



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) **DE 103 01 552 B3 2004.06.24**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 01 552.3**

(51) Int Cl.⁷: **C22C 9/04**

(22) Anmelddetag: **16.01.2003**

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **24.06.2004**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:

REHAU AG + Co., 95111 Rehau, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 101 58 130 C1

DE 44 38 485 C2

DE 197 22 827 A1

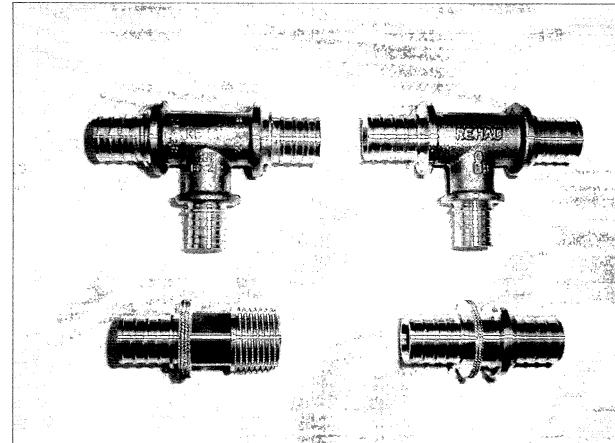
EP 05 06 995 A1

(72) Erfinder:

Büttner, Claus, 91126 Schwabach, DE

(54) Bezeichnung: **Korrosionsbeständige Messinglegierung für Trinkwasserformteile**

(57) Zusammenfassung: Messinglegierung als Werkstoff
für korrosionsfeste Trinkwasserformteile für Trinkwasser-
und Installationsanwendungen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine korrosionsbeständige Messinglegierung für Trinkwasserformteile für den Einsatz in Trinkwasser- und/oder Sanitärinstallationen.

Stand der Technik

[0002] Zur Herstellung der Trinkwasserformteile werden bevorzugt Messinglegierungen mit unterschiedlichen Kupfergehalten zwischen 57 und 63% und Zinkgehalten zwischen 36 und 40% eingesetzt, die in Hausanschlussystemen für Trinkwasser- oder Sanitärinstallationen zur Anwendung kommen. Durch den Zusatz bestimmter Legierungsbestandteile werden Messinglegierungen erhalten, deren Eigenschaften in unterschiedlicher Weise durch diese Legierungsbestandteile eingestellt werden. Die DIN 50930-6 bestimmt hierzu die Grenzwerte heute angewandter Messinglegierungen für Trinkwasser- oder Sanitärinstallationen und legt zurzeit die Maximalwerte der in Frage kommenden Legierungsbestandteile und deren Begleitelemente fest. Es ist bekannt, dass das Zulegieren des Elements Blei in Gewichtsprozenten von 3 bis maximal 4% die spangebende Bearbeitbarkeit verbessert. Zur Herstellung von Trinkwasserformteilen für Trinkwasser- oder Sanitärinstallation werden bleihaltige Messingsorten mit 57 bis 63 % Kupfer, 1,6 bis 3,5% Blei, Legierungselemente wie Zinn, Eisen und Nickel im Bereich von 0,9 % unter Zugabe von Restgewichtsanteilen Zink verwendet. Diese Messinglegierungen besitzen den Nachteil, dass sie nicht entzinkungsbeständig sind, d.h. bei bestimmten pH-Werten von Trinkwässern löst sich Zink aus der Oberflächenmatrix an der Grenzfläche Trinkwasserformteilinnenseite einer Trinkwasser- oder Sanitärinstallation in das durchfließende oder stehende Wasser heraus; dies gilt insbesondere an den oberflächennahen Korngrenzbereichen und -schichten, die im ständigen Kontakt mit dem Wasser/Trinkwasser stehen.

[0003] Weiterhin ist bekannt, dass mit zunehmender Standzeit eingebaute Trinkwasserformteile, bestehend aus bekannten Messinglegierungen, Materialveränderungen aufweisen, die Gefügestrukturen des Trinkwasserformteils verändern, so dass Undichtigkeiten, insbesondere an den Verbindungen der Trinkwasserformteile, entstehen können und somit deren Austausch erforderlich machen.

[0004] Zum Schutz des Trinkwassers sind die Werkstoffe der Trinkwasserformteile für Trinkwasseranwendungen in den Normen und Regelwerken der DIN 50930-1 bis 50930-6 und in DIN EN 806-2 ausführlich beschrieben und ergänzend in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) in der Fassung der Bekanntmachung vom November 2000 benannt. Für die Einhaltung und Unterschreitung der Grenzwerte der Werkstoffbestandteile für Trinkwasserformteile gelten die in der Trinkwasserverordnung festgelegten Parameterwerte und hinsichtlich der Werkstoffauswahl, die DIN 50930-6, Seite 7 und B.

