IK-Anfälligkeit der Versuchslegierungen und maximale Entzinkungstiefe(nach ISO 6509)			
	Leg.- -Nr.	IK-Anfälligkeit im Vergleich zu CuZn36Pb2As in %	Maximale Entzinkungstiefe nach ISO 6509 in µm
5	2157	7	18
	2158	7	0
10	2159	100	0
	2160	100	0
	2161	17	0
	2162	13	0
15	2163	10	0
	2164	8	0
	2165	23	0
20	2166	15	0
	2167	18	0
	2168	18	0
	2169	17	0
25	2170	48	0
	2171	100	0
	2172	10	0
30	2173	11	0
	2174	10	0
	2175	88	50
	2176	96	46
35	2177	100	75
	2178	100	45
	2179	83	60
40	2180	42	80
	2181	42	95
	2182	33	40
	2183	58	34
45	2184	42	38
	2185	46	54
	2186	21	62
50	2187	33	108

Versuch 3:

[0022] Es wurde in Anlehnung an NSF-Standard 61, 1994 (Drinking Water Systems Components-Health Effects; NSF International Standard 61, Section 9, March 1994) die Blei-Abgabe an Trinkwasser untersucht. Dabei wurde als Ausführungsbeispiel der Erfindung eine Messinglegierung mit Gewichtsanteilen von 64,05 % Kupfer, 2,7 % Blei, 0,1 % Eisen, 0,3 % Aluminium, 0,2 % Silizium und 0,05 % Arsen sowie Rest Zink mit einer CuZn36Pb2,7As0,14-Legierung und mit einer CuZn39Pb2,7-Legierung gemäß Stand der Technik verglichen. Alle drei Legierungen stimmen in ihrem

Blei-Anteil von 2,7 Gew.-% überein. Die neuartige Legierung ist beständig gegen Entzinkung und gegen interkristalline Korrosion. Die CuZn36Pb2,7As0,14-Legierung ist Stand der Technik und bekanntermaßen entzinkungsarm, weist jedoch eine weniger hohe Beständigkeit gegen eine interkristalline Korrosion auf. Die CuZn39Pb2,7-Legierung ist bekanntermaßen anfällig für Entzinkung.

Versuch 4:

[0023] Eine Probe einer CuZn36Pb2As-Legierung mit einem Durchmesser von 27 mm wurde nach einem α -Glühen von 500 bzw. von 600 °C jeweils einmal in einem Wasserbad abgeschreckt und einmal im Ofen abgekühlt. Es wurde der Anteil an IK gemessen. Es zeigte sich, dass sich durch eine aktive Abkühlung die Anfälligkeit gegen IK zwischen 27 und 60 % verringern lässt.

Ergebnisse der Versuche 1 bis 3:

[0024] In Figur 1 ist die Anfälligkeit für die interkristalline Korrosion in % entsprechend Spalte 3 der Tabelle 2 für die Versuchslegierungen Nr. 2088, 2089, 2090, 2131 und 2132 dargestellt. Diese Legierungen unterscheiden sich bei ansonsten im wesentlichen gleicher Zusammensetzung in ihrem Arsengehalt. Der jeweilige Arsengehalt in Gew.-% ist auf der Abszisse in Figur 1 aufgetragen. Die dargestellten Versuchslegierungen weisen nur einen vernachlässigbaren oder gar keinen Anteil an Eisen, Silizium, Mangan und Aluminium auf.

[0025] Es zeigt sich, dass für eine Kupfer-Zink-Legierung mit steigendem Arsengehalt die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion steigt. Bei einem Arsengehalt von 0,14 Gew.-% ist die IK-Anfälligkeit der Vergleichslegierung entsprechend Tabelle 2 erreicht. Die Anfälligkeit für IK nimmt aber für kleine Arsengehalte beträchtlich ab.

[0026] Allerdings wird für eine von Arsen freie Legierung wie z.B. Nr. 2156 eine sehr hohe maximale Entzinkungstiefe ersichtlich. Soll also eine Messinglegierung entzinkungsbeständig sein, so muss ein gewisser Gehalt an Arsen vorhanden sein. Unter diesem Gesichtspunkt ergibt sich aus Figur 1 ein für eine entzinkungsarme und gegen IK beständige Messinglegierung ein notwendiger Arsengehalt zwischen 0,01 und 0,1 Gew.-%. Oberhalb eines Anteils an Arsen von 0,1 Gew.-% ist ein Schutz gegen IK nicht mehr gewährleistet. Wird der Arsengehalt unter 0,08 Gew.-% angesenkt, so beträgt die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion nur noch weniger als 60 %.

