

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 979 688 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.02.2000 Patentblatt 2000/07

(51) Int Cl.7: **B21C 37/06**, B21C 1/22,
B21B 23/00, C25D 7/04

(21) Anmeldenummer: **98112609.7**

(22) Anmeldetag: **08.07.1998**

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

(71) Anmelder: **MKM Mansfelder Kupfer und Messing
GmbH**
06333 Hettstedt (DE)

(72) Erfinder:
• **Pohl, Bernd Dipl.-Ing.**
06333 Welfesholz (DE)

• **Unger, Andreas Dr.-Ing.**
06333 Walbeck (DE)
• **Stock, Marlies Dipl.-Ing.**
06333 Walbeck (DE)
• **Mattern, Uwe Dipl.-Ing.**
12621 Berlin (DE)

(74) Vertreter: **Tragsdorf, Bodo, Dipl.-Ing.**
Patentanwalt
Heinrich-Heine-Str. 3
06844 Dessau (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Kupferrohren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kupferrohren mit einer innenverzinnten Oberfläche.

Ausgehend von den Nachteilen des bekannten Standes der Technik soll ein Verfahren geschaffen werden, das sich durch eine effektive Betriebsweise auszeichnet, mit dem innerhalb einer technologischen Linie alle marktgängigen Sortimente für Installationsrohre herstellbar sind und mit dem am Fertigrohr eine ausreichend dicke und dichte Zinnschicht erzielbar ist, die die Anforderungen der geltenden Normvorschriften für die Kupfermigration erfüllt.

Als Lösung wird vorgeschlagen,

a) ein gerades Vorrohr mit einer Länge bis zu 15 m und einer im wesentlichen konstanten Wanddicke von 2 bis 15 mm und einem maximalen Außendurchmesser bis zu 150 mm hergestellt wird,

b) anschließend die Innenseite des Vorrohres durch elektrolytische Zerlegung einer Zinnsalzlösung mit einer Zinnschichtdicke von 20 bis 500 µm galvanisch beschichtet wird und

c) abschließend das innenverzinnte Vorrohr in mehreren Reduktionsstufen zu Fertigrohren mit einer im wesentlichen konstanten Zinnschichtdicke von 2 bis 50 µm umgeformt wird, und bezogen auf die Ausgangslänge des Vorrohres Fertigrohre mit einer bis zu 200 mal größeren Länge hergestellt werden.

EP 0 979 688 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kupferrohren mit einer innenverzinnten Oberfläche.

[0002] Installationsrohre, speziell für die Trinkwasserinstallation, werden aus nahtlos gezogenen SF-Cu-Rohren hergestellt. Diese Rohre erfüllen für weite Gebiete die Anforderungen der deutschen Trinkwasserverordnung, in der für Kupfer ein Richtwert von 3 mg/l angegeben ist. Im Zuge der Harmonisierung in der europäischen Gemeinschaft ist gemäß einer offiziellen Richtlinie des EG-Rates über die Qualitätsansprüche an für den menschlichen Verzehr bestimmtes Trinkwasser ein Grenzwert von 2 mg Cu/l festgelegt. Die Bestimmung des Kupferwertes im Trinkwasser erfolgt über einen festgelegten Zeitraum und einem Probenannahmeregime, welche in der noch als Entwurf vorliegenden DIN 5093 angegeben sind.

