Bleifreier Rotguss als Armaturen- und Installationswerkstoff in der Trinkwasserinstallation

Hansen, A. (1)

Rotguss, insbesondere CuSn5Zn5Pb2-C, gehört zu den Kupfergusslegierungen und zeichnet sich durch die Kombination einer guten Gießbarkeit mit optimaler Spanbarkeit und hoher Festigkeit aus. Durch die gute Korrosionsbeständigkeit ist Rotguss besonders für wasserführende Systeme der Armaturen- und Sanitärtechnik geeignet. Um die erzeugten Produkte aus Rotguss überhaupt wirtschaftlich bearbeiten zu können, wird das Schwermetall Blei hinzugegeben. Mit der neuen Legierung CuSn4Zn2PS-C ist es nun gelungen, Blei durch Schwefel zu ersetzen und damit einen optimalen Ersatz für den herkömmlichen Rotguss zu schaffen.

Im Werkstoff Rotguss liegt Blei als zusätzlicher Phasenbestandteil neben dem α-Grundgefüge vor. Der spannungsübertragende Querschnitt des α-Gefüges wird durch die Bleipartikel reduziert und Verformungsvorgänge setzen früher ein. Blei wirkt damit als Spanbrecher und ermöglicht eine vereinfachte spanabhebende Bearbeitung. An dieser Stelle liegt der große Vorteil von Blei in seiner Unlöslichkeit im festen Kupfer. Blei beeinflusst lediglich die Zerspanbarkeit, nicht aber die grundlegenden Eigenschaften der Kupfermatrix wie die Korrosionsbeständigkeit. Ohne Spanbrecher, wie z.B. Blei, ist eine prozesssichere und wirtschaftliche Bearbeitung von Rotguss nicht möglich. Durch eine veränderte Gesetzgebung zeichnet sich allerdings ein Verbot von Blei in Werkstoffen ab.

Alternative bleifreie Kupferlegierungen mit guten Zerspanungseigenschaften sind bereits vor Jahren entwickelt worden und auf dem Markt verfügbar. Diese bleifreien Werkstoffe besitzen aber gegenüber Rotguss stark abweichende physikalische, chemische, korrosive und fertigungstechnische Eigenschaften und können daher den Werkstoff Rotguss nicht ersetzen.

Deswegen wurde ein Rotguss entwickelt der frei von Blei und anderen bedenklichen Substanzen ist, ohne die Wirtschaftlichkeit in der Fertigung, die Korrosionsbeständigkeit und die mechanischen Eigenschaften zu beeinträchtigen. Die grundlegende Modifikation liegt in der Substitution von Blei durch Schwefel. Dieser bleifreie Rotguss besitzt die Werkstoffkennzeichnung CuSn4Zn2PS-C. Seine Legierungszusammensetzung und die mechanischen Mindestkennwerte sind in Tabelle 1 angegeben.

Element [Gew.-%] / Eigenschaft	Blockmetalle	Sandguss
Kupfer	90,0 - 95,5	90,0 - 96,0
Zinn	3,2 - 5,0	3,0 - 5,0
Zink	1,5 - 3,0	1,0 - 3,0
Phosphor	0,01 - 0,10	0,01 - 0,10
Schwefel	0,20 - 0,6	0,20 - 0,6
Blei	Max. 0,10	Max. 0,10
Nickel	Max. 0,3	Max. 0,3
Silizium	Max. 0,01	Max. 0,01
Aluminium	Max. 0,01	Max. 0,01
$R_{p0,2}$ Dehngrenze [MPa]	-	90
R_m Zugfestigkeit [MPa]	-	200
Bruchdehnung A [%]	-	13

