

(19)



(11)

EP 3 147 382 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.03.2017 Patentblatt 2017/13

(51) Int Cl.:
C22F 1/08 ^(2006.01)
H05B 3/00 ^(2006.01)
C22C 9/04 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16190686.2**

(22) Anmeldetag: **26.09.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(30) Priorität: **25.09.2015 DE 102015116314**

(71) Anmelder: **Berkenhoff GmbH
35452 Heuchelheim (DE)**

(72) Erfinder:
• **Barthel, Bernd
35745 Herborn (DE)**
• **Gertler, Martin
35764 Sinn (DE)**
• **Rühl, Alexander
35625 Hüttenberg-Reiskirchen (DE)**
• **Schmid, Eberhard
63755 Alzenau (DE)**

(74) Vertreter: **Uexküll & Stolberg
Partnerschaft von
Patent- und Rechtsanwälten mbB
Beselerstraße 4
22607 Hamburg (DE)**

(54) **VERWENDUNG EINES AUS EINER KUPFER-ZINK-MANGAN-LEGIERUNG AUSGEBILDETEN METALLISCHEN ELEMENTS ALS ELEKTRISCHES HEIZELEMENT**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines aus einer Kupfer-Zink-Mangan-Legierung mit einem Kupfergehalt von mindestens 63 Gew.% ausgebildeten metallischen Elements als elektrisches Heizelement, insbesondere für Niedrigtemperaturanwendungen.

EP 3 147 382 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines aus einer Kupfer-Zink-Mangan-Legierung ausgebildeten metallischen Elements als elektrisches Heizelement. Die Verwendung kann insbesondere Niedrigtemperaturanwendungen betreffen.

[0002] Elektrische Heizelemente und insbesondere Widerstandsdrähte bzw. Heizdrähte - oder allgemein Heizleiter - für Heizanwendungen werden häufig aus Ni-Legierungen und insbesondere aus CuNi-Legierungen hergestellt. CuNi-Legierungen weisen eine gute Verarbeitbarkeit und Korrosionsbeständigkeit auf und erlauben aufgrund der vollkommenen Mischbarkeit in vorteilhafter Weise eine Einstellung materialspezifischer Kennwerte zur Einstellung eines gewünschten spezifischen Widerstands. Der ohmsche Widerstand eines konkreten Körpers lässt sich dann aus seinen geometrischen Abmessungen und dem spezifischen Widerstand berechnen. Dementsprechend sind in der Norm DIN 17471:1983-04 verschiedene CuNi-Legierungen als Widerstandslegierungen u.a. zur Verwendung als Heizelemente bzw. Heizleiter vorgesehen. Diese Legierungen haben aufgrund des Ni-Gehalts allerdings den Nachteil eines hohen Preises. Außerdem haben sie den Nachteil einer durch das Nickel bedingten sensibilisierende und karzinogenen Wirkung.

[0003] Andere im Stand der Technik zum Teil verwendete Legierungen haben gegenüber CuNi-Legierungen Nachteile. So sind beispielsweise CuSn-Legierungen aufgrund des Sn-Gehalts ebenfalls sehr teuer, und CuZn-Legierungen sind - wie auch andere Legierungen - u.a. aufgrund der erforderlichen Umformbarkeit Beschränkungen unterworfen. Insbesondere ist dadurch im Allgemeinen bei CuZn-Legierungen der realisierbare Zn-Gehalt begrenzt, so dass anders als etwa mit CuNi-Legierungen keine niedrigeren Leitwerte als 15 MS/m bei guter Umformbarkeit erzielbar sind. Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, in Zusammenhang mit elektrischen Heizelementen gegenüber CuNi-Legierungen unter Beibehaltung einer guten Umformbarkeit und der Erreichbarkeit von niedrigen Leitwerten eine Verbesserung in Bezug auf die Kosten zu erzielen.

[0004] Nach der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, ein metallisches Element, das aus einer Kupfer-Zink-Mangan-Legierung mit einem Kupfergehalt von mindestens 63 Gew.% ausgebildet ist, als elektrisches Heizelement zu verwenden. In einer Ausführungsform kann das metallische Element aus einer Kupfer-Zink-Mangan-Legierung mit einem Kupfergehalt von mindestens 65 Gew.% ausgebildet sein.

