

(19)



(11)

EP 3 901 298 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.10.2021 Patentblatt 2021/43

(51) Int Cl.:
C22C 30/02 (2006.01) C22C 30/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21000097.2**

(22) Anmeldetag: **01.04.2021**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
 GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
 PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
 Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
 Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

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

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

(30) Priorität: **25.04.2020 DE 102020002524**

(54) **MANGAN- UND ALUMINIUMHALTIGE KUPFER-ZINK-LEGIERUNG**

(57) Die Erfindung betrifft eine Kupfer-Zink-Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

Zn:	25,0 bis 32,0 %
Mn:	20,0 bis 27,0 %
Al:	11,0 bis 14,0 %
optional Fe:	0,05 bis 5,0 %
optional Cr:	0,02 bis 2,0 %
optional Ni:	0,02 bis 2,0 %
optional Ti:	0,01 bis 0,5 %
optional B:	0,002 bis 0,15 %
optional C:	0,001 bis 0,1 %
optional Ca:	0,01 bis 0,1 %

Rest Cu sowie unvermeidbare Verunreinigungen.

EP 3 901 298 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine mangan- und aluminiumhaltige Kupfer-Zink-Legierung.

5 **[0002]** Cu-Zn-Al und Cu-Al-Mn-Legierungen sind aus dem Stand der Technik bekannt, z.B. als Form-Gedächtnis-Legierungen (Shape-Memory-Legierungen) oder Heusler-Legierungen. Hierbei weisen Cu-Al-Mn-Legierungen in der Regel höhere Festigkeiten als Cu-Zn-Al-Legierungen auf. Cu-Al-Mn-Legierungen mit hohen Mangangehalten, aber geringen Al-Gehalten sind gut warmumformbar, ihre Zug- und Druckfestigkeit ist jedoch auf 800 bis 1000 MPa beschränkt. CuMn31Al6 weist beispielsweise eine Zug- und Druckfestigkeit von 800 MPa auf. Hohe Al-Gehalte in Cu-Al-Mn-Legierungen führen zwar zu hohen Druckfestigkeiten von über 1500 MPa, aber auch zu einer Verschlechterung der Warmumformbarkeit, so dass diese Legierungen nur unter großem Aufwand warmumformbar sind.

10 **[0003]** Quaternäre Cu-Zn-Mn-Al-Legierungen sind weniger bekannt. Bei Mn- und Al-Anteilen von jeweils unter 10 Gew.-% sind quaternäre Cu-Zn-Mn-Al-Legierungen in der Festigkeit, Härte und Verschleißbeständigkeit beschränkt. CuZn23Mn6Al6 weist im Gusszustand eine Härte von 262 HV0.1 auf. CuZn23Mn10Al8 erreicht im warmgewalzten und ausgelagerten Zustand eine Zug- und Druckfestigkeit von ca. 660 MPa und eine Härte von 466 HV0.1.

15 **[0004]** Aus der Druckschrift US 4,166,739 ist eine Legierung mit 70 bis 82 Gew.-% Kupfer, 6 bis 10 Gew.-% Aluminium, 0,1 bis 24 Gew.-% Zink und 0,1 bis 12 Gew.-% Mangan bekannt. Es handelt sich um eine Form-Gedächtnis-Legierung. Die Legierung ist sehr duktil.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine kostengünstige, leichte und sehr verschleißbeständige Legierung mit hoher Härte bereitzustellen. Ferner soll die Legierung warmumformbar sein.

20 **[0006]** Die Erfindung wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 wiedergegeben. Die weiteren rückbezogenen Ansprüche betreffen vorteilhafte Aus- und Weiterbildungen der Erfindung.

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

25	Zn:	25,0 bis 32,0 %
	Mn:	20,0 bis 27,0 %
	Al:	11,0 bis 14,0 %
	optional Fe:	0,05 bis 5,0 %
	optional Cr:	0,02 bis 2,0 %
30	optional Ni:	0,02 bis 2,0 %
	optional Ti:	0,01 bis 0,5 %
	optional B:	0,002 bis 0,15 %
	optional C:	0,001 bis 0,1 %
	optional Ca:	0,01 bis 0,1 %

35 **[0008]** Rest Cu sowie unvermeidbare Verunreinigungen.