Tabelle 1: Materialzusammensetzung der Werkstoffe CuSn4Zn2PS-B und CuSn4Zn2PS-C

Bleisubstitution durch Schwefel

Schwefel ist nahezu unlöslich im festen Kupfer und führt während der Erstarrung zu einem Konstitionsverhalten, dass den Erstarrungsverlauf der Kupfer-Zinn-Legierung ähnlich wie Blei beeinflusst. Anders als Blei liegt Schwefel am Ende der Erstarrung aber nicht elementar im Gefüge vor, sondern in intermetallischen Metall–Schwefel-Verbindungen in Form von Kupfersulfid (Cu_2S) und Zinksulfid (ZnS), die gleichmäßig im Gefüge verteilt sind. Aufgrund der inkohärenten und spröden Ausbildung dieser Phasen wird ein spanbrechender Mechanismus erzeugt. Die Eigenschaften der Sulfide beeinflussen damit analog zum Blei das mechanische, plastische Verhalten des Rotguss-Werkstoffs. Der Einfluss wird über die Mengenanteile der Sulfidphasen im Werkstoff bestimmt.

Gefügebildeausbildung und Konstutionsverhalten

Bild 1 stellt an einem ungeätzten Gefügeschliff die Phasen Kupfersulfid und Zinksulfid in der α-Kupfermatrix dar. Bei tausendfacher Vergrößerung zeigt Bild 2 die Sulfidphasen, die sich durch ihre Farbgebung und Form unterschieden. Zinksulfid liegt überwiegend im lamellaren Zustand im Grundwerkstoff vor. Kupfersulfid besitzt eine stellenweise kugelförmige Ausscheidungsform oder weist die Kontur ehemaliger Restschmelzegebiete auf. Es ließ sich durch thermische Analysen ermitteln, dass das Verhältnis von Kupfersulfid zu Zinksulfid allein durch den Zinkgehalt in der Legierung beeinflusst wird.

Diagramm 1 stellt eine thermische Analyse zweier Legierungen in einem Temperatur-Zeit-Diagramm dar, durch das bei Metallen thermische Änderungen (beispielweise Freigabe latenter Wärme) detektiert werden können. Diese Effekte können bei Übergängen von fest nach flüssig oder bei Phasentransformationen im festen Zustand entstehen. Aufgetragen ist die Abkühlungstemperatur der Legierung und die erste zeitliche Ableitung des Messsignals gegen die Zeit, die

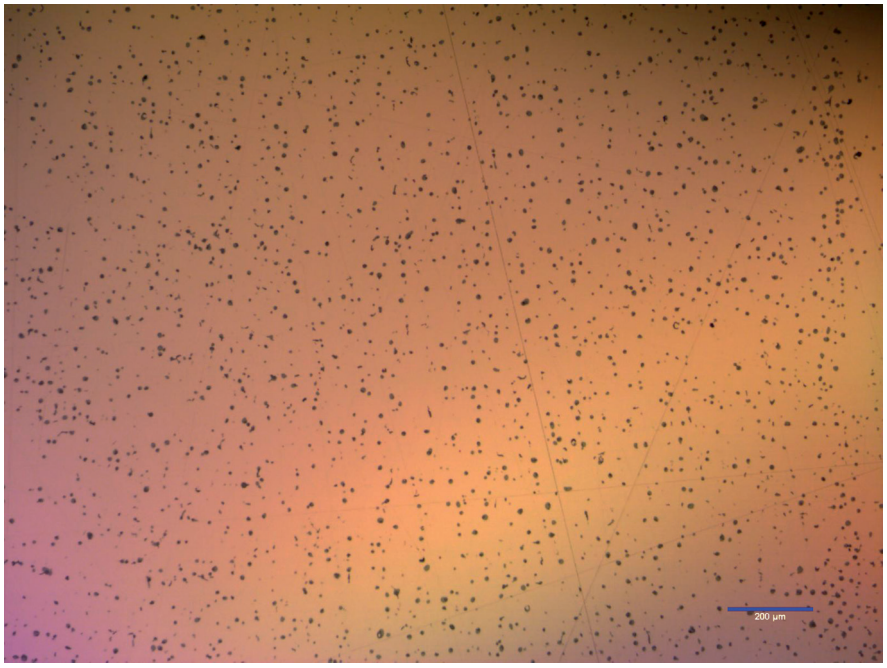

Bild 1: Ungeätzter Gefügeschliff der Legierung 2 mit einer sehr vorteilhaften Verteilung der sulfidischen Ausscheidungen – 100x Vergrößerung

als Abkühlungsrate beschrieben ist. Eine Änderung des Peaks in der Abkühlungsratenkurve entspricht einem thermischen Effekt im Material. Verglichen werden Legierungen, die sich lediglich im Zinkgehalt unterscheiden (siehe Tabelle 2). Die Abkühlungsrate in Diagramm 1 entspricht dem typischen Erstarrungsverlauf einer Kupfer-Zinn-Legierung bei 4 Gew.-% Zinn im Sandguss. Unterhalb der Liquidustemperatur entstehen in den Legierungen wachstumsfähige Keime und die damit verbundene Rekaleszenz. Der Erstarrungsvorgang beginnt und zieht sich aufgrund der Diffusionsträgheit von Zinn, sowie den damit verbundenen Seigerungen über ein breites Erstarrungsintervall. Bei einem weiteren Vergleich der beiden Kurven wird deutlich, dass es bei der Legierung 1 während des ablaufenden Erstarrungsvorgangs zu einem frühzeitigen Effekt mit hoher thermischer Intensität kommt. Diese Freigabe von latenter Wärme ist auf eine Ausbildung von Zinksulfid zurückzuführen. Bei Legierung 2 findet, aufgrund des niedrigeren Zinkgehaltes, die Sulfidausbildung verzögert kurz vor Ende der Erstarrung bei 800 °C statt. Die thermische Intensität und der gebildete Anteil an Zinksulfid im Gefüge ist geringer. Gleichzeitig steigt der Anteil an Kupfersulfid signifikant.

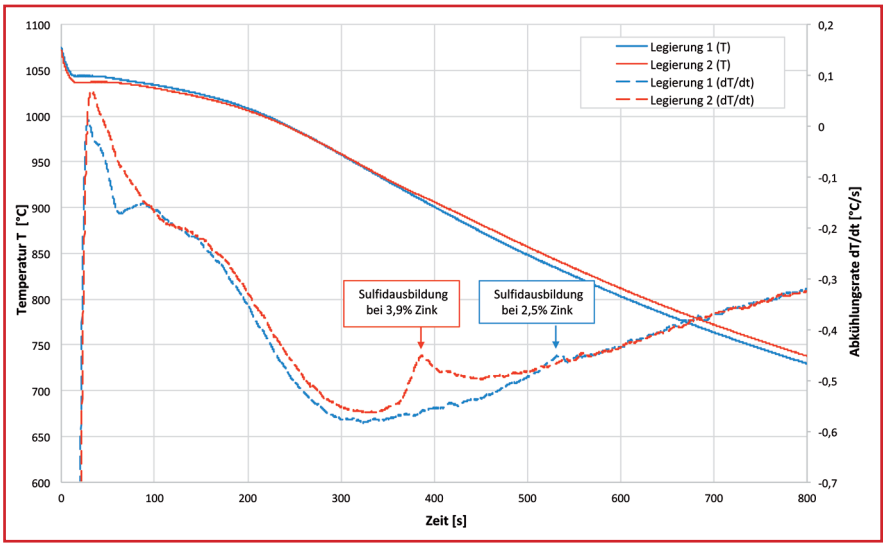

Diagramm 1: Sulfidbildung der in Tabelle 2 gezeigten Legierungen

Der Ausbildungszeitpunkt von Kupfersulfid konnte aufgrund des Versuchsaufbaus der thermischen Analyse nicht erfasst werden. Kupfersulfid liegt jedoch im Grundwerkstoff in den zuletzt erstarrenden zinnreichen Restschmelzegebieten vor und gibt die Formgebung dieser Gebiete wieder. Die Vermutung liegt nahe, dass eine Ausscheidung von Kupfersulfid am Ende der Erstarrung erfolgt (siehe Bild 2).