[0005] Weiterhin ist bekannt, dass Trinkwasserformteile aus derzeit verwendeten Messinglegierungen bei bestimmten Wasserqualitäten und langen Wasserstandzeiten den Nachteil aufweisen, dass Kupferionen und/oder Zinkionen aus Trinkwasserformteilinnenoberflächen in fließendes oder stehendes Trinkwasser abgegeben werden. Nach der novellierten Trinkwasserverordnung auf Basis der EU-Richtlinie: 98/83/EG des Rates vom 3.11.1998 mit dem Titel "Über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch" (Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, L 330/32 DE vom 5.12.1998, Anhang 1, Teil B) ist der Kupfereintrag von derzeitig 3 mg Cu/l auf 2 mg Cu/l abzusenken. In diesem Zusammenhang wird auch der Zinkeintrag zurzeit von der Europäischen Union behandelt.

[0006] Aus dem Stand der Technik sind korrosionsfeste Messinglegierungen mit einer Legierungszusammensetzung nach DIN EN 12163 bis 12168, Gruppe D für Trinkwasserformteile bekannt, die neben der Entzinkungsbeständigkeit, gute Zerspanungs- und Kaltumformeigenschaften aufweisen. Es handelt sich hierbei um Messinglegierungen mit 61 bis 63% Kupfer-, 32,9 bis 37 % Zink-, 1,7 bis 2,8% Blei-, und 0,02 bis 0,15 % Arsenanteil und restlichen Legierungsanteilen wie Aluminium, Mangan und Zinn, die jeweils einen Gewichtsanteil bis zu maximal 0,1 % ausmachen.

[0007] Durch das Zulegieren von Arsen wird eine Inhibierung der α -Phase des Messinggefüges erreicht. Bei diesen Messinglegierungen sind Entzinkungstiefen, die nach Prüfvorschrift ISO 6509 ermittelt werden, von 200 bis 400 μm in der Praxis bekannt und führen somit zu korrosionsbedingten Ausfällen von Trinkwasserformteilen.

[0008] Andere Legierungsbestandteile, wie sie in DE 44 38 485 C2 und EP 0 506 995 A1 beschrieben sind, bestehen aus thermisch stabilen Dispersoiden wie Cr_2Ta , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , ZrC , WSi_2 , Yb_2O_3 , Sm_2O_3 im Gesamtgehalt von 0,1 bis 5%, die eine spanbrechende Wirkung und Verarbeitungsvorteile aufweisen. Der Eintrag von Dispersoiden als Ersatz von Blei erfolgt herstellungsbedingt in Form von Pulvern während des Gießprozesses. Hinsichtlich der physiologischen Wirkung dieser Zusätze von Seltenen Erden auf das Trinkwasser und die einhergehende Belastung für den Menschen, existieren bisher keine wissenschaftlich fundierten Ergebnisse.

[0009] Weiterhin wird als Stand der Technik die DE 101 58 130 C1 und die DE 197 22 871 A1 benannt, die eine Verwendung einer korrosionsbeständigen Kupfer-Zink-Legierung für Trinkwasserformteile bzw. eine Messinglegierung für Sanitärrohre beschreiben.

[0010] Neben diesen neuen Anforderungen an die Qualität von Trinkwassern, besteht auf Seiten der Hersteller von Messinglegierungen und bzgl. der zum Einsatz kommenden Trinkwasserformteile die Anforderung, dass das Korrosionsverhalten zu verbessern ist.

Aufgabenstellung

[0011] Der Erfundung liegt, ausgehend vom Stand der Technik, die Aufgabe zu Grunde, eine verbesserte korrosionsbeständige Messinglegierung für Trinkwasserformteile zur Verfügung zu stellen, die Korrosionsbeständigkeit gegen Korrosionsvorgänge an den wasserführenden Oberflächen der Trinkwasserformteile aufweist und zukünftigen Qualitätsanforderungen an das Trinkwasser hinsichtlich der Grenzwerte des Eintrages von Korrosionsprodukten erfüllt. Diese Aufgabe wird durch eine Messinglegierung mit der in Anspruch 1 genannten Zusammensetzung gelöst.

[0012] Im Unteranspruch 2 ist ein vorteilhaftes Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßigen Messinglegierung angegeben und Unteranspruch 3 gibt die Verwendung der erfindungsgemäßigen Legierung an.

[0013] Die erfindungsgemäßige Messinglegierung nach Anspruch 1 ist korrosionsbeständig und weist hinsichtlich der kristallinen und interkristallinen Spannungsrißkorrosion und der – auch flächenhaften – Entzinkungsbeständigkeit keinen und hinsichtlich Loch-/Muldenfraß an den wasserführenden Innenoberflächen der Trinkwasserformteile nur geringsten/vereinzelten Korrosionsangriff auf.

[0014] Ausgehend von den bekannten herkömmlichen Messinglegierungen wurde der Kupfergehalt in einem Bereich von 60 bis 69 % variiert. Dies erforderte eine Zudotierung von erfindungsgemäßigen Messinglegierungsbestandteilen wie Blei, Eisen, Mangan, Nickel, Silizium, Chrom, Aluminium, Arsen, Bismut, Phosphor, Antimon, Schwefel, Tellur, Cadmium, Selen, Silber, Zinn sowie Beryllium, Bor, Kobalt, Magnesium, Titan und Zirkon und Zink als Rest in den angegebenen Gewichtsprozenten (Gew%) gemäß Anspruch 1, so dass die Gefügestruktur der Legierung und das damit verbundene gesamthafte Korrosionsverhalten vorteilhaft beeinflusst wird. Weiterhin zeigte sich überraschenderweise, dass durch die Zugabe von Arsen und gleichzeitige Reduktion des Eisengehaltes/-anteils, die Korrosionsbeständigkeit unter der Bedingung, dass das Verhältnis von Eisen und Arsen in den erfindungsgemäß angegebenen Grenzen nach Anspruch 1 liegt, verbessert wurde.

[0015] Ein weiterer Vorteil der Erfundung besteht darin, dass unter praxisnahen Testbedingungen, im Vergleich zu den bekannten Messinglegierungen, keine selektive Korrosion experimentell bei Trinkwasserformteilen, bestehend aus der erfindungsgemäßigen Messinglegierung, bestimmt werden konnte.

[0016] Die Korrosionskenndaten der erfindungsgemäßigen Messinglegierung sind somit durchweg vorteilhafter gegenüber bisher aus dem Stand der Technik bekannten und verwendeten Messinglegierungen für den Einsatz in Trinkwasser- oder Sanitärinstallationen.

[0017] Insbesondere zeigte sich keine Spannungsrißkorrosion der erfindungsgemäßigen Messinglegierung; dies auch nicht während oder nach Langzeituntersuchungen.

[0018] Metallografisch durchgeführte Schliffuntersuchungen an Trinkwasserformteilen, bestehend aus der erfindungsgemäßigen Messinglegierung, zeigten überraschenderweise auf der wasserführenden Innenseite nur vergleichsweise geringen Korrosionsangriff, jedoch keine flächenhaft ausgeprägte Entzinkungskorrosion, wie dies bei bekannten Messinglegierungen nach Experimenten mit unterschiedlichen Trinkwässern, verschiedener pH-Werte und unterschiedlicher Wassertemperaturen der Fall ist.

[0019] Die Erfundung wird im Folgenden näher beschrieben.

[0020] Es wurden Versuche mit einer erfindungsgemäßigen Messinglegierung durchgeführt, die 63,1 Kupfer, 1,1 % Blei, 0,01 % Eisen, 0,1 % Mangan, 0,1 % Nickel, 0,001 % Silizium, 0,001 Chrom, 0,001 % Aluminium, 0,06 % Arsen, 0,04 % Bismut, 0,001 % Phosphor, 0,05 Antimon, 0,001 % Schwefel, 0,001 % Tellur, 0,001 % Cadmium, 0,001 % Selen, 0,001 % Silber, 0,05 % Zinn, gesamthaft 0,01 % Beryllium, Bor, Kobalt, Magnesium, Titan, Zirkon und Zink als Rest enthalten. Hierzu sind Messingstangen aus der Messinglegierung hergestellt und Trinkwasserformteile, wie Kupplungs-, Winkel-, Winkelbogen-, T-Stück-, Verteilerteile und Fittinge, mit bekannten und üblichen Herstellungs- und Bearbeitungsverfahren gefertigt worden.

[0021] Dabei zeigten sich im gesamten Fertigungsprozess keinerlei Bearbeitungsschwierigkeiten, so dass für die Oberflächenbearbeitung bei der erfindungsgemäßigen Messinglegierung herkömmliche Fertigungsverfahrensparameter vorteilhafterweise beibehalten werden konnten. An zahlreichen aus einer Messinglegierung gemäß Anspruch 1 bis 2 hergestellten Trinkwasserformteilen wurde festgestellt, dass der Korrosionsangriff, insbesondere die Spannungsrißkorrosion (kristalline und/oder interkristalline) und die selektive Korrosion entlang der wasserführenden Oberfläche der Trinkwasserformteile nicht auftritt.

