



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.10.2017 Patentblatt 2017/40

(51) Int Cl.:
C22C 9/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17151949.9**

(22) Anmeldetag: **18.01.2017**

(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

• **Gebr. Kemper GmbH + Co. KG Metallwerke**
57462 Olpe (DE)
• **Geberit International AG**
8645 Jona (CH)

(72) Erfinder:
• **Haake, Martin**
91056 Erlangen (DE)
• **Hansen, Andreas**
51580 Reichshof (DE)
• **Leistritz, Frank**
57489 Drolshagen (DE)

(30) Priorität: **29.03.2016 DE 202016101661 U**

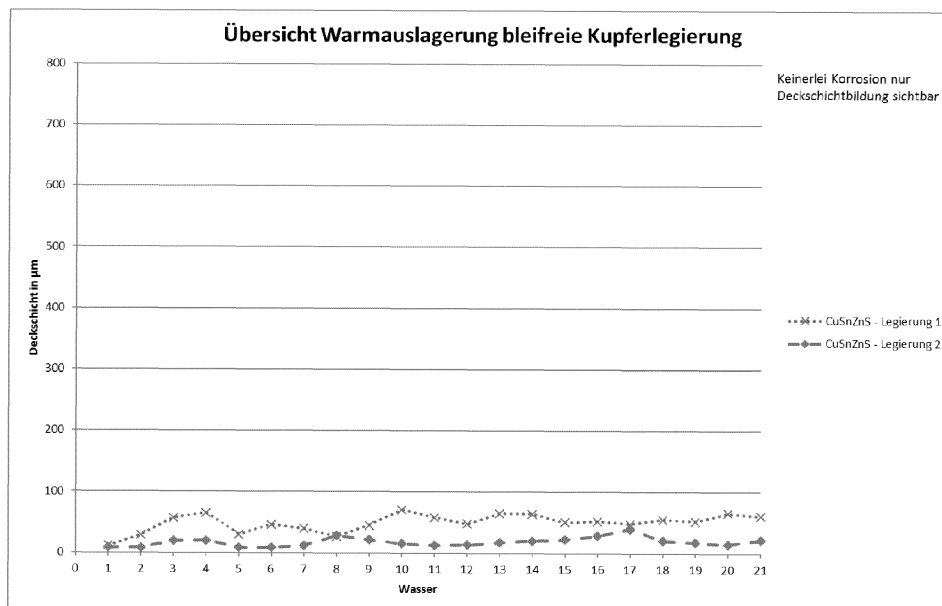
(71) Anmelder:
• **REHAU AG + Co**
95111 Rehau (DE)

(54) **BAUTEIL FÜR MEDIENFÜHRENDE GAS- ODER WASSERLEITUNGEN, DAS EINE KUPFERLEGIERUNG ENTHÄLT**

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Bauteil für medienführende Gas- oder Wasserleitungen, insbesondere Fitting oder Armatur für Trinkwasserleitungen, wobei das Bauteil zumindest teilweise aus einer bleifreien Kupferlegierung besteht, die die folgenden Legierungskomponenten in Gew.-% aufweist:

3,5 Gew.-% $\leq$ Sn $\leq$ 4,8 Gew.-%;
1,5 Gew.-% $\leq$ Zn $\leq$ 3,5 Gew.-%;
0,25 Gew.-% $\leq$ S $\leq$ 0,65 Gew.-%;
0,015 Gew.-% $\leq$ P $\leq$ 0,1 Gew.-%;
unvermeidbare Verunreinigungen sowie zum Rest Kupfer.

Fig. 4



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bauteil für medienführende Gas- oder Wasserleitungen, insbesondere Fitting oder Armatur für Trinkwasserleitungen, wobei das Bauteil zumindest teilweise aus einer bleifreien Kupferlegierung besteht.

[0002] An metallische Werkstoffe für den Einsatz in Bauteilen für wasserführende, insbesondere trinkwasserführende Gewerke, wie beispielsweise Fittings, Armaturen, Rohre, Pressverbinder, Dach- oder Ablaufrinnen, sind besondere Anforderungen zu stellen. Insbesondere im Falle von mit Trinkwasser in Kontakt stehenden Bauteilen ist dabei die Korrosionsbeständigkeit zu nennen. Speziell stark kupferhaltige Buntmetall-Legierungen wie Bronze, Messing oder Rotguss enthalten auch einen gewissen Anteil an Blei, weil Blei die Bearbeitbarkeit derartiger Legierungen verbessert. In der Praxis ist in solchen Legierungen auch Nickel vorhanden, um die Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit der Legierungen zu erhöhen. Aufgrund der Toxizität dieser Metalle müssen solche Werkstoffe allerdings eine geringe Migrationsneigung von Metallionen in das Medium aufweisen, d.h. eine geringe Abgabe von Ionen der Legierungskomponenten an das Medium. Hierzu sind von den Werkstoffen zum Schutz der Verbraucher sehr enge Grenzen einzuhalten, die durch die Trinkwasserordnung geregelt sind. Dazu ist aus der EP 1 798 298 A1 eine weitgehend blei- und nickelfreie Kupferlegierung bekannt, die neben Kupfer und unvermeidbaren Verunreinigungen 2 Gew.-% bis 4,5 Gew.-% Silizium, 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Zink, 0,05 Gew.-% bis 2 Gew.-% Mangan sowie optional 0,05 Gew.-% bis 0,4 Gew.-% Aluminium und 0,05 Gew.-% bis 2 Gew.-% Zinn umfasst. Die in der EP 1 798 298 A1 beschriebene Legierung zeigt ein gegenüber einem herkömmlichen Rotguss verbessertes Migrationsverhalten für Blei-, Nickel-, Kupfer- und Zinkionen. Die Legierung kann nach dem Gießen einer Wärmebehandlung unterzogen werden, um einen hohen Anteil an α -Mischkristall und damit ein besonders günstiges Migrationsverhalten der Legierung zu erzielen.

[0003] Für den Einsatz in der Trinkwasserinstallation findet derzeit die Rotgusslegierung CuSn5Zn5Pb2 mit Gehalten von etwa 5 Gew.-% Zinn und etwa 5 Gew.-% Zink eine breite Anwendung. Diese Kupferlegierung besitzt eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit und ist daher in allen Wasserqualitäten innerhalb der Trinkwasserversorgung einsetzbar. Legierungen dieser Art sind üblicherweise im Gefüge einphasig ausgebildet und bieten daher eine hohe plastische Verformbarkeit. Jedoch bereitet gerade diese plastische Verformbarkeit bei der spanabhebenden mechanischen Bearbeitung Probleme. Einphasige Kupferwerkstoffe neigen zu einer Langspanbildung. Diese Spanart hemmt den Arbeitsablauf beim vollautomatisierten Drehen, bzw. Bohren, und führt zu einem starken Verschleiß an den Werkzeugschneiden. Um die Produkte dennoch wirtschaftlich bearbeiten zu können, werden den Legierungen Blei als spanbrechender Zusatz hinzugegeben. Blei ermöglicht eine wirtschaftliche, vollautomatisierte mechanische Bearbeitung.

[0004] Blei ist in Kupfer praktisch unlöslich und besitzt einen niedrigen Schmelzpunkt. Infolgedessen handelt es sich um das zuletzt erstarrende Element in Kupfer-Zinn-Legierungen. Dieses Konstitutionsverhalten führt dazu, dass Blei am Ende der Erstarrung im Gefüge in Form von gleichmäßig verteilten, kleinen, tropfenförmigen Partikeln zwischen den Dendritenarmen vorliegt. Diese feinen, tropfenförmigen Partikel wirken als Spanbrecher, ohne dass die ursprünglichen Eigenschaften des Werkstoffs, beeinflusst werden. Dies ist besonders deutlich an der Korrosionsbeständigkeit erkenntlich, da die Bleipartikel als inkohärente Phasen vorliegen und somit nicht mit der umgebenden Matrix interagieren können. Auch wird durch die gleichmäßige Verteilung kleiner, tropfenförmiger Bleipartikel gewährleistet, dass über einen gleichmäßigen Querschnitt durchgehend ähnliche mechanische Kennwerte zu erwarten sind.

[0005] In der Patentschrift US 8,470,101 B2 wird eine bleifreie Legierung beschrieben, die neben Kupfer und unvermeidbaren Verunreinigungen aus 0,1 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% Schwefel, bis zu 8 Gew.-% Zinn und bis zu 4 Gew.-% Zink besteht und in der die Aufgabe des Bleis über Schwefelphasen in Form von Sulfidpartikeln erfüllt werden. Im Gegensatz zum Element Blei besitzen diese Sulfide aber nicht die Eigenschaft, sich zwangsläufig am Ende der Erstarrung in Form von kleinen, verteilten Phasen auszubilden. Im Falle einer ungünstig gewählten Zusammensetzung der in Patentschrift US 8,470,101 B2 beschriebenen Legierung, kann es zu einer ungünstigen Sulfidausbildung im Gefüge kommen. Dadurch wird die Festigkeit reduziert und es kommt zu einer Absenkung der mechanischen Kennwerte. Weiterhin besitzen die in der Patentschrift US 8,470,101 B2 beschriebenen Sulfide keine hohe Korrosionsbeständigkeit. Jedoch gerade für einen Einsatz einer solchen schwefelhaltigen Kupferlegierung in einer Trinkwasserinstallation ist eine korrosionsbeständige Matrix notwendig, um die Langlebigkeit der Bauteile zu gewährleisten.

[0006] Nickel ist in Kupferlegierungen in der Lage, sowohl die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen als auch die Verteilung von Sulfidphasen im Gefüge zu verbessern. Hohe Nickelgehalte führen aber zu einer hohen Metallionenabgabe ins Trinkwasser und sind daher als hygienisch bedenklich eingestuft. Der vorgegebene Legierungsbereich in der Patentschrift US 8,470,101 B2 kann nicht über den gesamten, darin beschriebenen Umfang gewährleisten, dass ausreichend hohe Korrosions-, Festigkeits-, Bearbeitungs- oder Hygieneigenschaften vorliegen. Doch besonders diese Eigenschaften sind für dünnwandige trinkwasserführende Bauteile essenziell.