Mechanische Eigenschaften

Während der Zinngehalt in der Legierung als Mischkristallverfestiger fungiert und die Festigkeit in Kombination mit der Härte erhöht, wirkt Zink nur schwach mischkristallverfestigend. Zink bestimmt jedoch die Art und Verteilung der Sulfidausbildung und beeinflusst damit maßgeblich die mechanischen Eigenschaften. Mit steigendem Gehalt erhöht sich der Anteil an Zinksulfid im Gefüge und der Ausbildungszeitpunkt verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Bei Zinkgehalten von über 3 Gew.-% liegt zum Zeitpunkt der Ausbildung ein hoher Anteil der zinnreichen Restschmelze zwischen den Dendritenarmen vor. Die ausgebildeten Zinksulfid-Lamellen sind inhomogen im Gefüge verteilt und wirken bei Zugbelastungen als Kerben, welche die Dehnung reduzieren (siehe Bild 3). Im Allgemeinen ist eine Sulfidausbildung kurz vor Ende der Erstarrung bei niedriger Temperatur anzustreben, da hierdurch die Sulfide, ähnlich dem Blei, homogener im Gefüge verteilt werden. Folgerichtig wurde deshalb der Zinkgehalt der Legierungszusammensetzung auf 3 Gew.-% beschränkt. Die mechanischen Kennwerte und andere wichtige Eigenschaften für Blockmetalle und Gussstücke sind in der DIN SPEC 2701 beschrieben. Sie stimmen mit denen vom bleihaltigem Rotguss überein.

Element [Gew.-%] / Eigenschaft	Legierung 1	Legierung 2
Kupfer	Rest	Rest
Zinn	4,2	4,1
Zink	3,9	2,5
Schwefel	0,45	0,45
Phosphor	0,06	0,06
Bruchdehnung A [%]	31	25