[0009] Um eine Kupferlegierung mit einer Härte von 780 HV0.1 bei gleichzeitig geringer Dichte zu erhalten, muss der Zink-Anteil mindestens 25 Gew.-%, der Mangan-Anteil mindestens 20 Gew.-% und der Aluminium-Anteil mindestens 11 Gew.-% betragen. Die Dichte der Kupferlegierung liegt bei maximal 6500 kg/m³, typischerweise bei 6250 kg/m³. Damit die Legierung noch mittels Strangpressen warmumgeformt werden kann, darf der Zink-Anteil nicht größer als 32 Gew.-%, der Mangan-Anteil nicht größer als 27 Gew.-% und der Aluminium-Anteil nicht größer als 14 Gew.-% sein. Das Warmumformen findet bei einer Temperatur zwischen 700 und 800 °C statt. In diesem Temperaturbereich weist die Legierung eine einphasige, kubisch-raumzentrierte Kristallstruktur auf. Diese Kristallstruktur erlaubt in dem genannten Temperaturbereich ein prozesssicheres Warmumformen bei moderater Umformgeschwindigkeit.

45 **[0010]** Die Legierung weist viele besondere Eigenschaften auf. Sie erreicht eine Vickers-Härte von bis zu 790 HV0.1. Dies entspricht über 63 HRC (Härte Rockwell). Diese große Härte des Materials hat eine hohe Verschleißbeständigkeit zur Folge. Die Legierung zeichnet sich ferner durch eine sehr hohe Druckfestigkeit von ungefähr 1600 MPa aus. Dies ist ungefähr doppelt so viel wie die Druckfestigkeit von Gusseisen. Die 0,2 %-Stauchgrenze liegt bei 1500 MPa, die Zugfestigkeit bei ungefähr 250 MPa. Die Legierung besitzt ein E-Modul von ungefähr 185 GPa, was dem Niveau von Cr-Ni-Edelstahl entspricht. Werkstoffe aus dieser Legierung sind ferromagnetisch, so dass sich magnetische Halterungen an Bauteilen aus solchen Werkstoffen befestigen lassen.

[0011] Die optionalen Legierungselemente Fe, Cr, Ni, Ti, B, C und Ca bewirken eine Kornfeinung der Legierung.

50 **[0012]** In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung kann der Zn-Anteil mindestens 28,0 Gew.-% betragen. Eine Erhöhung des Zink-Anteils auf Kosten des Kupfer-Anteils macht die Legierung günstiger. Zink reduziert, ebenso wie Mangan, die Dichte der Legierung, wenn auch in geringerem Maße als Aluminium. Zink verbessert auch die Warmumformbarkeit.

[0013] Vorteilhafterweise kann der Mn-Anteil mindestens 23,0 Gew.-% betragen. Mangan stabilisiert die kubisch-

raumzentrierte Kristallstruktur. Hierdurch wird die Warmumformbarkeit verbessert. Mangan vermindert zudem den Preis der Legierung und deren Dichte.

[0014] Ferner kann in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung der Al-Anteil mindestens 12,0 Gew.-% betragen. Ein hoher Al-Anteil führt zu einer Reduzierung der Dichte der Legierung. Al hat zudem eine besonders stark festigkeitssteigernde Wirkung, welche erheblich höher ist als der Effekt durch Mangan. CuZnMnAl-Legierungen haben deshalb erheblich höhere Festigkeiten als beispielsweise CuZnMn-Legierungen.

[0015] Vorteilhafterweise kann der Al-Anteil der Legierung so gewählt werden, dass er nicht größer als ein Viertel der Summe der Anteile von Zn und Mn ist. Die so ausgewählten Legierungen zeichnen sich durch eine besonders vorteilhafte Kombination von Festigkeit, Härte, Dichte und Warmumformbarkeit aus.

