

Bestimmung fertigungsbedingter Bleimengen auf Oberflächen von Kupferlegierungen

Erning, J.W. (1); Ebner, M. (2); Priggemeyer, S. (3); Rapp, T. (4)

Während der Bearbeitung von bleihaltigen Legierungen wie Messing oder Rotguss kann sich ein Film von Blei auf der bearbeiteten Oberfläche bilden. Diese Bleischichten sind stark vom Bearbeitungsprozess abhängig. Der Sinn dieses Verfahrens ist es, die Menge an fertigungsbedingtem Blei auf der Oberfläche von Werkstücken aus Kupferlegierungen zu bestimmen. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicher zu stellen, wurde ein einfaches Vergleichsstück definiert. Der Nachweis der Nutzbarkeit wurde durch zwei Ringversuche erbracht.

Die Abgabe von Blei aus Kupferlegierungen an das Trinkwasser wird von zwei unabhängigen Prozessen beeinflusst:

1. Die kurzzeitige Abgabe erhöhter Bleimengen unmittelbar nach der Inbetriebnahme, ausgelöst durch Bleifilme auf der Oberfläche, die durch die Bearbeitung der Oberflächen verursacht werden.
2. Die langfristige Abgabe von Blei, ausgelöst durch das in der Legierung enthaltene Blei.

Bisher lassen sich diese unterschiedlichen Bereiche der Bleimigration zwar problemlos mittels des Prüfstands nach DIN EN 15664-1 ermitteln. Um eine Aussage über fertigungsbedingte Rückstände zu treffen, ist diese Methode aber zu langsam und zu kostspielig. Daher wurde ein Verfahren gesucht, das eine schnelle Aussage über diese Bleischichten auf den Werkstoffoberflächen erlaubt, und zwar sowohl ob als auch wieviel Blei sich auf den Oberflächen des Werkstoffes befindet.

Problematisch ist besonders die Auswahl einer geeigneten Beizlösung, die selektiv das Blei aus dem Bearbeitungsprozess entfernt, den Werkstoff aber nicht angreift.

Es wurde eine Methode entwickelt, mithilfe derer man dünne fertigungsbedingte Bleifilme auf den Innenflächen von Probestücken (Ein Rohr mit

definierter Geometrie) bestimmen kann.

Der Prozess besteht prinzipiell in der Auflösung der Bleifilme auf der inneren Oberfläche der Proben durch eine Mischung von 0,1 mol/l Tetrafluoroborsäure und 0,1 mol/l Amidosulfonsäure. Die Auflösung wird durch Schütteln der Probe

für je 2 Minuten unterstützt, die Extraktion mehrfach wiederholt.

Der Bleigehalt der Extrakte als Funktion der Extraktionsschritte erlaubt einen Rückschluss auf die Existenz von Bleifilmen. Wenn ein Bleifilm vorliegt, ist die Konzentration im ersten Extrakt sehr hoch, verringert sich aber nach der nächsten Extraktion stark.

Die Ergebnisse sind stark von der Konzentration und dem Alter der eingesetzten Säuren abhängig, daher ist es unbedingt erforderlich, eine Kontrollprobe (MCS) in der Methode zu untersuchen, um die korrekte Wirkung des Verfahrens nachzuweisen. Die Kontrollprobe besteht aus einem Standard-Messing mit einem weitgehend homogenen Bleifilm, das mit

genau definierten Parametern bearbeitet wird.

Die vorgeschlagene Methode

Proben in Form von Röhrchen wurden hergestellt. Die Abmessungen betragen 100 mm Länge, 18 mm Innendurchmesser und 22,4 mm Außendurchmesser. Zur Validierung der Methode wurde eine größere Anzahl von Kontrollproben (MCS) hergestellt und in den beteiligten Labors nach der beschriebenen Prozedur getestet.

Herstellung der Extraktionslösung

15 ml 50 % Tetrafluoroborsäure (HBF_4) und 10 g Amidosulfonsäure ($\text{H}_2\text{N-SO}_3\text{H}$) werden in 1 Liter destilliertem Wasser gelöst.

Extraktionsmethode

15 ml der frisch zubereiteten Extraktionslösung werden in die Probe eingefüllt, die Proben werden dicht verschlossen und für 2 Minuten senkrecht geschüttelt indem die Proben zweimal pro Sekunde geschüttelt werden. Der erste Extrakt nach 2 Minuten Schütteln wird in ein vorbereitetes

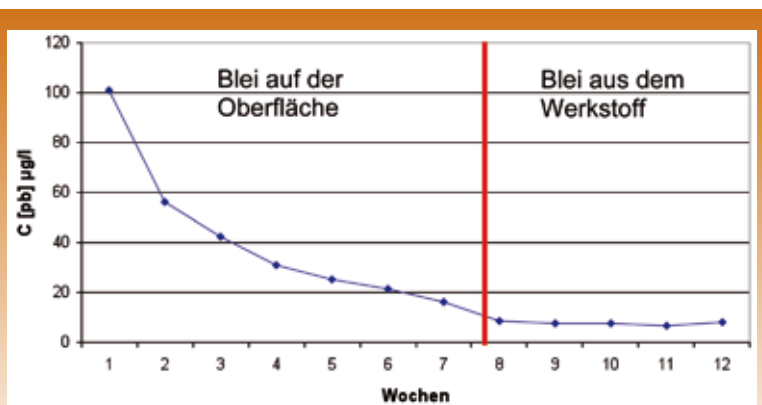


Bild 1: Verhalten der Bleimigration

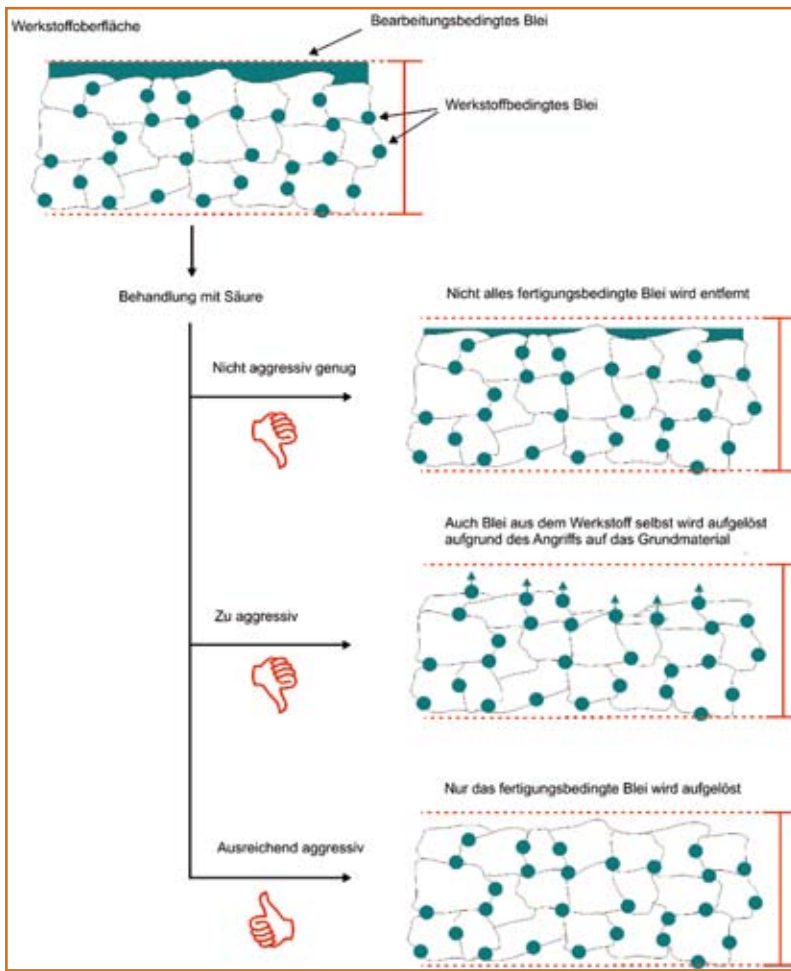


Bild 2: Problemstellung des Verfahrens

Gefäß überführt. Der Versuch wird 15 mal wiederholt. Die Extraktionslösungen der 15 Extraktionen werden auf den Gehalt an Blei analysiert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse des ersten Ringversuchs zur Ermittlung der Eigenschaften der Kontrollprobe (MCS) sind in Bild 1 dargestellt.

Die Darstellung zeigt, dass die mittleren Bleikonzentrationen für alle beteiligten Laboratorien den gleichen Verlauf und auch vergleichbare Absolutwerte aufweisen.

Abweichungen bei den Ergebnissen können verursacht werden durch:

- fertigungsbedingte Unterschiede in der Bleimenge auf den Oberflächen der MCS,
- die Durchführung der Extraktion (schütteln und die Herstellung der Chemikalien),

■ die chemische Analyse der Extraktionslösungen nach der Extraktion.

Die Genauigkeit der Methode wird durch die Gleichförmigkeit der MCS bestimmt. Übliche Herstellungsprozesse führen zu gewissen Abweichungen bei den Eigenschaften der Produkte. Es wurde besonders darauf geachtet, diese Abweichungen bei der Herstellung der MCS so gering wie möglich zu halten. Die Ermittlung der Streuung der MCS war eine der Aufgaben des ersten Ringversuchs.

Da die Genauigkeit des Verfahrens das Ergebnis der akkumulierten Genauigkeit verschiedener Prozesse darstellt, sind die erwarteten Abweichungen größer als für eine rein analytische Methode zu erwarten wäre.

Die teilnehmenden Laboratorien haben anhand der Ergebnisse gemeinsam geschlossen, dass das Testverfahren für die MCS und das Konzept des MCS funktioniert und geeignet ist. Es ist möglich, eine größere Zahl von Proben durch mechanische Bearbeitung herzustellen, die vergleichbare Bleimengen auf Ihren Oberflächen aufweisen und ein vergleichbares Verhalten bei der Untersuchung zeigen.

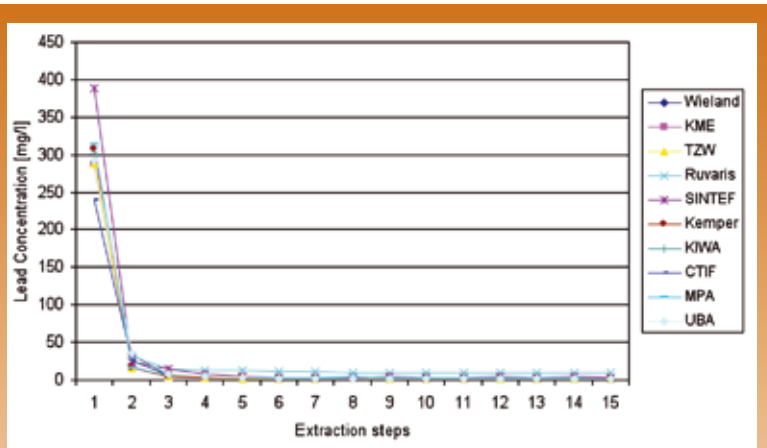


Bild 3: Mittlere Bleiextraktion von 6 MCS

Probe	Element	Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Ni	As
Rotguss	Mass-%	86.21	5.76	2.97	0.62	4.42	0.42	<0.03
Messing	Mass-%	58.31	39.56	2.12	0.001	0.006	<0.005	0.001
DR-Messing	Mass-%	62.5	35.02	2.33	0.005	0.008	<0.005	0.11

Tabelle 1: Tabelle A: Zusammensetzung der Werkstoffe für RRT 2

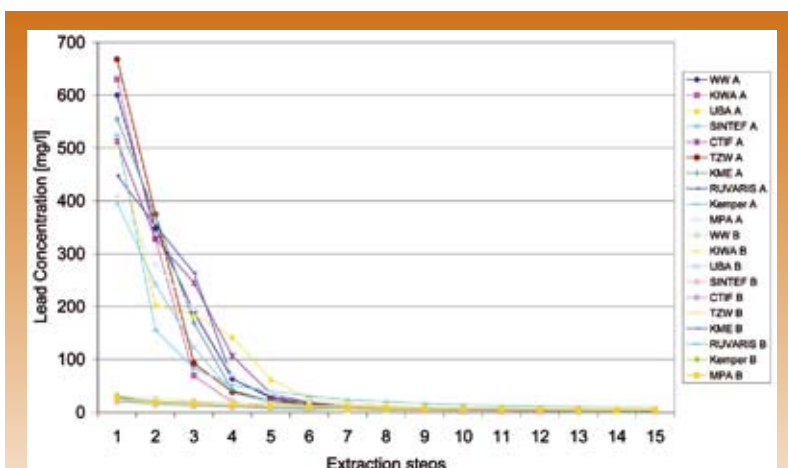


Bild 4: Rotguss bearbeitet (A)/ bearbeitet und gewaschen (B) – Mittelwert von 2 Proben

Kemper GmbH & Co KG ist ein geschütztes Verfahren, das prinzipiell aus fünf Schritten besteht:

- Reinigung der Oberfläche,
- Spülen,
- saure Beize plus Ultraschall,
- Spülen und
- Passivierung.

Die vollständige Reinigung dauert etwa 30 Minuten und entfernt alle fertigungsbedingten Bleischichten von den Proben. Das Beizbad greift selektiv nur das Blei an und hat keinerlei Einfluss auf die Kupferlegierungen.

Alle Versuche zeigen:

- eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Laboratorien für alle Werkstoffe,

Die Begründung zur Verwendung des MCS ist die, die korrekte Ausführung der Extraktion und der folgenden analytischen Untersuchungen nachzuweisen. Der Ringversuch ergab folgende Randbedingungen für den erfolgreichen Test der vorgeschlagenen MCS:

- Bei der ersten Extraktion:
Pb-Konzentration > 200 mg/l
- Bei der fünften Extraktion:
Pb-Konzentration < 5 mg/l

Der nächste Schritt war nun, die Eignung der Methode für die üblichen Legierungen, die für den Einsatz im Trinkwasser verwendet werden, nachzuweisen und Randbedingungen für die Bestimmung der Bleimengen auf den Oberflächen von Proben zu ermitteln. Dazu wurden weitere Proben aus drei Werkstoffen (Rotguss, Messing und DR-Messing) hergestellt (siehe Tabelle 1). Die innere Geometrie entsprach der der MCS aus dem ersten Ringversuch. Es wurden verschiedene Werkstoffe mit unterschiedlichen Oberflächenzuständen untersucht. Die Proben wurden in vier verschiedenen Oberflächenzuständen hergestellt:

- bearbeitet,
 - im Gusszustand,
 - bearbeitet und gewaschen,
 - im Gusszustand und gewaschen
- Die Reinigung der Oberfläche (Waschen) wurde in einem bereits eingeführten industriellen Prozess für alle Proben des 2. Ringversuchs durchgeführt. Der Prozess der Gebr.

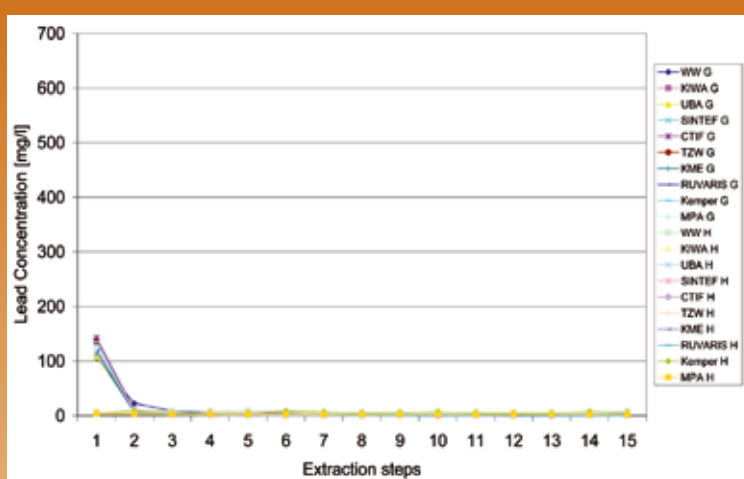


Bild 5: Messing Gusszustand (G)/ Gusszustand gewaschen (H) – Mittelwert von 2 Proben

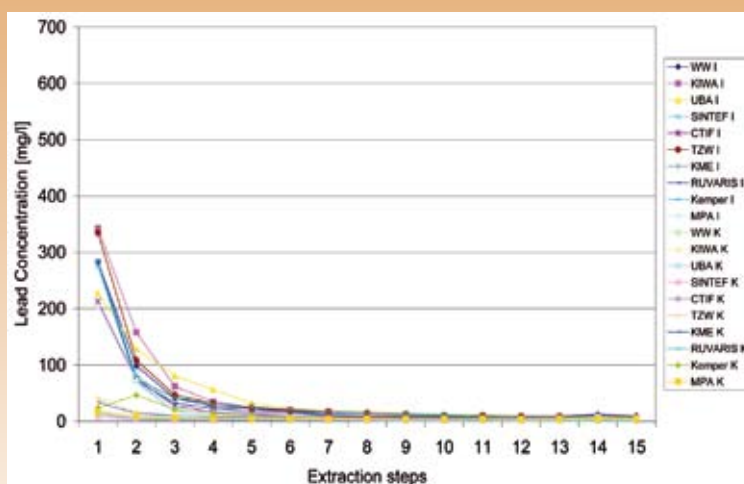


Bild 6: DR-Messing bearbeitet (I)/ DR-Messing bearbeitet gewaschen (K) – Mittelwert von 2 Proben