[0027] Die Versuchslegierungen Nr. 2180 und 2181 weisen hinsichtlich ihres Arsengehalts einen bezüglich der IK unkritischen Wert von 0,05 Gew.-% auf. Zusätzlich zeigen diese Versuchslegierungen jedoch einen geringen Anteil an Eisen von 0,03 Gew.-% bzw. 0,06 Gew.-%. Ein Vergleich mit den eisenfreien Versuchslegierungen Nr. 2088 und 2089 zeigt, dass sich durch den Zusatz an Eisen offensichtlich die kritische Obergrenze für den Arsengehalt erniedrigt. Innerhalb der Fehlertoleranzen nimmt die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion zu. Ebenso steigt die Anfälligkeit für Entzinkung beim Hinzufügen von Eisen. Wird die Versuchslegierung Nr. 2159 hinzugezogen, die einen Eisengehalt von 0,082 Gew.-% aufweist, so wird deren Anfälligkeit für eine interkristalline Korrosion klar ersichtlich. Die Versuchslegierung Nr. 2159 zeigt entsprechend Tabelle 2 eine Anfälligkeit gegen IK von 100 %, wogegen die Versuchslegierungen Nr. 2088 und Nr. 2089 eine Anfälligkeit von lediglich 19 % bzw. 46 % zeigen.

[0028] Wird der Arsengehalt erhöht, so wird die Anfälligkeit gegen eine interkristalline Korrosion durch das Hinzufügen von Eisen nicht mehr wesentlich verschlechtert. Dies wird durch Vergleich der Versuchslegierungen Nr. 2175 bis 2178, die bei einem Arsengehalt von 0,08 Gew.-% einen steigenden Eisen-Gehalt aufweisen, mit den Versuchslegierungen Nr. 2089 oder Nr. 2090 ersichtlich.

[0029] Durch geringe Eisen-Zusätze wird demnach die kritische Obergrenze für den Arsen erniedrigt, so dass letztendlich durch den Einfluss von Eisen auch bei "sicheren" Arsengehalten eine interkristalline Korrosion auftreten kann. Eisen stellt demnach ein kritisches Element dar. Eisen ist demnach unerwünscht, lässt sich jedoch aus Kostengründen nicht vermeiden, da es bei Verwendung von billigem Messingschrott als Verunreinigung wieder in den Herstellungsprozess einfließt. Das Herstellen einer eisenfreien Messinglegierung aus reinen bzw. eisenfreien Ausgangssubstanzen ist erheblich teurer.

[0030] Es hat sich jedoch überraschend weiter gezeigt, dass durch das Hinzufügen von Silizium das Eisen offensichtlich gebunden werden kann, und damit sein schädlicher Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit einer Messinglegierung unterdrückt werden kann. Dies wird aus den Legierungen Nr. 2094, 2102 und 2106 ersichtlich. Diese Legierungen weisen bei einem Arsengehalt von 0,07 Gew.-% Eisenanteile von 0,14 Gew.-%, 0,1 Gew.-% bzw. 0,2 Gew.-% auf. Gleichzeitig enthalten diese Versuchslegierungen Silizium mit einem Anteil von 0,08 Gew.-% und 0,2 Gew.-%. Ein Blick in die Tabelle 2 belegt, dass Silizium die schädlichen Wirkungen von Eisen aufheben kann. Die Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion sinkt. Ebenso sind diese Versuchslegierungen generell entzinkungsarm.