[0016] Bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung können der Zn-Anteil 30,0 bis 31,5 Gew.-%, der Mn-Anteil 25,0 bis 26,5 Gew.-% und der Al-Anteil 12,0 bis 13,5 Gew.-% betragen. Bei dieser Zusammensetzung der Legierung ergeben sich besonders günstige Eigenschaften im Hinblick auf Verschleißbeständigkeit, Dichte, Kosten und Warmumformbarkeit.

[0017] In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung kann die Kupfer-Zink-Legierung im Gusszustand bei Raumtemperatur ein Gefüge aufweisen, das aus einer Cu-Zn-reichen γ -Phase, einer kubischen Mischkristallphase in der Struktur des β -Mangans, einer Al-Cu-reichen δ -Phase und einer Al_8Mn_5 -Phase besteht. Ein solches Gefüge wandelt sich bei Temperaturen zwischen 700 und 800 °C in ein einphasiges Gefüge um, das nur aus einer kubisch-raumzentrierten β -Mischkristallphase besteht. Dieses einphasige Gefüge ist bei niedrigen bis moderaten Umformgeschwindigkeiten hinreichend gut warmumformbar, insbesondere strangpressbar. Bevorzugt kann die Cu-Zn-reiche γ -Phase einen Volumenanteil von ungefähr 40 % aufweisen.

[0018] Die Kupfer-Zink-Legierung kann vorteilhafterweise zur Herstellung von Halbzeug verwendet werden, wobei das Halbzeug warmumgeformt ist, also einem Warmumformschritt unterzogen wurde. Die Warmumformung kann insbesondere ein Strangpressen sein.

[0019] Alternativ kann die Kupfer-Zink-Legierung auch zur Beschichtung eines Bauteils verwendet werden. Die Beschichtung kann beispielsweise durch thermisches Spritzen aufgebracht werden. Da sich die Legierung insbesondere durch eine hohe Verschleißbeständigkeit auszeichnet, kommen als Bauteile insbesondere Werkzeuge und Gleitelemente in Betracht.

[0020] Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0021] Es wurde ein Werkstoff aus einer Legierung mit der Zusammensetzung CuZn31 Mn26Al13 wie folgt hergestellt: Die Legierung wurde in einem Tammann-Ofen unter Verwendung der binären Kupfer-Vorlegierungen CuZn, CuMn und CuAl erschmolzen. Die Schmelze wurde mit Graphit abgedeckt. Die Legierung wurde in Form eines Bolzens abgegossen.

[0022] In gleicher Weise wurden Vergleichswerkstoffe im Gusszustand mit einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 hergestellt. Tabelle 1 dokumentiert die an den Werkstoffen gemessenen Härtewerte.

Tabelle 1: Werkstoffvarianten und Härtewerte

Werkstoff	Härte HV0.1
CuZn31Mn26Al13	790
CuZn23 Mn6Al6 (Vergleichswerkstoff)	262
CuZn23Mn10Al8 (Vergleichswerkstoff)	466
CuZn31 Mn10Al8 (Vergleichswerkstoff)	576
CuZn31 Mn26Al8 (Vergleichswerkstoff)	665

[0023] Tabelle 1 dokumentiert die außergewöhnlich große Härte des Werkstoffs CuZn31Mn26Al13. Gegenüber dem Werkstoff CuZn31 Mn26Al8 weist er eine um 19 % größere Härte auf. Gleichzeitig ist er noch warmumformbar: Der gegossene Bolzen kann in einem Ofen mit Gaskonvektion aufgeheizt und anschließend mit moderater Pressgeschwindigkeit durch eine konische Matrize extrudiert werden. Das Verhältnis zwischen der Querschnittsfläche des Bolzens und Querschnittsfläche des extrudierten Produkts liegt im Bereich von 5 bis 10.

[0024] Die große Härte des Werkstoffs CuZn31Mn26Al13 führt zu herausragenden Verschleißseigenschaften. Dies wurde in einem tribologischen Dauerlaufest, der unter Verwendung eines Scheibe-Platte-Tribometers durchgeführt wurde, bestätigt. Bei der aus CuZn31Mn26Al13 hergestellten Probe wurde nahezu keine verschleißbedingte Gewichtsabnahme am Probenkörper festgestellt während an Vergleichsproben aus typischen Werkstoffen für Gleitelemente signifikante Gewichtsabnahmen festgestellt wurden.

