

(19)



(11)

EP 3 272 888 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.01.2018 Patentblatt 2018/04

(51) Int Cl.:
C22C 9/04 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17001112.6**

(22) Anmeldetag: **29.06.2017**

(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

(71) Anmelder: **Wieland-Werke AG**
89079 Ulm (DE)

(72) Erfinder:

- **Voggeser, Volker**
89250 Senden (DE)
- **Bell, Jeremy**
Wolverhampton, WV9 5SH (GB)
- **Kuhn, Hans-Achim**
89257 Illertissen (DE)
- **Ababneh, Maher**
Birmingham, B17 8TH (GB)

(30) Priorität: **21.07.2016 DE 102016008928**

(54) **WERKSTOFF AUS EINER KUPFER-ZINK-LEGIERUNG, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SOLCHEN WERKSTOFFS UND GLEITELEMENT AUS EINEM SOLCHEN WERKSTOFF**

(57) Die Erfindung betrifft einen Werkstoff aus einer Kupfer-Zink-Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

Zn:	21 bis 27 %,
Si:	0,2 bis 0,8 %,
Mn:	1,1 bis 1,9 %,
P:	0,005 bis 0,2 %,
wahlweise Ni	bis maximal 0,2 %,

Rest Cu und unvermeidbare Verunreinigungen. Erfindungsgemäß weist der Werkstoff ein Gefüge (1) mit einer alpha-Phase-Matrix auf, in die manganhaltige Phosphide eingelagert sind, wobei die manganhaltigen Phosphide als Phosphidpartikel (2) mit globularer Form ausgebildet sind und wobei mindestens 90 % dieser Phosphidpartikel (2) eine Größe von höchstens 2,0 µm aufweisen. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Werkstoffs und ein Gleitelement aus einem solchen Werkstoff.

EP 3 272 888 A1

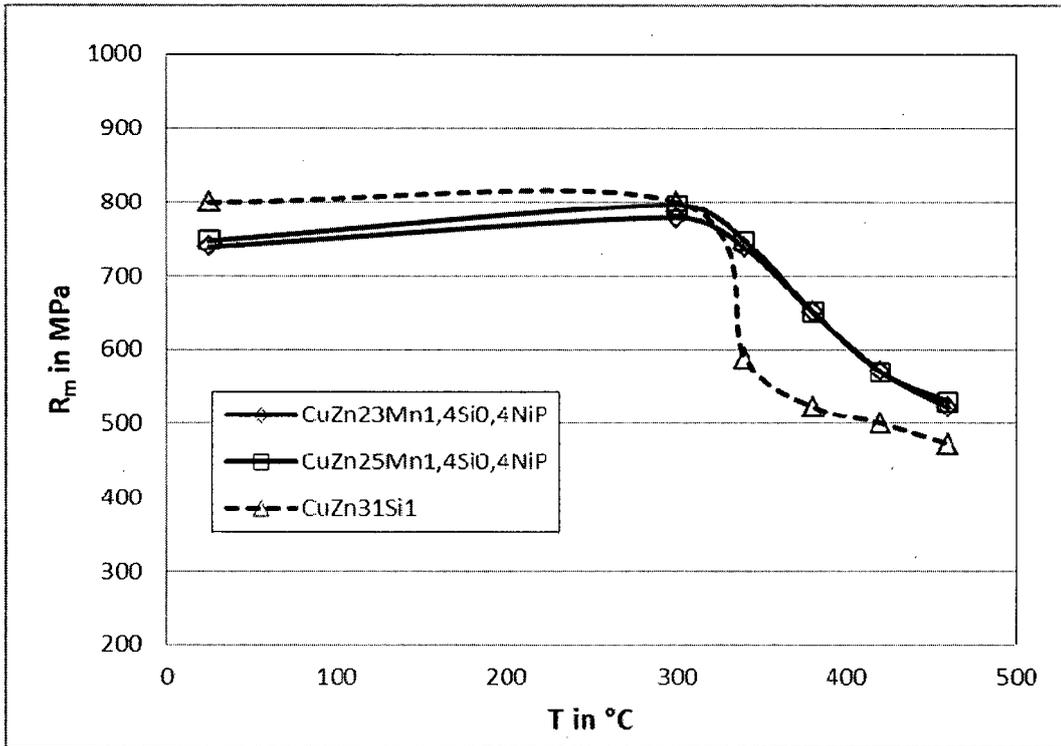


Fig. 2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Werkstoff aus einer Kupfer-Zink-Legierung, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Werkstoffs und ein Gleitelement aus einem solchen Werkstoff.

[0002] Es ist bekannt, für Gleitelemente bleireduzierte Kupfer-Zink-Legierungen zu verwenden, die manganhaltige Silizide enthalten. Silizide verleihen als Hartphasen einer Kupfer-Zink-Legierung eine hohe Beständigkeit gegen abrasiven Verschleiß. Ferner bewirken sie aufgrund ihrer geringen Neigung zum Verschweißen eine bessere Beständigkeit gegen adhäsiven Verschleiß. Die Legierungen enthalten darüber hinaus meist weitere Legierungsbestandteile in erheblicher Menge, wie beispielsweise Al, Ni und Fe. Das Gefüge solcher Legierungen besteht entweder aus einer Kombination von α - und β -Phase oder überwiegend aus β -Phase. Halbzeuge aus derartigen Legierungen werden üblicherweise mit Verfahren hergestellt, die mindestens eine Warmumformung umfassen. Für Gleitelemente, die aus bandförmigem Halbzeug hergestellt werden, werden Legierungen gesucht, die sich durch eine hohe Kaltumformbarkeit auszeichnen.

[0003] In der Patentschrift DE 10 2007 029 991 B4 sind hinsichtlich Kaltumformbarkeit verbesserte Kupfer-Zink-Legierungen sowie Verfahren zur Herstellung von Rohren und Stangen aus diesen Legierungen offenbart. Bei den Kupfer-Zink-Legierungen sind die Anteile an Silicium, Mangan, Eisen und Nickel so eingestellt, dass im Gefüge des Werkstoffs sowohl Eisen-Nickel-Mangan-haltige Mischsilizide mit stängeliger Form als auch an Eisen und Nickel angereicherte Mischsilizide mit globularer Gestalt vorliegen. Das Gefüge des Werkstoffs besteht aus einer α -Matrix, in die zusätzlich zu den Siliziden mindestens 5 Vol.-% und bis zu 50 Vol.-% β -Phase eingelagert ist. Die globularen Silizide werden als Grund dafür gesehen, dass eine Stabilisierung der β -Phase stattfindet. Die heterogene Matrixstruktur aus α - und β -Phase gewährleistet zusammen mit dem außerordentlich hohen Gehalt an Hartphasen, insbesondere der Eisen-Nickel-Mangan-haltigen Mischsilizide, eine zielgerichtete komplexe Verschleißbeständigkeit der Bauteile aus diesen Legierungen. Die Verarbeitung der Legierung umfasst Strangpressen in einem Temperaturbereich von 600 bis 800 °C. Diese Warmumformung wird begünstigt, indem das Gefüge im Gusszustand bis zu 50 Vol.-% β -Phase aufweist. Rohre aus diesen Legierungen erreichen Bruchdehnungswerte bis ungefähr 13 %.

[0004] Des Weiteren ist aus der Druckschrift DE 36 26 435 A1 eine Kupfer-Zink-Legierung für Gleitlager bekannt. Die Legierung enthält 66 bis 90 Gew.-% Cu, 1,0 bis 8,0 Gew.-% Mn, 0,3 bis 0,7 Gew.-% Al, 0,3 bis 2,0 Gew.-% P und Rest Zink. Manganphosphide sind in eutektischer Form im Gefüge enthalten. Die eutektische Ausscheidung ist durch die Menge des zugegebenen Aluminiums steuerbar. Das Verhältnis von Phosphor zu Aluminium ist für die Verarbeitbarkeit dieser Legierung von Bedeutung. Silicium ist in dieser Legierung nicht vorgesehen. Werkstoffe aus dieser Legierung können eine Härte von bis zu 207 HB erreichen.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Werkstoff bereitzustellen, der sich aufgrund seiner Festigkeit, Härte, Duktilität und Verschleißigenschaften für Gleitlager eignet und ein hohes Umformvermögen für eine wirtschaftliche Fertigung besitzt. Zudem soll der Werkstoff eine hohe Warmfestigkeit bis über 300 °C aufweisen. Ferner liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Herstellverfahren für einen solchen Werkstoff sowie ein insbesondere hinsichtlich Temperaturbeständigkeit und Herstellkosten verbessertes Gleitelement anzugeben.

