

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 429

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C22C 9/04

(2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-703**
(22) Přihlášeno: **07.10.2015**
(40) Zveřejněno: **18.01.2017**
(Věstník č. 3/2017)
(47) Uděleno: **07.12.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **18.01.2017**
(Věstník č. 3/2017)

(56) Relevantní dokumenty:
(Development and Application of Series Re-calibration Samples of Copper and Copper Alloy; Yuehong Li, Huaibao Yuan; Advanced Materials Research, Vol. 503-504, No. 1, ISSN: 1022-6680, Switzerland) 2012
; (Structure and properties of copper ecological alloys designed for elements of fittings; Zbigniew Śmieszek, Ludwik Ciura, Beata Cwolek; World of Metallurgy - ERZMETALL, Vol. 63, No. 6, ISSN: 1613-2394, Germany) 2010

WO 2011120077 A1; WO 2011130368 A1; CN 103911525 A; US 2014112821 A1; US 2004159375 A1; CZ 294891 B6.

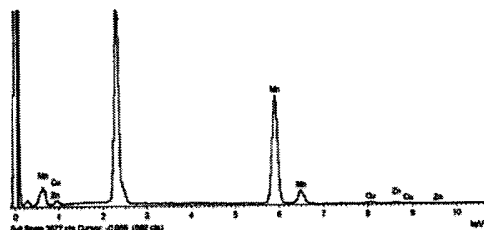
(73) Majitel patentu:
COMTES FHT a.s., Dobruška, CZ

(72) Původce:
RNDr. Peter Sláma, Plzeň, CZ
Ing. Pavel Podaný, Ph.D., Újezd nade Mží, CZ
Ing. Miroslav Roško, Ústí nad Labem, CZ

(74) Zástupce:
LANGROVA, s.r.o., Skrétova 48, 301 00 Plzeň

(54) Název vynálezu:
**Obrobitelná mosaz se sníženým obsahem
olova vhodná pro tváření válcováním za
studena**

(57) Anotace:
Obrobitelná dvoufázová mosaz se sníženým obsahem
olova, vhodná pro tváření válcováním za studena,
obsahující Bi a sulfidy manganu/zinku. Mosaz obsahuje
57 až 60 hmotn. % Cu, 0,4 až 1,0 hmotn. % Bi, 0,4 až
1,0 hmotn. % Sn, 0,1 až 0,8 hmotn. % Fe, 0,005 až
1,0 hmotn. % Mn, 0,01 až 0,5 hmotn. % S. Dále může
obsahovat až 0,4 hmotn. % Pb, zbytek do 100 % je tvořen
zinkem. Olovo nebo část olova je nahrazena bismutem,
obrobitelnost dále zlepšuje přítomnost sulfidů
manganu/zinku.



CZ 306429 B6

Obrobitelná mosaz se sníženým obsahem olova vhodná pro tváření válcováním za studenaOblast techniky

5

Vynález se týká obrobitelné mosazi se sníženým obsahem olova, vhodné pro plechy válcované za studena.

10

Dosavadní stav techniky

15

Mosazi určené pro obrábění jsou obvykle slitiny na bázi Cu-Zn-Pb, u kterých přítomnost olova zlepšuje obrobitelnost a vznik krátké třísky při obrábění. Olovo se přidává v rozmezí od 0,4 do 4 hmotn. %, přičemž slitiny s nejvyšším obsahem olova mají nejlepší obrobitelnost. Jako srovnávací standard se 100% obrobitelností je v USA uváděna slitina C36000 (CuZn36Pb3). V Evropě jsou jako standard se 100% obrobitelností uváděny slitiny CW603N a CW614N (CuZn36Pb3 a CuZn39Pb3).

20

Slitiny s vyšším obsahem olova se používají pro tváření za tepla, pro výrobu tyčí pro třískové obrábění a výkovků pro kování za tepla. Pro výrobu plechů válcováním za studena se používají slitiny s nižším obsahem olova kolem 1 % (slitina CuZn39Pb1), které mají vyhovující obrobitelnost (70 % ve srovnání se slitinou C36000 nebo CuZn39Pb3).

