



(10) **DE 10 2012 004 725 A1** 2013.09.12

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 004 725.8**

(22) Anmeldetag: **07.03.2012**

(43) Offenlegungstag: **12.09.2013**

(51) Int Cl.: **C22C 9/04 (2012.01)**

**C22F 1/08 (2012.01)**

**B22D 11/06 (2012.01)**

**C21D 9/52 (2012.01)**

**C21D 7/02 (2012.01)**

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

(72) Erfinder:  
**Kuhn, Hans-Achim, Dr., 89257, Illertissen, DE;  
Liebsch, Rudolf, 89269, Vöhringen, DE**

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

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

### Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Siliziumhaltige Kupfer-Nickel-Zink-Legierung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen mit folgender Zusammensetzung [in Gew.-%]:

Cu	47,0 bis 49,0%,
Ni	8,0 bis 10,0%,
Mn	0,2 bis 0,6%,
Si	0,05 bis 0,4%,
Pb	1,0 bis 1,5%,
Fe	0,4 bis 0,6%,

Rest Zn sowie unvermeidbare Verunreinigungen, wahlweise bis zu 0,6% Co, wobei in einem aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase bestehenden Gefüge nickel-, eisen- und manganhaltige Mischsilizide eingelagert sind.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen mit folgender Zusammensetzung [in Gew.-%]:

Cu	47,0 bis 49,0%,
Ni	8,0 bis 10,0%,
Mn	0,2 bis 0,6%,
Si	0,05 bis 0,4%,
Pb	1,0 bis 1,5%,
Co	0,1 bis 0,8%,

Rest Zn sowie unvermeidbare Verunreinigungen, wahlweise bis zu 0,6% Fe, wobei in einem aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase bestehenden Gefüge nickel-, kobalt- und manganhaltige Mischsilizide eingelagert sind.

Ferner betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus einer Kupfer-Nickel-Zink-Legierung.

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

<b>DE</b>	<b>43 39 426</b>	<b>C2</b>
<b>DE</b>	<b>10 2007 029 991</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>10 2009 021 336</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>12 38 220</b>	<b>B</b>
<b>DE</b>	<b>11 20 151</b>	<b>B</b>
<b>DE</b>	<b>15 58 817</b>	<b>A</b>
<b>CH</b>	<b>298 973</b>	<b>A</b>
<b>EP</b>	<b>0 222 004</b>	<b>B1</b>
<b>EP</b>	<b>1 608 789</b>	<b>B1</b>
<b>JP</b>	<b>H03- 68 732</b>	<b>A</b>
<b>JP</b>	<b>H01- 177 327</b>	<b>A</b>

### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Kupfer-Nickel-Zink-Legierung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bzw. 7 sowie Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus dieser Legierung.

**[0002]** Legierungen aus Kupfer, Nickel und Zink werden ihrer silberähnlichen Farben wegen als Neusilber bezeichnet. Technisch gebräuchliche Legierungen haben zwischen 47 bis 64 Gew.-% Kupfer und zwischen 10 bis 25 Gew.-% Nickel. Bei dreh- und bohrfähigen Legierungen werden üblicherweise bis zu 2,5 Gew.-% Blei als Spanbrecher zugesetzt, bei Gusslegierungen sogar bis zu 9 Gew.-%. Der Rest ist Zink. Hierbei handelt es sich um einphasige Werkstoffe, die lediglich eine  $\alpha$ -Phase ausbilden.

**[0003]** Als Beimengungen können handelsübliche Neusilberlegierungen zudem 0,5 bis 0,7 Gew.-% Mangan enthalten, um die Glühbrüchigkeit zu vermindern. Auch wirkt der Manganzusatz desoxidierend und entschwefelnd.

**[0004]** Durch den Nickelanteil verändert sich einerseits die Farbe, ab etwa 12 Gew.-% Nickel haben die Werkstoffe ein reinweißes bis silbergraues Aussehen. Andererseits werden auch verhältnismäßig gute Korrosionsbeständigkeit und erhöhte Festigkeitswerte erzielt. Allerdings haben Neusilberlegierungen gegenüber Kupfer einen erhöhten elektrischen Widerstand und dementsprechend auch eine geringere Wärmeleitfähigkeit.

**[0005]** Neusilberlegierungen entsprechen in ihrem Gefügebau etwa den  $\alpha$ - bzw. den ( $\alpha + \beta$ )-Messingen, da Nickel praktisch äquivalent Kupfer ersetzt. Von den genormten Kupfer-Nickel-Zink-Knetlegierungen bilden CuNi25Zn15, CuNi18Zn20, CuNi12Zn24, CuNi18Zn19Pb und CuNi12Zn30Pb ein homogenes  $\alpha$ -Gefüge aus. Dagegen liegt die zweiphasige Knetlegierung CuNi10Zn42Pb im ( $\alpha + \beta$ )-Gebiet.

**[0006]** Des Weiteren sind auch Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen mit über eine Desoxidationswirkung hinausgehendem wesentlich erhöhtem Mangangehalt bekannt. Beispielsweise weist eine bekannte Legierung CuNi12Zn38Mn5Pb2 einen deutlich geringeren Kupferanteil sowie einen erhöhten Zinkanteil auf. Derartige Legierungen sind wiederum zweiphasige Werkstoffe, bestehend aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase. Zur besseren Zerspanbarkeit ist in den manganhaltigen Neusilberlegierungen zu einem wesentlichen Anteil das Element Pb als Spanbrecher vorhanden.

