

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 864 667 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.09.1998 Patentblatt 1998/38

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 2/02**, C23C 2/38,
C23C 2/28, C23C 2/08

(21) Anmeldenummer: 98103665.0

(22) Anmeldetag: 03.03.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 13.03.1997 DE 19710294

(71) Anmelder: **Wieland-Werke AG**
89070 Ulm (DE)

(72) Erfinder:
• **Müller, Gert, Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.**
89233 Neu-Ulm (DE)
• **Poletek, Leszek, Dr.-Ing.**
89077 Ulm (DE)
• **Dressel, Harald**
89269 Vöhringen (DE)
• **Schneider, Traugott**
89075 Ulm (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Rohres

(57) Zur Verbesserung der Haftung einer Zinn- oder Zinnlegierungsschicht (5) auf der Innenoberfläche eines Installationsrohres (1) aus Kupfer oder einer Kupferlegierung wird erfindungsgemäß:

a) im Rohrinnen eine reduzierende Gasatmosphäre eingestellt,

b) das Rohr (1) für 0,5 bis 60 min auf eine Tempe-

ratur T von 220 bis 300 °C erwärmt,

c) die Zinnschicht (5) mittels Durchleiten flüssigen Zinns (4) auf die Innenoberfläche des Rohres aufgebracht und

d) das Rohr (1) schnell abgekühlt.

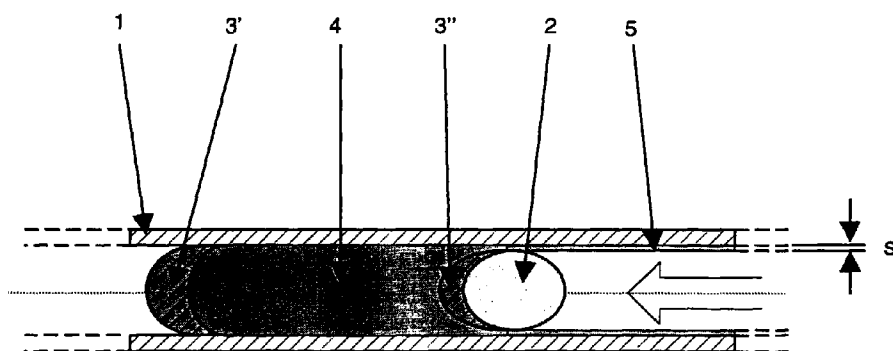


Fig.2b

EP 0 864 667 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Anwendung eines Verfahrens zur Herstellung eines Metallrohres mit einer verzinn- 5 ten Innenoberfläche auf Installationsrohre aus Kupfer oder einer Kupferlegierung.

Treten Kupfer oder Kupfer-Legierungen in Kontakt mit Wasser, so geht eine gewisse Kupfer-Menge in Lösung. Das Inlösungsgehen von Kupfer, insbesondere in Trinkwasserinstallationen, wird aber in letzter Zeit mit Hinblick auf ein gesteigertes Umweltbewußtsein und gesundheitliche Aspekte zunehmend diskutiert. Eine Absenkung des derzeit noch gültigen Richtwertes von 3 mg Cu/l nach 12 h Stagnation in der deutschen Trinkwasser- 10 verordnung bzw. die Festsetzung eines europäischen niedrigeren Grenzwertes ist in absehbarer Zeit wahrscheinlich. Im allgemeinen wird der oben angegebene Richtwert nicht erreicht oder überschritten. Ausnahmen ergeben sich unter Umständen bei Neuinstallationen oder ungünstigen Wasserqualitäten.

Es sind mehrere Veröffentlichungen bekannt, in denen von Korrosionsschutzschichten auf Rohrin- 15 nenflächen berichtet wird. Hierbei handelt es sich u. a. um vergleichsweise dicke metallische Beschichtungen von ca 1 bis 200 µm, vorzugsweise aus Zinn, das durch chemische Abscheidung (EP-OS 0.503.389, JP-OS 4-45.282) aufgebracht wird. Damit besteht die Gefahr, daß chemische Rückstände auf der Rohrin- 20 nenoberfläche verbleiben, die evtl. in das Trinkwasser übergehen können.