[0022] Weiterhin wurden standardisierte Entzinkungsbeständigkeitsuntersuchungen nach ISO 6509 durchgeführt und die Trinkwasserformteile anschließend mittels metallografischen Untersuchungsmethoden auf der wasserführenden Innenseite analysiert.

[0023] Für die Mikroskopaufnahmen wurden polierte Schritte nach dem Aufschneiden der Trinkwasserformteile angefertigt.

[0024] Die nach Anspruch 1 bis 2 gefertigten Trinkwasserformteile zeigten keine Entzinkungstiefen und die

erfindungsgemäße Legierung ist daher als entzinkungsbeständig einzustufen.

[0025] Aus der Tabelle 1 geht hervor, dass die aus der erfindungsgemäßen Messinglegierung bestehenden Trinkwasserformteile (Probe-Nr. 3 und 4) keine interkristalline oder kristalline Korrosion/Spannungsrißkorrosion aufweisen, wie die Vergleichsproben (Probe-Nr. 1, 2 und 5), bestehend aus bekannten Messinglegierungen.

[0026] Durchgeführte polarisationsmikroskopische Untersuchungen an den Innenoberflächen von Trinkwasserformteilen, hergestellt nach Anspruch 1, die 3 Monate zu Testzwecken in unterschiedlichen Trinkwässern mit verschiedenen pH-Werten von 6,5 bis 8 und/oder bei Temperaturen im Bereich von 5 bis 20 °C behandelt wurden, belegen, dass die flächenhafte Korrosion sich nur in einer Tiefe von kleiner 12 um entlang der untersuchten Innenflächen der getesteten Trinkwasserformteile vereinzelt ausbreitet und damit gegenüber dem Stand der Technik ein besseres Flächenkorrosionsverhalten gesamthaft aufweist.

Tabelle 1: Ergebnisse der metallografischen Untersuchung nach 3-monatigem Einsatz; alle Messwerte in µm

Proben- Nr.	Entzinkungstiefe	Loch-/ Mulden- fraßtiefe	Interkristalline oder kristalline Korrosion bzw. Spannungs- rißkorrosionstiefe
1	10 - 263	16 - 40	6 - 34, stellenweise bis 53
2	8 - 22	15 - 53	keine
3	keine	vereinzelt <9	keine
4	keine	vereinzelt <6	keine
5	8-12	bis zu 32	9 – 31

[0027] Wie aus der Tabelle 1 weiterhin zu entnehmen ist, sind die Loch-/Muldenfraßtiefen der erfindungsgemäßen Messinglegierung mit der Proben-Nr. 3 und 4 deutlich kleiner gegenüber den Vergleichsproben 1, 2 und 5, die Ergebnisse für Trinkwasserformteile, bestehend aus bekannten Messinglegierungen (bspw. CW602N), zeigen.

[0028] Insbesondere trat Loch-/Muldenfraß nur vereinzelt und mit maximalen Tiefen von 6 bis 9 um entlang der untersuchten Trinkwassertormteilinnenoberfläche der Proben 3 und 4 auf.

Ausführungsbeispiel

[0029] **Fig. 1** zeigt beispielhaft die bei den Versuchsreihen verwendeten Trinkwasserformteile, nachfolgend Fittinge genannt, bestehend aus der erfindungsgemäßen Messinglegierung. Die Untersuchungen erfolgten nach dem Aufschneiden entlang der Längsachse der Fittinge auf der wasserführenden Innenoberfläche und unter den genannten Testbedingungen.

[0030] **Fig. 2** zeigt in 200-facher Vergrößerung eine Mikroskopaufnahme eines Fittingstehend aus einer bekannten Messinglegierung (CW602N) an der wasserführenden Innenoberfläche nach 3-monatigem Testeinsatz in verschiedenen Wässern/Trinkwässern mit unterschiedlichen pH-Werten und Temperaturbelastungen im Bereich von 5 bis 20 °C. Zu erkennen sind deutliche Loch-/Muldenfraßtiefen und eine davon ausgehende – auch flächenhafte – Entzinkung, die mit A bzw. B gekennzeichnet sind. Derartige Bereiche können über die Standzeit der Trinkwasserformteile betrachtet zu Leckagen und Undichtigkeiten führen, sofern sich diese Bereiche über die Gesamtmaterialstärke des Trinkwasserformteils erstrecken oder an Verbindungsbereichen auftreten.