[0006] Die Erfindung wird bezüglich eines Werkstoffs durch die Merkmale des Anspruchs 1, bezüglich eines Verfahrens durch die Merkmale des Anspruchs 6 und bezüglich eines Gleitelements durch die Merkmale des Anspruchs 9 wiedergegeben. Die weiteren rückbezogenen Ansprüche betreffen vorteilhafte Aus- und Weiterbildungen der Erfindung.

[0007] Die Erfindung schließt einen Werkstoff aus einer Kupfer-Zink-Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gewichts-% ein:

21 bis 27 % Zn,

0,2 bis 0,8 % Si,

1,1 bis 1,9 % Mn,

0,005 bis 0,2 % P,

wahlweise noch bis maximal 0,2 % Ni,

Rest Cu und unvermeidbare Verunreinigungen. Erfindungsgemäß weist der Werkstoff ein Gefüge mit einer alpha-Phase-Matrix auf, in die manganhaltige Phosphide eingelagert sind. Die manganhaltigen Phosphide sind als Phosphidpartikel mit globularer Form ausgebildet und mindestens 90 % dieser Phosphidpartikel weisen eine Größe von höchstens 2,0 μm auf.

[0008] Die Erfindung geht dabei von der Überlegung aus, die Zusammensetzung einer Kupfer-Zink-Legierung so zu wählen, dass ein Knetwerkstoff mit hohem Kaltumformvermögen und guten Verschleißigenschaften gebildet wird. Der Werkstoff kann dabei bevorzugt ein Bandwerkstoff sein. Als Halbzeug ist ein solcher Bandwerkstoff zur Herstellung von gerollten Gleitlagerbuchsen oder Lagerhalbschalen geeignet. Der erfindungsgemäße Werkstoff basiert auf einer Kupfer-Zink-Legierung mit einem für Lagerwerkstoffe vergleichsweise geringen Zinkanteil. Der Zinkanteil sollte 21 Gew.-% nicht unterschreiten, da sonst die Festigkeit des Werkstoffs nicht ausreichend ist. Der Zinkanteil sollte 27 Gew.-% nicht überschreiten, da sonst das Kaltumformvermögen eingeschränkt ist. Der Werkstoff weist ein Gefüge mit einer alpha-

Phase-Matrix aus, was günstig für eine hohe Kaltumformbarkeit ist. Bevorzugt beträgt der Zinkanteil mindestens 22,6 Gew.-%. Ab diesem Zinkanteil besitzt der Werkstoff sehr günstige Eigenschaften hinsichtlich Festigkeit und Härte. Bevorzugt beträgt der Zinkanteil höchstens 25,2 Gew.-%. Bis zu dieser Obergrenze des Zinkanteils ist das Kaltumformvermögen des Werkstoffs exzellent.

[0009] Die Kupfer-Zink-Legierung des erfindungsgemäßen Werkstoffs enthält ferner 0,2 bis 0,8 Gew.-% Si, 1,1 bis 1,9 Gew.-% Mn und 0,005 bis 0,2 Gew.-% P. Bei aus dem Stand der Technik bekannten Legierungen mit ähnlicher Zusammensetzung wird die Bildung von Mangansiliziden beschrieben. Überraschenderweise liegen im erfindungsgemäßen Werkstoff manganhaltige Phosphide in signifikanter Menge und mit charakteristischer Verteilung vor, während die erwarteten Mangansilizide in der Legierung nicht nachgewiesen werden können, obwohl der Siliciumanteil bezogen auf den Phosphoranteil vergleichsweise hoch ist. Es ist anzunehmen, dass im erfindungsgemäßen Werkstoff Mangansilizide, die beim Erstarren und Abkühlen der Schmelze als Ausscheidungen gebildet werden, bei einer nachfolgend durchgeführten Wärmebehandlung wieder rückgelöst werden.

[0010] Bei den manganhaltigen Phosphidpartikeln des erfindungsgemäßen Werkstoffs liegt das Massenverhältnis von Mangan zu Phosphor zwischen 2,7 und 3,3. Die quantitative Zusammensetzung der Partikel wird mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) bestimmt. Ferner können im erfindungsgemäßen Werkstoff Partikel detektiert werden, die Phosphor, Mangan und Sauerstoff enthalten. Der massenbezogene Mangananteil ist bei diesen Partikeln im Vergleich zu den manganhaltigen Phosphiden deutlich reduziert. Er liegt ungefähr auf dem gleichen Niveau wie der Sauerstoffanteil dieser Partikel.

[0011] Die manganhaltigen Phosphide sind als Phosphidpartikel mit globularer Form ausgebildet. Unter globularer Form werden im Rahmen dieser Erfindung nicht nur die exakte Kugel, sondern auch alle Formen verstanden, die näherungsweise als Rotationsellipsoide beschrieben werden können. Mindestens 90 % der Phosphidpartikel weisen eine Größe von höchstens 2,0 μm auf. Die maximale Größe der Phosphidpartikel beträgt 4 μm . Bei Partikeln mit kugelförmiger Gestalt wird als Maß für die Größe des Partikels der Durchmesser des Partikels definiert. Bei Partikeln mit nicht exakt kugelförmiger Gestalt wird unter "Größe" der volumenäquivalente Durchmesser, also der Durchmesser einer zum Partikel volumengleichen Kugel verstanden. Die mittlere Größe aller Phosphidpartikel, die bei 1000-facher Vergrößerung lichtmikroskopisch im geätzten Gefüge zu erkennen sind, liegt zwischen 0,8 und 1,5 μm . Die kleinsten lichtmikroskopisch noch sichtbaren Partikel weisen eine Größe von 0,5 μm auf. Dies bedeutet, dass Phosphidpartikel, die kleiner als 0,5 μm sind, bei einer lichtmikroskopischen Bestimmung der mittleren Größe der Phosphidpartikel nicht herangezogen werden. Die Durchschnittsbildung beginnt also erst bei Partikeln mit einer Größe von mindestens 0,5 μm . Aus der globularen Form kann gefolgert werden, dass die Phosphidpartikel keine Fragmente ursprünglich größerer Partikel sind. Die Phosphidpartikel sind kompakt und innerhalb der Partikel treten keine Risse auf. Die Dichte der in der Matrix eingelagerten Phosphidpartikel ist inhomogen. Es gibt erste Bereiche, in denen die Matrix nahezu frei von Phosphidpartikeln ist, während zweite Bereiche reich an Phosphidpartikeln sind.

[0012] Die manganhaltigen Phosphide behindern die Rekristallisation des Gefüges bei erhöhten Temperaturen und verbessern somit die Verschleißbeständigkeit des Werkstoffs.

[0013] Bevorzugt beträgt bei dem erfindungsgemäßen Werkstoff der Mangananteil 1,3 bis 1,6 Gew.-%.

[0014] Bevorzugt beträgt bei dem erfindungsgemäßen Werkstoff der Siliziumanteil 0,3 bis 0,6 Gew.-%.

[0015] Bevorzugt beträgt bei dem erfindungsgemäßen Werkstoff der Phosphoranteil 0,03 bis 0,08 Gew.-%.

[0016] Optional können der Kupfer-Zink-Legierung noch bis zu 0,2 Gew.-% Nickel zugegeben werden. Nickel bildet zusammen mit Phosphor Ausscheidungen, die die Festigkeit des Werkstoffs erhöhen.

[0017] Der Kupferanteil der Kupfer-Zink-Legierung des erfindungsgemäßen Werkstoffs kann je nach genauer Zusammensetzung zwischen 72 und 76 Gew.-% betragen.

[0018] Die Kupfer-Zink-Legierung des erfindungsgemäßen Werkstoffs kann Verunreinigungen enthalten. Unter Verunreinigungen werden Elemente verstanden, die in einem so geringen Anteil in der Legierung vorhanden sind, dass sie die Eigenschaften des Werkstoffs nicht signifikant beeinflussen. Typischerweise sind Verunreinigungen von weniger als 0,1 Gew.-% je Element in der Legierung und die Summe aller Verunreinigungen beträgt weniger als 0,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,25 Gew.-%.