Weiterhin ist aus der DE-OS 3.823.309 ein Verfahren zur Herstellung von Metallrohren, die mit Zinn oder auf Zinn basierenden Legierungen beschichtet sind, bekannt, bei dem nach einer Verfahrens-Variante vor- 25 wiegend Stahlrohre in einer reduzierenden Gasatmosphäre mittels eines Hochfrequenzofens auf eine Temperatur von über 1.000 °C erwärmt werden müssen. Dabei soll das Beschichtungsmaterial in Form von Draht, Blech oder Pulver eingebracht werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Ver- 30 fahren der genannten Art zum Zweck der Verbesserung der Haftung der Zinnschicht auf der Innenoberfläche des Rohres so zu variieren, daß es in einfacher Weise auf Installationsrohre aus Kupfer oder einer Kupferlegierung angewandt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe werden die in Anspruch 1 genannten Verfahrensschritte angewendet.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden überraschenderweise eine Desoxidation und eine Akti- 35 vierung der Rohrinneoberfläche erreicht, wobei insbes. auch Reste der Ziehmittel beseitigt werden, so daß eine vollflächige Zinnschicht definierter Dicke resultiert. Diese Schicht ist auch dicht, d. h. es treten keine durchgehenden Poren auf.

Zwischen Rohrinneoberfläche und der Zinnschicht bildet sich eine intermetallische Phase (IMP) aus, die für gute Haftungsbeständigkeit der Zinnschicht auf der Rohrinneoberfläche sorgt.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens ergeben sich aus den Verfahrensschritten nach den Ansprüchen 2 bis 11.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Es zeigt

- Fig. 1 schematisch den erfindungsgemäßen Ver- 40 fahrensablauf für ein Kupferrohr in Form eines Coils oder einer Stange und
Fig. 2 den Einsatz eines Abstreifers bei der Verzinnung.

In Fig. 2a/2b wird die Verzinnung der Innenoberfläche eines Kupferrohres 1 mittels eines Abstreifers 2 in Form einer Kugel gezeigt (Fig. 2a: Ausgangszustand; Fig. 2b: Betriebszustand). Ein zwischen zwei Stopfen 3', 3" angeordneter Vorrat flüssigen Zinns 4 wird mittels des kugelförmigen Abstreifers 2 aus flexiblem Material, insbes. Silikon, unter Einfluß von Gas oder Wasser in Pfeilrichtung durch das Rohr 1 getrieben. Im Ausgangs- 15 zustand ist der Durchmesser d des kugelförmigen Abstreifers 2 größer als der Innendurchmesser D_i des Rohres 1. Nach Einsatz in das Rohr 1 wird der Abstreifer 2 auf den Durchmesser d^* zusammengedrückt.

Die gewünschte Dicke S der Schicht 5 wird beein- 20 flußt durch die geometrischen Verhältnisse, den Verformungswiderstand des Abstreifermaterials und die Geschwindigkeit, mit welcher der Abstreifer 2 durch das Rohr 1 getrieben wird.

Zahlenbeispiel:

Ein 25 m langer coil eines Kupferrohres der Abmes- 35 sung 15 x 1 mm wurde in einem Ofen 30 min mit Stickstoff durchgespült. Konvektives Aufheizen erfolgte für 40 min auf eine Temperatur $T = 240$ °C.

Die Stopfen aus Fasermaterial hatten einen Durch- 40 messer von 14 mm und eine Länge von 20 mm.

Als Abstreifer wurde eine Silikon-Kugel mit einem Ausgangsdurchmesser $d = 13,4$ mm verwendet. Die verbrauchte Zinnmenge betrug 120 g. Die Kühlzeit betrug 50 min.

Es wurden einwandfreie Zinnschichten der Dicke $S = 2,5$ bis 22 µm erzielt.

Patentansprüche

1. Anwendung eines Verfahrens zur Herstellung eines Metallrohres (1) mit einer verzinn- 50 ten Innenoberfläche, bei dem
- a) im Rohrinneinneren eine reduzierende Gasatmosphäre vorliegt,
 - b) das Rohr (1) erwärmt,

c) die Innenoberfläche mit einer Schicht gleichförmiger Dicke S im μm -Bereich verzinnt und

d) das Rohr (1) schnell abgekühlt wird,

auf ein Installationsrohr (1) aus Kupfer oder einer Kupferlegierung zum Zweck der Verbesserung der Haftung der Zinn- oder Zinnlegierungsschicht (5) auf der Innenoberfläche des Rohres (1), mit der Maßgabe, daß im Verfahrensschritt b) das Rohr (1) für 0,5 bis 60 min auf eine Temperatur T von 220 bis 300 °C erwärmt wird und daß im Verfahrensschritt c) die Zinnschicht (5) mittels Durchleiten flüssigen Zinns (4) auf die Innenoberfläche des Rohres (1) aufgebracht wird.

2. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 für den Zweck nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung induktiv, konduktiv oder konvektiv erfolgt.

3. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2 für den Zweck nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung auf eine Temperatur T von 230 bis 260 °C erfolgt.

4. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 für den Zweck nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als reduzierende Gasatmosphäre Wasserstoff oder ein Wasserstoff-Stickstoff-Gasgemisch verwendet wird.

5. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 für den Zweck nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Zinn (4) mittels eines Abstreifers (2) aus flexiblem Material, dessen Durchmesser d im Ausgangszustand gleich oder größer ist als der Innendurchmesser D_i des Rohres (1), durch das Rohr (1) getrieben wird.

6. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 5 für den Zweck nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine zwischen Zwei Stopfen (3', 3'') befindliche Charge flüssigen Zinns (4) durch das Rohr (1) getrieben wird.

7. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 5 oder 6 für den Zweck nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstreifer (2) unter Einfluß von Gas oder Wasser bewegt wird.

8. Anwendung des Verfahrens nach einem oder meh-

ren der Ansprüche 5 bis 7 für den Zweck nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Abstreifer (2) eine Kugel, vorzugsweise aus Silikon, verwendet wird.

9. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 für den Zweck nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine 2 bis 100 μm dicke Zinnschicht (5) aufgebracht wird.

10. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 9 für den Zweck nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine 2 bis 20 μm dicke Zinnschicht (5) aufgebracht wird.

11. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 für den Zweck nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 100 °C/min erfolgt.

12. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 11 für den Zweck nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung mittels Gas oder Wasser erfolgt.