[0031] Weiter wird aus den Versuchslegierungen Nr. 2160-2167 der Einfluss von Silizium auf die Korrosionsbeständigkeit der Versuchslegierungen ersichtlich. Bei sonst gleichen Anteilen an Blei, Arsen und Eisen wird von der Versuchslegierung Nr. 2160 bis zur Versuchslegierung Nr. 2167 der Siliziumgehalt gesteigert. Während die generelle Korrosionsbeständigkeit gleichbleibend gut bleibt, wird wiederum ersichtlich, dass ein Hinzufügen von Silizium in ge-

ringen Mengen die schädlichen Wirkungen von kleinen Mengen Eisen verhindern kann. Ab etwa 0,3 Gew.-% tritt jedoch wieder vermehrt eine Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion auf. Sollen also in einer Messinglegierung kleine Anteile von Eisen toleriert werden, um günstige Herstellungskosten zu erhalten, so können diese durch die Zugabe von kleinen Mengen an Silizium unschädlich gemacht werden. Bei tolerierbaren Anteilen von Eisen bis zu 0,3 Gew.-% sollte daher Silizium zwischen 0,03 und 0,3 Gew.-% enthalten sein.

[0032] Aus den Legierungen Nr. 2135 und 2136, die einen Siliziumgehalt von etwa 2 Gew.-% haben, wird ersichtlich, dass diese wieder anfällig gegen eine interkristalline Korrosion werden.

[0033] In Figur 2 ist die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion gemäß den Ergebnissen von Tabelle 2 für die Versuchslegierungen Nr. 2168 bis 2171 dargestellt. Diese Legierungen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung bezüglich ihres Mangan-Gehaltes, der von der Versuchslegierung Nr. 2168 bis zur Versuchslegierung 2171 von 0,006 Gew.-% auf 0,055 Gew.-% steigt. Es zeigt sich, dass Mangan hinsichtlich der interkristallinen Korrosion ein sehr kritisches Element ist, und auch durch einen Anteil von Silizium nicht neutralisiert werden kann. Alle Versuchslegierungen Nr. 2168 bis 2171 weisen einen Siliziumgehalt von etwa 0,2 Gew.-% auf.

[0034] Die zulässigen Toleranzen für Mangan müssen daher niedrig bleiben. Unter einem Anteil von 0,04 Gew.-% ist die Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion bei unter 50 %.

[0035] Ist Silizium in einer Messinglegierung enthalten, so hat es sich ferner gezeigt, dass sich der Zunder dieser Messinge leicht ablösen kann. Dies führt dazu, dass durch den umherfliegenden Zunder Produktionsanlagen verunreinigt werden. Dieses Problem kann durch Hinzufügen von Aluminium behoben werden. Glühversuche (Dauer: 2 Stunden, Temperatur: 750 Grad Celsius) an der Versuchslegierung Nr. 2102, die beständig gegen interkristalline Korrosion ist, bestätigten, dass sich deren Zunderschicht leicht ablöst. Durch einen Zusatz von Aluminium mit einem Anteil von etwa 0,2 Gew.-% konnte erreicht werden, dass sich die Haftung der Zunderschicht verbessert.

[0036] In Figur 3 ist für eine Versuchslegierung mit Gewichtsanteilen von 64,05 % Kupfer, 2,7 % Blei, 0,1 % Eisen, 0,3 % Aluminium, 0,2 % Silizium und 0,05 % Arsen sowie Rest Zink (*-Symbol), eine CuZn36Pb2,7As0,14-Legierung (O-Symbol) und eine CuZn36Pb2,7-Legierung (□-Symbol) die Bleiabgabe an Trinkwasser in Anlehnung an NSF Standard 61, 1994 dargestellt. Die Bleiabgabe ist in µg pro Liter über die Zeit dargestellt.

[0037] Es zeigt sich überraschend, dass eine gegen interkristalline Korrosion beständige Legierung, nämlich die Versuchslegierung, eine niedrigere Bleiabgabe zeigt, als die entzinkungsbeständige Messinglegierung CuZn36Pb2,7As0,14 gemäß Stand der Technik.