[0031] **Fig. 3** zeigt in 400-facher Vergrößerung eine Mikroskopaufnahme eines aus der erfindungsgemäßen Messinglegierung hergestellten Fittings einer wasserführenden Innenoberfläche nach 3-monatigem Testeinsatz in verschiedenen Wässern/Trinkwässern mit unterschiedlichen pH-Werten und Temperaturbelastungen im Bereich von 5 bis 20 °C. Zu erkennen ist, dass nur vereinzelter Loch-/Muldenfraß (mit A gekennzeichnet) auftritt, der deutlich geringer ausfällt als im Vergleich zu bekannten getesteten Messinglegierungen (siehe **Fig. 2**) und nicht flächenhaft verteilt ist.

[0032] **Fig. 4** zeigt eine Mikroskopaufnahme an der innenseitigen Oberfläche eines Fittings, hergestellt nach einer bekannten entzinkungsbeständigen Messinglegierung (CW 602N) und nach erfolgtem Ammoniaktest (DIN 50916). Deutlich ist hieraus ein fortschreitender Kornzerfall (mit C gekennzeichnet) entlang der Oberfläche in einer Tiefenlage von bis zu 65 µm zu erkennen.

[0033] **Fig. 5a, b** zeigen Mikroskopaufnahmen an der innenseitigen Oberfläche eines Fittings hergestellt nach der erfindungsgemäßen Messinglegierung und nach erfolgtem Ammoniaktest (DIN 50916). Im Vergleich zur

Fig. 4 zeigt die Messinglegierung nach Anspruch 1 nur geringfügigen Korrosionsangriff und die erste Kornlage ist noch gesamthaft erhalten, d.h. eine interkristalline und/oder kristalline Korrosion, insbesondere Spannungsrißkorrosion tritt nicht auf und ein Kornzerfall, wie in **Fig. 4** (C gekennzeichnet) dargestellt, ist nicht erkennbar. [0034] **Fig. 6** zeigt eine 600-fach vergrößerte Mikroskopaufnahme einer bekannten Messinglegierung nach erfolgter Prüfung auf Entzinkungsbeständigkeit gemäß ISO 6509. Dabei ist ein Korrosionsangriff von 3 Kornlagen und mehr deutlich erkennbar, entsprechend einer Entzinkungstiefe von bis zu 93 um.

[0035] **Fig. 7** zeigt eine 600-fach vergrößerte Mikroskopaufnahme der erfindungsgemäßen Messinglegierung und erfolgter Prüfung auf Entzinkungsbeständigkeit gemäß ISO 6509. Im Vergleich zur **Fig. 6** wurde keine Entzinkung entlang der Innenoberfläche ermittelt/beobachtet.

[0036] Bei keinem der Trinkwasserformteile, insbesondere Fittinge, die aus einer Messinglegierung nach Anspruch 1 bis 2 bestehen, konnte eine Undichtigkeit beobachtet werden.

[0037] Die erfindungsgemäße Messinglegierung (s. **Fig. 3, 5a, b und 7**) zeigt somit gesamthaft, im Vergleich zu bekannten Messinglegierungen (s. **Fig. 2, 4 und 6**), einen deutlich reduzierten Korrosionsangriff, insbesondere keine kristalline und/oder interkristalline Korrosion/Spannungsrißkorrosion und nur partiell auftretend Loch-/Muldenfraß an der wasserführenden Innenseite von daraus hergestellten Trinkwasserformteilen. Gleichermaßen gilt für die Messinglegierungen hergestellt nach Anspruch 2.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Messinglegierung für korrosionsbeständige Trinkwasserformteile, die aus folgenden Legierungsbestandteilen (Gew %) zusammengesetzt ist:

63,1 bis 63,9 % Kupfer,

0,5 bis 1,1 % Blei,

0,01 bis 0,06 % Eisen,

0,01 bis 0,1 % Mangan,

0,01 bis 0,1 % Nickel,

0,001 bis 0,02 % Silizium,

0,001 bis 0,005 % Chrom,

0,001 bis 0,05 % Aluminium,

0,006 bis 0,08 % Arsen,

0,005 bis 0,08 % Bismut,

0,001 bis 0,005 % Phosphor,

0,001 bis 0,05 % Antimon,

0,001 bis 0,005 % Schwefel,

0,001 bis 0,01 % Tellur,

0,001 bis 0,02 % Cadmium,

0,001 bis 0,02 % Selen,

0,001 bis 0,02 % Silber,

0,05 bis 0,3 % Zinn,

0 bis 0,01 % gesamthaft Beryllium, Bor, Kobalt, Magnesium, Titan und Zirkon, und Rest Zink.

