

(19)



(11)

EP 4 006 187 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.06.2022 Patentblatt 2022/22

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C22C 9/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21000305.9**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C22C 9/06

(22) Anmeldetag: **28.10.2021**

(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:
KH MA MD TN

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

(72) Erfinder: **Altenberger, Igor**
89233 Neu-Ulm (DE)

(30) Priorität: **27.11.2020 DE 102020007257**

(54) **KUPFER-NICKEL-GUSS-LEGIERUNG**

(57) Die Erfindung betrifft eine Kupfer-Nickel-Guss-Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew. %:
Ni: 24 bis 36 %
Mg: 1,5 bis 6,0 %
Al: 1,5 bis 6,0 %

optional Ti: 0,05 bis 0,5 %
optional B: 0,01 bis 0,15 %
optional Ca: 0,02 bis 0,1 %
optional Fe: 0,05 bis 1,0 %
Rest Kupfer, in Magnesiumoxid gebundener Sauerstoff und unvermeidbare Verunreinigungen.

EP 4 006 187 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Kupfer-Nickel-Guss-Legierung, die ferner Magnesium und Aluminium enthält.

[0002] Viele Kupferwerkstoffe zeichnen sich durch eine gute Korrosionsbeständigkeit aus. Durch Hinzulegieren bestimmter Elemente können Legierungen mit einem vorgegebenen Eigenschaftsprofil erzeugt werden. Dabei spielen nicht nur die Eigenschaften im Endzustand eine wichtige Rolle, sondern die Legierungen müssen auch zur Fertigung von Halbzeugen wie Stangen, Rohre oder Bänder durch Warm- und/oder Kaltumformung geeignet sein. Bei Werkstoffen, die im Gusszustand eingesetzt werden, entfällt diese Beschränkung. Dadurch werden Möglichkeiten eröffnet, die Eigenschaften der Legierung auf spezielle Anwendungsfälle zu optimieren. Insbesondere Anwendungen bei hohen Temperaturen rücken in verschiedenen technischen Gebieten zunehmend in den Vordergrund.

[0003] Aus der Druckschrift EP 3 252 179 A1 ist eine hochwarmfeste Kupferlegierung mit der Zusammensetzung 10,6 bis 18,0 % Al, 10,5 bis 14,5 % Ni, Rest Kupfer bekannt. Der Legierung können als optionale Elemente Fe, Co, Ti, Mn, B, Ca und C hinzutreten. Im Gusszustand beträgt die Zugfestigkeit bei Raumtemperatur mindestens 700 MPa.

[0004] Ferner ist aus der Druckschrift CN 103 469 006 A eine Kupferlegierung bekannt, die im Gusszustand als Ventilkörper eingesetzt wird. Die Legierung umfasst neben Kupfer 15 - 17 Gew.-% Nickel, 2 - 3 Gew.-% Aluminium, 8 - 9 Gew.-% Magnesium sowie geringe Anteile an weiteren Elementen. Um einen Ventilkörper mit ausreichender Qualität herzustellen, muss ein genau spezifiziertes Verfahren eingehalten werden. Über die Eigenschaften der Legierung bei hohen Temperaturen ist der Druckschrift keine Information zu entnehmen.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Legierung bereitzustellen, die im Gusszustand eine hohe Warmfestigkeit aufweist. Sie soll ferner bei hohen Temperaturen korrosions- und oxidationsbeständig sein. Insbesondere soll die Legierung bei Temperaturen über 400 °C eine hohe Festigkeit und eine gute Verschleißbeständigkeit aufweisen.

[0006] Die Erfindung wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 wiedergegeben. Die weiteren rückbezogenen Ansprüche betreffen vorteilhafte Aus- und Weiterbildungen der Erfindung.

[0007] Die Erfindung schließt Kupfer-Nickel-Guss-Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-% ein:

Ni:	24 bis 36 %
Mg:	1,5 bis 6,0 %
Al:	1,5 bis 6,0 %
optional Ti:	0,05 bis 0,5 %
optional B:	0,01 bis 0,15 %
optional Ca:	0,02 bis 0,1 %
optional Fe:	0,05 bis 1,0 %

Rest Kupfer, in Magnesiumoxid gebundener Sauerstoff und unvermeidbare Verunreinigungen.