Patentansprüche

1. Entzinkungsbeständige Kupfer-Zink-Legierung, insbesondere zur Anwendung im Sanitärbereich, **dadurch gekennzeichnet, dass sie**
 - 50 bis 80 Gew.-% Cu,
 - 0 bis 5 Gew.-% Pb,
 - 0,01 bis 0,10 Gew.-% As,
 - 0,03 bis weniger als 0,3 Gew.-% Si,
 - 0 bis 0,3 Gew.-% Fe,
 - 0 bis 0,04 Gew.-% Mn,
 - als Rest Zn sowie nicht vermeidbare Verunreinigungen umfasst, und dass das wirksame Cu-Äquivalent 60 bis 70 Gew.-% beträgt.
2. Kupfer-Zink-Legierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich 0,15 bis 0,3 Gew.-% Al enthalten sind.
3. Kupfer-Zink-Legierung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** 0 bis 0,02 Gew.-% Mn enthalten sind.
4. Kupfer-Zink-Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** 0,02 bis 0,08 As enthalten sind.
5. Kupfer-Zink-Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** bis zu 0,2 Gew.-% Fe und 0,15 bis 0,25 Gew.-% Si enthalten sind.
6. Verfahren zur Herstellung einer Kupfer-Zink-Legierung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Ausgangsmaterialien in dem angegebenen Gewichtsverhältnis gemischt, geschmolzen, und zu einer metallischen Legierung gegossen werden, und wobei die metallische Legierung zur Ausbildung der α -Phase bei 500 - 650 °C

EP 1 273 671 A1

geglüht wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die geglühte metallische Legierung mittels Kühlmitteln aktiv abgekühlt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallische Legierung nach einer Weiterbehandlung durch eine Kaltverformung bei 250 bis 600 °C zwischen 10 min und 2 h einer Entspannungsglühung unterzogen wird.