25

30

Vzhledem ke škodlivým účinkům olova na lidský organizmus je snaha snižovat obsah olova ve všech výrobcích, se kterými člověk přichází do styku. U výrobků určených pro styk s pitnou vodou musí výrobky vyhovovat standardu NSF/ANSI Standard 61 (Drinking Water System Components - Health Effects), který stanovuje množství olova vylouhovaného při testech do vody na 5 µg/l. Na jeho základě byl v normě EN 12164 (Měď a slitiny mědi – Tyče pro třískové obrábění) obsah olova snížen na maximálně 0,10 hmotn. %, popř. na 0,20 hmotn. %. Ostatní výrobky ze slitin mědi, které nepřicházejí do styku s pitnou vodou, musí splňovat požadavky směrnic ES (2002/95/ES, 2000/53/ES), podle kterých je povolen obsah olova ve slitinách mědi do 4 hmotn. %, lze ale očekávat snahy o snížení obsahu olova. Například v obrobitelných slitinách hliníku určených pro automobilový průmysl byl povolen obsah olova do 2 hmotn. %, v současné době je již ale snížen na hodnotu 0,4 hmotn. %.

35

40

45

Snižování obsahu olova se většinou řeší jeho náhradou bismutem, který má podobné vlastnosti jako olovo. V případě obrobitelných bismutových mosazí existuje řada patentových spisů, kde je olovo nahrazováno bismutem, popřípadě bismutem a dalšími prvky pro zabránění segregace bismutu po hranicích zrn (Sn) nebo pro zvýšení korozní odolnosti (P, Sn, Mn).

Dosavadní patentové spisy řeší spíše mosazi, které by nahradily vysoce obrobitelnou mosaz C36000 (CuZn36Pb3) se 100% obrobitelností. Tyto slitiny se používají ve formě tyčí a výkovků po tváření za tepla. Také mají vzhledem k použití pro vodovodní aplikace (pro styk s pitnou vodou) co nejnižší obsah olova. Toho je dosaženo náhradou olova netoxickým bismutem nebo křemíkem (křemíkové mosazi, ty ale mají vyšší obsah mědi a jsou cenově nevýhodné). Velká část patentových spisů je také věnována slitinám pro odlitky, u kterých nejsou kladeny požadavky na tvárnost za tepla ani za studena.

50

Patent CZ 294 190 uvádí obrobitelnou tvářenou mosaz obsahující 57 až 60 hmotn. % mědi, 0,5 až 2,5 hmotn. % bismutu, dále může obsahovat 0,01 až 0,4 hmotn. % olova, 0,15 až 0,3 hmotn. % fosforu, do 0,4 hmotn. % železa, přičemž zbytek tvoří zinek. Mosaz je dále vhodná pro výrobu tyčí tažením.

55

Patentový spis EP 1 502 965 (resp. CZ 294 891) uvádí automatovou mosaz obsahující 55 až 75 hmotn. % mědi, 0,5 až 4 hmotn. % bismutu, dále může obsahovat 0,001 až 0,2 hmotn. % olo-

va, 0,001 až 0,3 hmotn. % fosforu, 0,001 až 3 hmotn. % křemíku, 0,001 až 2 hmotn. % cínu, do 0,4 hmotn. % železa, přičemž zbytek tvoří zinek. Tato mosaz je vhodná pro tyče a výkovky.

Patent CZ 294 891 uvádí automatovou mosaz obsahující 60 až 75 hmotn. % mědi, 0,5 až 4 hmotn. % bismutu, dále může obsahovat 0,001 až 0,2 hmotn. % olova, 0,001 až 0,3 hmotn. % fosforu, 0,001 až 3 hmotn. % křemíku, 0,001 až 2 hmotn. % cínu, do 0,4 hmotn. % železa, přičemž zbytek tvoří zinek. Struktura mosazi je jednofázová alfa struktura.

Patentový spis US 2011/0 132 569 A1 uvádí mosaz obsahující 59 až 64 hmotn. % mědi, 0,4 až 1 hmotn. % bismutu, 0,6 až 1,4 hmotn. % cínu, 0,6 až 1,2 hmotn. % železa, 0,6 až 1 hmotn. % manganu, přičemž zbytek tvoří zinek. Mosaz je určena pro lití do písku a pro kování za tepla.