[0019] Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Werkstoffs ist, dass seine alpha-Phase-Matrix hohe Kaltumformgrade auch ohne Zwischenglühungen ermöglicht. Als Umformgrad q wird im Rahmen dieser Erfindung die Abnahme der Querschnittsfläche des umgeformten Werkstoffs bezogen auf seine Ausgangsquerschnittsfläche bezeichnet. Bei bandförmigen Werkstoffen, die durch Walzen von einer Ausgangsdicke s_1 zu einer Enddicke s_2 umgeformt werden, berechnet sich der Umformgrad dann wie folgt:

$$q = (s_1 - s_2) / s_1$$

[0020] Der erfindungsgemäße Werkstoff ermöglicht Kaltumformgrade über 65 %, sogar über 85 %, ohne Zwischen-

glühung. Dies erlaubt eine kostengünstige Herstellung von dünnen Bändern, die beispielsweise als Halbzeug für die Herstellung von gerollten Gleitlagerbuchsen verwendet werden können.

[0021] Ferner zeigt der erfindungsgemäße Werkstoff einen signifikanten Anlasseffekt. Nach einer Kaltumformung von mehr als 60 % ohne Zwischenglühung können Festigkeit und Härte des Werkstoffs weiter erhöht werden, indem er bei 300 °C für 1 bis 3 Stunden geglüht wird. Dadurch können die Zugfestigkeit R_m von 740 MPa auf mindestens 780 MPa, die Streckgrenze $R_{p0,2}$ von 650 MPa auf mindestens 720 MPa und die Härte von 200 HB 2,5/62,5 auf mindestens 230 HB 2,5/62,5 angehoben werden. Die Bruchdehnung beträgt in diesem Zustand ungefähr 5 %.

[0022] Um die Bruchdehnung und damit die Duktilität des Werkstoffs im Endzustand zu erhöhen, kann der Werkstoff einer weiteren Wärmebehandlung bei Temperaturen über 300 °C unterzogen werden. Durch eine Wärmebehandlung zwischen 380 und 420 °C kann die Bruchdehnung auf 16 % bis 25 % erhöht werden. Die Zugfestigkeit des Werkstoffs nimmt dabei jedoch nur um 13 bis 24 % bezogen auf den Ausgangswert ab. Der Werkstoff ist also sehr temperaturbeständig. Insbesondere nehmen seine Festigkeit und Härte mit zunehmender Temperatur weniger stark ab als dies bei ähnlichen Werkstoffen, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, der Fall ist. Beispielsweise liegt bei Temperaturen oberhalb 440 °C die Härte lediglich um 20 % unterhalb des Wertes bei 25 °C. Diese Temperaturbeständigkeit ist insbesondere für Gleitlager in modernen Verbrennungsmotoren von großer Bedeutung.

[0023] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Werkstoffs ist seine hohe Verschleißbeständigkeit. Ursache hierfür sind die manganhaltigen Phosphide, die als kleine Hartpartikel mit globularer Form in der duktilen Matrix eingebettet sind. Die duktile Matrix verleiht dem Werkstoff andererseits eine hohe dynamische Belastbarkeit.

[0024] Gleitlager, die aus diesem Werkstoff hergestellt sind, weisen einen Reibbeiwert von weniger als 0,1 auf.

[0025] In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung kann zumindest ein Teil der manganhaltigen Phosphide perlenschnurartig angeordnet sein. Mit anderen Worten, die Phosphidpartikel sind entlang von virtuellen Linien angeordnet wie Perlen auf einer Schnur. Die Linien erstrecken sich dabei im Wesentlichen längs zur Umformrichtung, sie sind jedoch nicht vollkommen gerade. Leichte Krümmungen und Knicke können vorhanden sein. Auch sind bezüglich der Ausrichtung der Linien Abweichungen von der Umformrichtung vorhanden. Die Linien, entlang derer sich die Partikel anordnen, folgen dem Fließverhalten des Matrixgefüges. Die manganhaltigen Phosphide sind entlang der Gleitlinien und Scherbänder des Werkstoffs angeordnet. Benachbarte Phosphidpartikel sind bis auf wenige Ausnahmen voneinander beabstandet. Die perlenschnurartig angeordneten Phosphidpartikel bilden also kein zusammenhängendes Gebilde wie beispielsweise eine Kette oder ein stängeliges oder nadelartiges Konglomerat. Die charakteristische Anordnung der manganhaltigen Phosphide entsteht durch die Verstreckung des Gefüges beim Umformen. Dabei werden die während des Erstarrungsvorgangs interdendritisch als Ansammlung eingelagerten Phosphide im Wesentlichen in Umformrichtung verteilt. Im erfindungsgemäßen Werkstoff beträgt die Länge der einzelnen perlenschnurartigen Anordnungen von Phosphidpartikeln 10 bis 60 μm . Die Länge der perlenschnurartigen Anordnung steht im Zusammenhang mit dem Umformgrad, der bei der Umformung des Werkstoffs aufgebracht wird. Je größer der Umformgrad, desto größer die Länge der perlenschnurartigen Anordnungen. Da die einzelnen Phosphidpartikel überwiegend von benachbarten Partikeln beabstandet in die Matrix eingelagert sind, sind sie vollständig von Matrixgefüge umschlossen und ihre Verankerung in der Matrix ist besonders fest. Ein Herausbrechen der Phosphide aus der Matrix wird dadurch wirksam verhindert.

[0026] In besonders bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung können die manganhaltigen Phosphide so angeordnet sein, dass in mindestens 50 % aller perlenschnurartigen Anordnungen von manganhaltigen Phosphiden ein Teilabschnitt von 20 μm Länge vorhanden ist, in dem 7 bis 30 Phosphidpartikel mit einer Größe von 0,5 bis 2,0 μm angeordnet sind. Die Phosphidpartikel weisen eine Größenverteilung auf, die unter anderem von den Bedingungen, die beim Erstarren der Schmelze herrschen, beeinflusst wird. Die Dichte, mit der die Phosphidpartikel entlang einer Linie angeordnet sind, steht in Korrelation zum Umformgrad, mit dem der Werkstoff umgeformt wurde. Je stärker die Umformung, desto weiter werden die Phosphidpartikel verteilt. Durch eine entsprechende Prozessführung bei der Herstellung des Werkstoffs entsteht die beschriebene Anordnung der Phosphidpartikel. Mit anderen Worten, diese für den Werkstoff typische Anordnung der manganhaltigen Phosphidpartikel ist sozusagen der charakteristische "Fingerabdruck", den das Herstellungsverfahren im Werkstoff hinterlässt. Die auf diese Weise angeordneten manganhaltigen Phosphidpartikel gewährleisten die besondere Verschleißbeständigkeit des Werkstoffs. Die gute Eignung des Werkstoffs für Gleitelemente ist folglich nicht eine Eigenschaft, die die Legierung alleine aufgrund ihrer Zusammensetzung hat, sondern erst die Kombination aus Legierungszusammensetzung und Herstellungsverfahren ergeben den erfinderischen Werkstoff.

[0027] Vorteilhafterweise kann das Gefüge des erfindungsgemäßen Werkstoffs erste Bereiche, die rekristallisiert sind, und zweite Bereiche, die nicht rekristallisiert sind, aufweisen. Das Gefüge ist also nach dem abschließenden Glühen unvollständig rekristallisiert. Beim Erstarren der Schmelze bilden sich nahezu phosphidfreie Dendriten. In den Bereichen zwischen den Dendriten sammeln sich die Phosphide an und werden dort durch das Wachstum der Dendriten zu Anhäufungen zusammengeschoben. Durch das Umformen werden aus den nahezu phosphidfreien Dendriten nahezu phosphidfreie, also phosphidarme Bereiche im umgeformten Gefüge, während aus den interdendritischen Anhäufungen der Phosphide Bereiche mit großer Phosphiddichte im umgeformten Gefüge werden. Nach den Umformungen liegt also eine stark inhomogene Phosphidverteilung vor. Die phosphidarmen Bereiche rekristallisieren bereits bei geringerer Temperatur als die phosphidreichen Bereiche, denn die manganhaltigen Phosphide hemmen in den phosphidreichen

Bereichen die Rekristallisation. Die phosphidarmen, rekristallisierten Bereiche sind vorteilhaft für die Duktilität des Werkstoffs, die phosphidreichen, nicht-rekristallisierten Bereiche sind vorteilhaft für seine Verschleißbeständigkeit. Mit anderen Worten, es liegen quasi zwei stark unterschiedliche Werkstoffbestandteile nebeneinander vor, die sich in ihren Eigenschaften günstig ergänzen.