[0008] Die Legierung ist eine Gusslegierung mit dendritischer Struktur nach dem Kokillenguss. Die Korngröße beträgt ca. 0,6 bis 1 mm im Gusszustand. Die dendritische Phase besteht überwiegend aus einem Kupfer und Nickel enthaltenden Mischkristall. Ein Nickel-Anteil von mindestens 24 Gew.-% ist erforderlich, um eine ausreichende große Mischkristallhärtung auch bei hohen Temperaturen zu erreichen. Nickel-Anteile über 36 Gew.-% würden die Legierung teuer machen ohne einen Nutzen zu bringen, der die Verteuerung kompensiert.

[0009] Charakteristisch für die Legierung ist eine Anreicherung von Magnesiumoxid in den interdendritischen Bereichen. Das Magnesiumoxid hat refraktäre Eigenschaften, die Schmelztemperatur des Magnesiumoxids beträgt 2800 °C. Diese interdendritischen Bereiche mit Magnesiumoxid führen zu einer sehr guten Hochtemperaturfestigkeit. Der Anteil dieser interdendritischen Bereiche beträgt mindestens 6 Vol.-%. Der Anteil des Magnesiums in den interdendritischen Bereichen beträgt je nach Magnesium-Anteil in der Legierung 9 bis 14 Gew.-%.

[0010] Eine weitere festigkeitssteigernde Wirkung in den Dendriten-Armen selbst haben fein dispers verteilte, annähernd kugelförmige, Nickel- und Aluminium-haltige Ausscheidungen, deren mittlerer äquivalenter Durchmesser 20 bis 100 nm beträgt. Äquivalenter Durchmesser bezeichnet hier den Durchmesser einer Kugel, die das gleiche Volumen wie die betrachtete Ausscheidung hat.

[0011] Zur Erreichung dieser Struktur und den daraus resultierenden Hochtemperatureigenschaften sind Mg- und Al-Gehalte von jeweils mindestens 1,5 Gew.-% erforderlich. Gehalte an Mg und Al von über 6,0 Gew.-% würden die Gießbarkeit und die mechanischen Eigenschaften der Legierung verschlechtern. Ein Mg-Anteil von über 6 Gew.-% würde beispielsweise zur Versprödung der Legierung führen. Besonders exzellente Hochtemperatureigenschaften weisen Zusammensetzungen mit 3,0 bis 5,0 Gew.-% Mg und 3,0 bis 5,0 Gew.-% Al auf. Bevorzugt kann das Verhältnis aus Mg-Anteil zu Al-Anteil mindestens 0,8 und höchstens 1,2 betragen. Innerhalb dieses bevorzugten Bereichs ergeben sich besonders günstige Eigenschaften der Legierung.

[0012] Die optionalen Elemente Ti, B, Ca und Fe dienen der Kornfeinung.

[0013] Die Legierung bietet exzellente Eigenschaften insbesondere für Hochtemperaturanwendungen und Anwendungen, in denen eine gute Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit gefordert ist. Je nach genauer Zusammensetzung der Legierung können eine exzellente Warmfestigkeit, charakterisiert durch eine 0,2%-Stauchgrenze von 400 MPa bei 600 °C sowie durch eine 0,2%-Stauchgrenze von bis zu 780 MPa bei 400 °C, oder alternativ eine sehr gute Kombination aus Festigkeit, Zähigkeit und Verschleißbeständigkeit bei Raumtemperatur mit Zugfestigkeiten von 700 MPa und Kerbschlagarbeit von bis zu 60 J im Gusszustand bei einer exzellenten Verschleißbeständigkeit erreicht werden. Aufgrund des hohen Nickel-Anteils weist die Legierung eine bessere Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit als Warmarbeitsstähle auf. Dieser Vorteil tritt insbesondere in maritimer Umgebung und bei salzhaltiger Atmosphäre auf.

[0014] Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der Ni-Anteil mindestens 29 Gew.-% betragen. Durch einen hohen Ni-Anteil werden sehr gute Korrosions-, Oxidations- und Kavitationsbeständigkeit erreicht. Die Kavitationsbeständigkeit ist bei Verwendung der Legierung als Werkstoff für Rotoren von Pumpen von Vorteil.