[0007] Vor diesem Hintergrund liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine bleifreie Kupferlegierung zur Herstellung von Bauteilen für medienführende Gas- oder Wasserleitungen anzugeben, die im Vergleich zu einer konventionellen Rotgusslegierung, wie z.B. CuSn5Zn5Pb2, eine korrosionsbeständige Matrix, gute Festigkeitseigenschaften bei gleichzeitig guten Bearbeitungseigenschaften, eine hohe Druckdichtigkeit und ein verbessertes Migrati-

onsverhalten aufweist. Darüber hinaus soll die bleifreie Kupferlegierung ein gutes Gießverhalten, bspw. im Sand- oder Strangguss, besitzen.

[0008] Diese und andere Aufgaben werden durch ein Bauteil für medienführende Gas- oder Wasserleitungen mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Bauteils sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0009] Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde überraschenderweise erkannt, dass eine bleifreie Kupferlegierung, die als Legierungskomponenten in Gew.-% neben Kupfer (Cu) und unvermeidbaren Verunreinigungen noch 3,5 Gew.-% $\leq$ Zinn (Sn) $\leq$ 4,8 Gew.-%, 1,5 Gew.-% $\leq$ Zink (Zn) $\leq$ 3,5 Gew.-%, 0,25 Gew.-% $\leq$ Schwefel (S) $\leq$ 0,65 Gew.-% und 0,015 Gew.-% $\leq$ Phosphor (P) $\leq$ 0,1 Gew.-% umfasst, bei Kontakt mit Wassern verschiedener Wasserqualitäten eine gegenüber Standardmessing (CuZn40Pb2) und entzinkungsbeständigem Messing (CuZn36Pb2As) verbesserte Deckschichtbildung zeigt, was u.a. durch geeignete Warmauslagerungsversuche belegt wurde. Aufgrund dieser verbesserten Deckschichtbildung, zeigt die bleifreie Kupferlegierung keinerlei Entzinkung oder ähnliche selektive Korrosionsangriffe. Daher verfügt die bleifreie Kupferlegierung über eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit über den gesamten, durch die Trinkwasserverordnung (nachstehend als "TWVO" bezeichnet) vorgegebenen Rahmen. Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung bevorzugt ein Bauteil für medienführende Gas- oder Wasserleitungen dar, insbesondere ein Fitting oder eine Armatur für Trinkwasserleitungen, wobei das Bauteil zumindest teilweise aus der erfindungsgemäßen bleifreien Kupferlegierung besteht.

[0010] Es wurde festgestellt, dass sich in der erfindungsgemäß verwendeten Legierung zwei schwefelhaltige Phasen, Kupfersulfid und Zinksulfid, im Gefüge temperaturabhängig und versetzt voneinander ausbilden. Um durch Sulfidpartikel optimale Zerspanungseigenschaften zu erreichen, sollten diese möglichst rund, feinverteilt und klein vorliegen. Dieses Verhalten ist bevorzugt bei der Bildung von Kupfersulfiden zu beobachten. Zinksulfide hingegen neigen zu einer geometrisch ungünstigen Form. Es wurde erkannt, dass der Zeitpunkt der Phasenausbildung, die Art, die Anzahl und die Verteilung der schwefelhaltigen Partikel entscheidend für die Zerspanbarkeit und für die mechanischen Eigenschaften, wie etwa der Dehnung, des Bauteils sind. Die ausgebildeten Sulfide, bevorzugt als Kupfersulfid, bieten ähnlich den Bleipartikeln den Vorteil, als inkohärente Phasen vorzuliegen.

[0011] Der Zinngehalt nimmt Einfluss auf die Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit und auf die Phasenverteilung und erreicht im beanspruchten Bereich von 3,5 Gew.-% bis $\leq$ 4,8 Gew.-% ein optimal ausgewogenes, wirtschaftliches Verhältnis der davor beschriebenen Eigenschaften. Mit einem Zinngehalt von über 4,8 Gew.-% steigt zwar die Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit in der Matrix weiter an, bei üblichen Abkühlungsbedingungen im Sandguss wird die Verteilung der Sulfide aber gröber und die Größe nimmt zu. Bei Gehalten unter 3,5 Gew.-% Zinn liegt keine ausreichende Korrosionsinhibierung vor. Auch werden wegen der schwachen Mischkristallverfestigung die für die Praxis notwendigen Eigenschaften nicht erreicht. Bei Gehalten über 4,8% Gew.-% Zinn kann zwar eine hohe Zugfestigkeit erreicht werden, wohingegen die Dehnungswerte des Materials reduziert werden. Gehalte von weit über 4,8 Gew.-% Zinn führen zur Ausbildung eines Gefüges, welches sich versprödet und ungünstig auf die Bearbeitung auswirkt.

[0012] Es konnte festgestellt werden, dass bei gleichbleibenden Abkühlungsbedingungen mit steigendem Zinkgehalt der Anteil von Kupfersulfid abnimmt und der Anteil von Zinksulfid steigt. Mit einem Zinkgehalt von 1,5 Gew.-% bis 3,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mit einem Zinkgehalt im Bereich von 1,8 Gew.-% bis 3,0 Gew.-%, kann gesichert werden, dass in Wänden von bis zu 6 mm eine homogene Verteilung kleinerer Sulfide begünstigt wird. Unter diesem Gesichtspunkt ist ein Zinkgehalt von 2,0 Gew.-% bis 2,8 Gew.-% besonders bevorzugt. Der Gehalt von max. 3,5 Gew.-% Zink sichert zusätzlich, dass partielle Korrosionserscheinungen vermieden und eine hohe Korrosionsbeständigkeit erreicht werden kann.

[0013] Der Schwefelgehalt von 0,25 Gew.-% bis 0,65 Gew.-% bestimmt den Volumenanteil der Sulfide mit. Ab 0,25 Gew.-% Schwefel wird eine Menge an Sulfidpartikeln erzeugt, welche eine ausreichende Zerspanbarkeit der Legierung gewährleistet. Ein Schwefelgehalt über 0,65 Gew.-% Schwefel kann zur Ausbildung von unerwünschten, groben Sulfidpartikeln führen. Darüber hinaus kann sich durch den hohen Sulfidpartikelanteil der lastübertragene Querschnitt, d.h. der Querschnitt des Bauteiles, welcher Spannungen von außen aufnimmt, so stark reduzieren, dass es zu einer Verschlechterung der mechanischen Kennwerte, wie z.B. Bruchdehnung und dergleichen, kommt. Weiter verbesserte Eigenschaften wurden mit einer Legierung erzielt, deren Schwefelanteil im Bereich von 0,3 Gew.-% bis 0,6 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,35 Gew.-% bis 0,55 Gew.-% liegt. Aufgrund der erfindungsgemäß verwendeten Legierungszusammensetzung liegen die Metallsulfide bei einem derartigen Schwefelgehalt in der bleifreien Kupferlegierung als inkohärente, fein verteilte, disperse Phase in Form von fein verteilten Partikeln vor. Dies bietet den Vorteil, dass eine eventuell auftretende Korrosion nur in einem geringem Umfang lokal an diesen Partikeln und nicht entlang zusammenhängender, größerer, einzelner Phasen des Legierungsgefüges stattfindet, wie dies beispielsweise bei Standardmessing der Fall ist. Bedingt durch die geringe Größe der Partikel findet kein signifikanter Korrosionsangriff statt.

[0014] Der Anteil an Phosphor (P) in der bleifreien Kupferlegierung beträgt erfindungsgemäß 0,015 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%. Unterhalb von 0,015 Gew.-% Phosphor erfolgt keine ausreichende Desoxidation der Schmelze, was sich auf die Phasenbildung der Legierung negativ auswirkt. Hingegen neigt die bleifreie Kupferlegierung bei einem Phosphoranteil von mehr als 0,1 Gew.-% zu ungünstigen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften, wie z.B. reduzierter

Bruchdehnung. Unter diesen Gesichtspunkten liegt der Gewichtsanteil an Phosphor in der bleifreien Kupferlegierung vorzugsweise im Bereich von 0,02 Gew.-% bis 0,08 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,04 Gew.-% bis 0,06 Gew.-%.

[0015] Wie hierin verwendet, bedeutet der Begriff "bleifreie Kupferlegierung" eine Kupferlegierung, die insbesondere Blei als unvermeidbare Verunreinigung in einer Menge von nicht mehr als 0,25 Gew.-% bevorzugt aber 0,09 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,05 Gew.-% umfasst. In der Legierung liegt der Bleianteil bei maximal 0,25 Gew.-%, vorzugsweise bei maximal 0,09 Gew.-% und besonders bevorzugt bei maximal kleiner gleich 0,05 Gew.-%. Bei einer Prüfung der Bleimigration nach Norm DIN EN 15664-1 zeigt die Legierung keine Anzeichen einer erhöhten Bleiabgabe in den ersten Wochen. Stattdessen lässt sich ab der achten Prüfwoche keine nennenswerte Bleimigration mehr ins Trinkwasser ermitteln oder liegt im Bereich der Messgenauigkeit des Verfahrens. Der niedrige Bleigehalt in der erfindungsgemäß verwendeten Legierung, führt somit zu einer deutlichen Reduzierung der Metallionenmigration im Trinkwasser, wobei der niedrige Bleigehalt keine negativen Auswirkungen auf den Spanbruch und somit auf die Zerspanbarkeit der erfindungsgemäß verwendeten Legierung besitzt.

[0016] Der Nickelanteil in der erfindungsgemäß verwendeten Legierung beträgt maximal 0,4 Gew.-%, bevorzugt beträgt der Nickelanteil maximal 0,3 Gew.-%. Der Nickelzusatz erhöht die Korrosionsbeständigkeit der Legierung, ohne im Widerspruch zur hygienischen Unbedenklichkeit zu stehen. Ähnlich wie beim Blei, befinden sich die Werte der Nickelmigration bei einer Prüfung nach Norm DIN EN 15664-1 weit unter den gesetzlich geforderten Grenzwert.

[0017] Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass ein Antimongehalt von maximal 0,1 Gew.-% bzgl. der Eigenschaften der Trinkwassermigration unkritisch ist. Die Legierung kann weiterhin einen Eisengehalt von maximal 0,3 Gew.-% aufweisen.

[0018] In bevorzugten Ausführungsformen kann die bleifreie Kupferlegierung auch Anteile der Elemente Eisen (Fe), Zirkonium (Zr) und/oder Bor (B) allein oder in einer Kombination von mindestens zwei der genannten Elemente als Kornfeiner enthalten. Dabei ist es bevorzugt, dass Eisen in einem Gewichtsanteil von bis zu 0,3 Gew.-%, Zirkonium in einem Gewichtsanteil von bis zu 0,01 Gew.-% und/oder Bor in einem Gewichtsanteil von bis zu 0,01 Gew.-% in der bleifreien Kupferlegierung enthalten sind. Die Kornfeiner vermeiden Warmrissigkeit und beeinflussen die mechanischen Eigenschaften, wie z.B. Zugfestigkeit, Materialhärte und dergleichen positiv.