[0028] Bei einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung kann die Kupfer-Zink-Legierung des erfindungsgemäßen Werkstoffs mindestens 0,03 Gew.-% Ni enthalten. Nickel bildet zusammen mit Phosphor Nickelphosphide, die in das Gefüge eingelagert sind. Die Nickelphosphide sind so klein, dass sie lichtmikroskopisch kaum sichtbar sind. Sie fixieren die Korngrenzen und erhöhen damit die Festigkeit des Werkstoffs. Besonders bevorzugt liegt das Verhältnis der Anteile von Nickel (in Gew.-%) und Phosphor (in Gew.-%) zwischen 0,8 und 1,2. Bei einer solchen Legierungszusammensetzung liegen besonders günstige Bedingungen für die gleichzeitige Bildung von manganhaltigen Phosphiden und von Nickelphosphiden vor. Erstere tragen zur Verschleißbeständigkeit des Werkstoffs bei, letztere erhöhen die Festigkeit des Werkstoffs.

[0029] Ein weiterer Aspekt der Erfindung schließt ein Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs aus einer Kupfer-Zink-Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gewichts-% ein:

21 bis 27 % Zn,

0,2 bis 0,8 % Si,

1,1 bis 1,9 % Mn,

0,005 bis 0,2 % P,

wahlweise noch bis maximal 0,2 % Ni,

Rest Cu und unvermeidbare Verunreinigungen. Das Verfahren umfasst dabei folgende Schritte in der genannten Reihenfolge:

a) Erschmelzen der Legierung,

b) Gießen eines Gussformats,

c) Wärmebehandlung des Gussformats bei einer Temperatur von mindestens 610 °C und höchstens 800 °C mit einer Dauer von 1 bis 6 Stunden,

d) Kaltumformen in einem oder mehreren Schritten mit einem Gesamtumformgrad von mindestens 50 %,

e) Wärmebehandlung bei einer Temperatur von mindestens 280 °C und höchstens 440 °C mit einer Dauer von 1 bis 3 Stunden.

[0030] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst eine Legierung gemäß der beschriebenen Zusammensetzung erschmolzen. Insbesondere kann die Legierung dabei auch eine eingeschränkte Zusammensetzung aufweisen, wie sie vorstehend bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Werkstoffs spezifiziert ist. Das in Schritt b) gegossene Gussformat ist bevorzugt brammen- oder bandförmig. Nach dem Gießen kann die Oberfläche des Gussformats geätzt werden. Zur Homogenisierung wird an dem Gussformat eine Wärmebehandlung zwischen 610 °C und 800 °C, bevorzugt zwischen 655 °C und 695 °C, durchgeführt. Die Dauer dieser Wärmebehandlung beträgt zwischen 1 und 6 Stunden. Um vom Gussformat zur Endabmessung des Werkstoffs zu gelangen, werden Umformschritte durchgeführt. Dabei wird erfindungsgemäß mindestens eine Abfolge von Kaltumformschritten ohne Zwischenglühung mit einem Gesamtumformgrad von mindestens 50 % durchgeführt. Der Gesamtumformgrad ist dabei die über die Abfolge der Umformschritte kumulierte Querschnittsabnahme bezogen auf den Ausgangsquerschnitt. Ebenso ist es möglich, einen Umformgrad von mindestens 50 % in einem einzigen Kaltumformschritt zu erreichen. Die Kaltumformungen können bevorzugt Walzschriffe zur Herstellung eines bandförmigen Werkstoffs sein. Bei der genannten Legierungszusammensetzung führt der hohe Kaltumformgrad zur Ausbildung eines Gefüges, bei dem in einer alpha-Phase-Matrix inhomogen verteilte, manganhaltige Phosphide mit globularer Form und mit einer maximalen Größe von 4 µm eingelagert sind. 90 % der Phosphidpartikel weisen eine Größe von höchstens 2,0 µm auf. Diese Struktur verleiht dem Werkstoff Eigenschaften, die für die Verwendung als Gleitlagerwerkstoff sehr vorteilhaft sind. Bevorzugt beträgt der Gesamtumformgrad der ohne Zwischenglühung durchgeführten Kaltumformungen mindestens 65 %. Der Werkstoff wird nach der letzten Kaltumformung einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von mindestens 280 °C und höchstens 440 °C mit einer Dauer von 1 bis 3 Stunden unterzogen. Beträgt die Temperatur dabei zwischen 280 °C und 320 °C, dann steigen Festigkeit und Härte des Werkstoffs über die Ausgangswerte des kaltverfestigten Werkstoffs an. Bevorzugt beträgt die Temperatur bei der Wärmebehandlung mindestens 370 °C und höchstens 420 °C. Durch eine solche abschließende Wärmebehandlung werden Festigkeit und Härte des Werkstoffs nur geringfügig reduziert, gleichzeitig wird die Duktilität des Werkstoffs auf ein Niveau erhöht, das für dynamisch belastete Gleitlager günstig ist.

[0031] In bevorzugter Ausgestaltung des erfinderischen Verfahrens kann im Verfahrensschritt b) ein bandförmiges Gussformat gegossen werden und nach dem Verfahrensschritt c) und vor dem Verfahrensschritt d) mindestens eine Kaltumformung, die mit dem Gussformat beginnt und einen Umformgrad von mindestens 20 % aufweist, sowie mindestens eine weitere Wärmebehandlung erfolgen. Die Wärmebehandlung wird dabei bei einer Temperatur von mindestens

610 °C und höchstens 800 °C, bevorzugt zwischen 655 °C und 695 °C, mit einer Dauer von 1 bis 6 Stunden durchgeführt. Unter bandförmigem Gussformat wird bei dieser bevorzugten Ausgestaltung des erfinderischen Verfahrens ein Gussformat verstanden, das eine Dicke von maximal 20 mm, bevorzugt maximal 15 mm aufweist. Bei einem Gussformat dieser geringen Dicke ist eine Warmumformung nicht erforderlich, sondern das Gussformat kann nach dem Homogenisierungsglühen sofort kalt umgeformt werden. Der Umformgrad beträgt dabei mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 %. An diese erste Kaltumformung schließt sich eine weitere Wärmebehandlung als Zwischenglühung an. Je nach Abmessung des Gussformats und Abmessung des Endformats können nach dieser Wärmebehandlung optional eine weitere Kaltumformung mit einem Umformgrad von mindestens 30 % und eine weitere Wärmebehandlung durchgeführt werden. Die letzte Stufe der Kaltumformung erfolgt dann wie in Verfahrensschritt d) beschrieben mit einem Umformgrad von mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 65 %.

[0032] Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass das Gussformat bereits relativ dünn ist und somit wenige Umformschritte bis zur Endabmessung durchgeführt werden müssen. Insbesondere muss keine Warmumformung durchgeführt werden. Ferner eignet sich dieser Herstellungsweg insbesondere für die Herstellung relativ kleiner Mengen.

[0033] Als Alternative zu einem bandförmigen Gussformat kann im Verfahrensschritt b) ein brammen- oder plattenförmiges Gussformat gegossen werden. Bei dieser Alternative schließt sich an die Wärmebehandlung im Verfahrensschritt c) eine Warmumformung bei einer Temperatur von mindestens 720 °C und höchstens 830 °C an. Der Umformgrad bei der Warmumformung beträgt mindestens 60 %. Er wird so gewählt, dass die Abmessung des Zwischenprodukts nach der Warmumformung möglichst klein ist, sodass die Endabmessung des Werkstoffs durch eine Abfolge von Kaltumformungen erreicht werden kann. Bevorzugt stellt der oben beschriebene Verfahrensschritt d), bei dem eine Kaltumformung mit einem Gesamtumformgrad von mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 65 % durchgeführt wird, diese Abfolge dar. Bei diesem alternativen Verfahren zur Herstellung des erfinderischen Werkstoffs ist es möglich, Umformgrade von mindestens 85 % und bis zu 95 % ohne Zwischenglühung zu erreichen. Dies ermöglicht eine sehr wirtschaftliche Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffs.