[0015] Im Rahmen einer besonderen Ausgestaltung dieser Ausführungsform können der Ni-Anteil mindestens 34 Gew.-%, der Mg-Anteil mindestens 4,5 Gew.-% und höchstens 5,5 Gew.-% und der Al-Anteil mindestens 4,5 Gew.-% und höchstens 5,5 Gew.-% betragen. Mit einer solchen Zusammensetzung wird eine Legierung mit einer exzellenten Hochtemperaturfestigkeit erreicht. Diese ist charakterisiert durch eine 0,2%-Stauchgrenze von 400 MPa bei 600 °C sowie einer 0,2%-Stauchgrenze von bis zu 780 MPa bei 400 °C.

[0016] Im Rahmen einer weiteren besonderen Ausgestaltung dieser Ausführungsform können der Ni-Anteil höchstens 31 Gew.-%, der Mg-Anteil höchstens 3,5 Gew.-% und der Al-Anteil höchstens 3,5 Gew.-% betragen. Bei einer Zusammensetzung der Legierung innerhalb dieser Spezifikation können Gusswerkstoffe gebildet werden, die sich durch eine sehr vorteilhafte Kombination aus Festigkeit, Duktilität, Zähigkeit und Verschleißbeständigkeit auszeichnen. Insbesondere erreichen erfindungsgemäße Legierungen mit einem Mg-Anteil von 2,5 bis 3,5 Gew.-% und einem Al-Anteil von 2,5 bis 3,5 Gew.-% bei Raumtemperatur eine Kerbschlagarbeit von 15 J und eine Bruchdehnung von nahezu 4 % sowie eine gute Festigkeit bei Temperaturen über 400 °C. Bei einer hierzu alternativen besonderen Ausgestaltung von erfindungsgemäßen Legierungen mit einem Mg-Anteil von mindestens 1,5 Gew.-% und weniger als 2,5 Gew.-% und einem Al-Anteil von mindestens 1,5 Gew.-% und weniger als 2,5 Gew.-% werden eine Kerbschlagarbeit von bis zu 60 J und eine Zugfestigkeit von 700 MPa erreicht.

[0017] Die Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert.

[0018] In Tabelle 1 sind erfindungsgemäße Proben Nr. 1 bis Nr. 4 und Vergleichsproben Nr. 5 bis Nr. 7 sowie deren mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur zusammengestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Proben und deren Eigenschaften im Gusszustand bei Raumtemperatur. Mit * gekennzeichnete Proben sind Vergleichsproben.

Probe	Zusammensetzung in Gew.-%	R _m in MPa	R _{p0.2} in MPa	A in %	Härte HV 0.1	W in J
Nr. 1	CuNi30Mg2Al2	700	510	8	264	55
Nr. 2	CuNi30Mg3Al3	500	440	3,8	343	15
Nr. 3	CuNi35Mg5Al5	350	320	0,8	351	2,5
Nr. 4	CuNi30Mg5Al5	-	-	-	337	-
Nr. 5*	CuNi25Mg10	260	-	0,1	422	2
Nr. 6*	CuNi30Mg8	200	-	0	419	0,7
Nr. 7*	CuNi30Mn1	490	300	12	190	100
R _m : Zugfestigkeit (in MPa) R _{p0.2} : 0,2%-Stauchgrenze (in MPa) A: Bruchdehnung (in %) HV 0.1: Vickers-Härte W: Kerbschlagarbeit (in J)						

[0019] Die Proben Nr. 1 (CuNi30Mg2Al2) und Nr. 2 (CuNi30Mg3Al3) zeichnen sich durch eine sehr vorteilhafte Kombination aus Festigkeit, Duktilität, Zähigkeit (ausgedrückt durch die Kerbschlagarbeit) und Härte aus. Diese beiden Proben zeigen bei Raumtemperatur die höchsten Werte bei der Zugfestigkeit und bei der 0,2%-Stauchgrenze. Auch die Duktilität, die durch die Bruchdehnung quantifiziert ist, liegt auf relativ hohem Niveau. Lediglich Vergleichsprobe Nr. 7 hat eine höhere Bruchdehnung, jedoch bei geringerer Härte. Mit Ausnahme der Härte weist Probe Nr. 1 bei Raumtemperatur bessere Eigenschaften auf als Probe Nr. 2. Untersuchungen bei erhöhter Temperatur ergeben, dass oberhalb

von 400 °C Probe Nr. 2 eine höhere Zugfestigkeit und eine höhere 0,2%-Stauchgrenze als Probe Nr. 1 aufweist. Die höheren Anteile an Mg und Al begünstigen also die Warmfestigkeit. Je nach Anforderung kann also die Zusammensetzung der Legierung variiert werden, um Eigenschaften zu erzielen, die für die jeweilige Anwendung optimal sind.