[0003] Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik gefertigte blanke Kupferinstallationsrohre erfüllen die Anforderungen der EU-Richtlinie für die meisten Wässer. In der Praxis treten aber auch Wässer auf, die zwar die Forderungen der Trinkwasserverordnung erfüllen, aber aufgrund von Schwankungen in der Wasserqualität zu Cu-Abgaben führen können, die den zulässigen Grenzwert überschreiten. Dies trifft besonders Wasserversorgungsgebiete, in denen der pH-Wert unter dem vorgeschriebenen pH-Wert von 6,5 liegt und/oder der Anteil an freier Kohlensäure, $KB_{8,4} > 1 \text{ mol/l}$, überschritten wird. Durch diese Verhältnisse bedingt, war in diesen Gebieten ein Einsatz von Kupferrohren generell verboten oder mit einem hohen Gewährleistungsrisiko durch erhöhte Lochkorrosionsgefahr verbunden. Zur Vermeidung des unmittelbaren Kontaktes zwischen Kupfer und Wasser wurden bereits verschiedene Lösungen zur Innenbeschichtung von Kupferrohren, wie z.B. mittels Zinn, vorgeschlagen. Aus der WO 96/28 686 ist ein Kupferrohr bekannt, das aus einer Legierung aus Cu sowie mindestens einem der Elemente Zn und Mn besteht, die einzeln oder zusammen in einer Gesamtmenge von 0,02 Gew.-% oder mehr in einer Kupferlegierung enthalten sind, um eine ϵ -Phase am Wachstum zu hindern. Auf die innere Oberfläche eines solchen Kupferrohres wird ein Sn-Schutzfilm mit einer durchschnittlichen Schichtdicke von 0,2 bis 4 μm aufgetragen.

[0004] Aus der DE 43 21 244 A1 ist ein Verfahren zur Innenbeschichtung von Kupferrohren bekannt, bei dem eine Beschichtung aus Zinnoxid und eine Diffusions-Zwischenschicht aus Kupfer/Zinn-alpha-Monophase gebildet wird, durch chemisches Verzinnen der inneren Oberfläche des Kupferrohres, Diffusionsglühen des Kupferrohres unter inerter Atmosphäre und einer oxidierenden thermischen Innenoberflächenbehandlung. Die Schichtdicke der Zinnoxidschicht beträgt 0,05 bis 0,5 μm und die der Diffusions-Zwischenschicht 5 bis 20 μm . Der chemische Verzinnungsprozeß besteht aus einer Entfettungsstufe, einer Durchspülung des Kupferrohres mit einer chemischen Verzinnungslösung und einer nachfolgenden Heißwasserspülung mit abschließender Trocknung an heißer Luft. Das nachfolgende Diffusionsglühen erfolgt bei Temperaturen von 450 bis 700 °C unter einer inerten Atmosphäre. Zur oxidierenden thermischen Innenoberflächenbehandlung wird ein Gasgemisch bei erhöhten Temperaturen eingesetzt, dessen Einwirkungszeit mindestens 5 min beträgt. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig und führt zu hohen Kosten der so hergestellten innenbeschichteten Kupferrohre.

[0005] In der EP 0 723 037 A1 ist ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung eines Installationsrohres aus Kupfer mit einer verzinnten Innenoberfläche beschrieben. Die innere Oberfläche des Kupferrohres wird in einem ersten Arbeitsgang chemisch verzinkt und abschließend wird das innenverzinnte Kupferrohr in seinem Querschnitt durch einen einzigen Fertigzug um mindestens 2 % verformt. Das chemische Verzinnen des Kupferrohres erfolgt im wesentlichen nach der in der DE 43 21 244 A1 beschriebenen Verfahrensweise. Es wird eine Reinzinnschicht mit einer Dicke von 0,5 bis 4 μm auf der Innenoberfläche des Kupferrohres gebildet. Die Verformung des innenbeschichteten Kupferrohres beträgt 5 bis 40 %. Durch den einzigen abschließenden Verformungszug findet eine Verdichtung der Zinnschicht statt. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht vor allem in folgendem. Das chemische Verzinnen des Kupferrohres erfordert mehrere Arbeitsschritte und ist relativ zeitaufwendig. Außerdem läßt sich nur eine begrenzte Schichtdicke erzielen, da nach Bildung einer geschlossenen Zinnschicht keine Abscheidung mehr stattfindet. Die maximale Obergrenze der erzielbaren Schichtdicke liegt bei ca. 5 μm . Die nachfolgende Verformung dient ausschließlich zur Verdichtung der Zinnschicht, um evtl. noch vorhandene Poren in der Zinnschicht zu schließen. Der in der Praxis anwendbare Verformungsgrad ist relativ gering, da ausgehend von der maximal erzielbaren Schichtdicke der Zinnschicht durch das chemische Verzinnen nach dem Verformungszug noch eine ausreichende Restzinnschichtdicke vorhanden sein muß, um die Abgabe von Kupferionen an das Trinkwasser auszuschließen.