**[0007]** Blei macht die Knetlegierungen leichter zerspanbar, verringert jedoch die Zähigkeit und steigert die Warmrissempfindlichkeit während des Glühens. Die Warmumformbarkeit von  $\alpha$ -Legierungen wird durch Blei stark beeinträchtigt, so dass diese meist nur kalt umgeformt werden. Dagegen wird die gute Warmumformbarkeit der ( $\alpha + \beta$ )-Legierungen durch Blei nicht wesentlich beeinflusst.

**[0008]** Auch in der Patentliteratur sind bereits Neusilberlegierungen mit Mangan beschrieben. Beispielsweise sind aus der Druckschrift EP 1 608 789 B1 Neusilberlegierungen der Zusammensetzung 43 bis 48% Cu, 33 bis 38% Zn, 10 bis 15% Ni und 3,5 bis 6,5% Mn bekannt. Wahlweise kann noch bis zu 4% Pb enthalten sein. Durch einen Bleizusatz soll immer eine bessere Zerspanbarkeit bewirkt werden. Zunächst wird die zweiphasige Legierung mit ( $\alpha + \beta$ )-Struktur einer Warmumformung unterzogen und anschließend eine Temperaturbehandlung bevorzugt im Bereich von 630 bis 720°C durchgeführt. Durch diese Temperaturbehandlung findet eine Umwandlung der Legierung in eine reine  $\alpha$ -Struktur statt. Diese Struktur eignet sich dann für weitere Kaltumformschritte, bei denen beispielsweise Spitzen für Schreibinstrumente hergestellt werden. Allerdings wird dabei eine spanende Bearbeitung, wie beispielsweise Bohren, nur mit einem Bleizusatz wirtschaftlich sinnvoll sein.

**[0009]** Aus der Druckschrift EP 0 222 004 B1 sind Kupferlegierungen der Zusammensetzung 43 bis 57% Cu, 23 bis 37% Zn, 7 bis 13% Ni und 7 bis 13% Mn bekannt, die zudem noch 0,05 bis 2% Si enthalten. Die Legierung soll in Form von Drahtmaterial, Streifen, Pulver oder Paste zum Hartlöten Verwendung finden. Eine für Drahtmaterial bevorzugte Zusammensetzung ist 55% Cu, 8% Ni, 12% Mn, 0,15% Si, Rest Zn. Dieses Lotmaterial wird bevorzugt dazu verwendet, Materialien karbidischer Zusammensetzung mit Stahl zu verbinden. Hierzu wird das Lot zwischen die zu verbindenden Teile eingelegt und über seiner Schmelztemperatur mit dem Fügepartner verbunden. Auch sind aus der Druckschrift CH 298973 Kupferlegierungen der Zusammensetzung 15 bis 50% Cu, 10,2 bis 18% Ni und 0,1 bis 15% Mn bekannt, die zudem noch 0,1 bis 1% Si, Rest Zn enthalten.

**[0010]** Weitere Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen für Halbzeuge und Gegenstände, die hoch belastet und extrem auf Verschleiß beansprucht werden und einen hohen Reibungsbeiwert aufweisen, insbesondere für Synchroringe, sind aus der Druckschrift DE 43 39 426 C2 bekannt. Diese Legierungen bestehen aus 41 bis 65% Cu, über 8 bis 25% Ni, 2,5 bis 5% Si, 1 bis 3% Al, 0 bis 3% Fe, 0 bis 2% Mn, 0 bis 2% Pb, Rest Zink sowie

unvermeidbaren Verunreinigungen, wobei das Verhältnis Ni:Si = 3:1 bis 5:1 beträgt. Das Gefüge besteht wenigstens zu 75% aus  $\beta$ -Anteilen, der Rest sind  $\alpha$ -Anteile. Neben diesen Phasen sind Nickelsilizide als vorwiegend rundliche intermetallische Phasen ausgebildet. Wesentlich für die Eigenschaften dieser Legierungen sind die sehr hohen Gehalte an Nickel und Silizium, die dazu führen, dass in der Matrix Nickelsilizide mit einem Volumengehalt von etwa 35% vorliegen. Zusätze von Eisen, Mangan und Blei verschlechtern bei diesen Legierungen den Verschleißwiderstand.

**[0011]** Aus der Druckschrift DE 1 120 151 sind hochfeste Neusilber-Legierungen mit günstigen Eigenschaften bezüglich Gießbarkeit und Warmumformbarkeit bekannt. Diese Legierungen bestehen aus 0,01 bis 5% Si, über 10 bis 30% Ni, 45 bis 70% Cu, 0,3 bis 5% Mn, Rest mindestens 10% Zink. Geringe Zusätze von Si dienen zur Desoxidation der Legierung und zur Verbesserung der Gießbarkeit. Der Manganzusatz hat die Aufgabe, die Zähigkeit und damit die Kaltverarbeitbarkeit der Legierung zu erhöhen, und er dient auch der Nickelsparnis. Wahlweise kann Mangan vollständig durch Aluminium, und Nickel teilweise durch Kobalt ersetzt werden. Das Zulegieren von Eisen soll vermieden werden, da Eisen die Korrosionsbeständigkeit der Legierung herabsetzt. Mit einem Mangangehalt von 1% werden Festigkeitswerte von ca. 400 MPa erreicht. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wird eine Wärmebehandlung vorgeschlagen.