2. Verwendung einer Messinglegierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (Gew%)

63,1 % Kupfer,

1,1 % Blei,

0,01 % Eisen,

0,1 % Mangan,

0,1 % Nickel,

0,001 % Silizium,

0,001 % Chrom,

0,001 % Aluminium,

0,06 % Arsen,

0,04 % Bismut,

0,001 % Phosphor,

0,05 % Antimon,

0,001 % Schwefel,

0,001 % Tellur,

0,001 % Cadmium,

0,001 % Selen,

0,001 % Silber,

0,05 % Zinn,
gesamthaft 0,01 % Beryllium, Bor, Kobalt, Magnesium, Titan, Zirkon, Zink als Rest.

3. Verwendung einer Messinglegierung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung von Trinkwasserformteilen, insbesondere Kupplungsteilen, Winkelteilen, Winkelbogenteilen, T-Stückteilen, Verteilerteilen und Fittingen.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

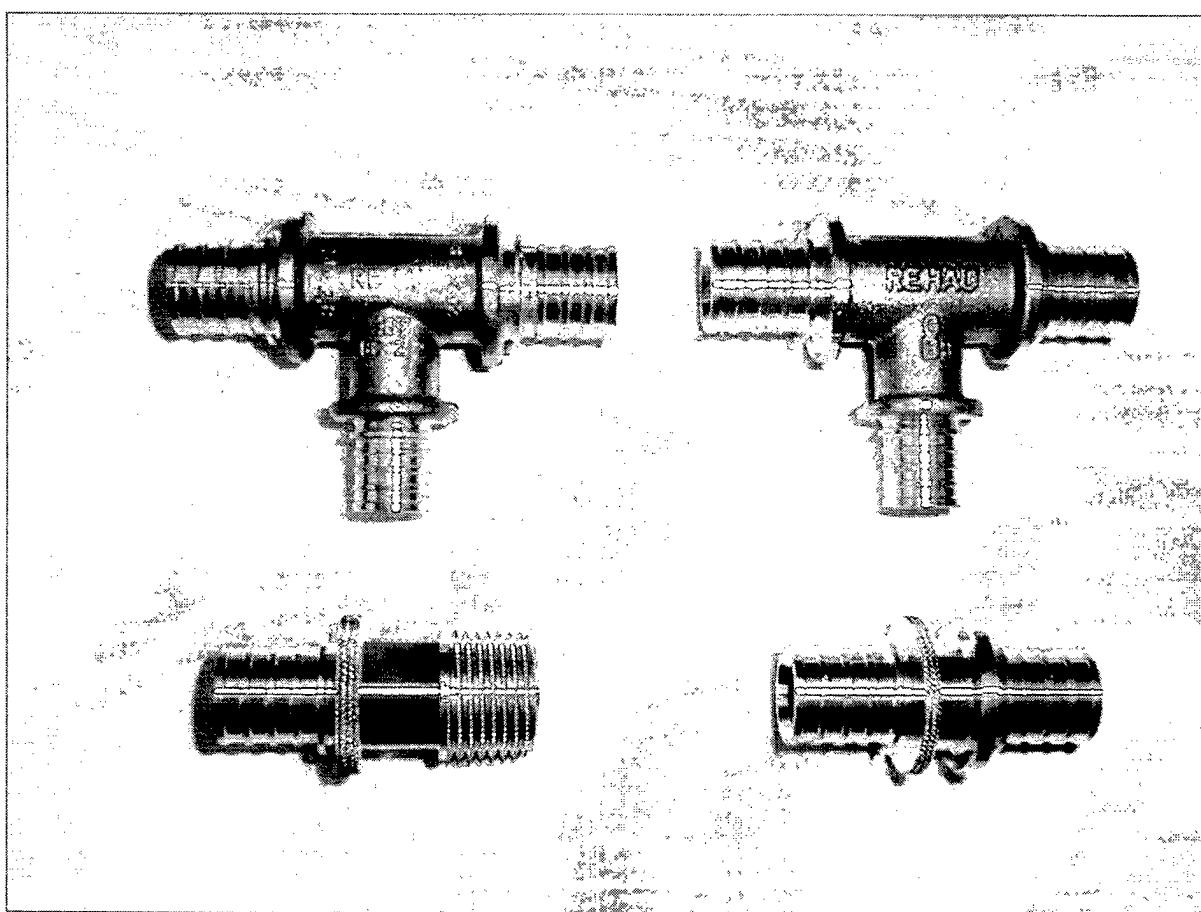


Fig. 2

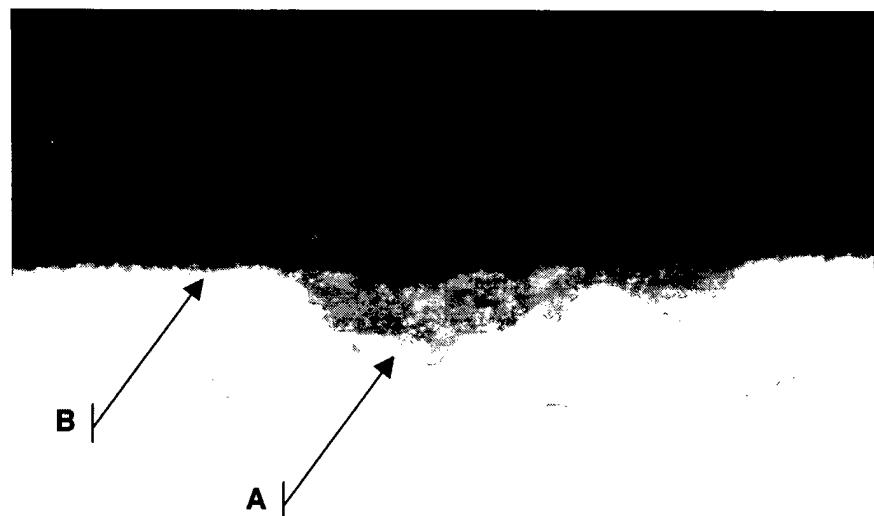


Fig. 3

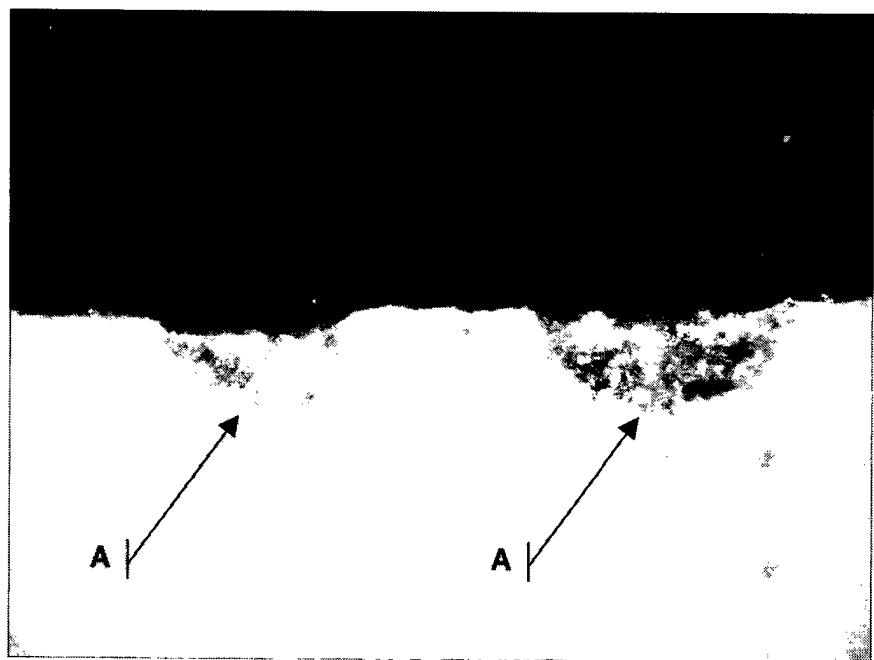


Fig. 4

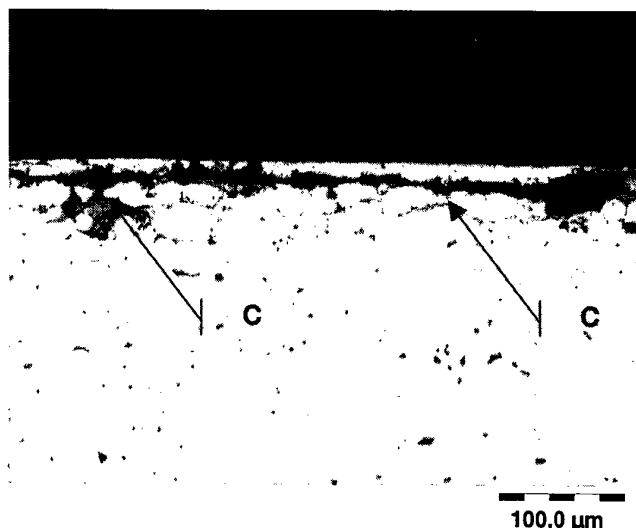


Fig. 5a

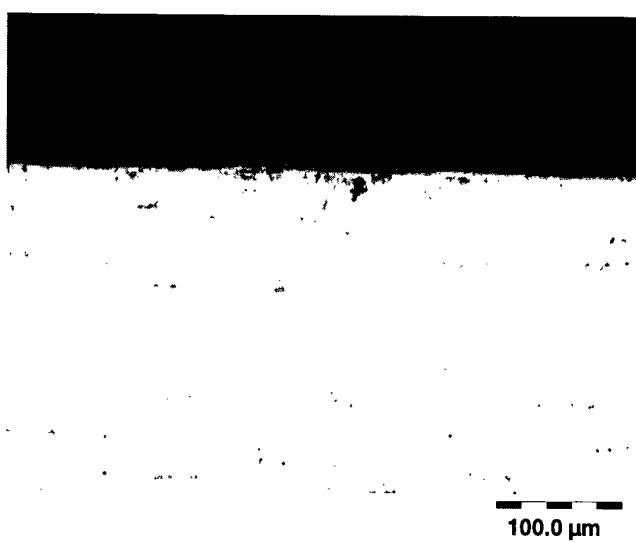


Fig. 5b

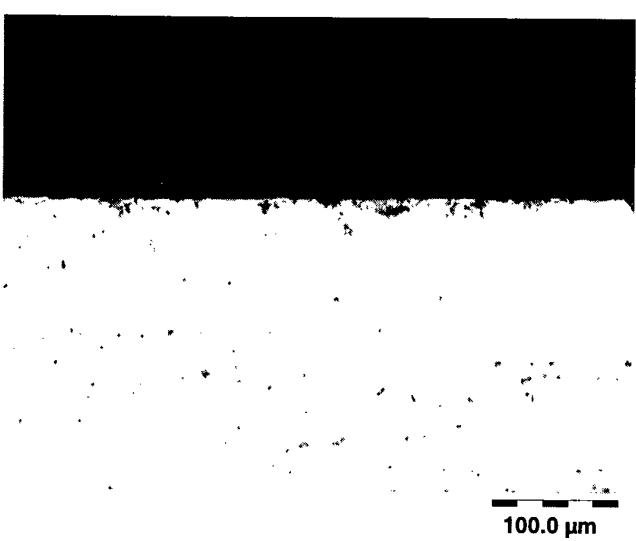


Fig. 6

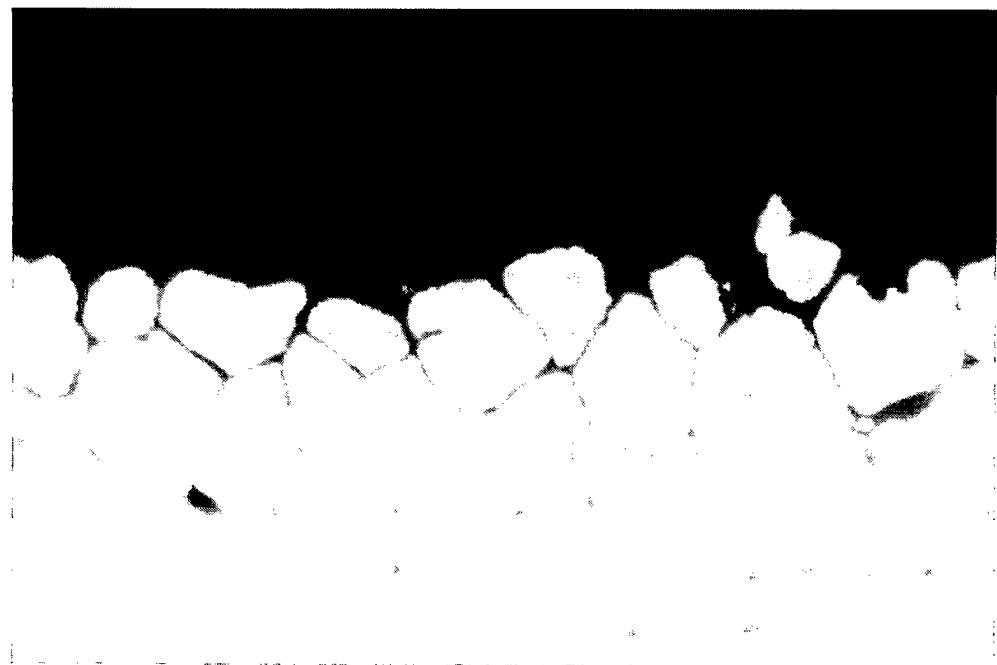


Fig. 7