Patentový spis JP 2003277855 uvádí mosaz obsahující 60,0 až 62,0 hmotn. % mědi, 0,5 až 2,2 hmotn. % bismutu, 0,01 až 0,1 hmotn. % hliníku, 0,15 až 1,6 hmotn. % cínu, 0,04 až 0,15 hmotn. % fosforu, přičemž zbytek tvoří zinek.

Patentový spis JP 2006322059 uvádí mosaz obsahující 60,0 až 62,50 hmotn. % mědi, 0,4 až 2,0 hmotn. % bismutu, maximálně 0,10 hmotn. % olova, 0,2 až 1,0 hmotn. % cínu, 0,01 až 0,05 hmotn. % fosforu, maximálně 0,1 hmotn. % železa a zbytek tvoří zinek.

Patentový spis CN 102383004 uvádí mosaz pro kování obsahující 57 až 62 hmotn. % mědi, 0,3 až 2,5 hmotn. % bismutu, 0,5 až 4,0 hmotn. % manganu a zbytek tvoří zinek.

Patentový spis CN 103045903 uvádí mosaz obsahující 58 až 64 hmotn. % mědi, 0,5 až 3 hmotn. % bismutu, 1 až 4 hmotn. % hliníku, 0,5 až 1 hmotn. % cínu, zbytek tvoří zinek.

Patent EP 2 208 802 uvádí mosaz se sníženým obsahem bismutu, obsahující 57 až 63 hmotn. % mědi, 0,3 až 0,7 hmotn. % hliníku, 0,1 až 0,5 hmotn. % bismutu, 0,2 až 0,4 hmotn. % cínu, 0,1 až 0,5 hmotn. % křemíku, 0,01 až 0,15 hmotn. % fosforu, zbytek tvoří zinek.

Obrobitelnou mosaz s obsahem sulfidů zinku uvádí patentový spis CN 103114221. Jedná se o křemíkovou mosaz s obsahem zinku v množství 28 až 34 hmotn. %, obsah křemíku je 2,2 až 3,5 hmotn. %, obsah sulfidu zinku je 0,5 až 1,8 hmotn. %, zbytek tvoří zinek.

Cílem vynálezu je mosaz, která by nahradila slitinu CuZn39Pb1 slitinou s nižším obsahem olova a se srovnatelnou obrobitelností a byla by vhodná pro tváření válcováním za studena.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je vytvoření dvoufázové mosazi se sníženým obsahem olova, vhodné pro tváření za studena. Mosaz na bázi Cu-Zn-Bi-Sn. Obsahuje Cu v rozsahu 57 až 60 hmotn. %, Bi v rozsahu 0,4 až 1 hmotn. %, Sn v rozsahu 0,4 až 1 hmotn. %, S v rozsahu 0,01 až 0,5 hmotn. %, Mn v rozsahu 0,005 až 1 hmotn. % a zbytek do 100 hmotn. % tvoří Zn.

Ve výhodném provedení může dále obsahovat Fe v rozsahu 0,1 až 0,8 hmotn. %.

V některých případech může být výhodné, pokud je obsah Mn větší než obsah S.

V jiném výhodném provedení může obsahovat Pb v maximálním množství 0,4 hmotn. %. S ohledem na toxicitu olova je však žádoucí držet jeho množství na co nejnižších hodnotách.

Podstatné je tady snížení obsahu olova a jeho nahrazení bismutem v kombinaci s cínem a zvýšení obrobitelnosti přítomností sulfidů zinku a manganu. Jako základní prvek zvyšující obrobitelnost je použit bismut, který má v mosazích podobný účinek jako olovo. Jeho nevýhodou je, že při tuh-

nutí segreguje po hranicích zrn, kde tvoří kontinuální film, a tím zhoršuje tvařitelnost za tepla. Pro zachování tvařitelnosti za studena je obsah bismutu omezen na 0,4 až 1 hmotn. %.

5 Pro zabránění segregace bismutu po hranicích zrn je použit cín. Cín je převážně v tuhém roztoku, kde zvyšuje podíl beta fáze. Vyšší obsah cínu způsobuje rychlejší zpevňování při tváření a tím omezení tvařitelnosti za studena.

10 Obsah cínu je v rozmezí 0,4 až 1 hmotn. %. Vyšší obsah cínu zvyšuje vsázkovou cenu materiálu a má také za následek rychlejší zpevňování materiálu při tváření za studena.

Mangan také zůstává v tuhém roztoku, také zvyšuje podíl beta fáze a brání segregaci bismutu po hranicích zrn. V přítomnosti síry se, podobně jako v ocelích, tvoří sulfidy manganu MnS, které zlepšují obrobitelnost. Obsah manganu by měl být větší než obsah síry, je v rozmezí 0,005 až 1 hmotn. %. Cín a mangan působí příznivě na pevnost a odolnost proti korozi.

15 Železo tvoří v mosazi drobné fáze bohaté na železo, které také přispívají k lámání třísek při obrábění. Také zjemňuje velikost zrna. Obsah železa je v rozmezí 0,1 až 0,8 hmotn. %. Při vyšším obsahu železa se snižuje korozní odolnost.

20 Síra v mosazích může tvořit sulfidy zinku ZnS s teplotou tavení 1185 °C, v přítomnosti manganu tvoří přednostně sulfidy manganu MnS s teplotou tavení 1610 °C.

Obsah síry je v rozmezí 0,01 až 0,5 hmotn. %. Přítomnost sulfidů také přispívá k lámání třísek při obrábění a tím zlepšuje obrobitelnost.

25 Pro zvýšení obrobitelnosti může mosaz také obsahovat až do 0,4 hmotn. % Pb.

Objasnění výkresů

30 Příkladné provedení navrhovaného vynálezu je popsáno s odkazem na výkresy, na kterých je na obr. 1 - sulfidy manganu MnS v tavně T26 (po válcování za studena);

35 obr. 2 – EDS analýza sulfidů v tavně T26;

obr. 3 – fotografie ze srovnávací zkoušky obrobitelnosti při podélném soustružení odlitků (tavba T26);

40 obr. 4 – fotografie ze srovnávací zkoušky obrobitelnosti při podélném soustružení odlitků (tavba T27);

obr. 5 – fotografie ze srovnávací zkoušky obrobitelnosti při podélném soustružení odlitků (tavba T40);

45 obr. 6 – fotografie ze srovnávací zkoušky obrobitelnosti při podélném soustružení odlitků (referenční materiál CuZn39Pb1);

50 obr. 7 – fotografie ze srovnávací zkoušky obrobitelnosti při podélném soustružení odlitků (tavba T25).

Příklady uskutečnění vynálezu

5 V indukční peci byly připraveny 4 tavby se složením uvedeným v tabulce 1. Odlitím do grafitové kokily byly připraveny čepy o průměru 80 mm a délce 35 cm.

Čepy byly ofrézovány na tloušťku 40 mm pro válcování za tepla a byly válcovány za teploty 700 až 720 °C celkem 6 úběry na tloušťku 10 mm. Pro další válcování za studena byly vyválnované plechy vyžihány na měkko režimem 600 °C / 3 h a byly válcovány na tloušťku 5 mm s redukcí cca 50 %. Pro další válcování na tloušťku 3 mm byly plechy opět vyžihány na měkko režimem 600 °C / 3 h a válcovány na tloušťku 3 mm s redukcí cca 40 %. Mechanické vlastnosti plechů po válcování na tloušťku 3 mm jsou uvedeny v tabulce 2.

15 Tabulka 1. Chemické složení připravených taveb v hmotn. %.

Tavba	Zn	Pb	Sn	Mn	Fe	Bi	S	Cu
T25	zbyt	0,012	0,49	0,26	0,79	0,46	0,11	57,9
T26	zbyt	0,009	0,97	0,32	0,48	0,89	0,16	57,4
T27	zbyt	0,40	0,46	0,15	0,52	0,44	0,10	58,4
T40	zbyt	0,24	0,44	0,23	0,52	0,57	0,17	59,1

U taveb byla očekávána přítomnost sulfidů manganu, jejich přítomnost ukazuje EDS analýza na obr. 1.