**[0012]** Die Druckschrift JP 1177327 beschreibt leicht zerspanbare Neusilber-Legierungen mit guter Warm- und Kaltumformbarkeit. Diese Legierungen bestehen aus 6 bis 15% Ni, 3 bis 8% Mn, 0,1 bis 2,5% Pb, 31 bis 47% Zn, Rest Cu mit unvermeidbaren Verunreinigungen. Wahlweise können geringe Mengen an Fe, Co, B, Si oder P zugegeben werden, um das Kornwachstum beim Aufwärmen vor der Warmumformung zu verhindern.

**[0013]** Aus der Druckschrift DE 10 2009 021 336 A1 sind Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen bekannt, die aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften hinsichtlich Kaltumformbarkeit, Festigkeit, Zerspanbarkeit und Korrosionsbeständigkeit für Minenspitzen von Kugelschreibern verwendet werden. Die Legierungen bestehen aus 40 bis 48% Cu, 8 bis 14% Ni, 4 bis 6,5% Mn, 0,05 bis 1,5% Si, Rest Zn sowie unvermeidbare Verunreinigungen. Wahlweise können noch bis zu 1,5% Al oder bis zu 2,5% Pb zugegeben werden. Die Verschleißbeständigkeit wird durch einen relativ großen Anteil an im Gefüge eingelagerten Ni-Mn-Mischsiliziden gewährleistet.

**[0014]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Neusilberlegierungen bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften, ihrer Bearbeitbarkeit und ihrer Materialkosten weiterzuentwickeln. Insbesondere soll die Legierung in Bezug auf Festigkeit und Duktilität mit ferritischen CrMo-Stählen vergleichbar sein und gleichzeitig gut zerspanbar und beständig gegen wasserbasierter Schreibgele sein.

**[0015]** Die Erfindung wird bezüglich einer Kupfer-Nickel-Zink-Legierung durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 7 und bezüglich eines Herstellungsverfahrens durch die Merkmale der Ansprüche 14 und 15 wiedergegeben. Die weiteren rückbezogenen Ansprüche betreffen vorteilhafte Aus- und Weiterbildungen der Erfindung.

**[0016]** Die Erfindung schließt eine Kupfer-Nickel-Zink-Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gewichts-% ein:

Cu	47,0 bis 49,0%,
Ni	8,0 bis 10,0%,
Mn	0,2 bis 0,6%,
Si	0,05 bis 0,4%,
Pb	1,0 bis 1,5%,
Fe	0,4 bis 0,6%,

Rest Zn sowie unvermeidbare Verunreinigungen,  
wahlweise bis zu 0,6% Co,

wobei in einem aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase bestehenden Gefüge nickel-, eisen- und manganhaltige Mischsilizide eingelagert sind.

**[0017]** Die Erfindung geht dabei von der Überlegung aus, dass das Gefüge von Neusilber-Werkstoffen durch Zulegieren von Silizium so variiert wird, dass Silizid-Ausscheidungen gebildet werden. Silizide als intermetallische Verbindungen besitzen mit ca. 800 HV eine deutlich höhere Härte als die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase des Matrixgefüges. Prinzipiell wird zur Verbesserung des Kalt- und Warmumformvermögens und zur Steigerung der Festigkeit Mangan zulegiert. Zudem wirkt Mangan desoxidierend und entschwefelnd. Eisen erhöht bei den Kupfer-

Nickel-Zink-Legierungen die Festigkeit und Härte. Silizium bildet bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mangan, Eisen und Nickel Mischsilizide mit ungefähren Zusammensetzungen vorwiegend zwischen  $(\text{Mn, Fe, Ni})_2\text{Si}$  und  $(\text{Mn, Fe, Ni})_3\text{Si}$ . Die Mischsilizide liegen fein verteilt als kugelförmige oder ellipsoidate Partikel im Matrixgefüge vor. Der Durchmesser der Partikel ist in der Regel kleiner als 1  $\mu\text{m}$ . Das Gefüge enthält keine großflächigen und daher leicht aus dem Matrixgefüge heraus brechenden Silizide. Diese vorteilhafte Eigenschaft wird bei der erfindungsgemäßen Legierung insbesondere durch die geringen Anteile an Eisen und Mangan erzielt. Wahlweise kann die Legierung durch die Zugabe von geringen Mengen Kobalt unter Beibehaltung der günstigen Eigenschaften modifiziert und so auf die betrieblichen Erfordernisse angepasst werden.

**[0018]** Für eine kostengünstige Fertigung wird Neusilber mit einem hohen Elementanteil an Zink und einem vergleichsweise niedrigen Gehalt an Nickel und Kupfer bevorzugt. Diese Werkstoffe besitzen ein zweiphasiges Basisgefüge aus gut kalt umformbarer  $\alpha$ -Phase und gut warm umformbarer  $\beta$ -Phase. Blei ist als spanbrechender Gefügebestandteil in kleinsten Tröpfchen im Gefüge verteilt. Dies macht die Knetlegierung leichter zerspanbar, wobei eine gute Warmumformbarkeit der zweiphasigen Legierung durch Blei nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

**[0019]** Die besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Neusilberlegierung sind bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften und ihrer Bearbeitbarkeit zusammenfassend wie folgt zu nennen:

- kostengünstige Neusilberlegierung durch hohen Zinkanteil von ca. 40%;
- Zugfestigkeit von über 750 MPa;
- Kaltumformvermögen von wenigstens 40%;
- gute Zerspanbarkeit;
- Möglichkeit zur endmaßnahen Formgebung durch Warmumformung.