[0019] Vorzugsweise beträgt der Kupfergehalt der bleifreien Kupferlegierung mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 91 Gew.-%.

[0020] Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, wenn die Sulfide der bleifreien Kupferlegierung homogen im Gefüge verteilt vorliegen sind. Die Anzahl der Sulfidpartikel sollte hoch und deren mittlere Größe gering sein, um über das gesamte Gefüge gleichmäßige mechanische Kennwerte, eine gute Korrosionsbeständigkeit, eine verbesserte Spanbarkeit und eine hohe Druckdichtigkeit zu gewährleisten. Als Material der Sulfidpartikel ist Kupfersulfid bevorzugt, da das Auftreten von Kupfersulfid ermöglicht, mit einem deutlich geringeren Gehalt an Schwefel das Volumen von Blei zu substituieren.

[0021] Darüber hinaus hat es sich als sehr vorteilhaft erwiesen, wenn das erfindungsgemäße Bauteil zumindest abschnittsweise eine Wandstärke im Bereich von 0,5 mm bis 6,0 mm aufweist, da die dünne Wandstärke zu für die Ausbildung der Kupfersulfide geeigneten Abkühlungsraten führt. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn das gesamte erfindungsgemäße Bauteil eine Wandstärke innerhalb der genannten Bereiche von 0,5 mm bis 4,0 mm besitzt, da es bei einer Wandstärke in diesem Bereich zu einer besonders erhöhten Ausbildung der gewünschten Sulfidpartikel kommt. Eine Wandstärke unterhalb von 0,5 mm könnte aufgrund des geringen Querschnitts keine ausreichende mechanische Festigkeit des erfindungsgemäßen Bauteils aufweisen. Unter diesen Gesichtspunkten ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Bauteil zumindest abschnittsweise eine Wandstärke im Bereich von 1,0 mm bis 4,0 mm aufweist.

[0022] Es kann auch von Vorteil sein, wenn bei einer Wandstärke unter 6 mm im Querschliff des erfindungsgemäßen Bauteiles mindestens ein Anteil von 1,6 Flächenprozent Sulfidpartikeln und/oder eine Flächeninhaltskennzahl ASP % kleiner als 1000 vorliegt. Derartige Werte führen dazu, dass Schwefelsulfide als inkohärente, fein verteilte, disperse Phase vorliegen. Dadurch werden tiefe mulden- und/oder lochförmige Angriffe, insbesondere Korrosionsangriffe, auf die erfindungsgemäßen Bauteile vermieden. Wie hierin verwendet ist der Begriff "Flächeninhaltskennzahl ASP %" die mathematische Beschreibung für das Maß der Form und der Lage einer Glockenkurve, welche sich aus einer Auftragung der Mittelwerte der Flächenklassen (Abszisse) in Kombination mit der prozentualen Verteilung der Sulfidpartikel in diesen Flächenklassen (Ordinate) ergibt (vgl. Fig. 1). Der Wert der Flächeninhaltskennzahl ASP% ergibt sich durch ein Vermessen der Fläche der jeweiligen Partikel, beispielsweise aus einer vergrößerten Aufnahme eines Schlibfbildes, der prozentualen Zuteilung der in der Aufnahme erkennbaren Partikel in Klassen, der Multiplikation der prozentualen Werte der Zuteilung mit dem Mittelwert der Klasse und der Bildung eines großen Mittelwerts aus den sich ergebenden Mittelwerten der Klassen, wobei der große Mittelwert als "Flächeninhaltskennzahl ASP %" angenommen wird.

[0023] Die erfindungsgemäß verwendete Legierung weist die hervorragende Eigenschaft auf, sehr schnell auf der inneren, trinkwasserbenetzten Oberfläche eine Deckschicht zu bilden. Die Deckschicht weist eine Dicke von vorzugsweise mindestens 2 µm, besonders bevorzugt von mindestens 3 µm, auf. Diese Deckschicht erhöht die Korrosionsbeständigkeit und sichert die Langlebigkeit der Bauteile aus diesem Werkstoff, da eine weitere Korrosion verhindert wird. Eine Migration aus dem Werkstoff an das Trinkwasser kann nur stattfinden, wenn Korrosionsvorgänge im Werkstoff

ablaufen. Hier fungiert die Deckschicht also als Schutzschicht und begrenzt die weitere Metallabgabe an das Trinkwasser auf ein Minimum. Obwohl der Kupfergehalt in der beschriebenen Legierung höher liegt als in konventionellen Rotgusslegierungen, wie z. B. CuSnZn5Pb2, findet nur eine reduzierte Kupfermetallabgabe statt. Die guten Ergebnisse der Prüfung nach DIN EN 15664-1 beweisen, dass ohne weitgehende Einschränkungen in der Bearbeitbarkeit die Zusammensetzung der erfindungsgemäß verwendeten Legierung über den gesamten beanspruchten Bereich die Qualität des Trinkwassers nicht beeinträchtigt. Dabei weist die erfindungsgemäß verwendete Legierung im Vergleich zu konventionellen Rotguss-Legierungen, wie z.B. CuSnZn5Pb2, gleichzeitig ein verbessertes Migrationsverhalten in Kombination mit einer ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit auf.

[0024] In Gussversuchen konnte belegt werden, dass die erfindungsgemäßen Bauteile für medienführende Gas- oder Wasserleitungen mit den herkömmlichen Gussverfahren, wie Sand-, Kokillen-, oder Stranggussverfahren herstellbar sind. Das durch derartige Gussverfahren hergestellte Gussteil lässt sich gut spanhebend bearbeiten.

[0025] Hierin verwendet sind unter dem Begriff "Bauteil für medienführende Gas- oder Trinkwasserleitungen" insbesondere solche Bauteile zu verstehen, die einem Hausinstallationsrohrsystem mit Wasser, insbesondere mit Trinkwasser in Verbindung kommen, wobei Fitting und Armaturen derartiger Hausinstallationsrohrsysteme erfindungsgemäß bevorzugt sind. Als Beispiel für ein derartiges Fitting ist insbesondere das aus der EP 2 250 421 A1 bekannte Verbindungsstück zu nennen.

[0026] Nachstehend soll die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf Ausführungsbeispiele und damit durchgeführte Tests sowie beigefügte Zeichnungen näher erläutert werden. Es versteht sich, dass diese Beispiele nicht als die Erfindung in irgendeiner Weise einschränkend zu betrachten sind. Sofern nichts Anderes angegeben ist, sind in der vorliegenden Anmeldung einschließlich der Ansprüche sämtliche Prozentangaben und Anteilsangaben auf das Gewicht bezogen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0027] In den Zeichnungen zeigen

Fig. 1 exemplarische Auftragungen der Flächen der Partikel gegen die prozentuale Verteilung der Partikel in verschiedenen Größenklassen, welche als Basis zur Ermittlung der ASP% dienen ("Glockenkurve");

Fig. 2 eine Übersicht der Prüfwässer im Diagramm nach Turner;

Fig. 3 ein Diagramm, aus dem die Angriffstiefen der Entzinkung beim Standardmessing im durchgeführten Warmauslagerungstest nach 5 Monaten Auslagerungsdauer hervorgehen;

Fig. 4 ein Übersichtsdiagramm, dass die Bildung der Deckschicht bei der erfindungsgemäß verwendeten bleifreien Kupferlegierung im durchgeführten Warmauslagerungstest nach 5 Monaten Auslagerungsdauer zeigt;

Fig. 5 eine fotografische Aufnahme, die ein Beispiel eines Korrosionsangriffs von Standardmessing im Warmauslagerungstest (angelehnt an Turner mit einem Chloridgehalt von 250 mg/l und einer Karbonathärte von 5,5 °dH) zeigt;

Fig. 6 eine fotografische Aufnahme der erfindungsgemäß verwendeten Legierung 2, die ein Beispiel einer durchgängigen Deckschicht im Warmauslagerungstest (angelehnt an Turner mit einem Chloridgehalt von 250 mg/l und einer Karbonathärte von 5,5 °dH) zeigt;

Fig. 7 ein Diagramm der thermischen Analyse zweier Schmelzen mit unterschiedlichen Zinkgehalten, die unter gleichen Bedingungen vergossen wurden;

Fig. 8 ein Gefügeschliffbild eines Bauteiles aus einer Schmelze, die mit einem Zinkgehalt von ca. 3,9 Gew.-% vergossen wurde;

Fig. 9 ein Gefügeschliffbild eines erfindungsgemäßen Bauteiles aus einer Schmelze, die mit einem Zinkgehalt von ca. 2,4 Gew.-% vergossen wurde;

Fig. 10 ein Gefügeschliffbild eines erfindungsgemäßen Bauteiles aus einer Schmelze, die langsam abgekühlt wurde; und

Fig. 11 ein Gefügeschliffbild eines erfindungsgemäßen Bauteiles aus einer Schmelze, die schnell abgekühlt wurde.

Warmauslagerungstests zur Korrosionsbeständigkeit von Legierungen

[0028] Zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit von Kupferlegierungen wurde ein Warmauslagerungstest entwickelt, der das Langzeitkorrosionsverhalten von Legierungen in einem fünfmonatigen Versuchszeitraum simuliert. Aufbau und Durchführung des Tests lehnen sich an die seit Jahrzehnten etablierten Korrosionstest und das darauf basierende Diagramm von Turner ("The Influence of Water Composition on the Dezincification of Duplex Brass Fittings"; 1965) und die weiterführenden Untersuchungen durch Ladeburg ("Untersuchungen von Entzinkungserscheinungen an Fittings aus Kupferlegierungen"; 1966) an. In diesen Untersuchungen wurden Korrosionskurven für die Entzinkung der Werkstoffe aufgenommen. Dabei wurde die Oberfläche der Bauteile nach einem Monat Auslagerungszeit in verschiedenen Wässern beurteilt und daraus Rückschlüsse auf die Entzinkungsbeständigkeit der Legierung gezogen.

