

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 667 403 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.05.1997 Patentblatt 1997/21

(51) Int Cl.⁶: **C25D 7/06, C22F 1/08, C25D 5/34, C25D 3/30, C23C 2/08, C23C 2/40**

(21) Anmeldenummer: **95101331.7**

(22) Anmeldetag: **01.02.1995**

(54) Verfahren zur Herstellung von verzinnnten Bändern oder Blechen aus Kupfer oder einer Kupferlegierung

Method of manufacturing tin plated strips or plates of copper or copper alloy

Procédé pour la fabrication de bandes ou de feuilles de cuivre ou à base d'un alliage de cuivre étamé

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI MC NL PT SE

(30) Priorität: **15.02.1994 DE 4404699**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.08.1995 Patentblatt 1995/33

(73) Patentinhaber: **KM Europa Metal Aktiengesellschaft D-49023 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:
• **Biederer, Hans Hermann D-49088 Osnabrück (DE)**
• **Hoveling, Stefan D-49078 Osnabrück (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
• **CHEMICAL ABSTRACTS, Band 118, Nr. 26, 28. Juni 1993, Columbus, Ohio, USA NAKAJIMA T. et al.: "Manufacture of zinc-containing copper alloy materials having tin coatings" Seite 312, Nr. 259 468d; & JP-A-04 314 875**
• **CHEMICAL ABSTRACTS, Band 117, Nr. 14, 05. Oktober 1992, Columbus, Ohio, USA ITO H. "Manufacture of lead-clad copper sheets" Seite 316, Nr. 135 951r; & JP-A-04 089 184**

• **CHEMICAL ABSTRACTS, Band 114, Nr. 8, 25. Februar 1991, Columbus, Ohio, USA ASANO K. et al. "Tin or solder plated copper or its alloy resistant to thermal peeling" Seite 603, Nr. 71 150g; & JP-A-02 145 792**
• **CHEMICAL ABSTRACTS, Band 112, Nr. 4, 22. Januar 1990, Columbus, Ohio, USA MASUDA T. et al.: "Manufacturing of copper or its alloy article by electroplating with tin or its alloy and reflowing" Seite 429, Nr. 27 251a; & JP-A-01 159 397**
• **CHEMICAL ABSTRACTS, Band 110, Nr. 26, 26. Juni 1989, Columbus, Ohio, USA SO H. et al. "Manufacture of copper alloys with excellent adhesion of tin or tin alloy coating layer at high temperatures" Seite 268, Nr. 235 931h & JP-A-63 262 448**
• **CHEMICAL ABSTRACTS, Band 105, Nr. 26, 29. Dezember 1986, Columbus, Ohio, USA ARAKIDA Y. et al.: "Manufacture of copper-tin alloy materials by electroplating" Seite 270, Nr. 231 139e; & JP-A-61 147 861**
• **CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, Nr. 22, 30. Mai 1983, Columbus, Ohio, USA TAMAGAWA KIKAI K.K.: "Copper and copper alloy for electroplating use" Seite 535, Nr. 188 066b; & JP-A-57 203 792**
• **CHEMICAL ABSTRACTS, Band 97, Nr. 10, 06. September 1982, Columbus, Ohio, USA FURUKAWA ELECTRIC CO.,LTD.: "Electrodeposition of copper-tin composite" Seite 629, Nr. 81 784m; & JP-A-82 067 186**

EP 0 667 403 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von verzinnten Bändern oder Blechen aus Kupfer oder einer Kupferlegierung. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung von verzinntem bandförmigem Halbzeug im Baubereich, insbesondere für die Dachabdeckung oder Fassadenbekleidung.

Unter normalen atmosphärischen Bedingungen bildet sich auf der Oberfläche von metallblankem Kupfer eine festhaftende und beständige Deckschicht, die sich infolge der Reaktion des Kupfers mit Feuchtigkeit und/oder Luft-sauerstoff teilweise erst mit großer Zeitverzögerung zu einer gleichmäßigen Braunfärbung weiter entwickelt.

Für die unterschiedlichen Anwendungsfälle, insbesondere im Baubereich, besteht jedoch vielfach der Wunsch nach dekorativen mattsilberfarbigen Oberflächen, die von einer Bewitterung oder einer Behandlung mit chemischen Lösungen unabhängig sind. Ferner soll sich das Aussehen der Oberfläche weder durch Handhabung bei der Montage noch durch Bewitterung wesentlich verändern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem das optische Erscheinungsbild der Oberflächen von bandförmigem Halbzeug aus Kupfer oder einer Kupferlegierung verbessert werden kann. Ferner soll die relativ große Empfindlichkeit der Oberflächen gegen mechanische und chemische Beeinträchtigungen verringert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das bandförmige Kupferhalbzeug zunächst mittels einer texturierten Arbeitswalze zur Einstellung einer im Bereich von 3 bis 12 μm liegenden mittleren Rauhtiefe gewalzt und dann kontinuierlich mit Zinn oder einer Zinnbasislegierung beschichtet wird und wobei das Verhältnis von mittlerer Rauhtiefe zu Dicke der Zinnschicht größer als 1,2, vorzugsweise größer als 2 ist.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind durch die Merkmale der Unteransprüche 2 bis 5 gekennzeichnet. Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet für das oberflächenveredelte bandförmige Halbzeug ist in Anspruch 6 angegeben.

Mit Hilfe der Maßnahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es in überraschend einfacher Weise ein oberflächenveredeltes bandförmiges Halbzeug aus Kupfermaterial zu erzeugen, das zumindest auf der strukturierten Bandoberfläche ein mattes silberfarbiges Aussehen aufweist.

Anhand einiger Ausführungsbeispiele wird die Erfindung im folgenden noch näher erläutert.

Die Oberfläche eines kaltgewalzten und gegebenenfalls entfetteten Bands aus SF-Cu mit einer Dicke von 0,72 mm und einer Breite von 670 mm wurde in einem Duogerüst einseitig mit einer texturierten Arbeitswalze aufgeraut. Die im wesentlichen regelmäßig texturierte Oberfläche des Kupferbands wies nach der Walzbehandlung eine mittlere Rauhtiefe von etwa 5 μm auf. Das Kupferband wurde dann mit einer galvanisch aufgetragenen Reinzinnschicht von 1,2 μm Dicke beschichtet.

Die Beschaffenheit der auf die texturierte Bandoberfläche aufgetragenen relativ dünnen Reinzinnschicht ist sehr gleichmäßig mattglänzend, unempfindlich in der Handhabung und erweist sich auch optisch als ausreichend deckend. Die ebenfalls beschichtete nichttexturierte Bandrückseite weist dagegen ein hohes Lichtreflexionsvermögen auf. Bei der Handhabung verbleiben auffällige Fingerspuren und daraus resultierende ungleichmäßige Verfärbungen der Oberfläche. Auf der Bandrückseite stören diese Nachteile jedoch nicht.

Eine metallographische Untersuchung der Mikrostruktur der Zinnschicht zeigte eine gleichmäßige Verteilung der Zinnteilchen auf dem texturierten Trägerwerkstoff.

In Abwandlung des Ausführungsbeispiels wurden vier weitere Walzmaterialproben mit auf unterschiedlichem Wege texturierten Arbeitswalzen einseitig aufgeraut. Es standen sowohl Arbeitswalzen zur Verfügung, deren Oberfläche durch Laser- oder Elektronenstrahlbehandlung texturiert waren als auch solche, deren Rauheitsstruktur durch das Funkenerodierverfahren erzeugt wurde. Die Beschichtung mit Reinzinn erfolgte jeweils auf galvanischem Wege.

Die Meßergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt. Die mittlere Rauhtiefe (Mittenrauhwert R_a) wurde sowohl in Walzrichtung (L) als auch quer zur Walzrichtung (Q) gemessen.

Probe	Prüfrichtung	Rauhtiefe (μm)	Schichtdicke (μm)
1	L	3,2	2,0
	Q	4,2	
2	L	5,0	2,5
	Q	5,4	
3	L	11,5	4,0

EP 0 667 403 B1

(fortgesetzt)

Probe	Prüfrichtung	Rauhtiefe (μm)	Schichtdicke (μm)
	Q	11,7	
1	L	7,0	2,0
	Q	7,5	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von verzinnenden Bändern oder Blechen aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, **gekennzeichnet durch** die Kombination folgender Verfahrensschritte:

- Das bandförmige Kupferhalbzeug wird mittels einer texturierten Arbeitswalze zur Einstellung einer im Bereich von 3 bis 12 μm liegenden mittleren Rauhtiefe gewalzt.
- Kontinuierliche Beschichtung des bandförmigen Kupferhalbzeugs mit Zinn oder einer Zinnbasislegierung mit der Maßgabe, daß das Verhältnis von mittlerer Rauhtiefe zu Dicke der Zinnschicht größer als 1,2, vorzugsweise größer als 2 ist.

2. Verfahren zur Herstellung von verzinnenden Bändern oder Blechen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mechanische Oberflächenbehandlung mindestens einer Bandseite mittels einer durch Laser- oder Elektronenstrahlbehandlung texturierten Walze durchgeführt wird.

3. Verfahren zur Herstellung von verzinnenden Bändern oder Blechen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beschichtung mit Zinn oder einer Zinnbasislegierung galvanisch erfolgt.

4. Verfahren zur Herstellung von verzinnenden Bändern oder Blechen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Zinn oder eine Zinnbasislegierung auf schmelzflüssigem Wege aufgebracht wird.

5. Verfahren zur Herstellung von verzinnenden Bändern oder Blechen nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dicke der Zinnschicht etwa 1 bis 8 μm beträgt.

6. Verwendung eines gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten bandförmigen Halbzeugs als Material für die Dachabdeckung oder Fassadenbekleidung.

Claims

1. Process for the manufacture of tinned strips or sheets of copper or a copper alloy, characterised by the combination of the following process steps:

- The copper semi-product in strip form is rolled by means of a textured working roller to produce a mean peak-to-valley height lying in the range from 3 to 12 μm .
- Continuous coating of the copper semi-product in strip form with tin or a tin-based alloy so that the ratio of the mean peak-to-valley height to the thickness of the coating of tin is greater than 1.2, preferably greater than 2.

2. Process for the manufacture of tinned strips or sheets according to claim 1, characterised in that the mechanical surface treatment of at least one side of the strip is carried out by means of a roller textured by laser or electron beam treatment.

3. Process for the manufacture of tinned strips or sheets according to claim 1, characterised in that the coating with tin or a tin-based alloy is effected galvanically.

4. Process for the manufacture of tinned strips or sheets according to claim 1, characterised in that in or a tin-based

alloy is applied by fusion.

5. Process for the manufacture of tinned strips or sheets according to claim 3 or 4, characterised in that the thickness of the coating of tin is approximately 1 to 8 μm .

5 6. Use of a semi-product in strip form manufactured according to the process as in one of claims 1 to 5 as a material for roof covering or façade cladding.

10 **Revendications**

1. Procédé de fabrication de bandes ou de tôles étamées en cuivre ou en un alliage de cuivre, caractérisé par la combinaison des étapes de procédé suivantes :

15 - le produit semi-fini en cuivre en forme de bande est laminé au moyen d'un cylindre de travail texturé pour ajuster une profondeur de rugosité de surface moyenne dans la gamme de 3 à 12 μm ,
- recouvrement continu au produit semi-fini en cuivre sous forme de bande avec de l'étain ou un alliage à base d'étain, sous réserve que le rapport de la profondeur moyenne de rugosité à l'épaisseur de la couche d'étain soit supérieur à 1,2, de préférence supérieur à 2.

20 2. Procédé de fabrication de bandes ou tôles étamées selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement mécanique superficiel est réalisé au moins sur une face de la bande au moyen d'un cylindre texturé par traitement au faisceau laser ou au faisceau électronique.

25 3. Procédé de fabrication de bandes ou tôles étamées selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement avec de l'étain ou un alliage à base, d'étain a lieu par galvanisation.

30 4. Procédé de fabrication de bandes ou tôles étamées selon la revendication 1, caractérisé en ce que de l'étain ou un alliage à base d'étain est appliqué par des moyens de fusion.

35 5. Procédé de fabrication de bandes ou tôles étamées selon les revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche d'étain se monte à environ 1 jusqu'à 8 μm .

40 6. Utilisation d'un semi-produit en bande fabriqué conformément au procédé selon une des revendications 1 à 5, en tant que matériau pour le recouvrement d'un toit ou le revêtement d'une façade.

45

50

55