

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 80105335.6

⑤① Int. Cl.³: **H 05 B 3/18, H 05 B 3/48**

㉔ Anmeldetag: 08.09.80

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **17.03.82**
Patentblatt 82/11

⑦① Anmelder: **ELPAG AG CHUR, Quaderstrasse 11,**
CH-7001 Chur (CH)

⑦② Erfinder: **Bleckmann, Ingo, Dr. Dipl.-Ing.,**
Ignaz-Rieder-Kai 11, A-5020 Salzburg (AT)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

⑦④ Vertreter: **Liedl, Gerhard et al, Steinsdorfstrasse 21-22,**
D-8000 München 22 (DE)

⑤④ **Rohrheizkörper.**

⑤⑦ Rohrheizkörper für elektrisch beheizte Haushaltgeräte, insbesondere für Boiler zur Warmwasserbereitung, Waschmaschinen und Geschirrspülmaschinen, welcher ein Mantelrohr aus einem Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl besitzt, wobei in die Oberfläche des Mantelrohrs eine Nickelschicht eindiffundiert ist.

EP 0 047 329 A1

- 1 -

Rohrheizkörper

- Die Erfindung betrifft einen Rohrheizkörper für elektrisch beheizte
- 5 Haushaltsgерäte, mit denen eine chlorionenhaltige Flüssigkeit erwärmt oder erhitzt wird, bestehend aus einer in Isoliermaterial eingebetteten elektrischen Heizwendel und aus einem Mantelrohr aus Chrom-Nickel-Stahl, dessen Oberfläche eine eindiffundierte Nickelschicht besitzt.
- 10 Aus der DE-AS 16 21 451 ist ein Verfahren zur Vermeidung von Spannungsrißkorrosion bei Gegenständen aus rostbeständigem Edelstahl mit einem Nickelgehalt von 8 - 12 % und einem Chromgehalt von 8 - 25 %, welche mit chlorionenhaltigem Wasser in Berührung kommen, bekannt, bei dem auf die Edelstahloberfläche eine Nickelschicht aufgebracht wird.
- 15 Die so beschichteten Gegenstände werden unter Schutzgas so lange auf einer Temperatur von 900 - 1200⁰ C gehalten, bis die Nickelschicht zumindest teilweise in die Edelstahloberfläche eindiffundiert ist. Durch dieses Verfahren wurde eine erhebliche Verbesserung der Lebensdauer von Rohrheizkörpern in Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen und
- 20 ähnlichen Geräten erreicht.

Einerseits sind nun die Anforderungen des Benutzers eines elektrischen Haushaltsgerätes an die Lebensdauer des Rohrheizkörpers gestiegen, d. h. es wird heute schon eine etwa zehnjährige durchschnittliche Lebensdauer erwartet. Andererseits sind die Rohrheizkörper durch die
5 zum Teil gesetzlich vorgeschriebenen Begrenzungen bei den Wasch- und Reinigungsmittel einer stärkeren Belastung ausgesetzt, so daß sich die Lebensdauer auch der nickeldiffundierten Rohrheizkörper verringert hat. Die genannten Belastungen sind vor allem auf zunehmende Kalkablagerungen auf den Rohrheizkörpern zurückzuführen. Bei Abplatzen der Kalk-
10 schichten wird die nickelangereicherte Oberfläche des Rohrheizkörpers nach und nach abgetragen. Eingehende Untersuchungen zeigten nun, daß bei der derzeitigen Betriebsart der genannten Haushaltsgeräte das Lochfraßproblem am Rohrheizkörper zunehmend Bedeutung gewonnen hat. Unter ungünstigen Betriebsbedingungen, d. h. je nach der Chlorionen-
15 konzentration des Waschwassers und der Kalkbildung wird mit dem Rohrheizkörper in vereinzelt Fällen nur eine Lebensdauer von drei bis vier Jahren erreicht. Auch wenn es sich hierbei um relativ geringe Stückzahlen handelt, schadet jedoch der Ausfall dem Ansehen des Geräteherstellers.

20

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, die Lebensdauer von Rohrheizkörpern in Haushaltsgeräten, bei der chlorionenhaltiges Wasser oder andere Flüssigkeiten erhitzt werden, erheblich zu verbessern.

25 Die Lösung der Aufgabe ergibt sich aus den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1. Die Unteransprüche beschreiben bevorzugte Ausführungsformen.