5

10

15

20

25

30

35

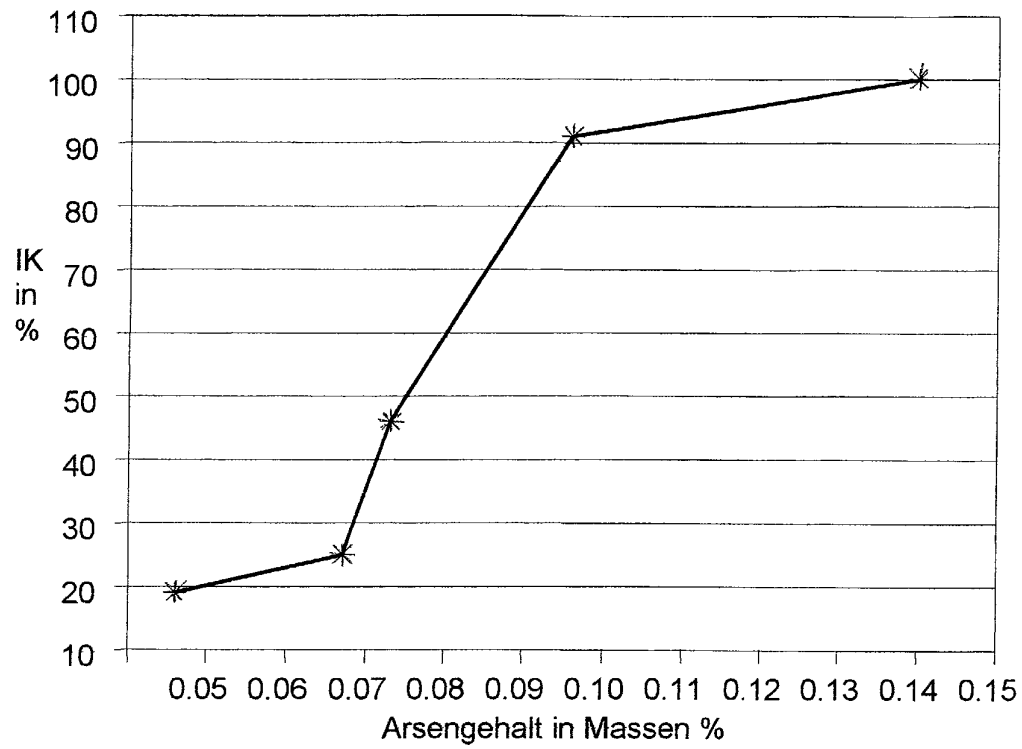
40

45

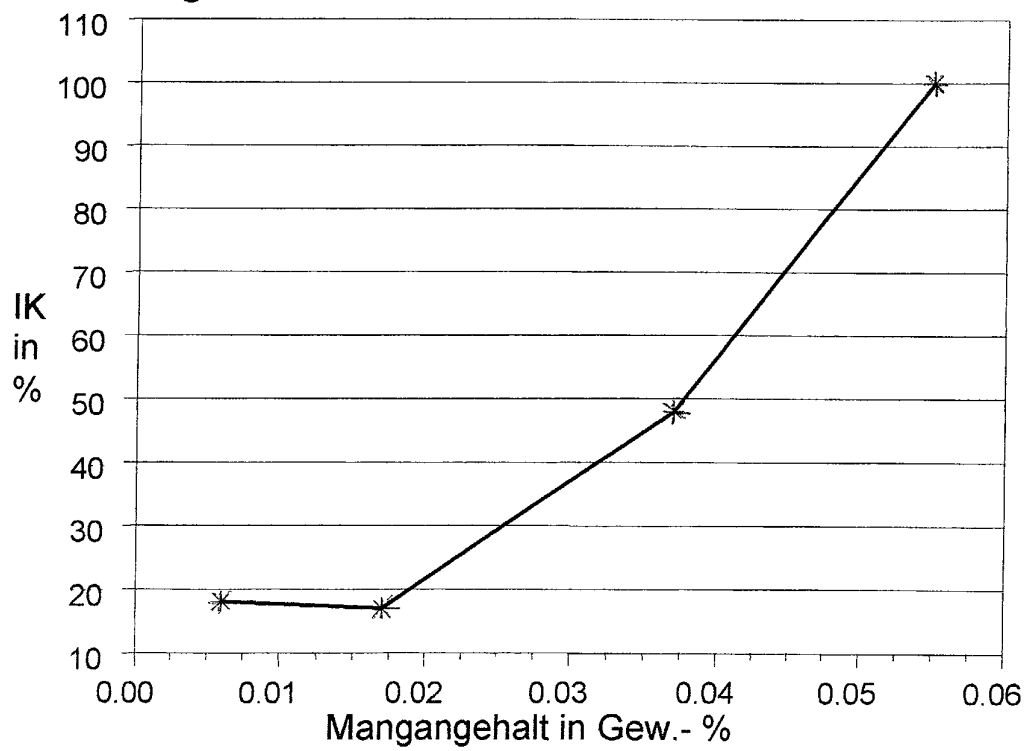
50

55

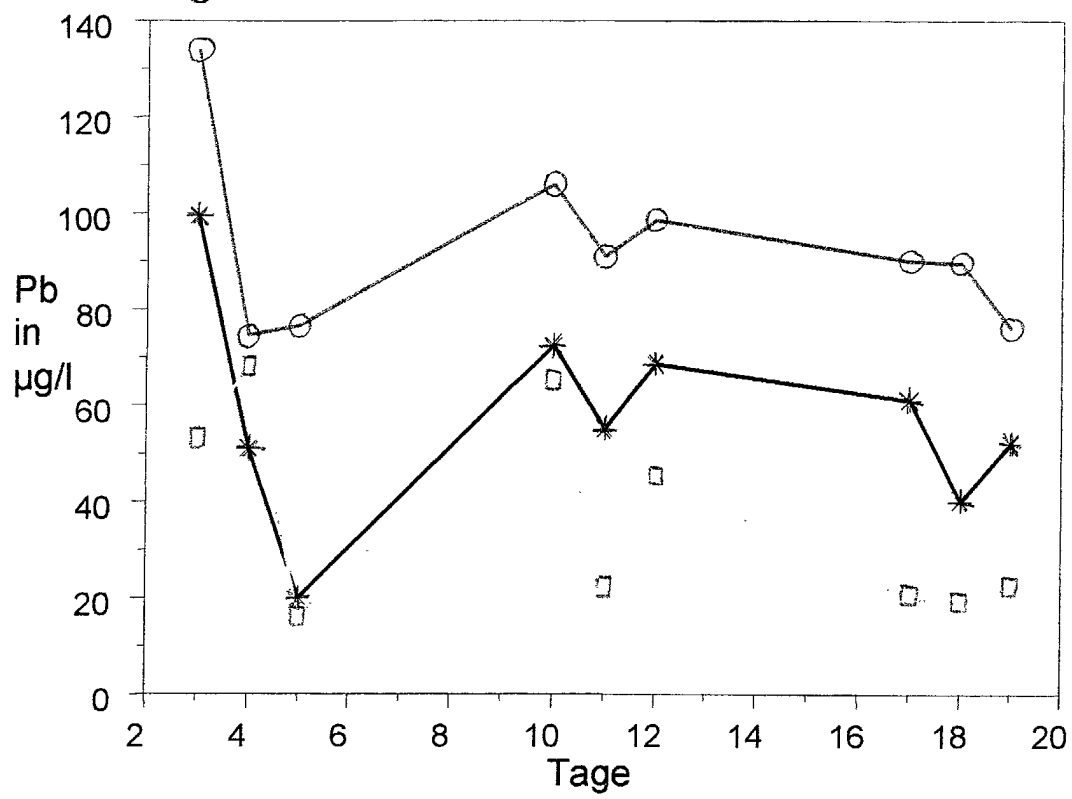
Figur 1



Figur 2



Figur 3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 5027

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	FR 2 506 334 A (CHAMPAGNE ARDENNES AFFINAGE) 26. November 1982 (1982-11-26) * Ansprüche 1-10 * * Seite 1, Zeile 1 - Seite 9, Zeile 26 *	1-6 7	C22C9/04 C22F1/08
X,D	WO 89 08725 A (TOUR & ANDERSSON AB) 21. September 1989 (1989-09-21) * Ansprüche 1-9 * * Beispiele 1-5 * * Seite 1, Absatz 1 - Seite 6, Absatz 3 *	1,3,4,6 2,5,7	
D,A	DE 197 22 827 A (DIEHL STIFTUNG & CO) 3. Dezember 1998 (1998-12-03) * Ansprüche 1-3 * * Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 20 *	1-7	
A	WO 01 14606 A (DAECKER CARL AAKE ;TOUR & ANDERSSON HYDRONICS AB (SE); LANGELOTZ U) 1. März 2001 (2001-03-01) * Ansprüche 1,2 * * Seite 1, Absatz 1 - Seite 5, Absatz 3 *	1-7	
A	SE 511 680 C (TOUR & ANDERSSON HYDRONICS AB) 8. November 1999 (1999-11-08) * Ansprüche 1-3 *	1-7	C22C C22F
A	FR 2 356 733 A (TOYO VALVE CO LTD) 27. Januar 1978 (1978-01-27) * Ansprüche 1-7 * * Tabellen I-V *	1-7	
A	US 3 963 526 A (LUNN BORGE) 15. Juni 1976 (1976-06-15) * Ansprüche 1-7 * * Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 5, Zeile 40 *	1-7	
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. September 2002	Prüfer Vlassi, E
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 Patentedokument, 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	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 5027