[0006] Weitere Nachteile dieses Verfahrens sind die geringe Wirtschaftlichkeit und deren Beschränkung auf wenige Sortimente an Fertigrohren.

[0007] Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Kupferrohren mit einer innenverzinnten Oberfläche zu schaffen, das sich durch eine effektive Betriebsweise auszeichnet, mit dem innerhalb einer technologischen Linie alle marktgängigen Sortimente für Installationsrohre herstellbar sind und mit dem am Fertigrohr eine ausreichend dicke und dichte Zinnschicht erzielbar ist, die die Anforderungen der geltenden Normvorschriften für die Kupfermigration erfüllt.

[0008] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst. Geeignete Ausgestaltungsvarianten sind in den Ansprüchen 2 bis 13 angegeben.

[0009] Gemäß der vorgeschlagenen Verfahrensweise werden Vorrohre aus Kupfer oder Kupferlegierungen relativ großer Abmessungen in definierter Länge hergestellt, wie z.B. Kupferrohre mit einem Außendurchmesser von 85 mm und einem Innendurchmesser von 57 mm, vorzugsweise in einer Länge von 3 bis 6 m. Die Vorrohre können eine Länge von bis zu 15 m aufweisen und durch Strangpressen, Schrägwalzen, Gießen, Schweißen, Pilgem oder Ziehen hergestellt werden. Falls erforderlich können diese Herstellungsverfahren auch kombiniert angewendet werden, z.B. Strangpressen einer Rohrluppe, die dann anschließend durch Kaltpilgern zu dem zu beschichtenden Vorrohr umgeformt wird. Gegebenenfalls kann das noch nicht beschichtete Kupferrohr bei einer Temperatur oberhalb der Rekristallisationstemperatur des Kupfers weichgeglüht werden. An die Qualität der Vorrohre werden keine besonderen Anforderungen gestellt. Die Innenoberfläche der Vorrohre wird in einer gesonderten Beschichtungsanlage durch elektrolytische Zerlegung einer Zinnsalzlösung mit einer Zinnschicht galvanisch beschichtet. Die Beschichtungsanlage kann innerhalb einer Fertigungslinie integriert sein oder sich extern an einem gesonderten Standort befinden. Die an sich bekannte galvanische Beschichtung hat den Vorteil, daß mittels dieser relativ große Schichtdicken aufgetragen werden können, z.B. bis zu 500 µm. Ausgehend von den verfahrenstechnischen Parametern der galvanischen Beschichtung lassen sich je nach Anforderung beliebig unterschiedliche Schichtdicken erzielen. Ein Vorrohr der eingangs genannten Abmessungen hat nach dem Beschichten mit einer Zinnschicht mit einer Dicke von 300 µm ein Stückgewicht je Luppe von ca. 150 kg. Ein solches Vorrohr wird nachfolgend durch an sich bekannte Umformverfahren, wie Kaltpilgern und Ziehen mit fliegendem, halbfliegendem und/oder mit feststehendem Dorn innerhalb mehrerer Reduktionsstufen auf das Endmaß des Fertigrohres umgeformt. In Abhängigkeit von den jeweiligen Reduktionsstufen können aus einem Vorrohr verschiedene Sortimente an Fertigrohren hergestellt werden. Aus einem Vorrohr mit einer Länge von 5 m, einem Außendurchmesser von 85 mm und einer Wanddicke von 14 mm (85 x 14) sowie einer Innenverzinnung mit einer Schichtdicke von 300 µm können 370 m Fertigrohr (15 x 1) mit einer Zinnschichtdicke von 18 µm hergestellt werden. Ausgehend von den innenbeschichteten Vorrohren lassen sich Gesamtumformgrade bis zu 99,5 % Querschnittsabnahme realisieren.

[0010] Das vorgeschlagene Verfahren zeichnet sich durch eine besonders hohe Wirtschaftlichkeit und Flexibilität aus. Infolge der relativ geringen Kosten für die galvanische Beschichtung der Vorrohre und der aus diesen herstellbaren Mengen an Fertigrohren lassen sich die innenverzinnnten Fertigrohre besonders kostengünstig herstellen. Im Vergleich dazu führt eine chemische Verzinnung gemäß dem bekannten Stand der Technik mit einer abschließenden Umformung in einem Fertigzug bei wesentlich geringen Umformgraden zu erheblich höheren Kosten.

[0011] Aus den innenverzinnnten Vorrohren lassen sich auch Fertigrohre mit gerillter Innenfläche herstellen, wobei die Längsrillen während des letzten Umformzuges gebildet werden.

[0012] Die innenverzinnnten Fertigrohre können auch zur Herstellung von Formstücken, wie Muffen, T-Stücke, Redzierstücke oder Rohrbögen verwendet werden.

[0013] Durch die hohe Sn-Schichtdicke der Zinnschicht der Vorrohre und deren nachfolgenden mehrfachen Verdichtungen durch die einzelnen Reduktionsstufen der Umformprozesse wird auf der Innenoberfläche des Fertigrohres eine vergleichsweise relativ hohe Schichtdicke mit einer geschlossenen und dichten Schicht erzielt. Untersuchungen im Migrationstest ergaben nur sehr geringe Cu-Konzentrationen. Zwischen dem Basismetall und der Zinnschicht besteht am Fertigrohr eine feste Bindung ohne Bildung von Legierungsphasen. Das neue Verfahren erfordert keine speziellen anlagentechnischen Zusatzeinrichtungen und kann mittels einer bekannten galvanischen Beschichtungsanlage und der herkömmlichen Umformtechnik realisiert werden.

[0014] Das Verfahren ist zur Herstellung weicher, halbharter und harter innenverzinnter Kupferrohre geeignet.

[0015] Durch das Aufbringen einer relativ dicken Zinnschicht auf die innere Oberfläche der Vorrohre und deren nachfolgende Umformprozesse wird eine besonders wirtschaftliche Fertigung ermöglicht. So müssen z.B. zur Herstellung von 370 m Fertigrohr 15 x 1 nur 5 m Vorrohr verzinkt werden. Die Durchlaufzeiten und Ziehgeschwindigkeiten für die nachfolgenden Umformvorgänge entsprechen denen bei der Herstellung von Kupferrohren.

Beispiel 1 - Herstellung eines halbharten innenverzinnnten Kupferrohres 15 x 1

[0016] Auf einer herkömmlichen Strangpresse werden Kupferrohre mit einer Wanddicke von 14 mm und einem Außendurchmesser von 85 mm (85 x 14) in Längen von 5 m hergestellt. Diese sogenannten Vorrohre werden in einer Beschichtungsanlage galvanisch durch elektrolytische Zerlegung einer Zinnsalzlösung innenverzinkt, mit einer Schichtdicke von 300 µm. Die innenverzinnnten Vorrohre weisen ein Stückgewicht von ca. 130 kg/Rohr auf.

[0017] Die Verzinnung der Rohrluppen mit einer galvanisch abgeschiedenen Zinnschichtdicke von bis zum 500 µm bereitet in der Praxis keine Schwierigkeiten. Eine vorgefertigte innenverzinnnte Rohrluppe 85 x 14 als Vorrohr wird in einer ersten Reduktionsstufe auf einem Kaltpilgerwalzwerk auf ein Pilgermaß von 53 x 2,7 umgeformt. Die Länge des gewalzten Vorrohres beträgt 37 m, wobei ausgehend von der Rohrluppe 85 x 14 der Umformgrad bei 86 % liegt. Das gewalzte Vorrohr wird durch Ziehen mittels fliegendem Dorn innerhalb einer Ziehlinie in fünf weiteren Reduktions- bzw. Ziehstufen bei Ziehgeschwindigkeiten von 80 bis 130 m/min auf eine Abmessung von 17,5 x 0,9 gezogen. Während des Ziehvorganges erfolgt in an sich bekannter Weise eine Innen- und Außenschmierung des Vorrohres. Das gezogene

Vorrohr 17,5 x 0,9 hat eine Länge von 330 m. Der Umformgrad, ausgehend von dem gewalzten Vorrohr 53 x 2,7 beträgt 89 %. Das gezogene Vorrohr 17,5 x 0,9 wird anschließend mit einem Gasgemisch, bestehend aus 3 % Wasserstoff und als Rest Stickstoff, gespült und bei einer Temperatur oberhalb der Rekristallisationstemperatur von Kupfer, bei 450 °C, zwischengeglüht und auf einer Fertigziehmaschine in einer letzten Reduktionsstufe auf das endgültige Fertigmaß 15 x 0,93 mit einer Ziehgeschwindigkeit von 130 m/min gezogen. Der Umformgrad in der letzten Ziehstufe beträgt 12 %. Während des Ziehvorganges wird das Vorrohr außen geschmiert.

[0018] Es wird ein innenverzinnertes halbhartes Fertigrohr (15 x 1) in einer Länge von 370 m mit einer durchgehend konstanten Zinnschichtdicke von 18 µm erhalten. Der erzielte Gesamtumformgrad, ausgehend von dem Vorrohr 85 x 14 beträgt 99,5 %. Die Bestimmung der Zinnschichtdicke erfolgte durch chemisches Ablösen der Zinnschicht.

Beispiel 2 - Herstellung eines ziehharten innenverzinnerten Kupferrohres 64 x 2

[0019] Durch Strangpressen werden Kupferrohre mit einer Wanddicke von 5 mm und einem Außendurchmesser von 89 mm hergestellt, in Längen von jeweils 5 m. In einer galvanischen Beschichtungsanlage werden die Vorrohre 89 x 5 analog wie im Beispiel 1 innenverzinkt, mit einer Zinnschichtdicke von 50 µm. Das Stückgewicht eines innenverzinnerten Vorrohres beträgt ca. 60 kg. Die innenverzinnerten Vorrohre werden auf einer herkömmlichen Ziehanlage durch Ziehen auf Kettenbänken mit feststehendem Dorn in vier Reduktions- bzw. Ziehstufen auf das Fertigmaß 64 x 2 gezogen. Die Ziehgeschwindigkeiten betragen 20 bis 80 m/min. Der Umformgrad der einzelnen Reduktions- bzw. Umformstufen liegt bei durchschnittlich 25 % pro Zug. Es wird ausgehend von einem Vorrohr 89 x 5 ein Fertigrohr 64 x 2 in einer Länge von 17 m mit einer durchgehenden konstanten Zinnschichtdicke von 20 µm erhalten. Der Gesamtumformgrad ausgehend von dem innenverzinnerten Vorrohr 89 x 5 beträgt 70,5 %.

[0020] Die Bestimmung der Dicke der Zinnschicht erfolgte analog wie im Beispiel 1.

Beispiel 3 - Herstellung eines harten (F 96) innenverzinnerten Kupferrohres 10 x 1

[0021] Durch Strangpressen von Kupfer werden Rohrluppen der Abmessung 85 x 14 hergestellt, die anschließend auf einem Kaltpilgerwalzwerk zu Kupferrohren der Abmessung 53 x 2,7 verarbeitet und auf Rohrlängen von 5 m geschnitten werden. Zur Erzielung einer angepaßten Festigkeit wird das gepilgerte Kupferrohr 53 x 2,7 oberhalb der Rekristallisationstemperatur des Kupfers, bei 410 °C, weichgeglüht. Diese Vorrohre werden analog wie im Beispiel 1 innenverzinkt, mit einer Zinnschichtdicke von 50 µm. Das Stückgewicht des innenverzinnerten Vorrohres beträgt ca. 19 kg. Die innenverzinnerten Vorrohre 53 x 2,7 werden auf einer herkömmlichen Ziehanlage mit fliegendem Dorn in sieben Reduktions- bzw. Ziehstufen bei Ziehgeschwindigkeiten von 80 bis 130 m/min auf das Fertigmaß 10 x 1 gezogen. Der Umformgrad pro Zug beträgt durchschnittlich 35 %. Aus einem innenverzinnerten Vorrohr werden Kupferrohre 10 x 1 in einer Länge von 75 m mit einer durchgehenden konstanten Zinnschichtdicke von 18 µm erhalten. Ausgehend von dem innenverzinnerten Vorrohr 53 x 2,7 beträgt der Gesamtumformgrad der Fertighöhre 93 %.