**[0020]** In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung kann die Kupfer-Nickel-Zink-Legierung folgende Zusammensetzung in Gew.-% aufweisen:

Cu	47,0 bis 49,0%,
Ni	9,0 bis 9,8%,
Mn	0,3 bis 0,4%,
Si	0,1 bis 0,3%,
Pb	1,0 bis 1,5%,
Fe	0,4 bis 0,6%,

Rest Zn sowie unvermeidbare Verunreinigungen, wahlweise bis zu 0,6% Co.

**[0021]** Mit einem Nickelanteil von 9,0 bis 9,8 Gew.-% wird eine kostengünstige und gut bearbeitbare Legierung geschaffen. Die Gewichtsanteile von Silizium und Mangan bestimmen letztendlich das Ausmaß und die Topologie der Silizidbildung, Um besonders kleine Silizide zu erhalten, sollte der Mangananteil nicht über 0,4 Gew.-% liegen. Insgesamt kann über die bevorzugten Mangan- und Siliziumanteile letztendlich ein auf die mechanischen Eigenschaften optimierter Werkstoff in Verbindung mit einer guten Bearbeitbarkeit geschaffen werden.

**[0022]** In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung kann das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile der in Siliziden abgebundenen Elemente Ni, Fe und Mn zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Siliziums zwischen 3 und 6,5 liegen. Hierbei werden bevorzugt Mischsilizide mit ungefähren Zusammensetzungen zwischen  $(\text{Mn, Fe, Ni})_2\text{Si}$  und  $(\text{Mn, Fe, Ni})_3\text{Si}$  gebildet. Je nach Zusammensetzung und Prozessführung bei der Herstellung und Bearbeitung können auch in der Stöchiometrie etwas abweichende Mischsilizide entstehen, die beispielsweise auch geringe Anteile anderer Legierungselemente wie Kupfer und Zink enthalten können.

**[0023]** In besonders bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung kann das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile der in Siliziden abgebundenen Elemente Ni, Fe und Mn zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Siliziums zwischen 4 und 6 liegen. In diesem Bereich der Konzentrationsverhältnisse ergeben sich günstige Eigenschaften der Legierung.

**[0024]** Bei einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung kann das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile der in Siliziden abgebundenen Elemente Ni und Fe zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Mangans mindestens 4 betragen. Aufgrund des geringen Mangangehalts bilden sich kleine Mischsilizide als

kugelförmige oder ellipsoide Partikel, die nicht aus dem Matrixgefüge heraus brechen. Der Durchmesser der Partikel ist in der Regel kleiner als 1  $\mu\text{m}$ .

**[0025]** Bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung kann die Flächendichte der Silizide mit einem Partikeldurchmesser von maximal 1  $\mu\text{m}$  mindestens 20 pro 100  $\mu\text{m}^2$  betragen. Dadurch wird gewährleistet, dass ausreichend viele Silizide in günstiger Größe vorhanden sind.

**[0026]** Ein weiterer Aspekt der Erfindung schließt eine Kupfer-Nickel-Zink-Legierung mit folgender Zusammensetzung in Gew.-% ein:

Cu	47,0 bis 49,0%,
Ni	8,0 bis 10,0%,
Mn	0,2 bis 0,6%,
Si	0,05 bis 0,4%,
Pb	1,0 bis 1,5%,
Co	0,1 bis 0,8%,

Rest Zn sowie unvermeidbare Verunreinigungen,  
wahlweise bis zu 0,6% Fe,

wobei in einem aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase bestehenden Gefüge nickel-, kobalt- und manganhaltige Mischsilizide eingelagert sind.

**[0027]** Die Erfindung geht dabei wieder von der Überlegung aus, dass das Gefüge von Neusilber-Werkstoffen durch Zulegieren von Silizium so variiert wird, dass Silizid-Ausscheidungen gebildet werden. Silizium bildet bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mangan, Kobalt und Nickel Mischsilizide der ungefähren Zusammensetzungen  $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})_x\text{Si}_y$ , wobei  $x \geq y$ . Die Mischsilizide liegen fein verteilt als kugelförmige oder ellipsoide Partikel im Matrixgefüge vor. Der Durchmesser der Partikel ist in der Regel kleiner als 2  $\mu\text{m}$ . Das Gefüge enthält keine großflächigen und daher leicht aus dem Matrixgefüge heraus brechenden Silizide. Diese vorteilhafte Eigenschaft wird bei der erfindungsgemäßen Legierung insbesondere durch die geringen Anteile an Kobalt und Mangan erzielt. Wahlweise kann die Legierung durch die Zugabe von geringen Mengen Eisen unter Beibehaltung der günstigen Eigenschaften modifiziert und so auf die betrieblichen Erfordernisse angepasst werden.