[0034] Ein weiterer Aspekt der Erfindung schließt ein Gleitelement aus einem vorstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen Werkstoff ein. Aufgrund seiner Eigenschaften eignet sich der erfindungsgemäße Werkstoff sehr gut für die Verwendung als Werkstoff für Gleitelemente. Bevorzugt kann das Gleitelement aus einem bandförmigen Werkstoff hergestellt werden. Ein Beispiel hierfür sind gerollte Buchsen für Gleitlager. Ein anderes Beispiel sind Halbschalen für die Lagerung von Kurbelwellen in Verbrennungsmotoren. Solche Halbschalen können dabei aus einem Vollmaterial des erfindungsgemäßen Werkstoffs sein oder der erfindungsgemäße Werkstoff wird als dünne Metallschicht auf einem Stahlrücken aufgebracht. Im letztgenannten Fall beträgt die Dicke der Metallschicht 0,3 bis 0,8 mm. Das ausgezeichnete Kaltumformvermögen des erfindungsgemäßen Werkstoffs ermöglicht die kostengünstige Herstellung derart dünner Bänder.

[0035] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand der schematischen Zeichnungen näher erläutert.

[0036] Darin zeigen:

Fig. 1 ein erstes Diagramm zum Entfestigungsverhalten des erfindungsgemäßen Werkstoffs

Fig. 2 ein zweites Diagramm zum Entfestigungsverhalten des erfindungsgemäßen Werkstoffs

Fig. 3 eine Gefügeskizze einer ersten erfindungsgemäßen Werkstoffprobe

Fig. 4 eine Gefügeskizze einer zweiten erfindungsgemäßen Werkstoffprobe

Fig. 5 den Ablauf eines erfinderischen Herstellverfahrens

Fig. 6 den Ablauf eines alternativen erfinderischen Herstellverfahrens.

[0037] Einander entsprechende Teile sind in allen Figuren mit denselben Bezugszeichen versehen.

[0038] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffs wurden Legierungen erschmolzen und abgegossen. Tabelle 1 zeigt die chemische Zusammensetzung besonders bevorzugter Proben in Gew.-%. Die beiden Proben unterscheiden sich im Wesentlichen im Zink-Anteil und folglich auch im Kupferanteil. Probe 1 weist ungefähr 23 Gew.-% Zn auf, Probe 2 weist ungefähr 25 Gew.-% Zn auf. Als Vergleichsprobe wird eine Probe aus der Legierung CuZn31Si1 verwendet. Diese Legierung ist als Legierung für Gleitelemente aus dem Stand der Technik bekannt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Proben in Gew.-%

	Cu	Zn	Mn	Si	P	Fe	Ni	Rest
Probe 1	75,12	22,92	1,38	0,42	0,05	0,01	0,08	0,02

(fortgesetzt)

	Cu	Zn	Mn	Si	P	Fe	Ni	Rest
Probe 2	73,18	24,88	1,36	0,40	0,07	0,01	0,08	0,02

[0039] Zur Herstellung eines bandförmigen Werkstoffs, der zur Herstellung von Gleitelementen geeignet ist, wurden die Legierungen im Bandgussverfahren zu Bändern mit der Dicke von 13 mm abgegossen. Nach Fräsen der Oberfläche und Homogenisierungsglühen bei 690 °C / 3 Stunden erfolgte ein dreistufiges Kaltwalzen mit Umformgraden von 25 % in der ersten Stufe, 35 % in der zweiten Stufe und 65 % in der dritten Stufe bis an die Endabmessung von 2 mm Dicke. Zwischen den einzelnen Umformstufen wurden die Legierungen bei 690 °C jeweils 3 Stunden geglüht. Nach der letzten Kaltumformung wurde an jeder Legierung eine Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 300 °C und 460 °C durchgeführt, um die Temperaturbeständigkeit der Werkstoffe zu ermitteln. In Tabelle 2 ist das Ergebnis dieser Untersuchung dokumentiert. Dargestellt sind jeweils die Streckgrenze $R_{p0,2}$ und die Zugfestigkeit R_m im MPa nach einer zweistündigen Wärmebehandlung bei der jeweils in der ersten Spalte angegebenen Temperatur. Die Werte bei 25 °C sind die Festigkeitswerte des Werkstoffs unmittelbar nach der letzten Kaltumformung, also ohne abschließende Wärmebehandlung.

[0040]

Tabelle 2: Festigkeitswerte nach abschließender Wärmebehandlung

	Probe 1		Probe 2		Vergleichsprobe	
	CuZn23Mn1,4Si0,4NiP		CuZn25Mn1,4Si0,4NiP		CuZn31Si1	
T in °C	$R_{p0,2}$ in MPa	R_m in MPa	$R_{p0,2}$ in MPa	R_m in MPa	$R_{p0,2}$ in MPa	R_m in MPa
25	654	740	654	748	690	800
300	714	779	735	796	730	800
340	666	738	678	747	418	588
380	566	651	569	652	322	523
420	459	571	460	570	290	501
460	385	522	398	530	250	473

[0041] In den Figuren 1 und 2 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Im Diagramm der Figur 1 ist für alle drei Proben die Streckgrenze $R_{p0,2}$ und im Diagramm der Figur 2 die Zugfestigkeit R_m gegen die Temperatur der jeweils durchgeführten Wärmebehandlung aufgetragen. In beiden Diagrammen ist der Anlasseffekt zu erkennen: Durch eine Wärmebehandlung bei 300 °C nehmen Streckgrenze und Zugfestigkeit der Werkstoffe gegenüber dem kaltgewalzten Zustand zu. Dagegen nehmen bei einer über 300 °C hinaus gehenden Glüh Temperatur die Streckgrenze und die Zugfestigkeit der Werkstoffe ab. Bei dem Vergleichswerkstoff CuZn31Si1 erfolgt diese Abnahme jedoch sehr viel schneller als bei den beiden erfindungsgemäßen Werkstoffen. Die Datenpunkte zum Vergleichswerkstoff sind durch eine gestrichelte Linie verbunden. Man erkennt, dass in beiden Diagrammen die gestrichelte Linie zwischen 300 °C und 400 °C deutlich steiler abfällt als die durchgezogenen Linien, die die Datenpunkte der erfindungsgemäßen Proben verbinden. Der erfindungsgemäße Werkstoff ist also signifikant temperaturbeständiger als der Vergleichswerkstoff. Diese verbesserte Temperaturbeständigkeit ist vorteilhaft für den Einsatz des erfindungsgemäßen Werkstoffs als Gleitlager in modernen Verbrennungsmotoren.

[0042] Die Bruchdehnung der beiden erfindungsgemäßen Proben beträgt im kaltgewalzten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 300 °C ungefähr 4 %. Durch eine Glühung bei 340 °C erhöht sie sich auf ungefähr 7 %. Eine weitere Erhöhung der Glüh Temperatur um jeweils 40 °C führt zu einer weiteren Vergrößerung der Bruchdehnung um jeweils 10 Prozentpunkte, so dass nach einer Glühung bei 460 °C eine Bruchdehnung von fast 32 % erreicht wird.

[0043] Fig. 3 zeigt eine Skizze des Gefüges 1 der erfindungsgemäßen Probe 1 nach einer Wärmebehandlung bei 420 °C. Fig. 4 zeigt eine Skizze des Gefüges 1 der erfindungsgemäßen Probe 2 nach einer Wärmebehandlung bei 420 °C. Die Skizzen entstanden aus lichtmikroskopischen Aufnahmen von Schliffen des jeweiligen Gefüges. In beiden Figuren sind die manganhaltigen Phosphide als globulare Partikel 2 zu erkennen. Die Phosphide sind inhomogen verteilt. Es sind erste Bereiche 31 im Gefüge zu erkennen, die phosphidarm sind. In diesen Bereichen 31 ist das Gefüge rekristal-

lisiert. Ebenso sind zweite Bereiche 32 im Gefüge zu erkennen, die phosphidreich sind. In diesen Bereichen 32 ist das Gefüge nicht-rekristallisiert. Die Phosphidpartikel 2 sind perlenschnurartig angeordnet, worauf Bezugsziffer 21 hinweist. Insbesondere in Fig. 3 wird deutlich, dass sich die Phosphidpartikel 2 entlang virtueller Linien anordnen, die sich im Wesentlichen in Walzrichtung erstrecken. Auch in Fig. 4 ordnen sich die meisten Phosphidpartikel 2 entlang von Linien an, die im Wesentlichen in Walzrichtung ausgerichtet sind. Zusätzlich sind in Fig. 4 jedoch einige wenige Phosphidpartikel 2 sichtbar, deren Anordnung 21 von der Walzrichtung deutlich abweicht. In den Figuren 3 und 4 entspricht die Walzrichtung der Horizontalen.

[0044] Fig. 5 zeigt schematisch den Ablauf eines erfinderischen Herstellverfahrens für den Fall, dass nach dem Erhitzen der Legierung ein bandförmiges Gussformat gegossen wird. Bei dem dargestellten Verfahrensablauf sind nur zwei Kaltwalzstufen dargestellt. Darüber hinaus kann eine weitere Kaltwalzstufe mit einem Umformgrad von mindestens 30 % vorgesehen sein. Diese schließt sich bevorzugt an die Zwischenglühung nach der ersten Kaltwalzstufe an. Vor der letzten Kaltwalzstufe mit einem Umformgrad von mindestens 50 % erfolgt dann nochmals eine Zwischenglühung.

[0045] Fig. 6 zeigt schematisch den Ablauf eines erfinderischen Herstellverfahrens für den Fall, dass nach dem Erhitzen der Legierung mittels Strangguss ein brammen- oder plattenförmiges Gussformat gegossen wird. Bei dem dargestellten Verfahrensablauf ist nach dem Warmwalzen nur eine Kaltwalzstufe dargestellt. Darüber hinaus kann eine weitere Kaltwalzstufe mit einem Umformgrad von mindestens 30 % vorgesehen sein. Diese schließt sich dann an das Warmwalzen an. Vor der letzten Kaltwalzstufe mit einem Umformgrad von mindestens 50 % erfolgt dann eine Zwischenglühung.

Bezugszeichenliste

[0046]

- 1 Gefüge
- 2 Phosphidpartikel
- 21 perlenschnurartige Anordnung
- 31 erste Bereiche, rekristallisiert
- 32 zweite Bereiche, nicht rekristallisiert

Patentansprüche

1. Werkstoff aus einer Kupfer-Zink-Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

Zn:	21 bis 27 %,
Si:	0,2 bis 0,8 %,
Mn:	1,1 bis 1,9 %,
P:	0,005 bis 0,2 %,
wahlweise Ni:	bis maximal 0,2 %,

Rest Cu und unvermeidbare Verunreinigungen,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Werkstoff ein Gefüge (1) mit einer alpha-Phase-Matrix aufweist, in die manganhaltige Phosphide eingelagert sind, wobei die manganhaltigen Phosphide als Phosphidpartikel (2) mit globularer Form ausgebildet sind und wobei mindestens 90 % dieser Phosphidpartikel (2) eine Größe von höchstens 2,0 µm aufweisen.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest ein Teil der manganhaltigen Phosphide perlenschnurartig angeordnet ist.

3. Werkstoff nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die manganhaltigen Phosphide so angeordnet sind, dass in mindestens 50 % aller perlenschnurartigen Anordnungen (21) von manganhaltigen Phosphiden ein Teilabschnitt von 20 µm Länge vorhanden ist, in dem 7 bis 30 Phosphidpartikel (2) mit einer Größe von 0,5 bis 2,0 µm angeordnet sind.

4. Werkstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gefüge erste Bereiche (31) aufweist, die rekristallisiert sind, und zweite Bereiche (32) aufweist, die nicht rekristallisiert sind.

EP 3 272 888 A1

5. Werkstoff gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kupfer-Zink-Legierung mindestens 0,03 Gew.-% Ni enthält.

5 6. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs aus einer Kupfer-Zink-Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

Zn:	21 bis 27 % ,
Si:	0,2 bis 0,8 % ,
Mn:	1,1 bis 1,9 % ,
P:	0,005 bis 0,2 % ,
wahlweise Ni:	bis maximal 0,2 % ,

10
15 Rest Cu und unvermeidbare Verunreinigungen,
wobei das Verfahren folgende Schritte in der genannten Reihenfolge umfasst:

- a) Erschmelzen der Legierung
- b) Gießen eines Gussformats
- c) Wärmebehandlung des Gussformats bei einer Temperatur von mindestens 610 °C und höchstens 800 °C mit einer Dauer von 1 bis 6 Stunden
- d) Kaltumformen mit einem Gesamtumformgrad von mindestens 50 %
- e) Wärmebehandlung bei einer Temperatur von mindestens 280 °C und höchstens 440 °C mit einer Dauer von 1 bis 3 Stunden.

20
25 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet,**
dass im Verfahrensschritt b) ein bandförmiges Gussformat gegossen wird und dass nach dem Verfahrensschritt c) und vor dem Verfahrensschritt d) mindestens eine Kaltumformung, die mit dem Gussformat beginnt und einen Umformgrad von mindestens 20 % aufweist, und mindestens eine weitere Wärmebehandlung erfolgen, wobei die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von mindestens 610 °C und höchstens 800 °C mit einer Dauer von 1 bis 6 Stunden durchgeführt wird.

30
35 8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Verfahrensschritt b) ein brammenförmiges Gussformat gegossen wird und dass sich an die Wärmebehandlung im Verfahrensschritt c) eine Warmumformung bei einer Temperatur von mindestens 720 °C und höchstens 830 °C anschließt.

40
45
50
55 9. Gleitelement aus einem Werkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