20

Tabulka 2. Mechanické vlastnosti po válcování za studena na 3 mm

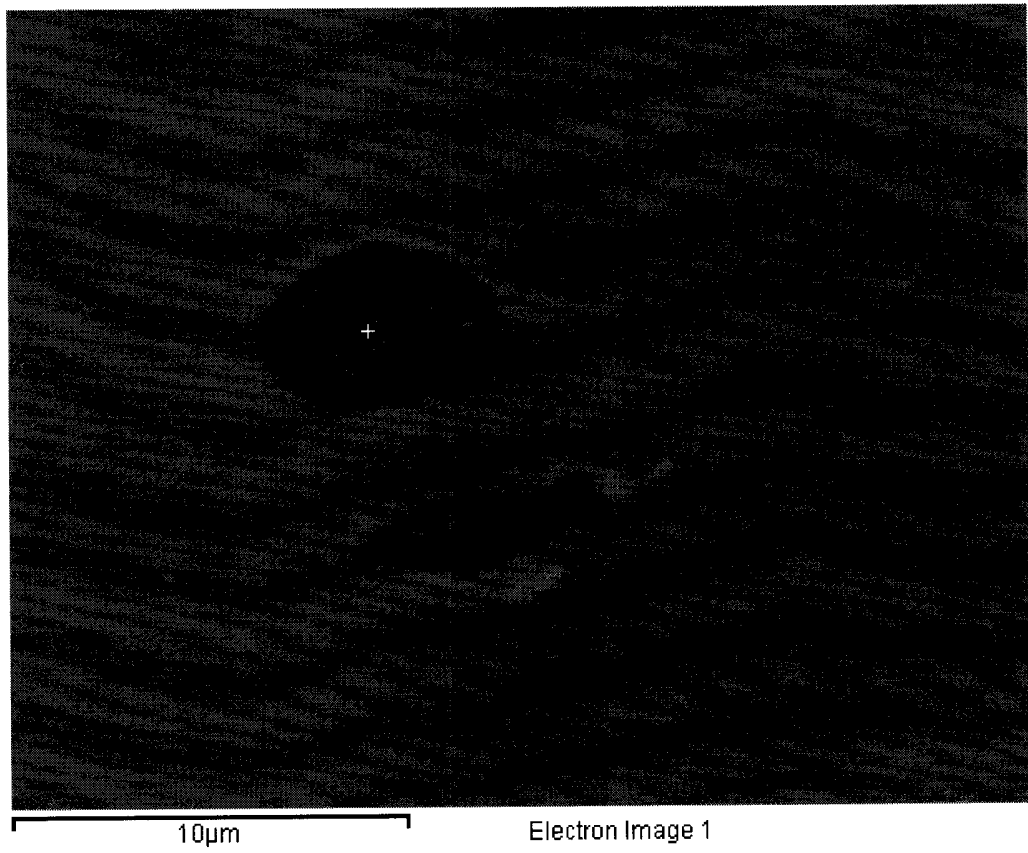
Vzorek	Tavba	Tloušťka	R _{p0,2}	R _m	A ₅	HV10
		mm	MPa	MPa	%	
T25	T25	3,8	511	597	15,5	187
T26	T26	3,1	553	673	8,7	197
T27	T27	3,0	583	671	8,8	201
T40	T40	3,0	546	614	7,2	188
CuZn39Pb1	Srovnávací vzorek	3,1	525	588	13,1	174

25 Obrobitelnost byla hodnocena srovnávací zkouškou s referenčním materiálem CzZn39Pb1 podle tvorby třísky při podélném soustružení vzorků v litém stavu. Obrobitelnost vzorků je srovnatelná s obrobitelností referenčního materiálu CuZn39Pb1.