[0029] Fig. 2 zeigt ein Turner-Diagramm für die im Warmauslagerungstest eingesetzten Versuchswässer. In dem Diagramm ist die Karbonathärte (als Maß der Wasserhärte) gegen den Chloridgehalt des Versuchswassers aufgetragen. Die mit "Turner klassisch" bezeichnete Linie stellt die durch Turner entwickelte Korrosionskennlinie für Entzinkung dar ("The Influence of Water Composition on the Dezincification of Duplex Brass Fittings"; 1965). Nach der gängigen Interpretation der Korrosionsfachwelt, findet im Bereich unterhalb dieser Linie keine Entzinkung statt, oberhalb dieser Linie besteht dagegen ein sehr hohes Risiko, dass ein auf Entzinkung zurückzuführender Schaden des betreffenden Bauteils auftritt. Die eingezeichneten Punkte geben einen Überblick über die unterschiedlichen Versuchswässer, die im beschriebenen Warmauslagerungstest verwendet wurden.

[0030] Für die durchgeführten Warmauslagerungstests wurden unter anderem die folgenden bleifreien Kupferlegierungen eingesetzt, wobei die Anteile der Komponenten in nachstehender Tabelle 1 in Gew.-% angegeben sind:

Tabelle 1:

Legierung	Cu	Sn	Zn	P	S	Pb
1	91,1	4,8	3,0	0,01	0,55	0,01
2	93,4	4,2	1,4	0,02	0,56	0,02

[0031] Zur Herstellung von Prüfkörpern wurden, aus den Legierungen 1 und 2 Halbzylinder mit einer Wandstärke von 5 mm gegossen. Danach wurden die Prüfkörper an der Außenseite mittels einer Drehbearbeitung auf eine Rauigkeit Rz von max. 25 µm bearbeitet und an der Innenseite mittels einer Bohrbearbeitung mit einer Durchgangsbohrung der Rauigkeit Rz von max. 40 µm versehen. Diese spezielle Oberflächenbehandlung soll eine Vergleichbarkeit der Prüfkörper mit real gefertigten Bauteilen ermöglichen.

[0032] Die Oberfläche der Prüfkörper wurde mit Aceton gereinigt. Anschließend wurden die Prüfkörper frei hängend in ein Prüfbehältnis eingebracht. Die Prüfbehältnisse wurden dann für fünf Monate in einen Wärmeschrank bei 90°C eingestellt, wobei das Prüfmedium jeweils in Intervallen von sieben Tagen gewechselt wurde.

[0033] Als Prüfmedien wurden jeweils 21 verschiedene Prüfwasser mit unterschiedlichen pH-Werten und Karbonathärten (Die Karbonathärte (KH) ist jener Anteil an Calcium- und Magnesiumionen, für den in der Volumeneinheit eine äquivalente Konzentration an Hydrogencarbonationen vorliegt) eingestellt, darüber hinaus wurden verschiedene Gehalte an Chloridionen und/oder Sulfationen eingestellt. Die Gehalte können aus Tabelle 2 entnommen werden:

Tabelle 2:

Wassernummer	pH-Wert	Karbonathärte in °dH	Chlorid in mg/l	Sulfat in mg/l
1	8	0,5	10	-
2	8	0,5	100	-
3	8	0,5	250	-
4	8	0,5	1000	-
5	8	1,5	15	-
6	8	1,5	60	-
7	8	1,5	140	-
8	8	3,0	30	-
9	8	3,0	100	-
10	8	5,5	80	-

(fortgesetzt)

Wassernummer	pH-Wert	Karbonathärte in °dH	Chlorid in mg/l	Sulfat in mg/l
11	8	5,5	120	-
12	8	5,5	250	-
13	7	9,0	100	-
14	7	9,0	160	-
15	7	14,0	140	-
16	7	18,0	40	-
17	7	18,0	100	-
18	7	18,0	250	-
19	8	0,5	250	250
20	8	5,5	250	250
21	7	18,0	250	250

[0034] Nach Abschluss des fünfmonatigen Testzeitraums werden die Prüfbehältnisse aus dem Wärmeschrank entnommen, auf Raumtemperatur abgekühlt, die Prüfkörper aus den jeweiligen Prüfbehältnissen entnommen, getrocknet, aufgeschnitten und die Schnittfläche wird jeweils nach entsprechender Aufarbeitung lichtmikroskopisch untersucht.

[0035] Die Legierungen 1 und 2 zeigten über den gesamten in der Warmauslagerung geprüften Bereich der Trinkwasserverordnung eine herausragende Bildung einer für Kupferlegierungen notwendigen schützenden festhaftenden, geschlossenen Deckschicht, welche im Warmauslagerungstest eine Dicke von mindestens 2 µm besitzt und damit eine verbesserte Deckschicht im Bezug auf eine herkömmliche, bleihaltige Kupferlegierung auf Basis einer CuSnZn-Legierung (z.B. CuSn5Zn5Pb) aufweist. Des Weiteren ist diese Schicht nahezu frei von Störungen bzw. Defekten und entfaltet damit ihren vollständigen Schutz durch die Vermeidung eines tiefergehenden, lokalen Korrosionsangriffes (siehe Fig. 4 und Fig. 6).

[0036] Im Diagramm gemäß Fig. 3 sind die Angriffstiefen bei Standardmessing (*CuZn40Pb2*) nach einem fünfmonatigen Warmauslagerungstest für die jeweiligen Prüfwässer dargestellt. Es zeigt sich jeweils eine selektive Korrosion in Form einer Entzinkung, vorwiegend einer Propfenentzinkung. Deutlich zu erkennen sind Angriffstiefen, die teilweise bis zu ca. 750 µm hinreichen und somit eine sehr schlechte Korrosionsbeständigkeit illustrieren.

[0037] Fig. 4 zeigt dagegen das Verhalten der Deckschichtbildung einer erfindungsgemäß eingesetzten bleifreien Kupferlegierungen (Legierung 1 und Legierung 2) nach einem fünfmonatigen Warmauslagerungstest für die jeweiligen Prüfwässer. Es zeigt sich, dass es lediglich zur Bildung einer schützenden Deckschicht kommt. Es ist keinerlei selektiver Korrosionsangriff sichtbar. Die Dicke der gebildeten, festhaftenden, schützenden Deckschicht beträgt mindestens 4 µm.

[0038] In Fig. 5 ist eine photographische Aufnahme der Mikrostruktur bei Standardmessing (*CuZn40Pb2*) als Ergebnis eines exemplarischen Korrosionsangriffs nach dem fünfmonatigen Warmauslagerungstest, angelehnt an Turner, mit einem Chloridgehalt von 250 mg/l und einer Karbonathärte von 5,5 °dH gezeigt. Hierbei ist ein ungleichmäßiger, teilweise gestörter Aufbau der Deckschicht und der selektive Korrosionsangriff in Form einer Entzinkung deutlich erkennbar.

[0039] Im Vergleich dazu zeigt Fig. 6 eine photographische Aufnahme der Mikrostruktur eines Ergebnisses des fünfmonatigen Warmauslagerungstests, angelehnt an Turner, mit einem Chloridgehalt von 250 mg/l und einer Karbonathärte von 5,5 °dH, der an einem erfindungsgemäßen Bauteil aus der Legierung 2 (Legierung 1 zeigt ein dazu analoges Verhalten) durchgeführt wurde. Im Vergleich zu der in Fig. 4 dargestellten Mikrostruktur zeigt sich bei dem erfindungsgemäßen Bauteil nach einem identischen Warmauslagerungstest keinerlei selektiver Korrosionsangriff, sondern ein einheitlicher, homogener Aufbau einer schützenden, festhaftenden Deckschicht mit einer Dicke von 4 µm bis 23 µm.

[0040] Im Vergleich zum Standardmessing zeigt sich die Legierung in dem hier durchgeführten Warmauslagerungstest in Anlehnung an Turner frei von selektiven Korrosionsangriffen (z.B. Entzinkung und Spannungsrisskorrosion) und nahezu allen anderen Korrosionserscheinungen.

[0041] Die Versuche zeigen darüber hinaus, dass Schwefelsulfide als inkohärente, fein verteilte, disperse Phasen einen deutlichen korrosiven Vorteil zeigen. Dies resultiert aus der Vermeidung von tiefen mulden- und/oder lochförmigen Angriffen, welche durch ein mögliches Absinken des pH-Wertes und einer Aufkonzentration der kritischen Inhaltsstoffe des Mediums zu einer deutlich beschleunigten Korrosion führen könnten. Darüber hinaus werden keine korrosionstechnisch ungünstigen unedleren, flächenmäßig sehr großen Phasen gebildet, welche wie oben bereits beschrieben durch Korrosion angegriffen werden könnten und dann zu einem schnellen Ausfall des Bauteiles führen (vgl. β-Phase im

Standardmessung).

Gussversuche zur Bestimmung der Einflüsse auf die Sulfidausbildung

[0042] Es konnte aus Versuchen ermittelt werden, dass die Legierungszusammensetzung die Verteilung, die Form und den Zeitpunkt der Phasenausbildung entscheidend mitbeeinflusst und ungünstige Gehalte sich negativ auf die Phasen- und Gefügeausbildung auswirken.

[0043] Zuerst wurden thermische Versuche durchgeführt, die anschließend mittels Bildanalyse verifiziert worden sind.

[0044] Fig. 7 stellt eine thermische Analyse in einem Temperatur-Zeit-Diagramm dar, durch das bei Metallen thermische Effekte (beispielweise Freigabe latenter Wärme) detektiert werden können, die bei Übergängen von fest nach flüssig oder bei Phasentransformationen im festen Zustand entstehen können. Aufgetragen ist die Abkühlungstemperatur der Legierung und die erste zeitliche Ableitung des Messsignals gegen die Zeit, die als Abkühlungsrate beschrieben ist. Eine Änderung des Peaks in der Abkühlungsratekurve entspricht einem thermischen Effekt im Material. Bei der erfindungsgemäß verwendeten bleifreien Legierung ist eine Sulfidausbildung kurz vor Ende der Erstarrung bei niedriger Temperatur anzustreben, da hierdurch die Sulfide, ähnlich dem Blei, homogener im Gefüge verteilt werden.