Die gemäß der Erfindung erzielte Verbesserung liegt über dem Faktor 10,
30 so daß sichergestellt ist, daß sämtliche Rohrheizkörper auch unter relativ ungünstigen Bedingungen eine Lebensdauer von weit über 10 Jahren erreichen.

Es ist zwar bekannt, daß Molybdänzusätze die Korrosionsbeständigkeit von Chrom-Nickel-Stählen verbessern können. Für den gemäß der Erfindung angestrebten besonderen Zweck sind jedoch an und für sich Molybdänzusätze nicht geeignet. Wird das Heizelement bei Temperaturen über 400° C betrieben, was in der Praxis bei Verkalkung oder
5 gleichzeitiger Verwendung als Trocknerelement, z. B. in einer Geschirrspülmaschine, eintritt, dann "rostet" die oxidierte Oberfläche und verschmutzt somit den Innenbehälter des jeweiligen Haushaltsgerätes. Im Zusammenwirken mit der eindiffundierten Nickelschicht wird
10 jedoch das Molybdän vor der Verzunderung und Verrostung geschützt. Andererseits wird die Lochfraßanfälligkeit der Oberfläche des Mantelrohres erheblich verringert. Es läßt sich nun darlegen, daß die meisten Spannungsrisse bei Rohrheizkörpern von Lochfraßstellen ausgehen, so daß sich damit auch die Spannungsrißanfälligkeit erheblich verringern
15 läßt.

Es sind zahlreiche Untersuchungen über die Korrosionsbeständigkeit von Chrom-Nickel-Stählen bekannt. Auch das Problem der Spannungsrißkorrosion und des Lochfraßes wurde eingehend untersucht. Die Unter-
20 suchungsergebnisse lassen sich jedoch nur bedingt auf das spezielle Gebiet des Rohrheizkörpers übertragen, da dort Anforderungen auftreten, die sich von den Anforderungen an andere Gegenstände aus Chrom-Nickel-Stahl wesentlich unterscheiden. Die Bildung von Belägen auf dem Rohrheizkörper ist vom Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht des Wassers abhängig und daher je nach den örtlichen Gegebenheiten sehr unterschiedlich.
25 Kurzzeitversuche in Lösungen, die wegen ihrer hohen Oxidationskraft ein relativ scharfes Prüfverfahren darstellen, z. B. in Lösungen aus 20 g NaCl 2,5 ml HCl konz. 5 ml H₂O₂, verdünnt auf 1 Liter, liefern zwar bestimmte Anhaltspunkte. Die Ergebnisse bei Langzeitversuchen
30 unter praktischen Betriebsbedingungen, z. B. in Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen, zeigen jedoch in den meisten Fällen, daß diese mit den theoretischen Voraussagen nicht übereinstimmen müssen.

Es ist nun überraschend, daß durch die Zugabe von 2 % Molybdän zu dem Chrom-Nickel-Stahl eine zeitliche Verzögerung des Lochfraßbeginns um einen Faktor von etwa 10 erreicht werden kann - selbstverständlich immer unter der Voraussetzung, daß die Oberfläche des Mantelrohrs, z. B. elektrolytisch, vernickelt wird und daß die Nickel-

5 schicht am besten vollständig in die Oberfläche des Mantelrohrs durch eine Hitzebehandlung eindiffundiert wird. Die Verbesserung scheint auf das Zusammenwirken mehrerer Faktoren zurückzuführen sein:

- 10 a) Durch das Eindiffundieren der Nickelschicht wird einem Abtrag derselben beim Abspringen der Kalkansätze entgegengewirkt.
- b) Eine Vernickelung wirkt sowohl gegen das Auftreten einer Spannungsrißkorrosion als auch gegen die Lochfraßbildung als anodischer
- 15 Schutz. Ein Korrosionsangriff wird daher stark verzögert. Dieser Mechanismus ist bei der Verwendung von Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen als Grundmaterial für das Mantelrohr erheblich gesteigert, da die Potentialdifferenz eindeutiger wird und sich somit das Nickel immer anodisch auflöst.
- 20 c) Bei den meisten Betriebsbedingungen des Rohrheizkörpers würde das Molybdän an der Oberfläche oxidieren. Abgesehen von der Verschmutzungsgefahr z. B. der Wäsche in Waschmaschinen, würde die auf die Molybdänzugabe zurückzuführende erhöhte Schutzwirkung
- 25 gegen den Korrosionsangriff entfallen. Wenn der Lochfraß jedoch erst einmal punktförmig eingesetzt hat, läuft er durch weitere Oxidation des Molybdänzusatzes fort und bildet die Ausgangsstelle gegebenenfalls für einen Spannungsriß. Die eindiffundierte Nickelschicht schützt nun ihrerseits den Molybdänzusatz vor Oxidation.