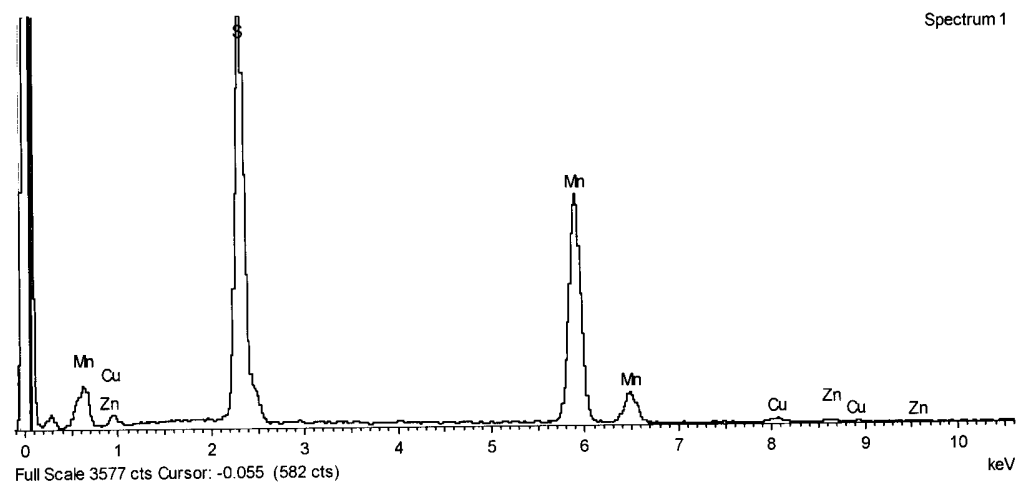
PATENTOVÉ NÁROKY

- 5
1. Obrobitelná mosaz se sníženým obsahem olova vhodná pro tváření válcováním za studena, na bázi Cu-Zn-Bi-Sn, obsahující
- Cu v rozsahu 57 až 60 hmotn. %
- 10 Bi v rozsahu 0,4 až 1 hmotn. %
- Sn v rozsahu 0,4 až 1 hmotn. %
- S v rozsahu 0,01 až 0,5 hmotn. %
kde zbytek do 100 hmotn. % tvoří Zn,
- 15 **vyznačující se tím**, že dále obsahuje Mn v rozsahu 0,005 až 1 hmotn. %.
2. Obrobitelná mosaz podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje Fe v rozsahu 0,1 až 0,8 hmotn. %.
- 20 3. Obrobitelná mosaz podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že obsah Mn je větší, než obsah S.
4. Obrobitelná mosaz podle některého z předešlých nároků, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje Pb v maximálním množství 0,4 hmotn. %.
- 25

4 výkresy



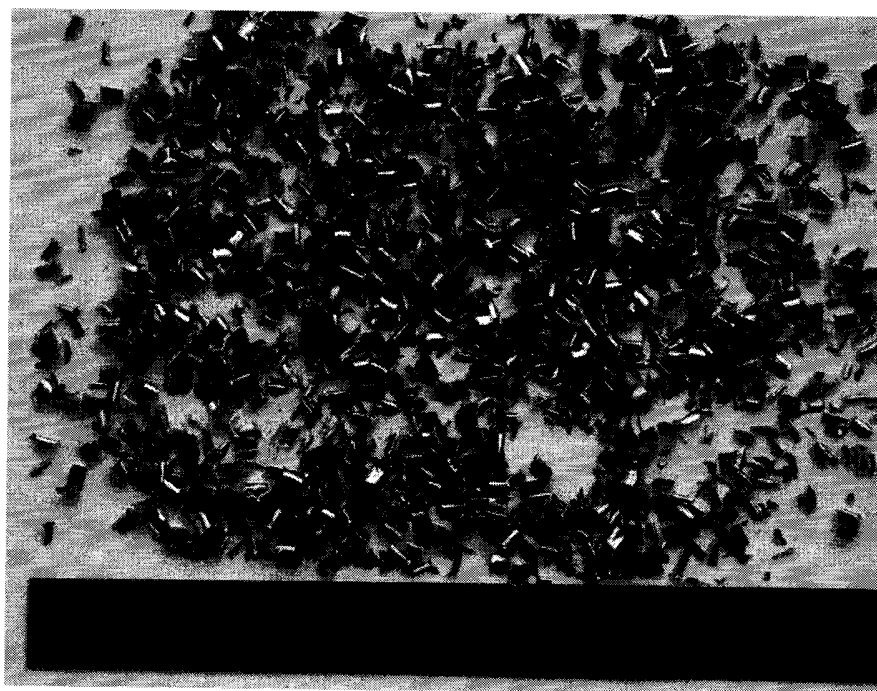
obr. 1



obr. 2



obr. 3



obr. 4



obr. 5



obr. 6



obr. 7

Konec dokumentu