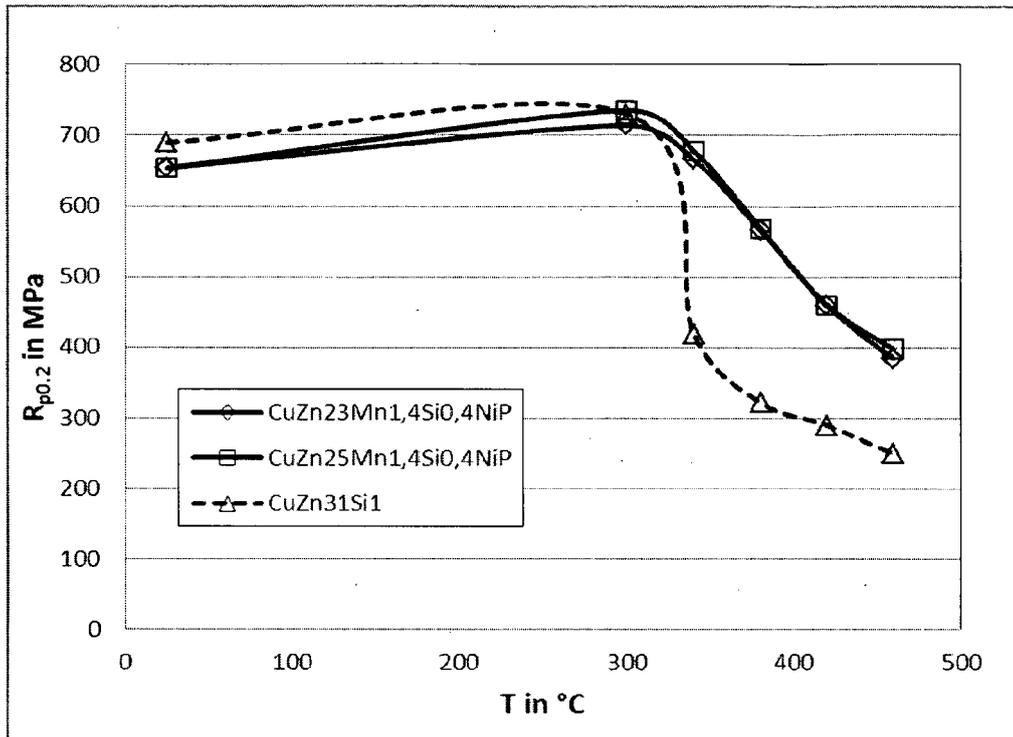


Fig. 1

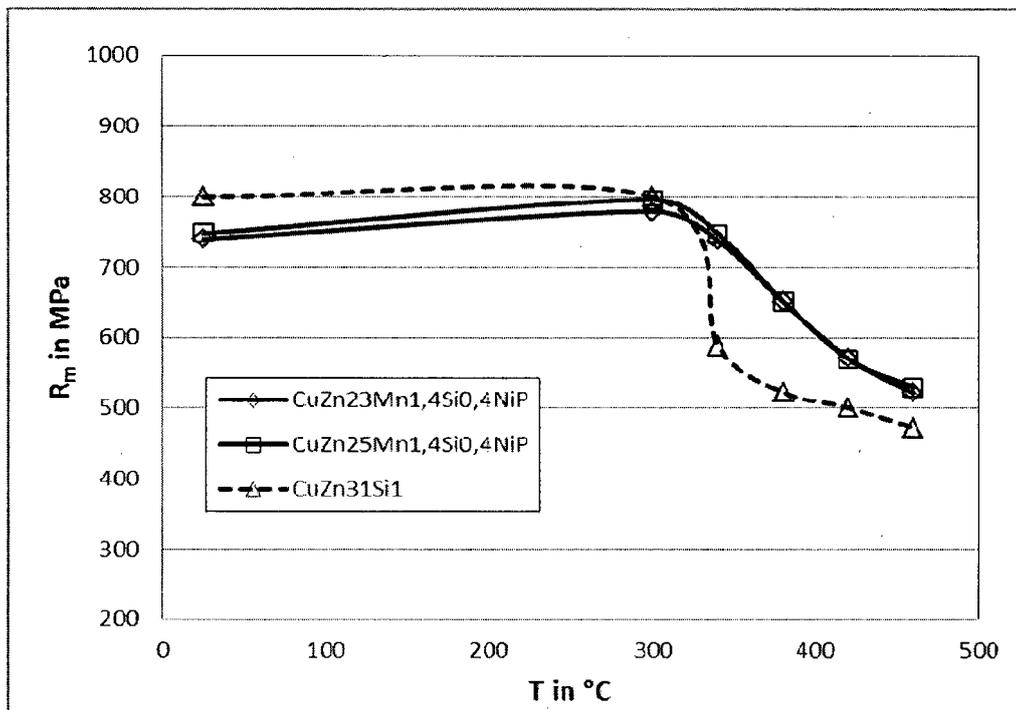


Fig. 2

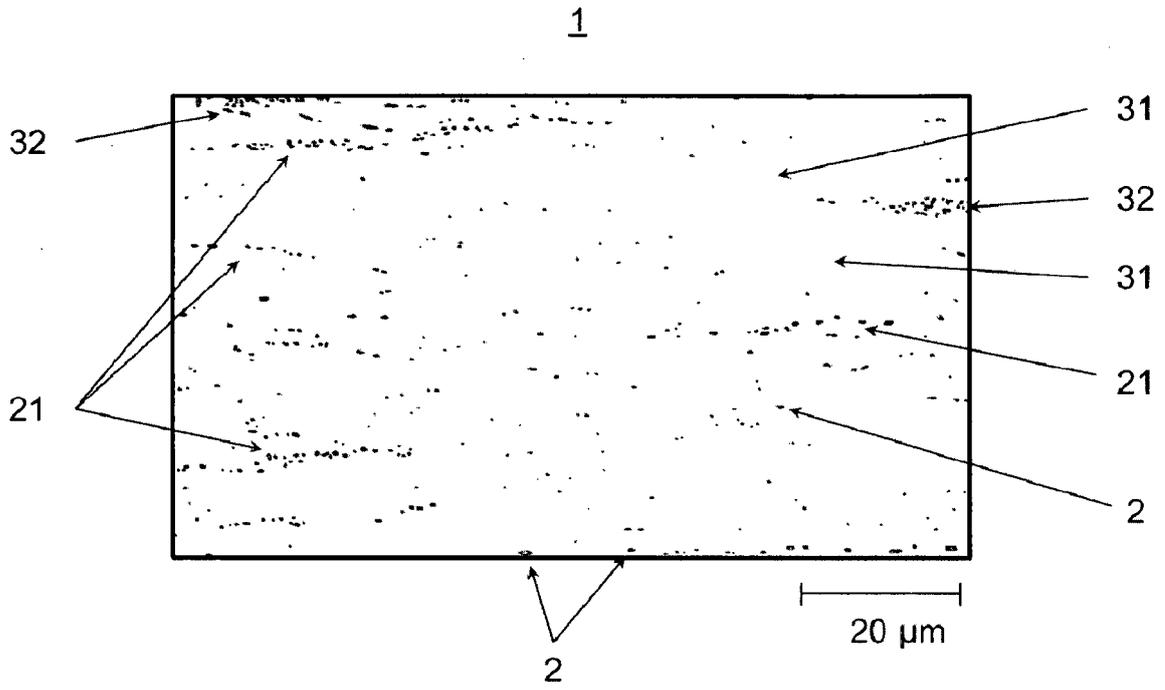


Fig. 3

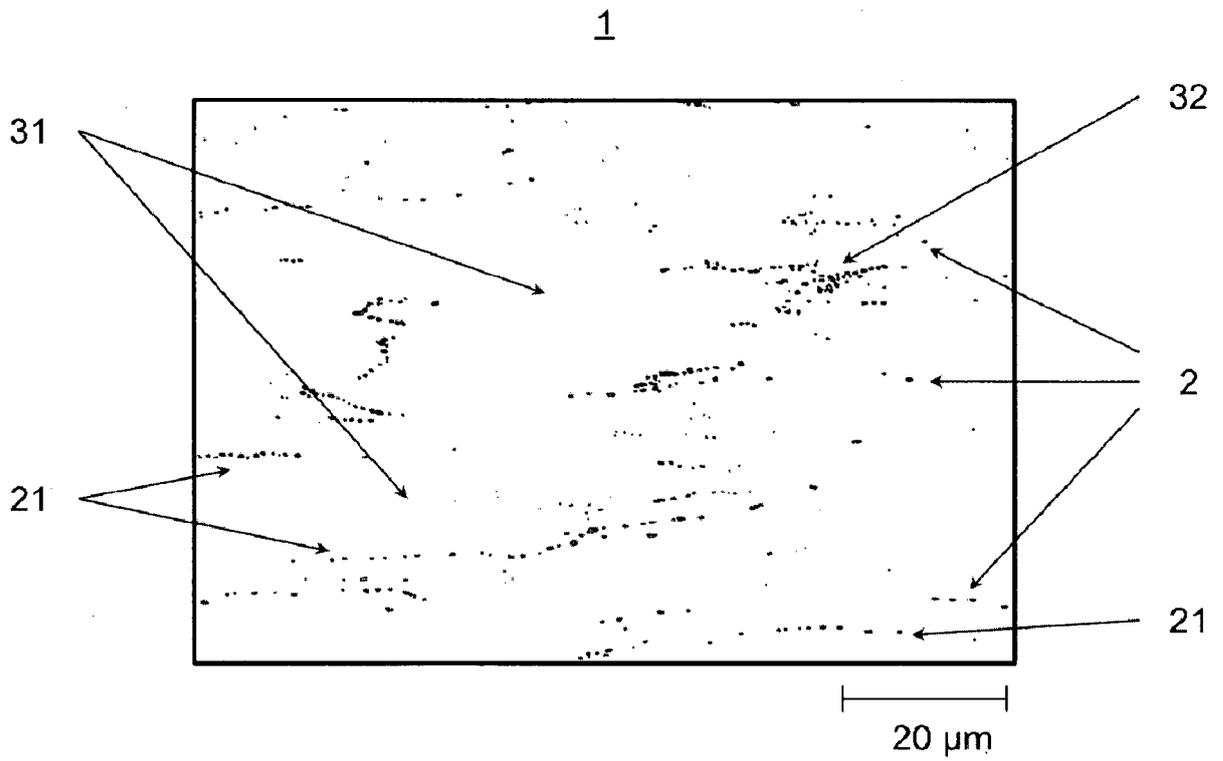


Fig. 4

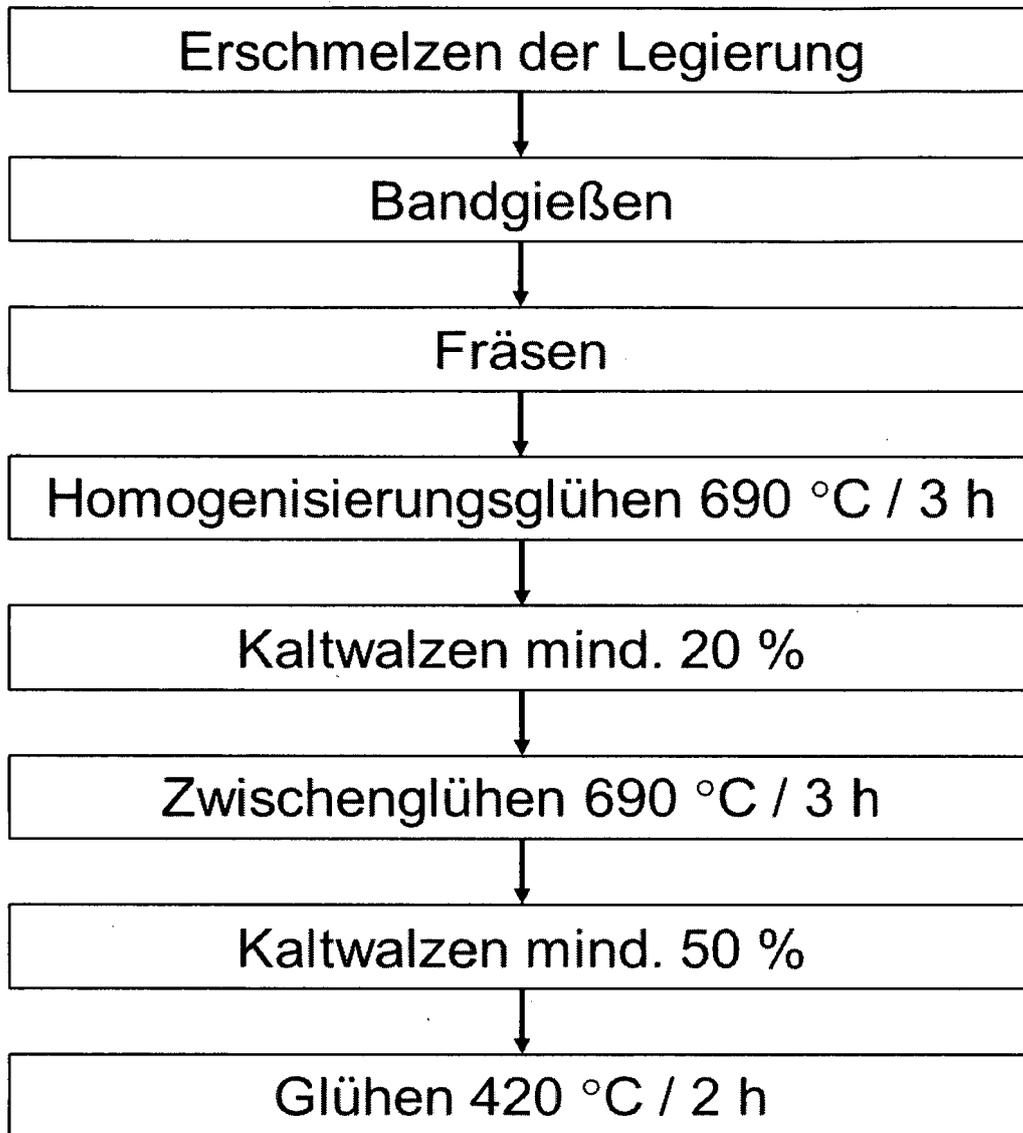


Fig. 5

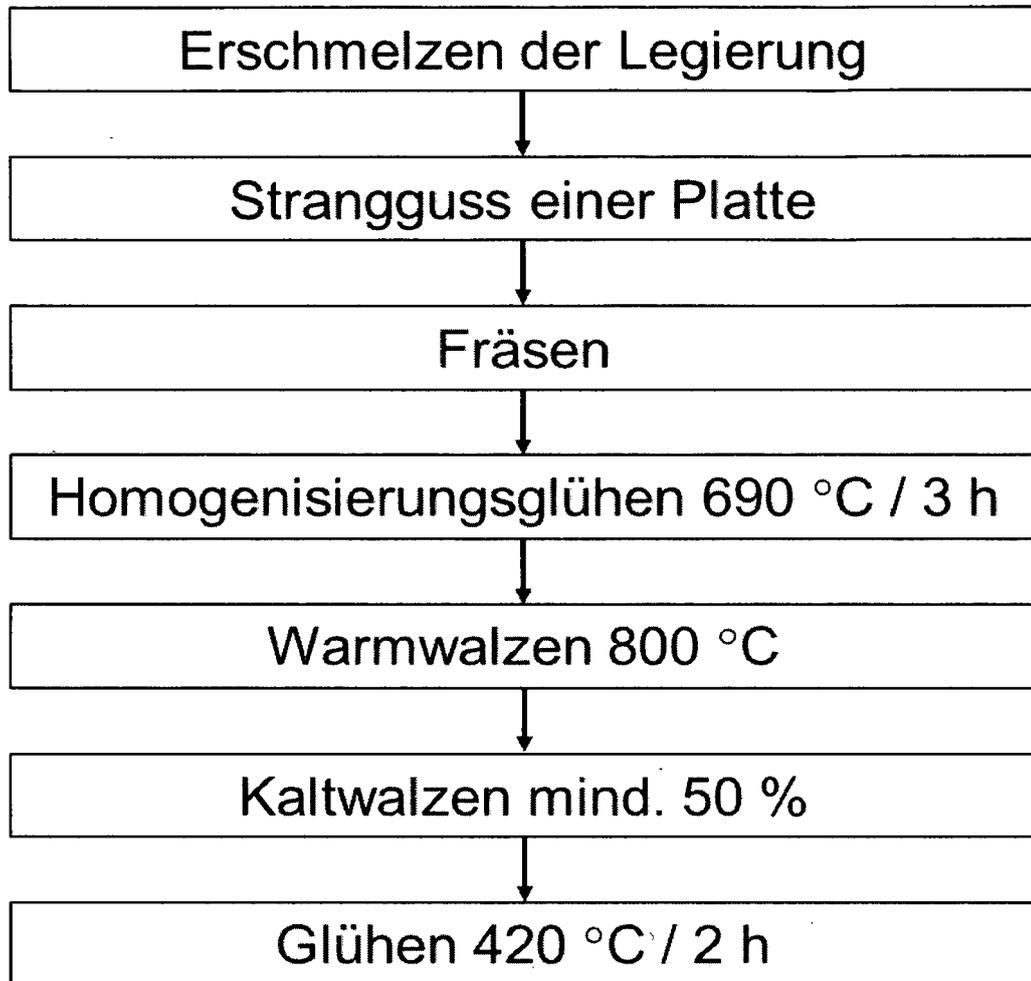


Fig. 6



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 17 00 1112

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)
A	US 2011/211781 A1 (TODA KAZUAKI [JP] ET AL) 1. September 2011 (2011-09-01) * das ganze Dokument * * Beispiel B *	1-9	INV. C22C9/04 C22F1/08
A,D	DE 36 26 435 A1 (DIEHL GMBH & CO [DE]) 10. März 1988 (1988-03-10) * das ganze Dokument *	1-9	
A	JP H03 193849 A (NIPPON MINING CO) 23. August 1991 (1991-08-23) * das ganze Dokument *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C22C C22F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 31. August 2017	Prüfer von Zitzewitz, A
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)

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

EP 17 00 1112

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.

31-08-2017

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	US 2011211781 A1	01-09-2011	DE 102011004856 A1 GB 2478413 A JP 5253440 B2 JP 2011179600 A KR 20110099178 A US 2011211781 A1	01-09-2011 07-09-2011 31-07-2013 15-09-2011 07-09-2011 01-09-2011
20	DE 3626435 A1	10-03-1988	KEINE	
25	JP H03193849 A	23-08-1991	KEINE	
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102007029991 B4 [0003]
- DE 3626435 A1 [0004]