**[0028]** Die besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Neusilberlegierung sind bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften und ihrer Bearbeitbarkeit zusammenfassend wie folgt zu nennen:

- kostengünstige Neusilberlegierung durch hohen Zinkanteil Von ca. 40%;
- Zugfestigkeit von über 780 MPa;
- Kaltumformvermögen von wenigstens 40%;
- gute Zerspanbarkeit;
- Möglichkeit zur endmaßnahen Formgebung durch Warmumformung;

**[0029]** In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung kann die Kupfer-Nickel-Zink-Legierung folgende Zusammensetzung in Gew.-% aufweisen:

Cu	47,0 bis 49,0%,
Ni	9,0 bis 9,8%,
Mn	0,3 bis 0,4%,
Si	0,1 bis 0,3%,
Pb	1,0 bis 1,5%,
Co	0,2 bis 0,6%,

Rest Zn sowie unvermeidbare Verunreinigungen,  
wahlweise bis zu 0,6% Fe.

**[0030]** Mit einem Nickelanteil von 9,0 bis 9,8 Gew.-% wird eine kostengünstige und gut bearbeitbare Legierung geschaffen. Die Gewichtsanteile von Silizium und Mangan bestimmen letztendlich das Ausmaß und die Topologie der Silizidbildung. Um besonders feinkörnige Silizide zu erhalten, sollte der Mangananteil nicht über

0,4 Gew.-% liegen. Insgesamt kann über die bevorzugten Mangan- und Siliziumanteile letztendlich ein auf die mechanischen Eigenschaften optimierter Werkstoff in Verbindung mit einer guten Bearbeitbarkeit geschaffen werden.

**[0031]** In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung kann das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile der in Siliziden abgebundenen Elemente Ni, Co und Mn zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Siliziums zwischen 2,5 und 5 liegen. Hierbei werden bevorzugt Mischsilizide der ungefähren Zusammensetzungen  $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})_x\text{Si}_y$  gebildet, wobei  $x \geq y$  und  $x < 2,5y$ . Je nach Zusammensetzung und Prozessführung bei der Herstellung und Bearbeitung können auch in der Stöchiometrie etwas abweichende Mischsilizide entstehen, die beispielsweise auch geringe Anteile anderer Legierungselemente wie Kupfer und Zink enthalten können.

**[0032]** In besonders bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung kann das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile der in Siliziden abgebundenen Elemente Ni, Co und Mn zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Siliziums zwischen 3 und 4,5 liegen. In diesem Bereich der Konzentrationsverhältnisse ergeben sich günstige Eigenschaften der Legierung.

**[0033]** Bei einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung kann das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile der in Siliziden abgebundenen Elemente Ni und Co zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Mangans mindestens 10 betragen. Aufgrund des geringen Mangangehalts bilden sich kleine Mischsilizide als kugelförmige oder ellipsoide Partikel, die nicht aus dem Matrixgefüge heraus brechen. Der Durchmesser der Partikel ist in der Regel kleiner als 2  $\mu\text{m}$ .

**[0034]** Vorteilhafterweise kann bei einer erfindungsgemäßen Kupfer-Nickel-Zink-Legierung das Verhältnis des Gewichtsanteils des in Siliziden abgebundenen Nickels zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Kobalts zwischen 1,5 und 2,5 liegen. Die so gebildeten Silizide tragen zu den vorteilhaften Eigenschaften der Legierung bei.

**[0035]** Bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung kann die Flächendichte der Silizide mit einem Partikeldurchmesser von maximal 2  $\mu\text{m}$  mindestens 20 pro 5000  $\mu\text{m}^2$  betragen. Dadurch wird gewährleistet, dass ausreichend viele Silizide in günstiger Größe vorhanden sind.

**[0036]** Ein weiter Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Drähten, Stangen und Profilen aus der erfindungsgemäßen Kupfer-Nickel-Zink Legierung. Die Erfindung schließt ein Verfahren ein, bei dem folgende Schritte durchgeführt werden:

- a) Herstellung von Bolzen mittels Kokillen- oder Strangguss,
- b) Strangpressen,
- c) Wärmebehandlung bei Temperaturen etwas unterhalb der Schmelztemperatur der Legierung mit anschließendem Abschrecken,
- d) Kaltumformung mit Umformgrad mindestens 25%,
- e) Auslagerungsglühung zwischen 350°C und 500°C.

**[0037]** Die Wärmebehandlung im Schritt c) kann vorzugsweise bei einer Temperatur erfolgen, die 85 bis 95% der Schmelztemperatur der Legierung, gemessen in °C, beträgt. Die Dauer der Wärmebehandlung kann vorzugsweise zwischen einer Minute und drei Stunden betragen. Durch die Auslagerungsglühung im Schritt e) kann die Festigkeit des Werkstoffs gegenüber der Festigkeit nach der Kaltumformung im Schritt d) gesteigert werden. Mit dieser Vorgehensweise konnte je nach Glühtemperatur eine Steigerung der Härte zwischen 10% und 20% erreicht werden.

**[0038]** Ein weiter Aspekt der Erfindung betrifft ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Drähten aus der erfindungsgemäßen Kupfer-Nickel-Zink Legierung. Die Erfindung schließt ein Verfahren ein, bei dem folgende Schritte durchgeführt werden:

- a) Herstellung von Gießdraht mittels Drahtguss,
- b) mindestens eine Kaltumformung des Drahts,
- c) Wärmebehandlung bei Temperaturen etwas unterhalb der Schmelztemperatur der Legierung mit anschließendem Abschrecken,
- d) Kaltumformung mit Umformgrad mindestens 25%,
- e) Auslagerungsglühung zwischen 350°C und 500°C, so dass eine weitere Steigerung der Festigkeit der Legierung erzielt wird.