Tabelle 1: Einfluss des Zinkgehaltes an exemplarischen Legierungen

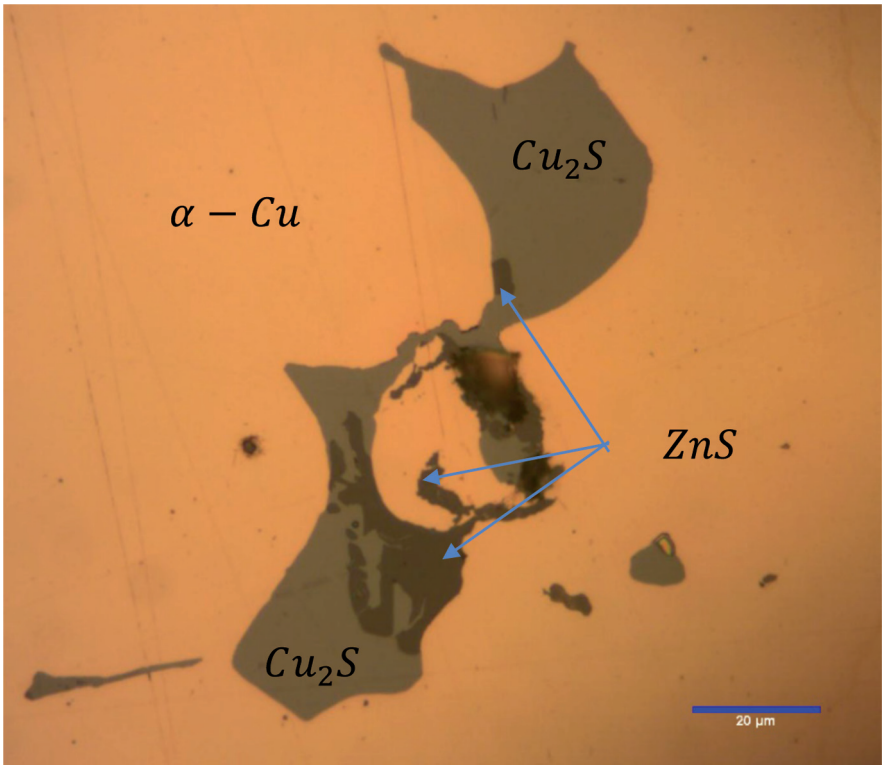

Bild 2: Ungeätzter Gefügeschliff – 1000x Vergrößerung

Korrosionsverhalten

Die grundlegenden Eigenschaften der Rotguss-Kupfermatrix, die das Korrosionsverhalten bestimmen, wurden nicht modifiziert. Der bleifreie Rotguss besitzt daher genauso wie der bleihaltige einen hohen Kupfergehalt und ein reines α-Gefüge mit lediglich max. 3 Gew.-% Zink. Labor- und Feldtests bestätigen, dass der Werkstoff nicht entzinkt. Es konnten weder Flächen- noch Pfropfenentzinkung ermittelt werden. Aufgrund des besonderen Werkstoffgefüges ist auch Spannungsrisskorrosion nicht bekannt. Der bleifreie Rotguss zählt damit wie konventioneller Rotguss zu den korrosionsbeständigsten Kupferwerkstoffen und zeichnet sich durch hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse aus. Die besondere Werkstoffeignung, auch unter extremen Wasserbedingungen, prädestiniert den bleifreien Rotguss für den Einsatz in der Trinkwasserinstallation.

Verarbeitbarkeit

Beim bleifreien Rotguss handelt es sich um eine Gusslegierung, die genauso wie die bleihaltige Variante im Sand- und Strangguss vergossen werden kann. Die Gießbarkeit ist mit der des bleihaltigen Rotguss vergleichbar. Schwindung, Schrumpfung, Warmrissneigung und Speisungsvermögen sind nahezu identisch. Bestehende Rohteilgeometrien, die für den bleihaltigen Rotguss ausgelegt wurden, können mit dem bleifreien Rotguss übernommen und abgegossen werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, vorhandene Werkzeuge wie z.B. Modellplatten, weiter zu verwenden und hohe Investitionen in neue Werkzeuge zu vermeiden. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass Schwefel das Fließvermögen der Schmelze herabsetzt. Dies kann zur Folge haben, dass die bestehende Anschnittstechnik angepasst werden muss.

Bearbeitbarkeit

Der bleifreie Rotguss besitzt gute Zerspanungseigenschaften und lässt sich wirtschaftlich auf Automaten bearbeiten. Die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Werkstoffs stimmen mit dem bleihaltigen Rotguss überein. Somit können bestehende Maschinen, Spannbacken und Bearbeitungswerkzeuge, die für den bleihaltigen Rotguss ausgelegt wurden, weitgehend übernommen werden. Die im Gefüge vorliegenden Schwefelphasen besitzen eine geringe Dichte und ermöglichen es, die Volumenausbildung von Blei bei Praxisgehalten von 2,5 Gew.-% im Gefüge mit nur 0,3 Gew.-% Schwefel komplett zu substituieren. Die Höhe der Volumenausbildung liegt somit zwar identisch vor, der Mechanismus des Spanbruchs unterscheidet sich allerdings. Blei nimmt nur wenige Spannungen auf und hat die Eigenschaft während der Bearbeitung bereits ab 327 °C zu schmelzen. Damit wird die lastübertragene α-Matrix reduziert und frühzeitig ein Spanbruch erzeugt. Bei den Schwefelphasen werden während der Bearbeitung die Atombindungen der Sulfide im Bereich der Span-Scherebene aufgrund hoher Temperaturen schwächer, sodass