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 1 038 981 A (SAMBO COPPER ALLOY CO LTD) 27. September 2000 (2000-09-27) * Ansprüche 1-12 *	1-7	
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BOWERS, J. E. ET AL: "Development of a hot-stamping brass resistant to dezincification" retrieved from STN Database accession no. 90:172768 CA XP002212689 * Zusammenfassung * & BR. CORROS. J. (1978), 13(4), 177-85 , 1978,	1-7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. September 2002	Prüfer Vlassi, E
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			

EPO FORM 1503 03/92 (P04003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 5027

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-09-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2506334	A	26-11-1982	FR 2506334 A1	26-11-1982
WO 8908725	A	21-09-1989	AU 3437289 A	05-10-1989
			WO 8908725 A1	21-09-1989
DE 19722827	A	03-12-1998	DE 19722827 A1	03-12-1998
			DE 59801114 D1	06-09-2001
			EP 0903416 A1	24-03-1999
			JP 10330870 A	15-12-1998
			US 5961749 A	05-10-1999
WO 0114606	A	01-03-2001	SE 514752 C2	09-04-2001
			AU 6883100 A	19-03-2001
			EP 1216313 A1	26-06-2002
			WO 0114606 A1	01-03-2001
			SE 9903003 A	27-02-2001
SE 511680	C	08-11-1999	SE 511680 C2	08-11-1999
			SE 9800718 A	07-09-1999
FR 2356733	A	27-01-1978	FR 2356733 A1	27-01-1978
US 3963526	A	15-06-1976	KEINE	
EP 1038981	A	27-09-2000	JP 2000119774 A	25-04-2000
			AU 738301 B2	13-09-2001
			AU 1054099 A	01-05-2000
			CA 2303512 A1	20-04-2000
			EP 1038981 A1	27-09-2000
			WO 0022181 A1	20-04-2000

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82