Tabelle 3

Legierung	Cu	Sn	Zn	S	P	Dehnung [A]
3	91,0	4,2	3,9	0,45	0,06	25%
4	92,6	4,1	2,5	0,45	0,06	31%

[0045] Die Abkühlungsrate in Fig. 7 entspricht dem typischen Erstarrungsablauf einer Kupfer-ZinnLegierung bis 5 Gew.-% Zinn im Sandguss. Beim weiteren Vergleich der beiden Kurven wird deutlich, dass es in der Legierung 3 bei ca. 400s zu einem frühzeitigen thermischen Effekt während des ablaufenden Erstarrungsvorgangs kommt, der auf eine Sulfidausbildung zurückzuführen ist. Bei der erfindungsgemäßen Legierung 4 findet die Sulfidausbildung verzögert, kurz vor Ende der Erstarrung statt. Das beide Proben unter identischen Bedingungen abgekühlt worden sind, untermauert der weitere Abkühlungsratenverlauf der Proben, der nach der Phasenausbildung identisch vorliegt. Der variierende Zeitpunkt der Phasenausbildung ist somit auf den unterschiedlichen Zinkgehalt in den Legierungen zurückzuführen. Die frühzeitige Sulfidausbildung beeinflusst die Sulfidform und die Verteilung im Gefüge. Damit führt die frühzeitige Sulfidausbildung in der Legierung 3 zu einer heterogenen, partiellen Phasenverteilung, welche die mechanischen Kennwerte wie die Dehnung negativ beeinflusst.

[0046] In Fig. 8 (Legierung 3) und Fig. 9 (erfindungsgemäß verwendete Legierung 4) sind die Unterschiede im Gefüge von Bauteilen, welche aus Schmelzen gemäß Legierung 3 und 4 aus Fig. 7 hergestellt worden sind, mit den unterschiedlichen Zinkgehalten zu sehen. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Materialzusammensetzung auf eine Art eingestellt, die eine vorzeitige Sulfidausbildung vermeidet und eine homogene Verteilung fördert.

[0047] Desweiteren wurde erkannt, dass die Abkühlungsbedingungen der Schmelze zu einem erfindungsgemäßen Bauteil, einen Einfluss auf die Sulfidausbildung besitzen. Durch eine hohe Abkühlrate wie sie bei einer dünnen Wand bevorzugt vorliegt entsteht ein feinmaschiges Dendritennetzwerk mit feinen Restschmelzegebieten, aus denen eine globulare Ausbildung der Sulfide unterstützt wird. Insofern ist ein schnelles Abkühlen erfindungsgemäß bevorzugt. Fig. 10 und Fig. 11 zeigt Gefügebilder erfindungsgemäßer Bauteile aus einer identischen Schmelze, die unter variierenden Bedingungen abgekühlt wurde. Bei einer schnellen Abkühlung zeigt das Gefügebild in Fig. 11 eine Struktur, die zu höheren mechanischen Kennwerten, wie z.B. Zugfestigkeit, Bruchdehnung und dergleichen führt.

[0048] Zur Bestätigung dieser Charakteristik wurden die Partikel mittels Bildanalyse an Gefügeschliffen der Probekörper untersucht und charakterisiert.

[0049] Dabei hat sich gezeigt, dass sich bei der Herstellung erfindungsgemäßer Bauteile unter den genannten Abkühlungsbedingungen einer Schmelze, einer erfindungsgemäß zusammengesetzten Legierung, erreicht werden kann, dass zumindest abschnittsweise in einem Gefügeschliff des Gussteiles mindestens 1,8 Flächenprozent der Gesamtfläche als Sulfidpartikel ausgebildet vorliegt.

[0050] Unter anderem kann das Volumen der Sulfide und die Flächeninhalte mittels dieser Bildanalyse ermittelt werden.

[0051] Zur näheren Bestimmung der Sulfidpartikel werden verschiedene Größenklassen eingeführt (vgl. Tabelle 4). Anschließend werden die Partikel vermessen und den Klassen prozentual zugerechnet. Nun werden die prozentualen Zurechnungen mit dem Mittelwert der Klasse multipliziert. Die sich ergebenden Mittelwerte der Klassen werden zu einem großen Mittelwert zusammengefasst. Der sich ergebende Wert stellt die Flächeninhaltskennzahl Sulfidpartikel ASP% dar.

[0052] Die erfindungsgemäß verwendeten Legierungen lassen sich mit einer Flächeninhaltskennzahl ASP% kleiner als 1000 charakterisieren.

Tabelle 4:

Nummer der Klasse	Untergrenze der Klasse [μm^2]	Obergrenze der Klasse [μm^2]	Mittelwert der Klasse [μm^2]
1	0	10	5
2	10	30	20
3	30	60	45
4	60	100	80
5	100	150	125
6	150	200	175
7	200	300	250
8	300	500	400
9	500	800	650
710	800	+Inf	950

[0053] Voranstehend wurde die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben. Für den Fachmann ist es jedoch ersichtlich, dass die Erfindung nicht auf diese Beispiele eingeschränkt ist, sondern sich der Umfang der vorliegenden Erfindung aus den beiliegenden Ansprüchen ergibt.

Patentansprüche

1. Bauteil für medienführende Gas- oder Wasserleitungen, insbesondere Fitting oder Armatur für Trinkwasserleitungen, wobei das Bauteil zumindest teilweise aus einer bleifreien Kupferlegierung besteht, die die folgenden Legierungskomponenten in Gew.-% aufweist:

$$3,5 \text{ Gew.-%} \leq \text{Sn} \leq 4,8 \text{ Gew.-%};$$

$$1,5 \text{ Gew.-%} \leq \text{Zn} \leq 3,5 \text{ Gew.-%};$$

$$0,25 \text{ Gew.-%} \leq \text{S} \leq 0,65 \text{ Gew.-%};$$

$$0,015 \text{ Gew.-%} \leq \text{P} \leq 0,1 \text{ Gew.-%};$$

unvermeidbare Verunreinigungen sowie zum Rest Kupfer.

2. Bauteil nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schwefel-Anteil in der Legierung $0,3 \text{ Gew.-%} \leq \text{S} \leq 0,60 \text{ Gew.-%}$, insbesondere $0,35 \text{ Gew.-%} \leq \text{S} \leq 0,55 \text{ Gew.-%}$, beträgt.
3. Bauteil nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zink-Anteil in der Legierung $2,0 \text{ Gew.-%} \leq \text{Zn} \leq 3,0 \text{ Gew.-%}$ beträgt.
4. Bauteil nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Phosphor-Anteil in der Legierung $0,02 \text{ Gew.-%} \leq \text{P} \leq 0,08 \text{ Gew.-%}$, insbesondere $0,04 \text{ Gew.-%} \leq \text{P} \leq 0,06 \text{ Gew.-%}$, beträgt.
5. Bauteil nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Blei nicht mehr als $0,25 \text{ Gew.-%}$, insbesondere nicht mehr als $0,09 \text{ Gew.-%}$ und bevorzugt nicht mehr als $0,05 \text{ Gew.-%}$, beträgt.
6. Bauteil nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Nickel nicht mehr als $0,4 \text{ Gew.-%}$ beträgt.
7. Bauteil nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Antimon nicht mehr als $0,1 \text{ Gew.-%}$ beträgt.

EP 3 225 707 A1

8. Bauteil nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Eisen, Zirkonium und/oder Bor allein oder in Kombination von zwei oder mehr der genannten Elemente nicht mehr als 0,3 Gew.-% beträgt.
- 5 9. Bauteil nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Kupfer in der bleifreien Kupferlegung in einer Menge von mehr als 90 Gew.-% enthalten ist.
- 10 10. Bauteil nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil zumindest abschnittsweise eine Wandstärke im Bereich von 0,5 mm bis 6,0 mm, vorzugsweise im Bereich von 1,0 mm bis 4,0 mm aufweist.
11. Bauteil nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei einer Wandstärke unter 6 mm im Querschliff des Bauteiles mindestens ein Anteil von 1,6 Flächenprozent Sulfidpartikeln und/oder eine Flächeninhaltskennzahl ASP% kleiner als 1000 vorliegt.
- 15 12. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine homogene, schützende Deckschicht von mindestens 2 μm aufweist.
- 20 13. Bauteil nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schwefelsulfide als inkohärente, fein verteilte, disperse Phase vorliegen und somit tiefe mulden- und/oder lochförmigen Angriffen, insbesondere Korrosionsangriffe, vermieden werden.
- 25 14. Bauteil nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Werkstoff nach DIN EN 15664-2 nach 16 Wochen keine erhöhten Blei- bzw. Nickelmigration aufweist und den Vorgaben der DIN EN 15664-2 entspricht.

Fig. 1

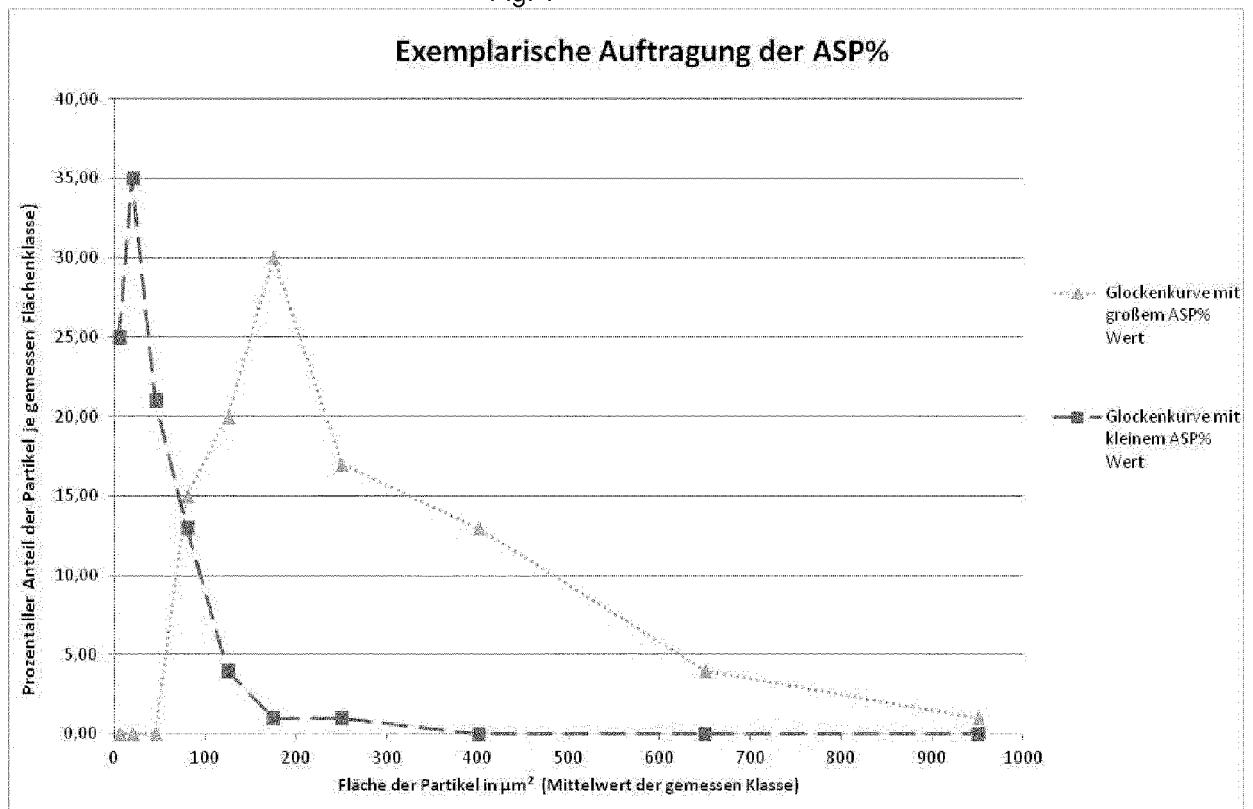


Fig. 2

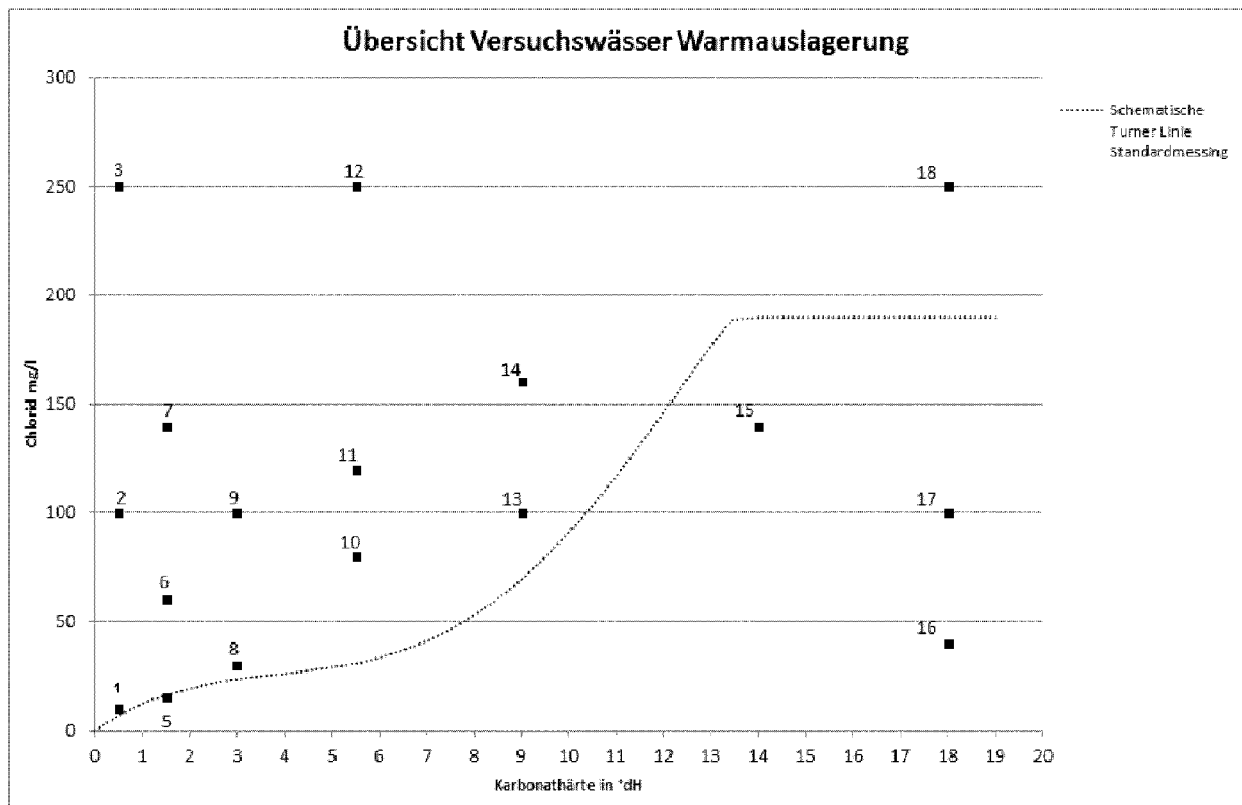


Fig. 3

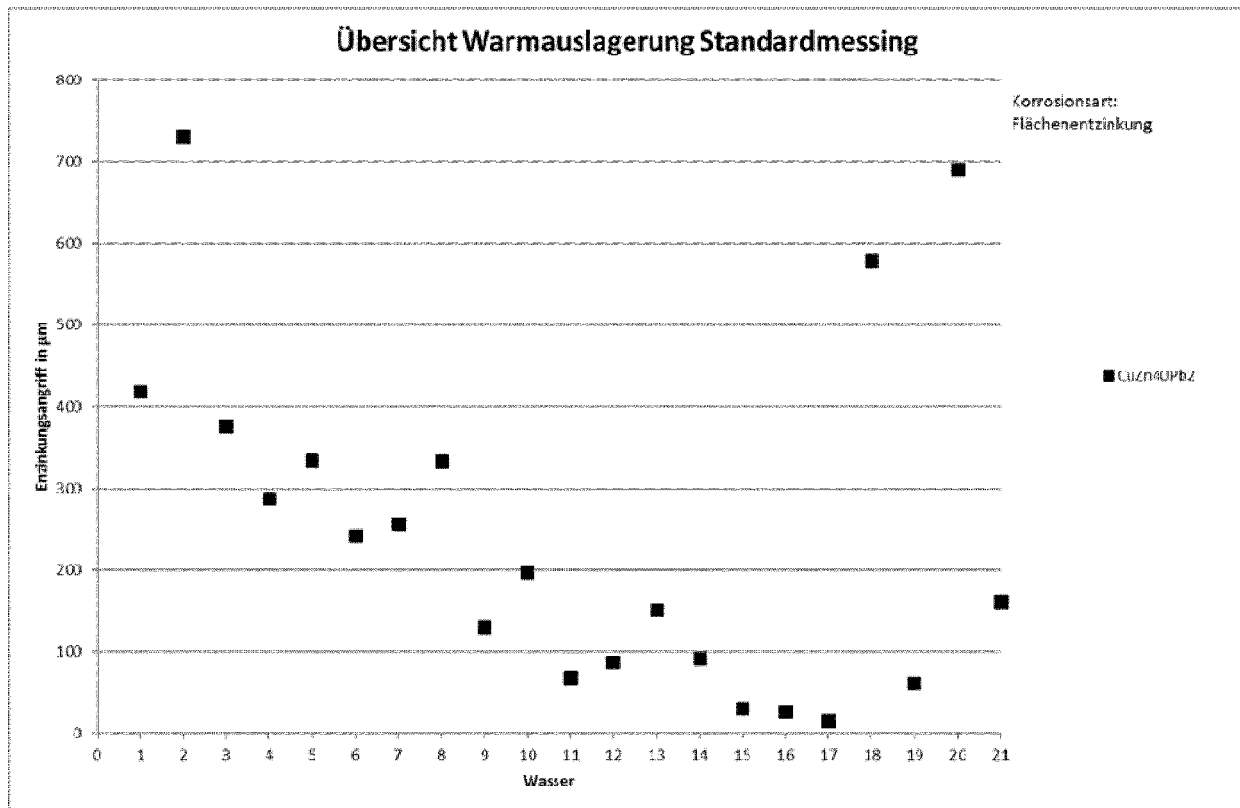


Fig. 4

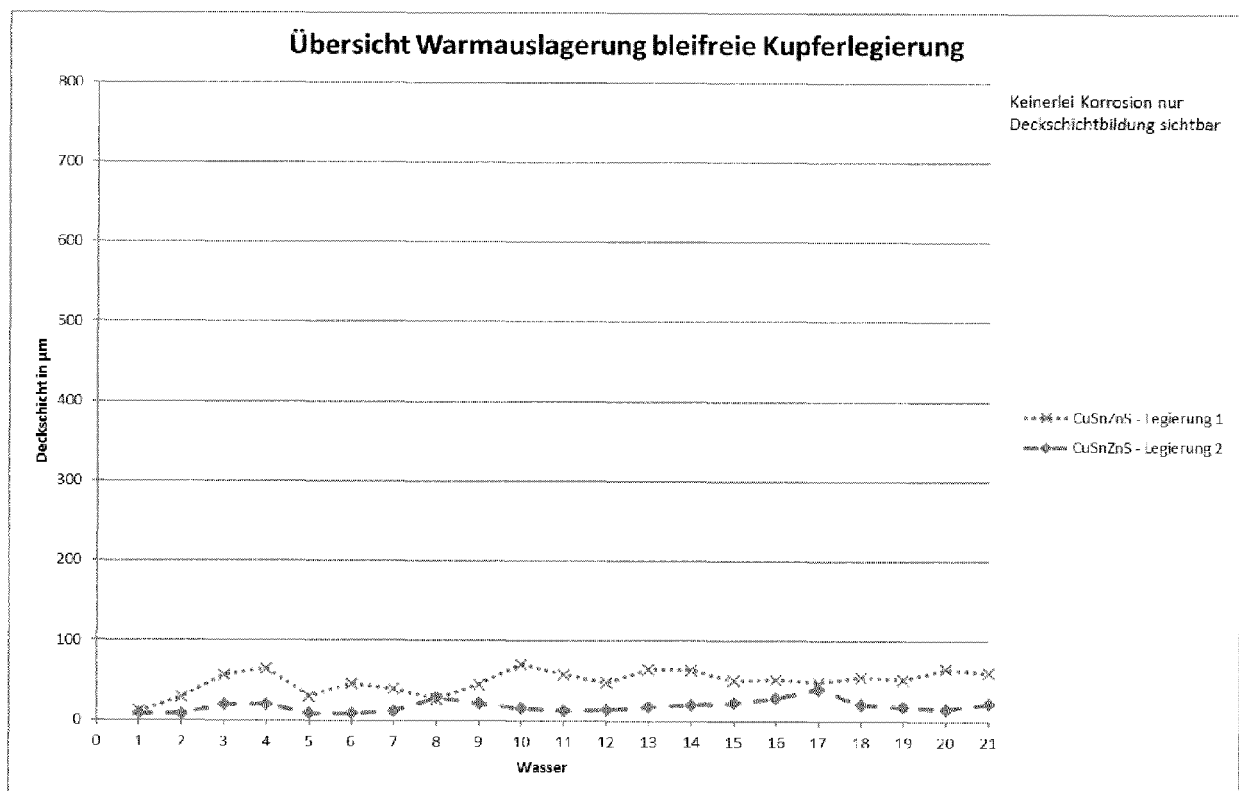


Fig. 5

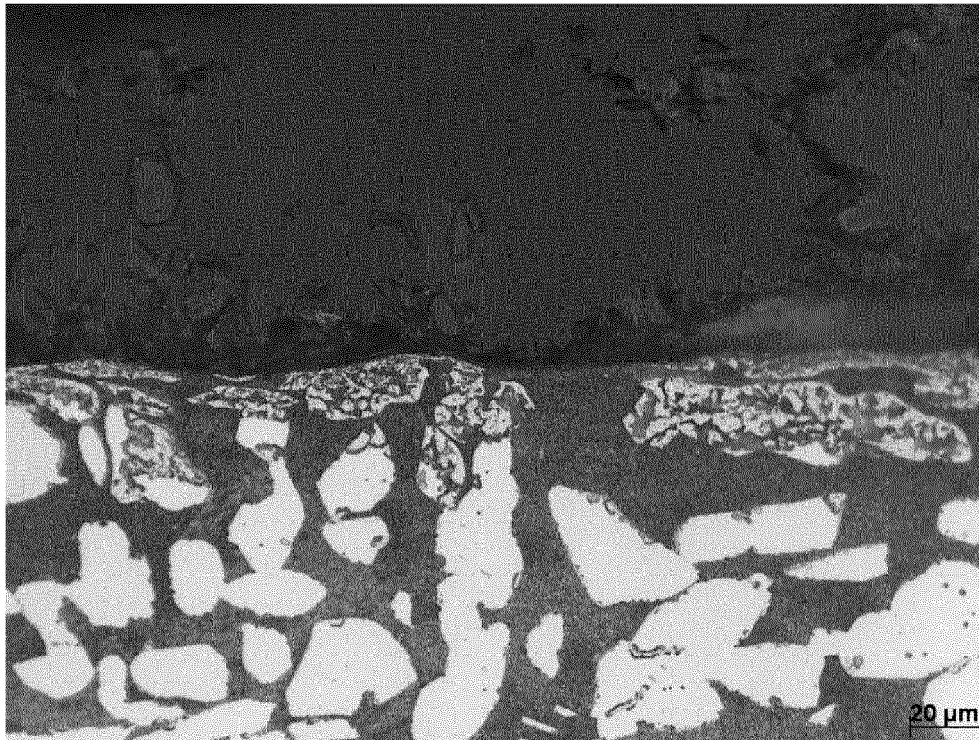


Fig. 6

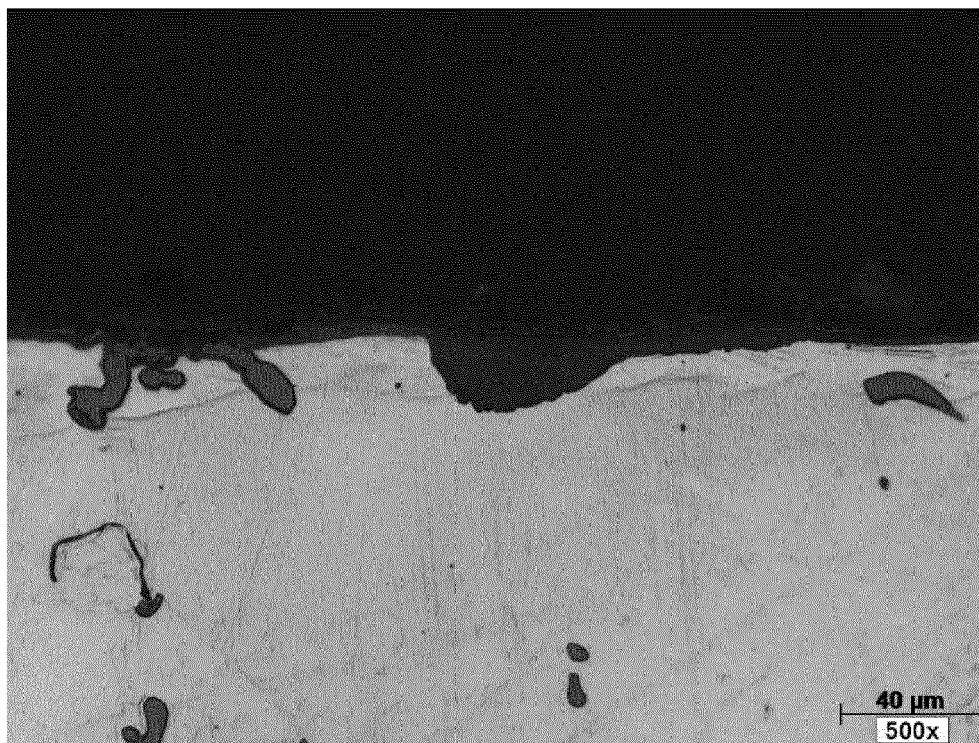


Fig. 7

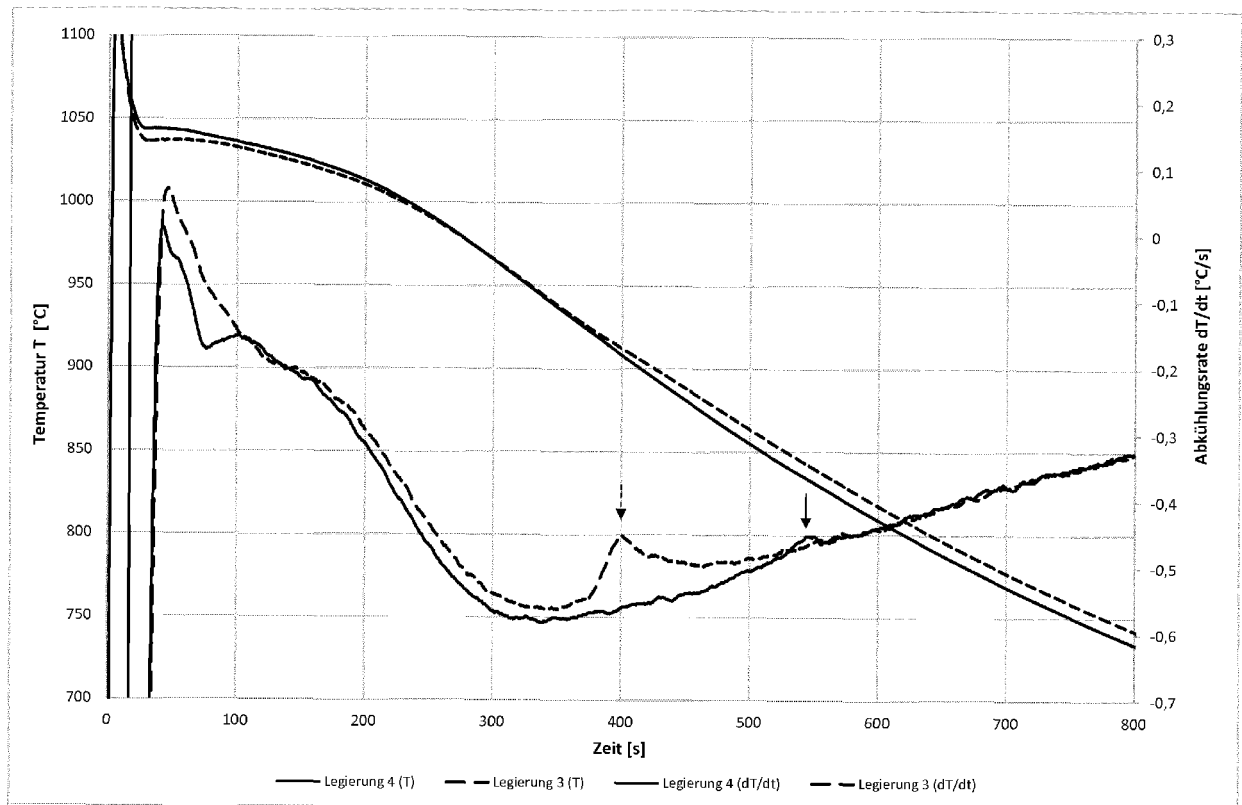


Fig. 8

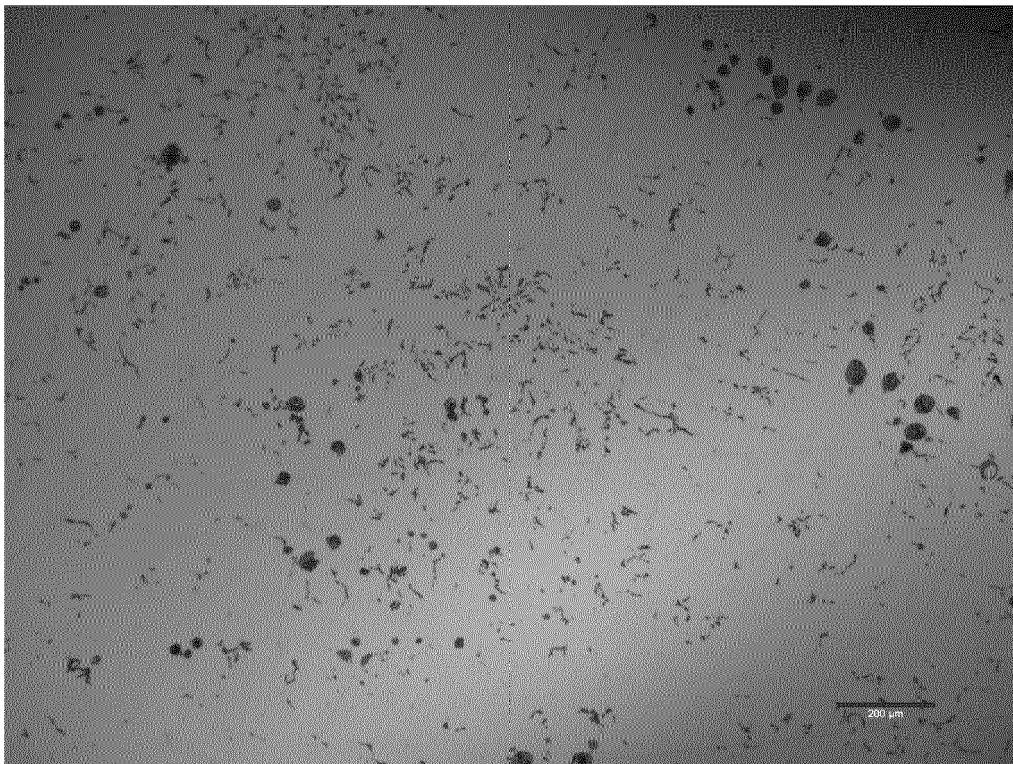


Fig. 9

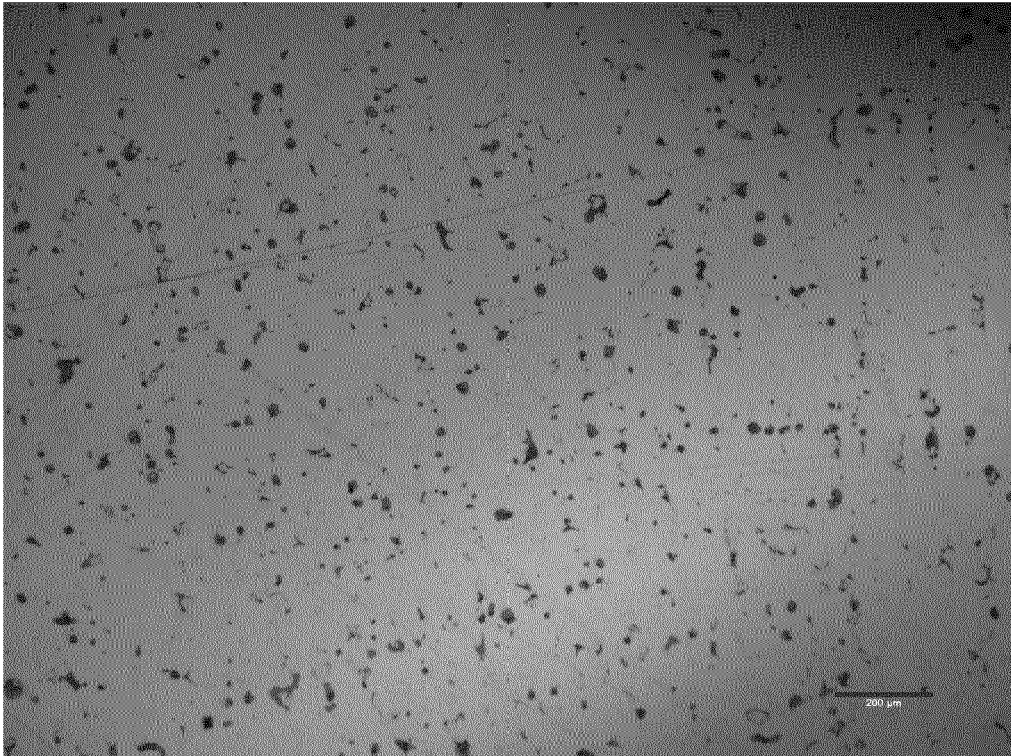


Fig. 10

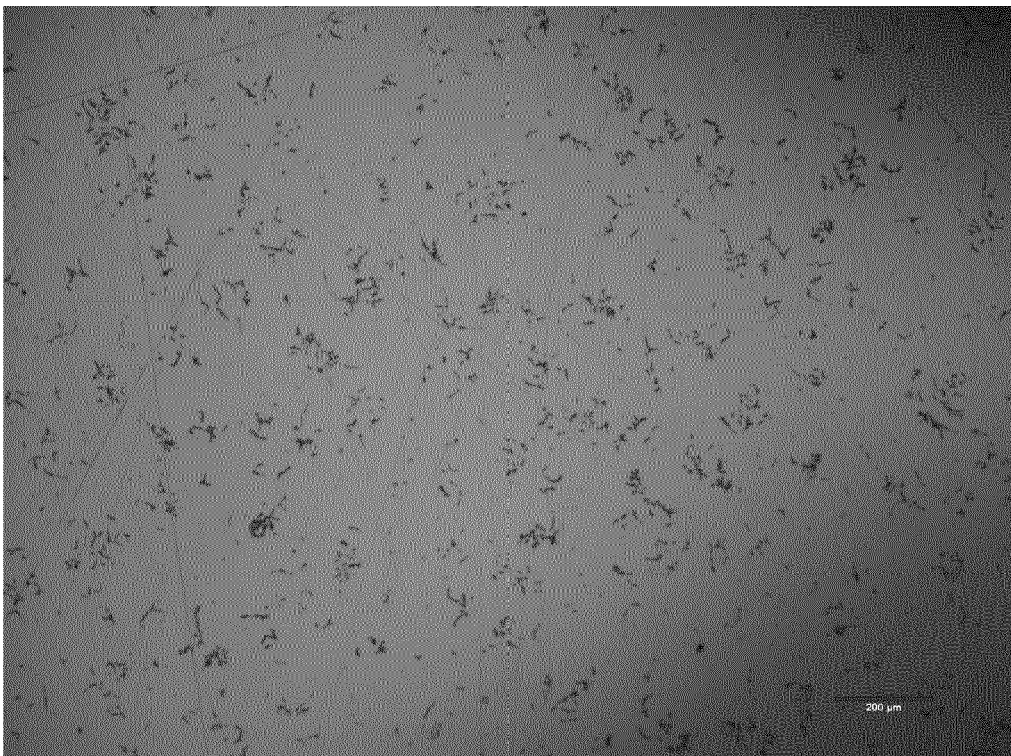
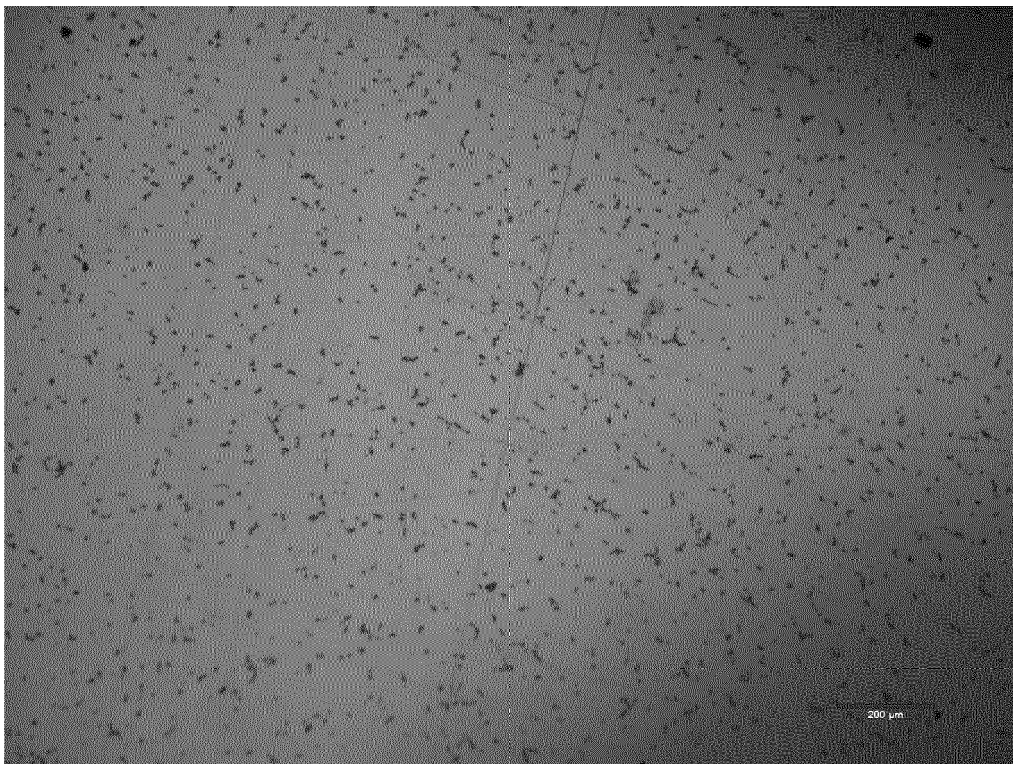


Fig. 11





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 15 1949

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)
X,D	US 2012/082588 A1 (KOBAYASHI TAKESKI [JP] ET AL) 5. April 2012 (2012-04-05) * das ganze Dokument * * Tabelle 1, Beispiel 3 * -----	1-14	INV. C22C9/02