[0020] Probe Nr. 3 (CuNi35Mg5Al5) ist bei Raumtemperatur den Proben Nr. 1 und 2 meist unterlegen. Lediglich bei der Härte liegt diese Probe auf dem Niveau von Probe 2. Untersuchungen bei erhöhter Temperatur zeigen, dass die höheren Anteile an Mg und Al bei Temperaturen über 300 °C zu besseren Eigenschaften führen. Hierauf wird im Zusammenhang mit Tabelle 2 näher eingegangen.

[0021] Probe Nr. 4 (CuNi30Mg5Al5) weist gegenüber Probe 3 einen reduzierten Nickel-Anteil auf. Dies führt zu einem geringen Rückgang der Härte. Es wird angenommen, dass die übrigen mechanischen Eigenschaften sich in ähnlicher Weise verändern.

[0022] Die Proben Nr. 5 (CuNi25Mg10) und Nr. 6 (CuNi30Mg8) unterscheiden sich von den Proben Nr. 1 bis Nr. 4 im Wesentlichen durch einen höheren Anteil an Mg sowie durch das Fehlen von Al. Zwar erreichen die Proben Nr. 5 und Nr. 6 eine sehr hohe Härte, ihre Festigkeit, Bruchdehnung und Kerbschlagarbeit liegen jedoch auf niedrigem Niveau. Diese beiden Proben sind sehr spröde und lassen sich nicht mechanisch verarbeiten.

[0023] Probe Nr. 7 (CuNi30Mn1) ist eine seit langem bekannte Kupfer-Nickel-Legierung, die sich insbesondere durch eine hohe Duktilität bei Raumtemperatur und eine gute Korrosionsbeständigkeit auszeichnet. Sie erreicht jedoch nicht die Härte der Proben Nr. 1 bis 4 und ist deshalb hinsichtlich der Verschleißbeständigkeit unterlegen.

[0024] Tabelle 2 dokumentiert die Temperaturabhängigkeit der 0,2 %-Stauchgrenze für ausgewählte Proben.

Tabelle 2: Temperaturabhängigkeit der Stauchgrenze für ausgewählte Proben

Probe	Bezeichnung	0,2 %-Stauchgrenze in MPa bei Temperatur				
		300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
Nr. 2	CuNi30Mg3Al3	660	600	450	260	
Nr. 3	CuNi35Mg5Al5	730	780	600	400	200
Nr. 7*	CuNi30Mn1	500	430	360	200	
Nr. 8*	CuAl14Ni12	650	500	270	160	100
Nr. 9*	X37CrMoV5-1		800	620	310	

[0025] In Tabelle 2 ist die Temperaturabhängigkeit der Stauchgrenze für die Proben Nr. 2, 3 und 7 aus Tabelle 1 dokumentiert. Ferner wurden zwei weitere Vergleichsproben Nr. 8 (CuAl14Ni12) und Nr. 9 (Warmarbeitsstahl X37CrMoV5-1) hinzugenommen. Die Messdaten dokumentieren die exzellente Warmfestigkeit von Probe Nr. 3: Bei Temperaturen bis 500 °C liegt bei dieser Legierung die Stauchgrenze auf einem Niveau nur knapp unterhalb des Warmarbeitsstahls X37CrMoV5-1 (Probe Nr. 9). Bei Temperaturen oberhalb von 500 °C ist sogar ein Vorteil zugunsten von Probe Nr. 3 zu erkennen. Ferner liegen bei Temperaturen oberhalb von 300 °C die Messdaten von Probe Nr. 3 über denen von Probe Nr. 2. Der relative Vorteil von Probe Nr. 3 gegenüber Probe Nr. 2 wird mit zunehmender Temperatur größer.