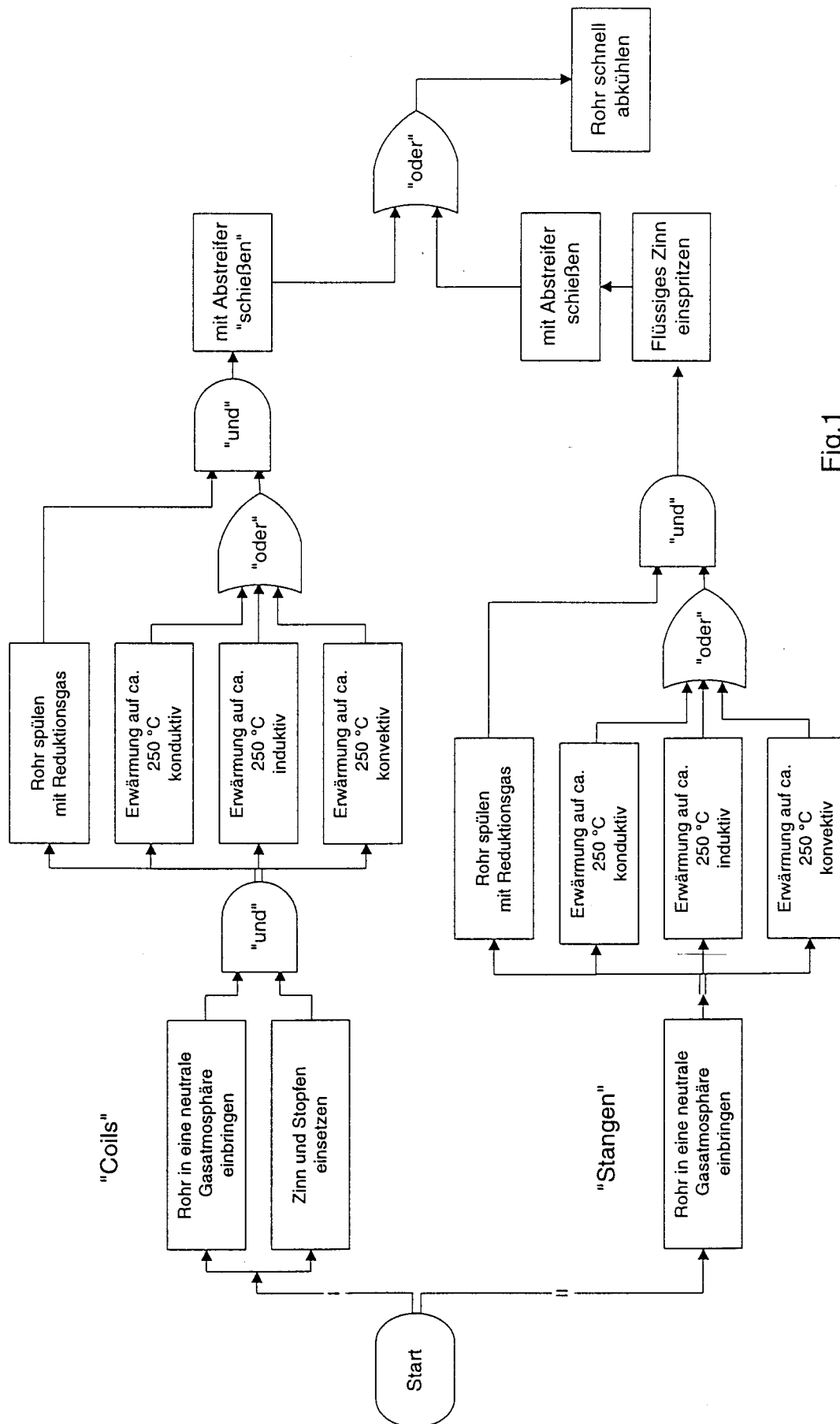


Fig. 1

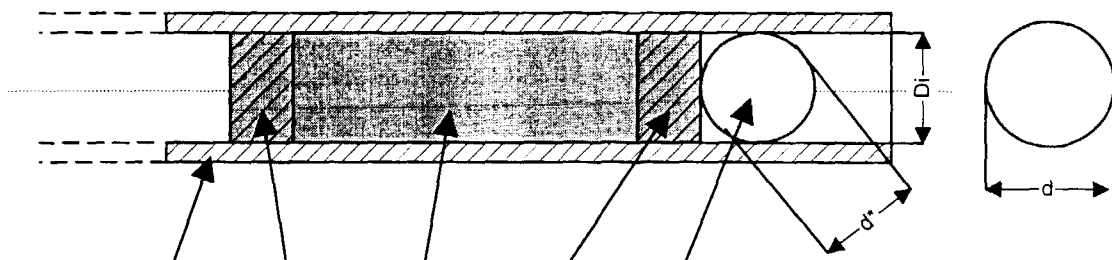


Fig. 2a

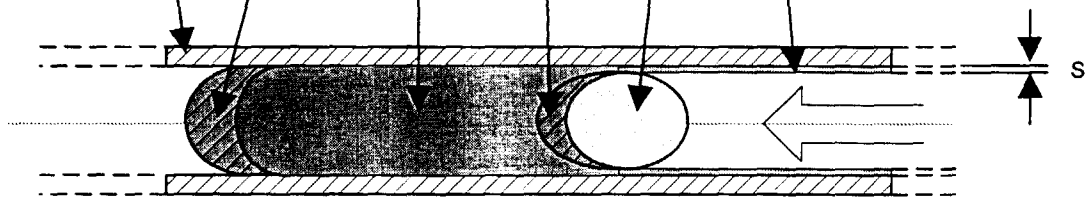


Fig. 2b



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 3665

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X,D	DE 38 23 309 A (USUI KOKUSAI SANGYO KK) 19.Januar 1989 * Spalte 2, Zeile 20-34 * * Spalte 4, Zeile 16-34 * * Spalte 5, Zeile 54-68 * * Spalte 6, Zeile 62-68 * * Anspruch 1 *	1,2	C23C2/02 C23C2/38 C23C2/28 C23C2/08
A	---	3-12	
A	EP 0 480 739 A (TOTOKU ELECTRIC) 15.April 1992 ---		
A	US 4 490 411 A (FEDER DARRYL) 25.Dezember 1984 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23C
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	1.Juli 1998	Joffreau, P-0	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)