**[0039]** Hochwertigere Minenspitzen für Kugelschreiber werden nicht zuletzt aus ästhetischen Gründen aus Neusilber hergestellt. Diese werden hierbei aus zerspanbarem Neusilber-Drahtmaterial als Knetwerkstoff gefertigt. Zur Herstellung von Kugelschreiberminen werden ungefähr 15 bis 20 mm lange Drahtabschnitte durchgängig zentrisch gebohrt. In die Spitze wird eine stufige Kontur eingebracht, dass eine Kugel aus Wolframcarbid eingedrückt und durch ein abschließendes Crimpen so fixiert wird, dass sie ohne Spiel rotieren kann, aber sich nicht aus der Minenspitze löst. Hierzu muss die Neusilberlegierung ein Kaltumformvermögen von wenigstens 40% aufweisen, um ein rissfreies Crimpen der Spitze um die Kugel zu ermöglichen. Der Tintenverbrauch eines Kugelschreibers wird durch den Verschleiß des Kugelsitzes durch den Ball aus Wolframcarbid bestimmt. Der Werkstoff sollte demnach auch gegenüber Tinte korrosionsbeständig sein. Sowohl das erforderliche Kaltumformvermögen als auch die Korrosionsbeständigkeit wird von der erfindungsgemäßen Neusilberlegierung gewährleistet.

**[0040]** Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im Folgenden näher erläutert.

**[0041]** Für die Untersuchungen wurden drei Legierungszusammensetzungen CA, CC und CD eines  $\alpha$ - $\beta$ -Neusilbers im Tammann-Ofen zu ca. 25 mm × 60 mm × 100 mm Blöcken vergossen (siehe Tabelle 1).

	Cu	Zn	Ni	Mn	Si	Pb	Fe	Co
CA	48,6	40,5	9,3	0,4		1,2		
CC	48,8	39,8	9,2	0,35	0,15	1,2	0,5	
CD	48,6	39,9	9,3	0,35	0,15	1,2		0,5

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung in Gew.-%

**[0042]** Die Gussrohlinge wurden anschließend in mehreren Walzstichen bei 750°C um 45% reduziert. Daraus durch beidseitiges Fräsen präparierte 6 mm starke Bleche wurden an 4 mm kalt gewalzt, anschließend bei 650°C drei Stunden weich geglüht. Dann wurden diese Blech an 2,88 mm kalt gewalzt, anschließend wiederum bei 650°C drei Stunden geglüht und an Enddicke 2,0 mm kalt gewalzt. Abschließend wurden die Bänder bei 300°C spannungsarm geglüht.

**[0043]** Tabelle 2 enthält die nach dem Glühen bei 300°C erzielten mechanischen Eigenschaften:

	HV10	Rp0,2/MPa	Rm/MPa	A5/%
CA	202	582	658	23
CC	242	712	769	6
CD	247	752	788	10

Tabelle 2: Mechanischen Eigenschaften der Legierungen

**[0044]** Die siliziumhaltigen Varianten CC und CD sind härter und erreichen höhere Festigkeitswerte als der Vergleichswerkstoff CA. Dem entsprechend zeigen Gefügebilder der Legierungen CC und CD ein sehr viel feinkörnigeres Gefüge als die Gefügebilder der siliziumfreie Legierung CA. Der Zugewinn an mechanischer Festigkeit wird mit der Bildung feiner Silizide erklärt: Im Rasterelektronenmikroskop sind bei den Legierungen CC und CD kleine kugelförmige und ellipsoidale Ausscheidungen zu erkennen.

**[0045]** An den Varianten CC und CD wurde mittels energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse im Rasterelektronenmikroskop die lokale Elementzusammensetzung der  $\alpha$ -Phase, der  $\beta$ -Phase und der Silizide bestimmt.

**[0046]** Für die Variante CC erhält man für die  $\alpha$ -Phase ungefähr die Gewichtsverhältnisse Cu:Zn = 1,3:1 und Cu:Ni = 5:1. In der  $\beta$ -Phase betragen die Gewichtsverhältnisse ungefähr Cu:Zn = 0,9:1 und Cu:Ni = 3:1 bis 4:1. Die energiedispersive Röntgenstrahlanalyse liefert für die Silizide eine Zusammensetzung aus den Elementen Cu, Zn, Ni, Mn, Si und Fe mit jeweils signifikanten Anteilen. Außerhalb der Silizide erhält man für die Elemente Mn, Si und Fe Gewichtsanteile kleiner 0,4%. Die hohen Anteile an Cu und Zn im Röntgensignal der Silizide stammen aufgrund der geringen Größe der Silizide aus der Umgebung, in die das Silizid eingebettet ist. Sie stellen quasi das Hintergrundsignal der Matrix dar. Die Signale für Cu und Zn stehen hierbei sehr genau in dem Verhältnis, das man für die reine  $\alpha$ -Phase bzw. die reine  $\beta$ -Phase erhält. Das Röntgensignal für das Element Ni setzt sich aus dem Signal des im Silizid abgeordneten Nickels und dem Hintergrundsignal des Nickels in der



Cu-Ni-Zn-Matrix zusammen. Der Beitrag des Nickel-Hintergrundsignals lässt sich aus dem lokalen Cu-Gehalt mit Hilfe der Information über die Phase ( $\alpha$  oder  $\beta$ ) und des der Phase entsprechenden Cu:Ni-Verhältnisses ermitteln und vom Ni-Gesamt signal subtrahieren. Der so ermittelte Nickel-Gehalt des Silizids lässt sich dann mit den Elementen Mn, Fe und Si in Beziehung setzen. Stellt das Hintergrundsignal einen Beitrag größer 50% des Nickel-Gesamt signals dar, dann ist die Aussage über den Nickel-Gehalt im Silizid mit großen Unsicherheiten behaftet. Mit dieser Methode wurden für das Gewichtsverhältnis  $(Ni + Fe + Mn)/Si$  im Silizid Werte zwischen 4 und 5,7 ermittelt. Das Gewichtsverhältnis  $(Ni + Fe)/Mn$  nimmt immer Werte größer 4 an.