[0026] Probe Nr. 2 weist bei 300 °C ungefähr die gleiche Stauchgrenze auf wie Probe Nr. 8 auf. Bei Temperaturen über 300 °C ergeben sich jedoch deutliche Vorteile für Probe Nr. 2. Die Probe Nr. 7 erreicht bei keiner Temperatur das Niveau der erfindungsgemäßen Proben Nr. 2 und Nr. 3.

[0027] Die Messdaten dokumentieren die Vorteile der erfindungsgemäßen Legierung, sowohl bei Raumtemperatur als auch insbesondere bei Temperaturen über 300 °C. Mit einer Legierungszusammensetzung gemäß Probe Nr. 3 kann eine Stauchgrenze auf dem Niveau eines Warmarbeitsstahls erreicht werden. Gegenüber dem Warmarbeitsstahl weist die erfindungsgemäße Legierung eine bessere Korrosionsbeständigkeit auf.

[0028] Die vorstehend beschriebene Legierung kann insbesondere für Gleitelemente, die bei hohen Temperaturen eingesetzt werden, für Turbinenwerkstoffe und im Apparatebau, beispielsweise in Anlagen für die Meerwasserentsalzung, verwendet werden.

Patentansprüche

1. Kupfer-Nickel-Guss-Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

Ni:	24 bis 36 %
Mg:	1,5 bis 6,0 %

EP 4 006 187 A1

(fortgesetzt)

Al: 1,5 bis 6,0 %
optional Ti: 0,05 bis 0,5 %
optional B: 0,01 bis 0,15 %
optional Ca: 0,02 bis 0,1 %
optional Fe: 0,05 bis 1,0 %

Rest Kupfer, in Magnesiumoxid gebundener Sauerstoff und unvermeidbare Verunreinigungen.

2. Kupfer-Nickel-Guss-Legierung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ni-Anteil mindestens 29 Gew.-% beträgt.
3. Kupfer-Nickel-Guss-Legierung gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ni-Anteil mindestens 34 Gew.-%, der Mg-Anteil mindestens 4,5 Gew.-% und höchstens 5,5 Gew.-% und der Al-Anteil mindestens 4,5 Gew.-% und höchstens 5,5 Gew.-% beträgt.
4. Kupfer-Nickel-Guss-Legierung gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ni-Anteil höchstens 31 Gew.-%, der Mg-Anteil höchstens 3,5 Gew.-% und der Al-Anteil höchstens 3,5 Gew.-% beträgt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 00 0305

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	WO 2020/066371 A1 (DOWA METALTECH CO LTD [JP]) 2. April 2020 (2020-04-02) * Zusammenfassung * * Absatz [0028] * * Beispiel 10 * & EP 3 859 022 A1 (DOWA METALTECH CO LTD [JP]) 4. August 2021 (2021-08-04) * Zusammenfassung *	1-4	INV. C22C9/06
A	JP 2019 002042 A (DOWA METALTECH KK) 10. Januar 2019 (2019-01-10) * Zusammenfassung *	1-4	
A	GB 1 520 721 A (OLIN CORP [US]; PREPARATION OF COPPER BASE ALLOY) 9. August 1978 (1978-08-09) * Zusammenfassung *	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 4. April 2022	Prüfer Rosciano, Fabio
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

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

EP 21 00 0305

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

04-04-2022

	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung			
10	WO 2020066371	A1	02-04-2020	CN	112739838 A	30-04-2021			
				EP	3859022 A1	04-08-2021			
15				JP	2020050923 A	02-04-2020			
				KR	20210064348 A	02-06-2021			
				TW	202024360 A	01-07-2020			
				US	2021238724 A1	05-08-2021			
				WO	2020066371 A1	02-04-2020			

20				JP 2019002042	A	10-01-2019	JP	6869119 B2	12-05-2021
							JP	2019002042 A	10-01-2019

				GB 1520721	A	09-08-1978	AU	505951 B2	06-12-1979
							CA	1096756 A	03-03-1981
25	DE	2704765 A1	11-08-1977						
	FR	2421953 A1	02-11-1979						
	FR	2422727 A1	09-11-1979						
	GB	1520721 A	09-08-1978						
	IT	1082683 B	21-05-1985						
	JP	S5295531 A	11-08-1977						
30	-----								
35									
40									
45									
50									
55									

EPO FORM P0461

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

- EP 3252179 A1 **[0003]**
- CN 103469006 A **[0004]**