- d) Bei dem Eindiffundieren der Nickelschicht wandern umgekehrt Bestandteile aus dem Grundmaterial in die Oberflächenzone. Es ergeben sich dementsprechend unter der Oberfläche Kristallstrukturen mit sehr unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen Nickel, Molybdän, Chrom und Eisen. Ein bestimmter Korrosionsangriff kann nun immer nur so weit laufen, bis er auf eine Kristallstruktur stößt, die immun gegen den Angriff ist.

Die neuartige Kombination "eindiffundierte Nickelschicht in ein Mantelrohr aus Chrom-Nickel-Molybdänstahl" erweist sich hinsichtlich der Lebensdauer auch den hochwertigsten Stählen, die bisher für den angegebenen Zweck eingesetzt wurden, überlegen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Einsatz sehr hochlegierter Stähle einerseits aus Kostengründen und andererseits wegen der für Mantelrohre von Rohrheizkörpern erforderlichen Bearbeitungen meistens ausscheidet. Zu letzteren zählt beispielsweise das Zuschweißen des Mantelrohres, das Biegen des Rohrheizkörpers sowie eventuell erforderliche Löt- oder Schweißarbeiten zur Verbindung desselben mit anderen Teilen.

Besonders kritisch war bisher der Betrieb von Rohrheizkörpern in Boilern zur Warmwasserbereitung. Dort konnte auch mit Rohrheizkörpern, bei denen das Mantelrohr aus Chrom-Nickel-Stahl mit 18 Cr und 10 Ni bestand und die mit einer Nickelschicht von 15 µm Stärke mit anschließendem Eindiffundieren vernickelt wurden,

25

- 1 -

Patentansprüche:

1. Rohrheizkörper für elektrisch beheizte Haushaltsgeräte, mit denen eine chlorionenhaltige Flüssigkeit erwärmt oder erhitzt wird, bestehend
5 aus einer in Isoliermaterial eingebetteten elektrischen Heizwendel und aus einem Mantelrohr aus Chrom-Nickel-Stahl, dessen Oberfläche eine eindiffundierte Nickelschicht besitzt, dadurch gekennzeichnet,

daß zur zeitlichen Verzögerung eines Lochfraßbeginns das Mantelrohr
10 zusätzlich mit Molybdän legiert ist, welches durch Nickelanreicherung an der Oberfläche des Mantelrohres vor Verzunderung und durch die anodische Schutzwirkung vor Naßkorrosion geschützt wird.
2. Rohrheizkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 daß das Mantelrohr aus einer Legierung 18 Cr, 12 Ni, 1,5 - 4 Mo, vorzugsweise 18 Cr, 12 Ni, 2 Mo, besteht.
3. Rohrheizkörper nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
20 zeichnet,

daß die Stärke der auf die Oberfläche des Mantelrohres aufgetragenen Nickelschicht vor dem Eindiffundieren derselben 5 - 50 μm , vorzugsweise 15 μm , beträgt.

4. Rohrheizkörper nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Mantelrohr eine Drahtwendel, vorzugsweise aus einer Nickellegierung, trägt, welche als Opferanode wirkt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0047329

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 5335

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>DE - A - 2 439 739 (CERU)</u> * Seite 2, letzter Abschnitt; Seite 3, Zeilen 6 bis 13 *	1	H 05 B 3/18 3/48
	--		
	<u>FR - A - 2 392 162 (ELPAG CHUR)</u> * Seite 4, Zeilen 32 bis 40; Seite 6, Zeilen 13 bis 17 * & DE - A - 2 723 640	1,3	
	--		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	<u>FR - A - 1 138 077 (MOND NICKEL)</u> * Seite 1, linke Spalte, letzter Abschnitt; rechte Spalte, Zeilen 1 bis 24 *	1,3	H 05 B 3/18 3/48 3/78
	--		
	<u>FR - A - 2 270 752 (ELPAG CHUR)</u> * Seite 1, Zeilen 26 bis 39; Seite 3, Zeilen 8 bis 24 * & DE - A - 2 422 513	4	

			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	13.05.1981	RAUSCH	