**[0047]** Anhand der Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops wurde die Anzahl der Silizide pro Flächeneinheit bestimmt. Für die Variante CC wurden wenigstens 20 Partikel mit Durchmesser kleiner  $1 \mu m$  auf  $100 \mu m^2$  ermittelt.

**[0048]** Auch bei der Variante CD erhält man aus der energiedispersiven Röntgenstrahlanalyse für die  $\alpha$ -Phase ungefähr die Gewichtsverhältnisse Cu:Zn = 1,3:1 und Cu:Ni = 5:1. In der  $\beta$ -Phase betragen die Gewichtsverhältnisse ungefähr Cu:Zn = 0,9:1 und Cu:Ni = 3:1 bis 4:1. Die Röntgenstrahlanalyse liefert für die Silizide eine Zusammensetzung aus den Elementen Cu, Zn, Ni, Mn, Si und Co mit jeweils signifikanten Anteilen. Außerhalb der Silizide erhält man für die Elemente Mn, Si und Co Gewichtsanteile kleiner 0,4%. Wie bei der Variante CC enthält das Röntgensignal der Silizide hohe Anteile an Cu und Zn. Diese Anteile werden aufgrund der geringen Größe der Silizide als Hintergrundsignal der Matrix, in die das Silizid eingebettet ist, interpretiert. Die Signale für Cu und Zn stehen hierbei sehr genau in dem Verhältnis, das man für die reine  $\alpha$ -Phase bzw. die reine  $\beta$ -Phase erhält. Das Röntgensignal für das Element Ni wurde – wie bei Variante CC beschrieben – um den Beitrag des Hintergrundsignal des Nickels in der Cu-Ni-Zn-Matrix bereinigt und der so ermittelte Nickel-Gehalt des Silizids dann mit den Elementen Mn, Co und Si in Beziehung gesetzt. Mit dieser Methode wurden für das Gewichtsverhältnis  $(Ni + Co + Mn)/Si$  im Silizid Werte zwischen 2,5 und 4,5 ermittelt. Das Gewichtsverhältnis  $(Ni + Co)/Mn$  nimmt immer Werte größer 10 an. Ferner nimmt das Verhältnis des in Siliziden abgebundenen Nickels zum in Siliziden abgebundenen Kobalt immer Werte zwischen 1,5 und 2,5 an.

**[0049]** Anhand der Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops wurde die Anzahl der Silizide pro Flächeneinheit bestimmt. Für die Variante CD wurden wenigstens 20 Partikel mit Durchmesser kleiner  $2 \mu m$  auf  $5000 \mu m^2$  ermittelt.

**[0050]** Um eine Drahtfertigung nachzustellen, wurden in einem Mittelfrequenzofen die reinen Metalle Kupfer, Zink, Nickel und Blei gemeinsam mit einer entsprechenden Menge an binären Vorlegierungen aus Kupfer und Eisen, Kupfer und Silizium sowie Kupfer und Mangan aufgeschmolzen und in stählerne Standkokillen mit Durchmesser 220 mm vergossen. In Vorbereitung auf das Strangpressen von Drähten wurden die oxidierten Oberflächen der erstarrten zylindrischen Gussblöcke spanend entfernt. Mit Hilfe einer Strangpresse wurden 500 mm lange Gussblöcke zu Drähten mit Durchmesser 4 mm verpresst. Die chemische Zusammensetzung eines Pressdrahtes wurde nasschemisch mit ICP-OES analysiert (Angaben in Gew.-%):

	Cu	Zn	Ni	Mn	Si	Pb	Fe	Co
Pressdraht	48,4	39,6	9,5	0,36	0,32	1,3	0,49	0,01

**[0051]** Der Schmelzpunkt der Legierung liegt ungefähr bei  $850^\circ C$ . Nach dem Strangpressen wurde der Draht einer Wärmebehandlung bei  $800^\circ C$  unterzogen und anschließend abgeschreckt. Durch Kaltwalzen des Drahtes an Drahtdicke 3 mm wurde eine Umformung mit Umformgrad 28% aufgebracht. Nach der Kaltumformung betrug die Härte 175 HV 10. Mittels dreistündigem Auslagerungsglühen bei Temperaturen zwischen  $350^\circ C$  und  $500^\circ C$  wurde eine Aufhärtung des Werkstoffs erreicht, die sich in Härtewerten bis 207 HV 10 äußert. Diese Steigerung der Festigkeit wird mit der Bildung von Siliziden aus den noch in Lösung befindlichen Elementen während der Auslagerungsglühung erklärt.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- EP 1608789 B1 [[0008](#)]
- EP 0222004 B1 [[0009](#)]
- CH 298973 [[0009](#)]
- DE 4339426 C2 [[0010](#)]
- DE 1120151 [[0011](#)]
- JP 1177327 [[0012](#)]
- DE 102009021336 A1 [[0013](#)]

**Patentansprüche**

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

Cu	47,0 bis 49,0%,
Ni	8,0 bis 10,0%,
Mn	0,2 bis 0,6%,
Si	0,05 bis 0,4%,
Pb	1,0 bis 1,5%,
Fe	0,4 bis 0,6%,

Rest Zn sowie unvermeidbare Verunreinigungen,  
wahlweise bis zu 0,6% Co,

wobei in einem aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase bestehenden Gefüge nickel-, eisen- und manganhaltige Mischsilizide eingelagert sind.