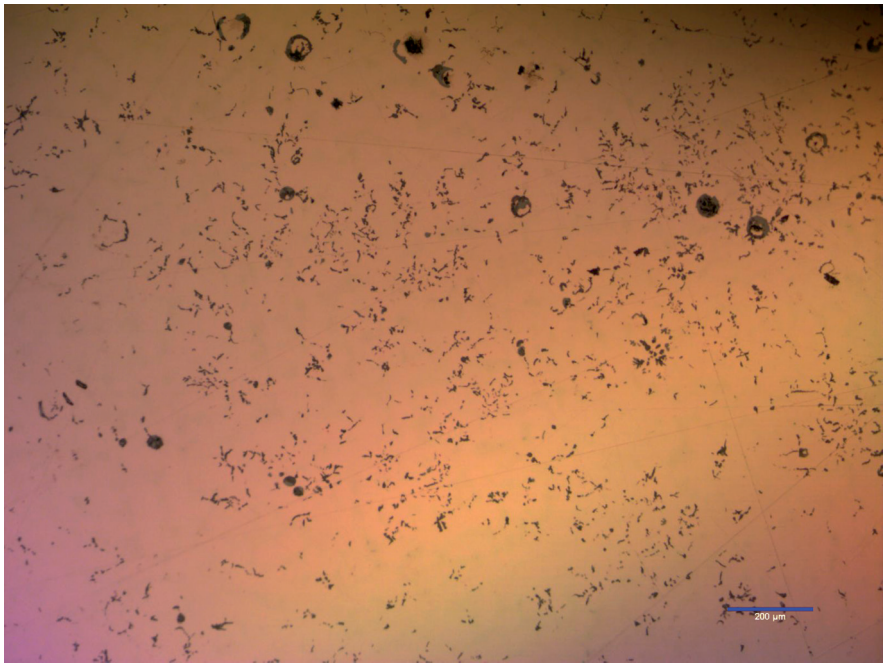

Bild 3: Ungeätzer Gefügeschliff mit deutlich sichtbaren negativen Zinksulfidlamellen – 100x Vergrößerung

Versetzungsbewegungen in diesen Überstrukturen erleichtert werden. Die Phasen schmelzen nicht auf, sondern verlieren ihre Sprödigkeit, werden verformbar und hemmen somit den Verformungsprozess nicht. Dies führt zu einem längerem Span. Kühlt der Span ab, liegen die Sulfide wieder spröde im Gefüge verteilt vor, womit bereits bei einer weiteren leichten Verformung die Sulfide als Spanbrecher fungieren und der Span bricht. Dies führt dazu, dass besonders im Bereich der Innenbearbeitung Schneidwerkzeuge mit einer Innenkühlung verwendet werden sollten.

Zulassungen

Migrationsmessreihen haben die Erfüllung der Anforderungen der Trinkwasserrichtlinie bestätigt und der Werkstoff wurde in die UBA-Positivliste aufgenommen. Der bleifreie Rotguss ist somit in allen Wasser- Qualitäten gemäß der Trinkwasserverordnung und nach allen trinkwasserbezogenen Normen in Europa (DIN 50930/6, DIN 1988 etc.) uneingeschränkt einsetzbar.

Zusammenfassung

Beim bleifreien Werkstoff CuSn4Zn2PS-C handelt es sich um eine Weiterentwicklung des bewährten bleihaltigen Rotguss CuSn5Zn5Pb2-C, der bevorzugt im Trinkwasser Anwendung findet. Im Gefüge erfolgte lediglich eine Bleisubstitution durch Schwefel, wobei die grundlegenden Eigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit, Festigkeit, Dehnung, Härte, Ver- und Bearbeitbarkeit nicht beeinflusst wurden. Dies macht einen Werkstoffwechsel von einem bleihaltigen auf einem bleifreien Rotguss, unter Beibehaltung von Werkzeugen, Maschinen und Prozessen, möglich. Hohe Investitionskosten können somit vermieden werden. Der Werkstoff ist standardisiert und und besitzt hervorragende hygienische Eigenschaften.Er erfüllt mit einem maximalen Bleigehalt von 0,10 % die Vorgaben nationaler und der US-Gesetzgebung, sowie der REACH-Verordnung und kann auch zukünftigen Werkstoffanforderungen gerecht werden.

(1) Andreas Hansen, M.Sc - Gießereileitung Werk I, Gebr. Kemper GmbH + Co. KG