[0005] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist erkannt worden, dass gerade die Kombination von Kupfer, Zink und Mangan spezifische Vorteile für die Verwendung in elektrischen Heizelementen mit sich bringt. Durch einen relativ hohen Zn-Gehalt können die Kosten der Legierung erheblich gesenkt werden. Das Mangan hat dabei zum einen die vorteilhafte Wirkung, dass sein

Einfluss auf den Leitwert sehr viel größer ist als der des Zinks, so dass anders als bei Messing und anderen CuZn-Legierungen auch geringe Leitwerte von zum Beispiel weniger als 15 MS/m erreichbar sind. Insgesamt kann das Mangan durch Wahl seines Gehalts dazu verwendet werden, den Leitwert zumindest grob in den gewünschten Bereich zu bringen, und der Zn-Gehalt kann dann bevorzugt gewählt werden, um eine Feineinstellung des Leitwerts vorzunehmen. Zum anderen hat das Mangan die vorteilhafte Wirkung, dass der Kupfergehalt trotz des Wunsches der Erzielung geringer Leitwerte so hoch sein kann, dass eine gute Kaltumformbarkeit der Legierung erhalten bleibt. Bei zu hohen Zn-Gehalten kommt es zu Ausscheidungen von β -Phase, die die Umformbarkeit in nachteiliger Weise beeinträchtigen. Aufgrund des großen Einflusses des Mangans auf den Leitwert bzw. Widerstand, reichen bereits geringste Gehalte von Mn, um vorteilhafte Leitwerte zu erreichen. Insgesamt wird im Vergleich zu einer vergleichbaren reinen CuZn-Legierung ein Teil des Zinks durch Mangan ersetzt, um die obigen vorteilhaften Eigenschaften zu erhalten.

[0006] Die Erfindung basiert außerdem auf der Erkenntnis, dass für viele Heizanwendungen eine hohe Korrosions- bzw. Oxidationsbeständigkeit in der Praxis keine Rolle spielt. So stellt Oxidation beispielsweise für Heizanwendungen im Niedertemperaturbereich oder in Bereichen, in denen die Heizelemente bzw. Heizleiter mit einer Isolation versehen sind, kein Problem dar. Daher lassen sich die obigen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kupfer-Zink-Mangan-Legierungen speziell für die Verwendung in elektrischen Heizelementen - und insbesondere im Niedrigtemperaturbereich - in vorteilhafter Weise ausnutzen.

[0007] In einer vorteilhaften Ausführungsform beträgt der Kupfergehalt der Legierung 63 bis 70 Gew.% und zum Beispiel 65 bis 70 Gew.%. Ein solcher, durch das Mangan in Kombination mit Kupfer und Zink ermöglichter, Kupfergehalt gewährleistet zum einen, dass es nicht zu die Umformbarkeit beeinträchtigenden Ausscheidungen von β -Phase kommt, und zum anderen, dass ausreichend Zink und Mangan in der Legierung vorhanden sind, um die Kosten zu reduzieren, und die Leitfähigkeit in weiten Bereichen und insbesondere auf niedrige Werte einstellen zu können.

[0008] In einer vorteilhaften Ausführungsform beträgt der Mangangehalt der Legierung mindestens 0,2 Gew.% und zum Beispiel mehr als 0,3 Gew.%, bevorzugt mehr als 0,5 Gew.% oder mehr bevorzugt mehr als 0,8 Gew.%. Bevorzugt beträgt der Mangangehalt der Legierung 0,2 bis 20 Gew.%, bevorzugt 0,3 bis 20 Gew.% und mehr bevorzugt 0,8 bis 6 Gew.%.
50

[0009] In einer vorteilhaften Ausführungsform beträgt die Summe des Mangangehalts und des Zinkgehalts der Legierung 30 bis 37 Gew.%, mehr bevorzugt 30 bis 35 Gew.% und noch mehr bevorzugt 33 bis 35 Gew.%.
55

[0010] In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die Legierung bei Raumtemperatur einphasig und weist die

α -Phase auf. Es ist jedoch auch möglich, dass die Legierung zu mehr als 90% α -Phase aufweist. Die Legierung kann bei der Herstellung des metallischen Elements rekristallisiert worden sein. Dies ist aber kein Erfordernis.

[0011] In einer vorteilhaften Ausführungsform wird das elektrische Heizelement bei einer Dauereinsatztemperatur von maximal 300 °C, bevorzugt maximal 200 °C, und mehr bevorzugt maximal 150 °C verwendet. Dabei beträgt die Dauereinsatztemperatur bevorzugt für elektrisch isolierte bzw. mit einer elektrischen Isolation versehene metallische Elemente maximal 300 °C und für blanke bzw. keine elektrische Isolation aufweisende metallische Elemente bevorzugt maximal 200 °C. Bei diesen geringen Temperaturen werden besonders geringe Anforderungen an die Korrosions- bzw. Oxidationsbeständigkeit oder an einen Korrosions- bzw. Oxidationsschutz gestellt.

[0012] In einer vorteilhaften Ausführungsform weist die Legierung in dem metallischen Element bei Raumtemperatur einen elektrischen Leitwert von weniger als 15 MS/m auf. Die Legierung kann bei der Herstellung des metallischen Elements weichgeglüht bzw. einem Erhaltungsprozess unterworfen und/oder rekristallisiert worden sein. Dies ist aber kein Erfordernis. Bevorzugt wird das metallische Element hergestellt, indem es kontinuierlich stranggegossen und anschließend umgeformt wird. Das Umformen kann bevorzugt Walzschriffe und/oder Zieh- und Glühschriffe umfassen, zum Beispiel einen Walzschriff, gefolgt von einem Glühschriff, einem anschließenden Ziehschriff und schließlich einem weiteren Glühschriff.

[0013] In einer vorteilhaften Ausführungsform ist das metallische Element bzw. das elektrische Heizelement ein Draht, wie zum Beispiel ein Draht mit rundem, kreisförmigem, rechteckigem oder vieleckigem Querschnitt, ein Vierkantdraht, eine Profildraht oder ein Flachdraht. Insbesondere ist das metallische Element bzw. elektrische Heizelement ein Widerstandsdraht bzw. Heizdraht oder Heizleiter. Widerstandsdrähte bzw. Heizdrähte oder Heizleiter sind in DIN 17471:1983-04 unter Punkt 6 "Lieferzustand" beschrieben.

[0014] In einer vorteilhaften Ausführungsform wird das Heizelement mit elektrischer Isolierung verwendet. Dadurch kann es auch bei hohen Temperaturen eingesetzt werden.

[0015] In einer vorteilhaften Ausführungsform wird das Heizelement in einer Flächenheizung, in einer kabelförmigen Heizung oder in Elementen zum Kunststoffschweißen verwendet, zum Beispiel in einer Heizdecke, einer Fußbodenheizung bzw. einer Elektroschweißmuffe.

[0016] Im Folgenden werden drei Beispiele für Kupfer-Zink-Mangan-Legierungen angegeben, aus denen jeweils ein metallisches Element in Form eines Heizdrahts in vorteilhafter Weise ausgebildet sein kann. In jedem der drei Beispiele wurde das metallische Element hergestellt, indem es kontinuierlich stranggegossen und anschließend umgeformt wurde. Das Umformen umfasste

einen Walzschriff, gefolgt von einem Glühschriff, einem anschließenden Ziehschriff und schließlich einem weiteren Glühschriff.

5 Beispiel 1

[0017] Das metallische Element besteht aus CuZn32,6Mn0,8 und weist 32,6 Gew.% Zn und 0,8 Gew.% Mn auf. Die Zugfestigkeit beträgt 500 N/mm², und die Dehnbarkeit beträgt 20%. Das metallische Element hat einen kreisförmigen Querschnitt mit einem Durchmesser von 0,6 mm bei einem Wert von 0,337 Ω /m. Der Leitwert beträgt ca. 10,5 MS/m. Dieses Beispiel stellt in Bezug auf den Leitwert eine Alternative zu der Legierung CuNi6 dar und weist im Vergleich dazu eine 50% größere Festigkeit auf.

Beispiel 2

[0018] Das metallische Element besteht aus CuZn31,5Mn1,9 und weist 31,5 Gew.% Zn und 1,9 Gew.% Mn auf. Die Zugfestigkeit beträgt 500 N/mm², und die Dehnbarkeit beträgt 20%. Das metallische Element hat einen kreisförmigen Querschnitt mit einem Durchmesser von 0,6 mm bei einem Wert von 0,5 Ω /m. Der Leitwert beträgt ca 7,1 MS/m. Dieses Beispiel stellt in Bezug auf den Leitwert eine Alternative zu der Legierung CuNi10 dar und weist im Vergleich dazu eine fast 50% größere Festigkeit auf.

Beispiel 3

[0019] Das metallische Element besteht aus CuZn28,1Mn4,9 und weist 28,1 Gew.% Zn und 4,9 Gew.% Mn auf. Die Zugfestigkeit beträgt 500 N/mm², und die Dehnbarkeit beträgt 20%. Das metallische Element hat einen kreisförmigen Querschnitt von 0,6 mm bei einem Widerstand von 0,9 Ω /m. Der Leitwert beträgt ca. 3,9 MS/m.

[0020] Die obigen beispielhaften metallischen Elemente können zum Beispiel hergestellt werden, indem zunächst durch Strangguss ein Element mit einem Durchmesser von 20 mm hergestellt, anschließend durch Walzen auf einen Durchmesser von 12 mm gebracht und schließlich einem stationären Glühschriff bei einer Temperatur von 450 bis 600 °C bis zur vollständigen Erweichung unterzogen wird. Dann erfolgt nach Abkühlung ein weiterer Walzschriff, mit dem der Durchmesser auf 8 mm gebracht wird, gefolgt von einem weiteren stationären Glühschriff bei einer Temperatur von 450 bis 600 °C bis zur vollständigen Erweichung. Anschließend wird das Element nach Abkühlung durch Ziehen auf einen Durchmesser von 5 mm gebracht und ein weiterer stationärer Glühschriff bei einer Temperatur von 450 bis 600 °C bis zur vollständigen Erweichung durchgeführt. Danach wird das Element nach Abkühlung durch Ziehen auf einen Durchmesser von 3 mm gebracht und eine Durchlauf-Glühung bei einer Temperatur von 750 bis 800

°C durchgeführt, wobei die Geschwindigkeit so angepasst wird, dass es zu einer vollständigen Erweichung kommt. Schließlich erfolgen nach Abkühlung zwei weitere Ziehschritte, mit denen der Durchmesser zunächst auf 1,5 mm und dann auf den Enddurchmesser von 0,6 mm gebracht wird, wobei im Anschluss an die beiden Ziehvorgänge jeweils ein Inline-Glügen gefolgt von einer Abkühlung durchgeführt wird.

Patentansprüche

1. Verwendung eines aus einer Kupfer-Zink-Mangan-Legierung mit einem Kupfergehalt von mindestens 63 Gew.% ausgebildeten metallischen Elements als elektrisches Heizelement. 15
2. Verwendung nach Anspruch 1, bei der der Kupfergehalt der Legierung 63 bis 70 Gew.% beträgt. 20
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, bei der der Mangangehalt der Legierung mindestens 0,2 Gew.% beträgt.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Summe des Mangangehalts und des Zinkgehalts der Legierung 30 bis 37 Gew.% beträgt. 25
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Legierung bei Raumtemperatur einphasig ist und die α -Phase aufweist. 30
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das elektrische Heizelement bei einer Dauereinsatztemperatur von maximal 300 °C verwendet wird. 35
7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das elektrische Heizelement bei einer Dauereinsatztemperatur von maximal 200 °C verwendet wird. 40
8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das elektrische Heizelement bei einer Dauereinsatztemperatur von maximal 150 °C verwendet wird. 45
9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Legierung bei Raumtemperatur einen elektrischen Leitwert von weniger als 15 MS/m aufweist. 50
10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das elektrische Heizelement ein Draht ist. 55
11. Verwendung nach Anspruch 10, bei der das elektri-

sche Heizelement ein Widerstandsdraht ist.

12. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das Heizelement mit elektrischer Isolierung verwendet wird. 5
13. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das Heizelement in einer Flächenheizung, in einer kabelförmigen Heizung oder in Elementen zum Kunststoffschweißen verwendet wird. 10
14. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der der Mangangehalt der Legierung 0,2 bis 20 Gew.% und bevorzugt 0,8 bis 6 Gew.% beträgt. 15



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 19 0686

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X A	JP S57 145956 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 9. September 1982 (1982-09-09) * das ganze Dokument * & DATABASE WPI Week 198242 Thomson Scientific, London, GB; AN 1982-88894E -& JP S57 145956 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 9. September 1982 (1982-09-09) * Zusammenfassung *	1,3,5-8, 10-14 2,4,9	INV. C22F1/08 C22C9/04 H05B3/00
A	GB 756 884 A (MANGANESE BRONZE AND BRASS COM) 12. September 1956 (1956-09-12) * das ganze Dokument *	1-14	
A	WO 2004/013363 A2 (CLAL MSX [FR]; PIERRE BERTRAND [FR]; CAILLIAU ALAIN [FR]) 12. Februar 2004 (2004-02-12) * das ganze Dokument *	1-14	
A	FR 805 281 A (ICI LTD) 16. November 1936 (1936-11-16) * das ganze Dokument *	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
A	JP S57 137444 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 25. August 1982 (1982-08-25) * das ganze Dokument *	1-14	C22C C22F H05B
A	JP S62 130128 A (DAIICHI DENKO KK) 12. Juni 1987 (1987-06-12) * das ganze Dokument *	1-14	
A	CN 103 849 795 A (ADVANCED SEMICONDUCTOR ENG) 11. Juni 2014 (2014-06-11) * das ganze Dokument *	1-14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. Februar 2017	Prüfer Abrasonis, Gintautas
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 03.82 (P04C03)

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

EP 16 19 0686

5 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.

14-02-2017

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	JP S57145956 A	09-09-1982	KEINE	
	GB 756884 A	12-09-1956	KEINE	
15	WO 2004013363 A2	12-02-2004	AU 2003269081 A1 FR 2843128 A1 WO 2004013363 A2	23-02-2004 06-02-2004 12-02-2004
20	FR 805281 A	16-11-1936	KEINE	
	JP S57137444 A	25-08-1982	KEINE	
	JP S62130128 A	12-06-1987	KEINE	
25	CN 103849795 A	11-06-2014	KEINE	
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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