2. Kupfer-Nickel-Zink-Legierung nach Anspruch 1 mit folgender Zusammensetzung [in Gew.-%]:

Cu	47,0 bis 49,0%,
Ni	9,0 bis 9,8%,
Mn	0,3 bis 0,4%,
Si	0,1 bis 0,3%,
Pb	1,0 bis 1,5%,
Fe	0,4 bis 0,6%,

Rest Zn sowie unvermeidbare Verunreinigungen,  
wahlweise bis zu 0,6% Co,

wobei in einem aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase bestehenden Gefüge nickel-, eisen- und manganhaltige Mischsilizide eingelagert sind.

3. Kupfer-Nickel-Zink-Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile der in Siliziden abgebundenen Elemente Ni, Fe und Mn zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Siliziums zwischen 3 und 6,5 liegt.

4. Kupfer-Nickel-Zink-Legierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile der in Siliziden abgebundenen Elemente Ni, Fe und Mn zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Siliziums zwischen 4 und 6 liegt.

5. Kupfer-Nickel-Zink-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile der in Siliziden abgebundenen Elemente Ni und Fe zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Mangans mindestens 4 beträgt.

6. Kupfer-Nickel-Zink-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Flächendichte der Silizide mit einem Partikeldurchmesser von maximal 1  $\mu\text{m}$  mindestens 20 pro 100  $\mu\text{m}^2$  beträgt.

7. Kupfer-Nickel-Zink-Legierung mit folgender Zusammensetzung [in Gew.-%]:

Cu	47,0 bis 49,0%,
Ni	8,0 bis 10,0%,
Mn	0,2 bis 0,6%,
Si	0,05 bis 0,4%,
Pb	1,0 bis 1,5%,
Co	0,1 bis 0,8%,

Rest Zn sowie unvermeidbare Verunreinigungen,

wahlweise bis zu 0,6% Fe,

wobei in einem aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase bestehenden Gefüge nickel-, kobalt- und manganhaltige Mischsilizide eingelagert sind.

8. Kupfer-Nickel-Zink-Legierung nach Anspruch 7 mit folgender Zusammensetzung [in Gew.-%]:

Cu	47,0 bis 49,0%,
Ni	9,0 bis 9,8%,
Mn	0,3 bis 0,4%,
Si	0,1 bis 0,3%,
Pb	1,0 bis 1,5%,
Co	0,2 bis 0,6%,

Rest Zn sowie unvermeidbare Verunreinigungen,

wahlweise bis zu 0,6% Fe,

wobei in einem aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase bestehenden Gefüge nickel-, kobalt- und manganhaltige Mischsilizide eingelagert sind.

9. Kupfer-Nickel-Zink-Legierung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile der in Siliziden abgebundenen Elemente Ni, Co und Mn zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Siliziums zwischen 2,5 und 5 liegt.

10. Kupfer-Nickel-Zink-Legierung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile der in Siliziden abgebundenen Elemente Ni, Co und Mn zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Siliziums zwischen 3 und 4,5 liegt.

11. Kupfer-Nickel-Zink-Legierung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile der in Siliziden abgebundenen Elemente Ni und Co zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Mangans mindestens 10 beträgt.

12. Kupfer-Nickel-Zink-Legierung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis des Gewichtsanteils des in Siliziden abgebundenen Nickels zum Gewichtsanteil des in Siliziden abgebundenen Kobalts zwischen 1,5 und 2,5 liegt.

13. Kupfer-Nickel-Zink-Legierung nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Flächendichte der Silizide mit einem Partikeldurchmesser von maximal 2  $\mu\text{m}$  mindestens 20 pro 5000  $\mu\text{m}^2$  beträgt.

14. Verfahren zur Herstellung von Drähten, Profilen und Stangen aus Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 13 mit folgenden Schritten:

a. Herstellung von Bolzen mittels Kokillen- oder Strangguss,

b. Strangpressen,

c. Wärmebehandlung bei Temperaturen etwas unterhalb der Schmelztemperatur der Legierung mit anschließendem Abschrecken,

d. Kaltumformung mit Umformgrad mindestens 25%,

e. Auslagerungsglühung zwischen 350°C und 500°C, so dass eine weitere Steigerung der Festigkeit der Legierung erzielt wird.

15. Verfahren zur Herstellung von Drähten aus Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 13 mit folgenden Schritten:

a. Herstellung von Gießdraht mittels Drahtguss,

b. mindestens eine Kaltumformung des Drahts,

c. Wärmebehandlung bei Temperaturen etwas unterhalb der Schmelztemperatur der Legierung mit anschließendem Abschrecken,

d. Kaltumformung mit Umformgrad mindestens 25%,

e. Auslagerungsglühung zwischen 350°C und 500°C, so dass eine weitere Steigerung der Festigkeit der Legierung erzielt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen