

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 792 941 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
03.05.2000 Patentblatt 2000/18

(51) Int Cl.7: **C22C 9/01**, C22C 9/04

(21) Anmeldenummer: **97102019.3**

(22) Anmeldetag: **08.02.1997**

(54) **Verwendung einer Kupfer-Aluminium-(Zink)-Legierung als korrosionsbeständiger Werkstoff**

Use of a copper-aluminium-(zinc) alloy as a corrosion-resistant material

Utilisation d'un alliage cuivre-aluminium-(Zinc) pour un matériau résistant à la corrosion

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FI FR IT NL SE

(30) Priorität: **20.02.1996 DE 19606162**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.09.1997 Patentblatt 1997/36

(73) Patentinhaber: **Wieland-Werke AG**
89070 Ulm (DE)

(72) Erfinder:
• **Breu, Monika, Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.**
89073 Ulm (DE)
• **Müller, Gert, Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.**
89233 Neu-Ulm (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 429 754 DE-A- 4 423 635
DE-C- 4 213 487

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9147 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M26, AN 91-343745 XP002031567 & JP 03 229 836 A (KOBELITE LTD) , 11.Oktober 1991**
- **"Metals Handbook 9th Edition" 1979 , AMERICAN SOCIETY FOR METALS , OHIO, USA XP002031566 * Seite 470 - Seite 471 ***
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9206 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M26, AN 92-046046 XP002031568 & JP 03 291 341 A (CHUETSU GOKIN CHUKO) , 20.Dezember 1991**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 792 941 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Kupfer-Aluminium-Zink-Legierung als korrosionsbeständiger Werkstoff für Rohre in der Installations- und Sanitärtechnik und auf dem Trinkwassersektor.

[0002] Werkstoffe, die für den obigen Verwendungszweck eingesetzt werden, müssen vielfachen Anforderungen hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit genügen. Die Mehrzahl der Schadensfälle wird durch gleichmäßige Flächenkorrosion oder Lochfraß ausgelöst. Durch unsachgemäße Montage kann es außerdem zu Korrosionsangriffen im Bereich von Lötstellen und Verbindungen kommen.

[0003] Rohre für den genannten Einsatzzweck werden verbreitet aus sauerstofffreiem Kupfer (SF-Cu) hergestellt. Durch spezielle Herstellungsverfahren kann auf der Rohinnenfläche eine oxidische Schutzschicht erzeugt werden. Eine Alternative ist ein legierter Werkstoff, bei dem sich unter Einsatzbedingungen von selbst eine oxidische, schützende Deckschicht bildet.

[0004] Für den genannten Einsatzzweck ist weiterhin beispielsweise eine Kupfer-Magnesium-Aluminium/Silizium-Legierung (DE-PS 3.043.833) vorgeschlagen worden, welche jedoch die gestellten Anforderungen auch nur teilweise erfüllen konnte.

[0005] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen korrosionsbeständigen Werkstoff anzugeben, für den keine Lochfraßgefährdung besteht und bei dem die Kupfer-Löslichkeit und der Massenabtrag herabgesetzt werden.

[0006] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Verwendung einer Kupfer-Aluminium-Zink-Legierung gelöst, die aus 1,01 bis 8,8 % Aluminium; 2 bis 38 % Zink;

wahlweise einem oder mehreren der Elemente Silizium, Zinn, Niob bis zu einem Maximalgehalt von insgesamt 12 %;

wahlweise bis maximal 0,04 % Phosphor;

Rest Kupfer und üblichen Verunreinigungen besteht (die Prozentangaben beziehen sich dabei auf das Gewicht).

[0007] Die Zusammensetzung einer Kupfer-Legierung der genannten Art ist beispielsweise aus der DE-OS 2.429.754 bekannt, dort findet sich jedoch kein Hinweis auf den beanspruchten Verwendungszweck.

[0008] In der DE-OS 4.423.635 wird eine Kupfer-Legierung auf Aluminium-Zink-Basis beschrieben. Allerdings sind dort die Zwangskomponenten Nickel und/oder Chrom vorgeschrieben, die zwar die Festigkeit steigern, aber im Gegenzug auch das Umformvermögen deutlich beeinträchtigen. Bekanntermaßen ist die Löslichkeit von Chrom in Kupfer sehr klein. Bei den angegebenen Gehalten wird die Löslichkeitsgrenze überschritten, und es bilden sich Ausscheidungspartikel. Mit derartigen Gefügeinhomogenitäten, wodurch sich Potentialunterschiede in kleinsten Bereichen ergeben können, ist die Gefahr von lokalen Korrosionsangriffen nicht

auszuschließen.

[0009] Bereits in der DE-PS 4.213.487 wurden niedriglegierte Werkstoffe auf Kupfer-Aluminium-Zink-Basis vorgeschlagen, die die genannten Eigenschaften aufweisen. Aus den seinerzeit durchgeführten elektrochemischen Messungen und dem hierbei erfolgten Massenabtrag ist eine klar verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegenüber SF-Cu ersichtlich. Die höherkonzentrierten Legierungen schneiden im elektrochemischen Test ebenfalls besser ab als SF-Cu. Ein Vorteil gegenüber den niedriglegierten Werkstoffen ging aus diesen Messungen aber nicht hervor, so daß eine weitere Steigerung des Korrosionsschutzes zunächst nicht zu erwarten war. Vielmehr wurde eine Sättigung der Schutzwirkung angenommen. Erst ergänzende Untersuchungen der Kupfer-Lässigkeit im Trinkwasser zeigten den nicht unerheblichen Konzentrationseinfluß auf, der sich dadurch äußert, daß mit zunehmender Legierungskonzentration die Schutzwirkung erst unter Einsatzbedingungen deutlich verbessert wird und somit die Kupfer-Abgabe an das Wasser entsprechend stark reduziert wird. Entscheidend ist hierbei der Einsatz unter Praxisbedingungen, wodurch offensichtlich nicht nur die Bildungsgeschwindigkeit der Deckschicht, sondern auch durch den ständigen Kontakt mit dem Korrosionsmedium ein Weiterwachsen und eine Verdichtung der Schutzschicht erreicht werden.

[0010] Die JP-OS 3/229.836 betrifft die Verwendung einer Kupferlegierung mit 0,1 - 2,5 % Al und 0,01 - 2,5 % Sn als Korrosionsbeständigen Werkstoff für Wasser. Ein Hinweis auf den Einsatz von Zink findet sich nicht.

[0011] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Kupfer-Legierung mit 1,01 bis 5 % Aluminium; 2 bis 5 % Zink verwendet. Weiterhin empfiehlt es sich, eine Kupfer-Legierung zu verwenden, die zusätzlich ein oder mehrere der Elemente Silizium, Zinn, Niob in einer Menge, die maximal derjenigen der jeweiligen Löslichkeitsgrenze des Mischkristalls entspricht, enthält. Die Löslichkeitsgrenze soll nicht überschritten werden, damit Ausscheidungen, die als Inhomogenitäten bevorzugte Angriffspunkte für Korrosion sein können, vermieden werden. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß das Ausscheidungsverhalten durch entsprechende Abkühlgeschwindigkeit in gewissen Grenzen beeinflußt werden kann, d. h. Ausscheidungen können bei schneller Abkühlung unterdrückt werden, bzw. daß ein Überschreiten der Löslichkeitsgrenzen bei Temperaturen < 300 °C keine Rolle mehr spielt, da infolge der Diffusionsträgheit hier in den in Frage kommenden Systemen keine unerwünschten Ausscheidungs Vorgänge mehr ablaufen. Vorzugsweise werden Kupfer-Legierungen mit den Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 3 bis 6 verwendet.

[0012] Weiterhin ist es vorteilhaft, der Legierung maximal 0,04 % Phosphor zuzusetzen. Phosphor verbessert dabei die Gießbarkeit und wirkt als Desoxidationsmittel.

[0013] Die Erfindung wird anhand der folgenden Aus-

führungsbeispiele näher erläutert:

[0014] Es wurden Rohre der Abmessung 15 x 1 mm aus SF-Cu, CuAl_{0,3}Zn_{0,3} und einer erfindungsgemäßen Legierung mit der Zusammensetzung gemäß der folgenden Tabelle hergestellt:

SF-Cu

CuAl_{0,3}Zn_{0,3}

CuAl₃Zn₂

[0015] Zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens wurden an den Rohrmustern Stromdichte-Potential-Kurven (Fig. 1) und der elektrochemische Polarisationswiderstand (R_p) bzw. Polarisationsleitwert (R_p^{-1}) gemäß Fig. 2a bis c gemessen sowie die Cu-Lässigkeit (Fig. 3) ermittelt.

[0016] Es zeigen im einzelnen

Fig. 1 die Stromdichte-Potential-Kurve der Legierung CuAl₃Zn₂ im Vergleich zu CuAl_{0,3}Zn_{0,3} und SF-Cu. Bezugs-elektrode: gesättigte Kalomelektrode;

Fig. 2a bis 2 c den Polarisationsleitwert R_p^{-1} als Funktion der Versuchsdauer.

- (a) SF-Cu
- (b) CuAl_{0,3}Zn_{0,3}
- (c) CuAl₃Zn₂

Fig. 3 die Cu-Lässigkeit im Stagnationstest in einem aggressiven Trinkwasser, wobei alle 24 h bzw. an Wochenenden alle 72 h ein Wasseraustausch mit Ermittlung der Cu-Gehalte im Stagnationswasser erfolgte und das Prüfwasser folgende mittlere Analysendaten aufwies:

pH-Wert	7,3
elektr. Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$	524
Säurekapazität $K_{\text{S4,3}}$ in mmol/l	5
Basekapazität $K_{\text{B8,2}}$ in mmol/l	0,3 bis 0,4
Sättigungsindex SI	0 bis 0,2
Karbonathärte in °dH	14
Gesamthärte in °dH	15
Chloridgehalt in mg/l	13
Sulfatgehalt in mg/l	250

[0017] In Fig. 1 sind die Stromdichte-Potentialkurven der Legierungen CuAl_{0,3}Zn_{0,3}, CuAl₃Zn₂ und SF-Cu im Vergleich dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die zulegierten Elemente den Bereich der Korrosionsbeständigkeit deutlich erweitern. Die Passivstromdichte ist gegenüber SF-Cu verringert, was für die bessere Deckschichtqualität spricht. Die Durchbruchpotentiale sind

zu positiveren Potentialen hin verschoben.

[0018] Der Polarisationswiderstand R_p bzw. der Kehrwert, der Polarisationsleitwert R_p^{-1} , ist ein Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit. Je geringer der Polarisationsleitwert, desto größer ist die Beständigkeit gegen gleichmäßige Korrosion. Die Fig. 2a bis c vergleichen den Polarisationsleitwert der Werkstoffe CuAl_{0,3}Zn_{0,3} und CuAl₃Zn₂ mit demjenigen von SF-Cu. Unlegiertes Cu zeigt nicht nur ein schlechteres Verhalten, sondern auch eine beträchtliche Streuung.

[0019] Die Cu-Lässigkeit ist gegenüber SF-Cu entsprechend Fig. 3 erheblich reduziert.

[0020] Im Vergleich der legierten Werkstoffe untereinander, d. h. der niedriglegierten und der höherlegierten Varianten, zeigt sich bei den Stromdichte-Potential-Kurven (Fig. 1) und im Verlauf des Polarisationsleitwertes (Fig. 2b bis c) kein signifikanter Unterschied. Erst bei der Cu-Abgabe im Trinkwasser (Fig. 3) tritt das unterschiedliche Verhalten, d. h. abnehmende Cu-Lässigkeit und somit bessere Schutzwirkung mit wachsenden Legierungsgehalten, zu Tage.

[0021] In allen Fällen zeigt die erfindungsgemäß verwendete Cu-AlZn-Legierung ein deutlich besseres Verhalten als SF-Cu. Es wird nicht nur die Deckschichtqualität verbessert, sondern auch die Bildungsgeschwindigkeit beeinflusst und vor allem der Potentialbereich der Korrosionsbeständigkeit ausgedehnt. Durch diese Ausbildung der Passivschicht wird die Cu-Löslichkeit deutlich herabgesetzt.

[0022] Es ist weiterhin als entscheidender Vorteil anzusehen, daß durch die Kombination der Komponenten Al und Zn der pH-Wert-Bereich für die Bildung von Deckschichten erweitert wird. Während Al gemäß dem Pourbaix-Diagramm fähig ist, auch in sauren Medien Reaktionsprodukte zu bilden und somit zum Aufbau einer wirksamen Schutzschicht beizutragen, gilt entsprechendes für Zn in alkalischen Medien. Beide Zusätze stabilisieren sich wechselseitig und sind in der Lage, gemeinsam im System Cu-Al-Zn einen verhältnismäßig weiten pH-Wert-Bereich abzudecken. Somit sind die erfindungsgemäß zu verwendenden Werkstoffe nicht nur in neutralen Wässern einsetzbar. Gewisse pH-Wert-Schwankungen wirken sich nicht negativ auf das Korrosionsverhalten aus.

[0023] Verschiebt sich das Durchbruchpotential außerdem so weit in positive Richtung, daß es sich nicht mehr im Bereich des freien Korrosionspotentials befindet, so liegt ein zusätzlicher Schutz gegen Elementbildung wie z. B. Kontakt- oder Belüftungselemente vor. Zudem konnte bei den überprüften Rohrmustern keine Lochfraßgefährdung festgestellt werden.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kupfer-Aluminium-Zink-Legierung, bestehend aus 1,01 bis 8,8 % Aluminium; 2 bis 38 % Zink;

wahlweise einem oder mehreren der Elemente Silizium, Zinn, Niob bis zu einem Maximalgehalt von insgesamt 12 %; wahlweise bis maximal 0,04 % Phosphor; Rest Kupfer und üblichen Verunreinigungen, als korrosionsbeständiger Werkstoff für Rohre in der Installations- und Sanitärtechnik und auf dem Trinkwassersektor.

2. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach Anspruch 1 mit 1,01 bis 5 % Aluminium; 2 bis 5 % Zink für den Zweck nach Anspruch 1. 10
3. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach Anspruch 1 oder 2 mit maximal 3,8 % Silizium für den Zweck nach Anspruch 1. 15
4. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 mit maximal 7 % Zinn für den Zweck nach Anspruch 1. 20
5. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 mit maximal 0,1 % Niob für den Zweck nach Anspruch 1. 25
6. Verwendung einer Kupfer-Legierung nach Anspruch 5 mit maximal 0,05 % Niob für den Zweck nach Anspruch 1.

Claims

1. The use of a copper-aluminium-zinc-alloy, consisting of 1,01 to 8,8 % aluminium; 2 to 38 % zinc; optionally one or more of the elements silicium, tin, niob together in an amount up to 12 %; optionally up to 0,04 % phosphorus; the balance being copper and usual impurities, as corrosion resistant material for tubes in the field of sanitary and drinking water utilisation. 30
2. The use of a copper-alloy according to claim 1, containing 1,01 to 5 % aluminium; 2 to 5 % zinc for the purpose of claim 1. 45
3. The use of a copper-alloy according to claim 1 or 2, containing up to 3,8 % silicium for the purpose of claim 1. 50
4. The use of a copper-alloy according to one or more of claims 1 to 3, containing up to 7 % tin for the purpose of claim 1. 55
5. The use of a copper-alloy according to one or more of claims 1 to 4, containing up to 0,1 % niob for the purpose of claim 1.

6. The use of a copper-alloy according to claim 5, containing up to 0,05 % niob for the purpose of claim 1.

Revendications

1. Utilisation d'un alliage de cuivre-aluminium-zinc constitué de 1,01 à 8,8% d'aluminium; de 2 à 38% de zinc; facultativement d'un ou plusieurs des éléments silicium-zinc-niobium jusqu'à une teneur maximale au total de 12%; facultativement jusqu'à un maximum de 0,04% de phosphore; le reste étant du cuivre et des impuretés classiques, comme matériau résistant à la corrosion pour des canalisations dans le domaine de la plomberie et dans le domaine sanitaire et dans le secteur de l'eau potable.
2. Utilisation d'un alliage de cuivre selon la revendication 1 avec de 1,01 à 5% d'aluminium; de 2 à 5% de zinc pour les fins selon la revendication 1.
3. Utilisation d'un alliage de cuivre selon la revendication 1 ou 2 avec au maximum 3,8% de silicium pour les fins selon la revendication 1.
4. Utilisation d'un alliage de cuivre selon l'une ou plusieurs quelconques des revendications 1 à 3 avec au maximum 7% de zinc pour les fins selon la revendication 1.
5. Utilisation d'un alliage de cuivre selon l'une ou plusieurs quelconques des revendications 1 à 4 avec au maximum 0,1% de niobium pour les fins selon la revendication 1.
6. Utilisation d'un alliage de cuivre selon la revendication 5 avec au maximum 0,05% de niobium pour les fins selon la revendication 1.

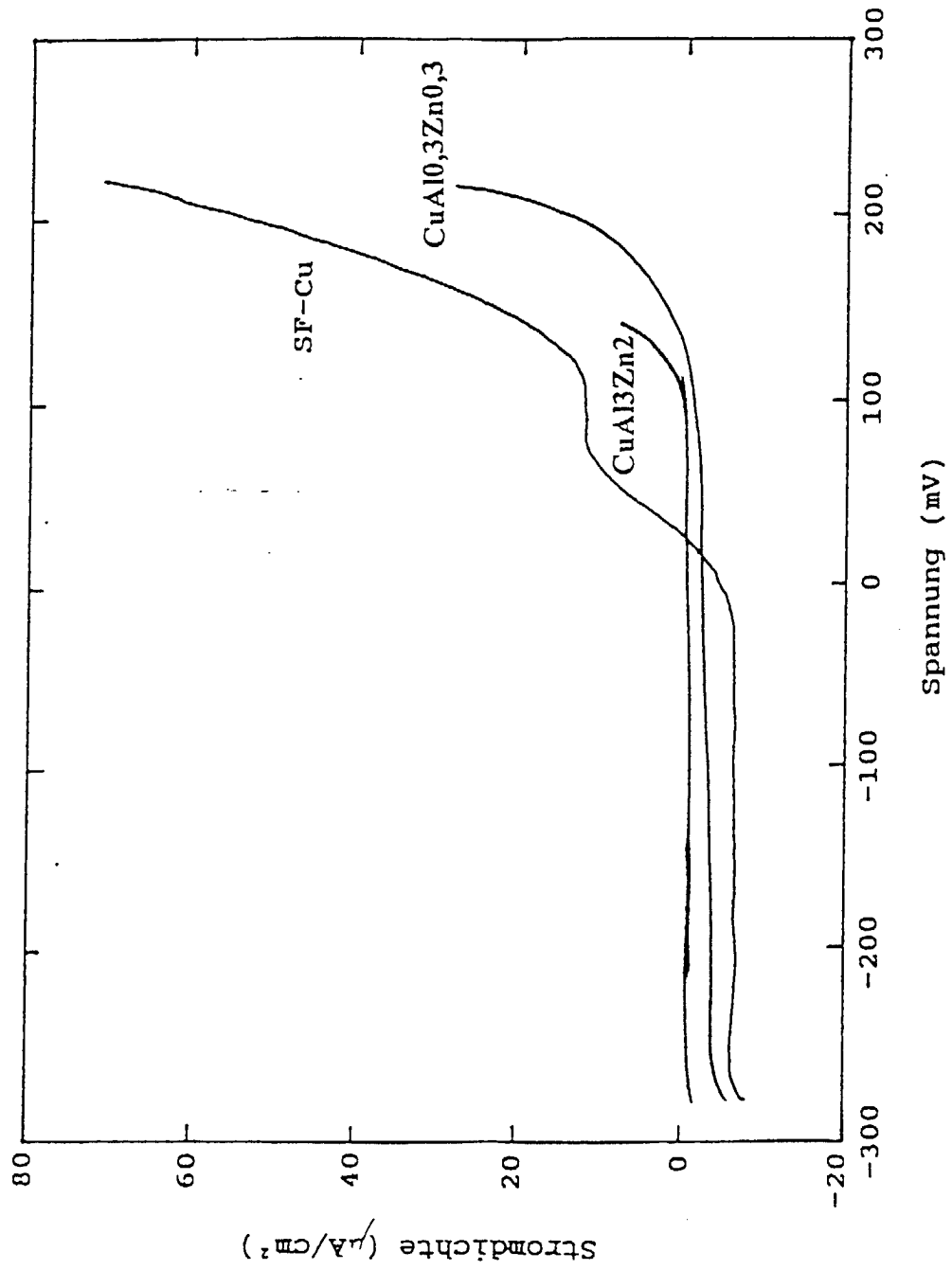


Fig. 1

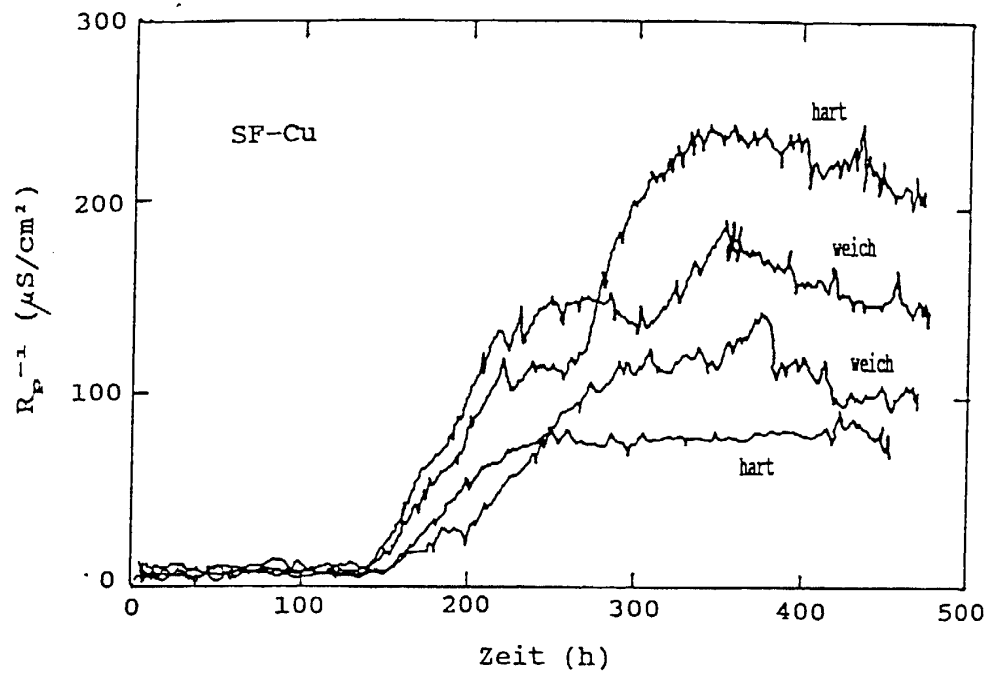


Fig. 2 a

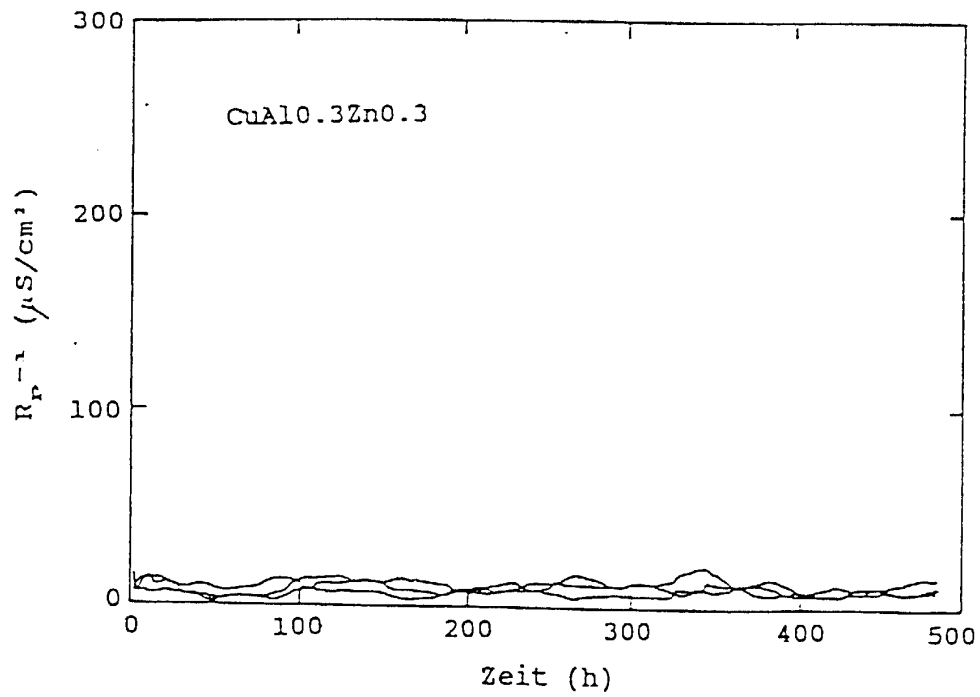


Fig. 2 b

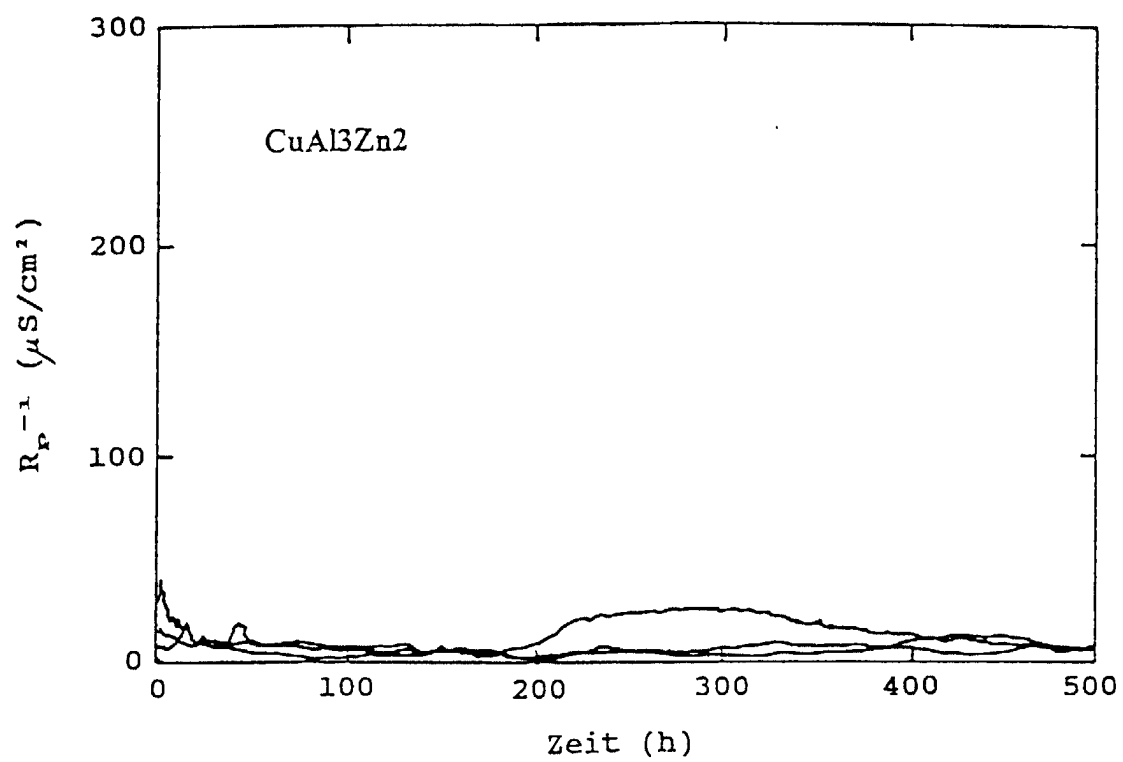


Fig. 2 c

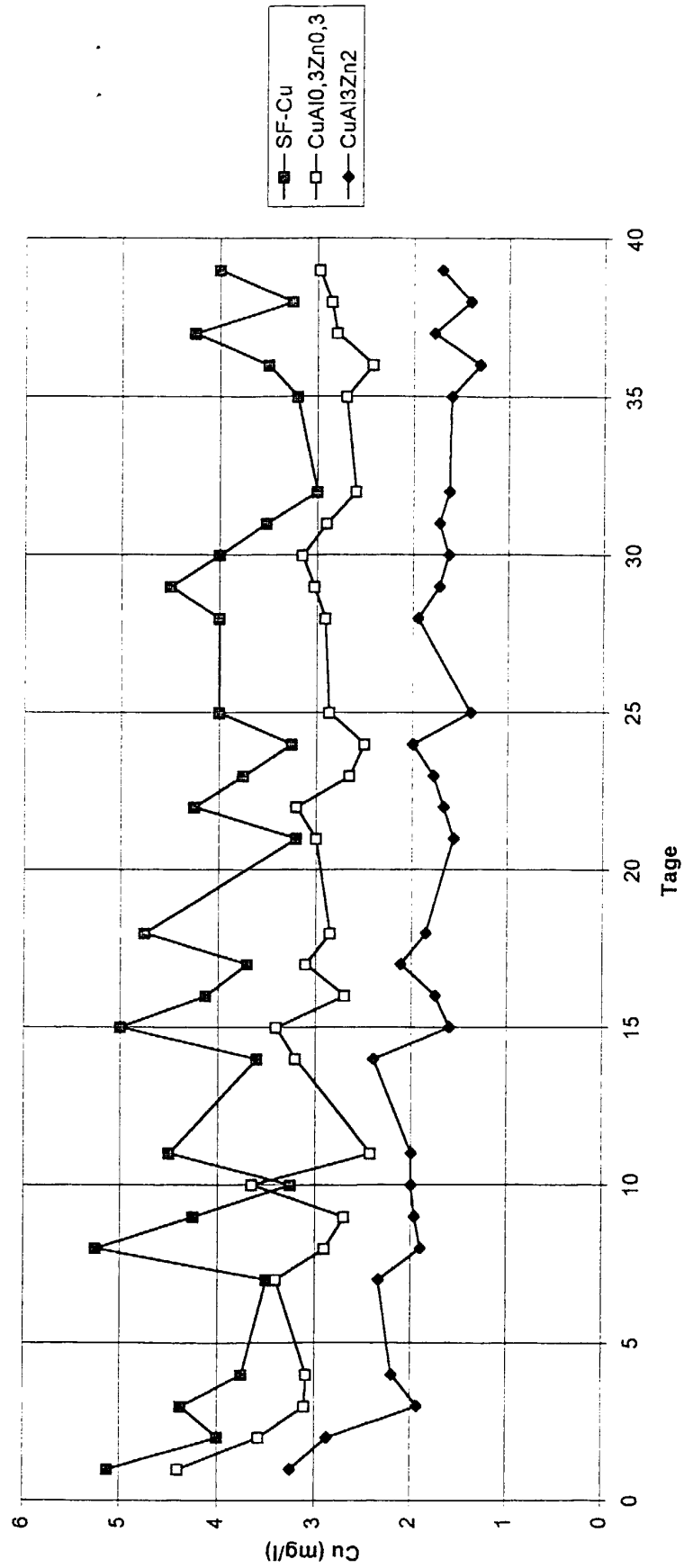


Fig. 3