Patentansprüche

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

5	Zn:	25,0 bis 32,0 %
	Mn:	20,0 bis 27,0 %
	Al:	11,0 bis 14,0 %
	optional Fe:	0,05 bis 5,0 %
10	optional Cr:	0,02 bis 2,0 %
	optional Ni:	0,02 bis 2,0 %
	optional Ti:	0,01 bis 0,5 %
	optional B:	0,002 bis 0,15 %
	optional C:	0,001 bis 0,1 %
15	optional Ca:	0,01 bis 0,1 %

Rest Cu sowie unvermeidbare Verunreinigungen.

- 20 2. Kupfer-Zink-Legierung nach Anspruch 1, wobei der Zn-Anteil mindestens 28,0 Gew.-% beträgt.
3. Kupfer-Zink-Legierung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Mn-Anteil mindestens 23,0 Gew.-% beträgt.
- 25 4. Kupfer-Zink-Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Al-Anteil mindestens 12,0 Gew.-% beträgt.
5. Kupfer-Zink-Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Al-Anteil nicht größer als ein Viertel der Summe der Anteile von Zn und Mn ist.
- 30 6. Kupfer-Zink-Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zn-Anteil 30,0 bis 31,5 Gew.-%, der Mn-Anteil 25,0 bis 26,5 Gew.-% und der Al-Anteil 12,0 bis 13,5 Gew.-% beträgt.
- 35 7. Kupfer-Zink-Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung im Gusszustand bei Raumtemperatur ein Gefüge aufweist, das aus einer Cu-Zn-reichen γ -Phase, einer kubischen Mischkristallphase in der Struktur des β -Mangan, einer Al-Cu-reichen δ -Phase und einer Al_8Mn_5 -Phase besteht.
8. Halbzeug aus einer Kupfer-Zink-Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Halbzeug warmumgeformt, insbesondere stranggepresst, ist.
- 40 9. Bauteil mit einer Beschichtung aus einer Kupfer-Zink-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 21 00 0097

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	JP H03 264630 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD; ISHIDA KIYOHITO) 25. November 1991 (1991-11-25) * Zusammenfassung * * Beispiel 4; Tabelle 1 * * Anspruch 1 * * Absatz [0007] *	1-9	INV. C22C30/02 C22C30/06
A	EP 0 911 419 A1 (YKK CORP [JP]) 28. April 1999 (1999-04-28) * Zusammenfassung *	1-9	
A	EP 3 212 815 A1 (ADVANCED ALLOY HOLDINGS PTY LTD [AU]) 6. September 2017 (2017-09-06) * Zusammenfassung *	1-9	
A	CN 109 338 202 A (LANZHOU INST CHEMICAL PHYSICS CAS) 15. Februar 2019 (2019-02-15) * Zusammenfassung *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13. August 2021	Prüfer Rosciano, Fabio
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 21 00 0097

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.

13-08-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP H03264630 A	25-11-1991	JP 2846397 B2 JP H03264630 A	13-01-1999 25-11-1991
EP 0911419 A1	28-04-1999	CN 1219598 A EP 0911419 A1 TW 530095 B US 5997663 A	16-06-1999 28-04-1999 01-05-2003 07-12-1999
EP 3212815 A1	06-09-2017	AU 2015337797 A1 BR 112017008586 A2 CA 2965707 A1 CN 107208188 A EP 3212815 A1 HK 1243742 A1 JP 2017538042 A KR 20170088355 A SG 11201703218Q A US 2017349975 A1 US 2020362437 A1 WO 2016065416 A1	25-05-2017 23-01-2018 06-05-2016 26-09-2017 06-09-2017 20-07-2018 21-12-2017 01-08-2017 30-05-2017 07-12-2017 19-11-2020 06-05-2016
CN 109338202 A	15-02-2019	KEINE	

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

- US 4166739 A [0004]