Bild 7: Proben und Probenvorbereitung

- hohe Bleikonzentrationen in den ersten drei Extrakten, wenn Blei auf der Oberfläche vorhanden ist,
- niedrige Werte für alle Proben nach der 5. Extraktion,
- deutlicher Nachweis des wirksamen Waschverfahrens für die meisten Proben. (Gegossene und gewaschene Proben ergeben leicht unterschiedliche Kurvenverläufe als bearbeitete gewaschene Proben).

Bearbeitete Proben geben weniger Blei ab als gegossene aus dem gleichen Werkstoff. Die Auswertung der Ergebnisse aller untersuchten Legierungen (Proben A-M) erlaubt die Schlussfolgerung, dass alles Blei auf den Oberflächen in den ersten fünf Extraktionsschritten entfernt wird. Die gemessene Bleikonzentration nach der 5. Extraktion bleibt auf einem weitgehend gleichen Niveau und entspricht der Bleiabgabe durch die Auflösung aus dem Werk-

stoff. Für alle untersuchten Legierungen stellt die Summe der ersten fünf Extraktionen den am besten geeigneten Parameter zur Beschreibung der Bleimenge auf der Oberfläche dar.

Schlussfolgerungen

Die Extraktionsversuche ergeben eine gute Übereinstimmung innerhalb und zwischen den beteiligten Laboratorien. Es wird nachgewiesen, dass die Methode geeignet ist, mit hoher Zuverlässigkeit die Bleimenge auf der Oberfläche von Kupferlegierungen zu bestimmen. Die Gesamtmenge an Blei auf den Oberflächen wird durch die ersten fünf Extraktionen entfernt. Sie ist für alle untersuchten Werkstoffgruppen geeignet. Die Differenzierung zwischen den Oberflächenzuständen gewaschen und nicht gewaschen war in allen Fällen möglich.

Die Ergebnisse der Extraktionsversuche legen nahe, dass die Summe der Bleiwerte der ersten fünf Extraktionen einen geeigneten Parameter zur Beschreibung der Bleimenge auf den Oberflächen der untersuchten Proben darstellt. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um diesen Parameter mit der Bleiabgabe aus realen Produkten korrelieren zu können.

- (1) J.W. Erning, *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin*
- (2) M. Ebner, *Wieland Werke AG, Ulm*
- (3) S. Priggemeyer, *KME AG, Osnabrück*
- (4) T. Rapp, *Umweltbundesamt, Bad Elster*

Neues Fachbuch: Elektronik in der Fahrzeugtechnik

Nicht zuletzt zeigen die Beiträge der vorliegenden *METALL*-Ausgabe, wie wichtig Metalle für die PKW-Elektronik sind. Den Hintergrund dazu liefert dieses aktuelle Buch: Es beschreibt den Entwicklungsprozess vom Teil über die Komponente bis zum komplexen Kfz-Elektroniksystem. Themen des Buches sind Leitungen, Kabelbäume, Steckverbinder, aber auch Energiespeicher, wie

Bleiakkumulatoren, Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren, Lithium-Ionen-Akkus, Natrium-Schwefel-Akkus oder Brennstoffzellen. Starter, Generatoren, Hybridfahrzeuge – ohne NE-Metalle sind sie nicht möglich. Doch trotz allem schafft der intensive Elektronik-einsatz aber auch neue Probleme. Das Buch vermittelt die Grundlagen, um zu verstehen, wie sich die Elektronik

im Kfz von anderen Anwendungen unterscheidet. Gleichzeitig wird an Beispielen die Komplexität realer Systeme im Fahrzeug vorgeführt und gezeigt, welche Anwendungen durch die Elektronik erst möglich werden.

Von K. Borgeest, Vieweg+Teubner, 2008, 346 S., Geb, ISBN: 978-3-8348-0207-1