A	JP 2013 199699 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 3. Oktober 2013 (2013-10-03) * das ganze Dokument * -----	1-14	
A	MARUYAMA TORU ET AL: "Casting structure, mechanical properties and machinability with changes in amount of alloyed elements of sulfide dispersed lead free bronze castings", CHUZO KOGAKU - JOURNAL OF JAPAN FOUNDRY ENGINEERING SOC, NIHON CHUZO KOGAKUKAI, TOKYO, JP, Bd. 81, Nr. 12, 1. Januar 2009 (2009-01-01), Seiten 667-673, XP009179259, ISSN: 1342-0429 * das ganze Dokument * -----	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C22C
A	ABE HIROYUKI ET AL: "Castability and cutting conditions of sulfide dispersed lead free bronze castings", CHUZO KOGAKU - JOURNAL OF JAPAN FOUNDRY ENGINEERING SOC, NIHON CHUZO KOGAKUKAI, TOKYO, JP, Bd. 81, Nr. 12, 1. Januar 2009 (2009-01-01), Seiten 661-666, XP009179260, ISSN: 1342-0429 * das ganze Dokument * -----	1-14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. Juni 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 : mündliche 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 15 1949

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.

28-06-2017

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	US 2012082588	A1	05-04-2012	JP 5335558 B2		06-11-2013
				JP 2010275573 A		09-12-2010
15				US 2012082588 A1		05-04-2012
				WO 2010137483 A1		02-12-2010

	JP 2013199699	A	03-10-2013	JP 5916464 B2		11-05-2016
				JP 2013199699 A		03-10-2013
20	-----					
25						
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

- EP 1798298 A1 [0002]
- US 8470101 B2 [0005] [0006]
- EP 2250421 A1 [0025]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **TURNER.** *The Influence of Water Composition on the Dezincification of Duplex Brass Fittings*, 1965 [0028]
- *The Influence of Water Composition on the Dezincification of Duplex Brass Fittings*, 1965 [0029]