[0022] Die Bestimmung der Dicke der Zinnschicht erfolgte analog wie im Beispiel 1.

[0023] An Proben der gemäß den Beispielen 1 bis 3 hergestellten innenverzinnerten Kupferrohre wurden folgende Materialprüfungen entsprechend der Prüfvorschrift der Gütegemeinschaft Kupferrohr e.V. durchgeführt.

[0024] Bestimmung der Sn-Schichtdicke durch chemisches Ablösen der Sn-Schicht, Bestimmung der Migration und Bestimmung der Reinheit der Zinnschicht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

	Beispiele		
	1	2	3
	Rohr 15 x 1	Rohr 64 x 2	Rohr 10 x 1
Schichtdicke in µm	18	20	18
Migration in µg/mm ²	< 1 (0,03)	< 1 (0,05)	< 1 (0,03)
Reinheit der Sn-Schicht	99,9 % Sn	99,9 % Sn	99,9 % Sn

[0025] Ferner wurden die Dichtheit und die Haftung der Sn-Schichten beurteilt, wobei zur Überprüfung der Haftung die Rohrproben einer Biegung von 90° unterzogen wurden. Weiterhin erfolgte die Bewertung der Dichtheit, Haftfestigkeit und Bildung von Legierungszwischenschichten an Hand von Querschliffen, welche mittels Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde ausgewertet wurden.

[0026] Die Untersuchungsergebnisse der Proben zeigten, daß die Fertighöhre über die gesamte Länge eine geschlossene dichte Sn-Schicht aufweisen. An den Rohrproben konnten nach der Biegung weder Risse oder Flitter festgestellt werden. An den untersuchten Proben waren keine Poren, Risse und Einschlüsse von Fremdelementen zu

erkennen. Die Trennungslinie zwischen Kupfer und Zinn verläuft sehr scharf, d.h. es wurden keine Diffusionszonen und/oder intermetallische Phasen mit dem Kupfer der Matrix gebildet.

[0027] Die vorliegenden Prüfergebnisse zeigen, daß die innenverzinnnten Kupferrohre die Anforderungen der Gütegemeinschaft Kupferrohr e.V. hinsichtlich der Dichtheit der Sn-Schicht, der Schichtdicke und der Reinheit der Sn-Schicht erfüllen und die erfindungsgemäß hergestellten Rohre in Wasserversorgungsgebieten mit einem pH-Wert des Wassers < 6,5 und/oder Anteil an freier Kohlensäure, $\text{KB}_{8,4} > 1 \text{ mol/l}$ bedenkenlos eingesetzt werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kupferrohren mit einer innenverzinnnten Oberfläche, wobei zuerst die innere Oberfläche des Rohres verzinkt wird und anschließend das verzinnte Rohr zu einem Fertrohr umgeformt wird, dadurch gekennzeichnet, daß

a) ein gerades Vorrohr mit einer Länge bis zu 15 m und einer im wesentlichen konstanten Wanddicke von 2 bis 15 mm und einem maximalen Außendurchmesser bis zu 150 mm hergestellt wird,

b) anschließend die Innenseite des Vorrohres durch elektrolytische Zerlegung einer Zinnsalzlösung mit einer Zinnschichtdicke von 20 bis 500 µm galvanisch beschichtet wird und

c) abschließend das innenverzinnnte Vorrohr in mehreren Reduktionsstufen zu Fertrohren mit einer im wesentlichen konstanten Zinnschichtdicke von 2 bis 50 µm umgeformt wird, und bezogen auf die Ausgangslänge des Vorrohres Fertigrohre mit einer bis zu 200 mal größeren Länge hergestellt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrohre eine Länge von 3 bis 6 m aufweisen.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrohre durch Strangpressen, Schrägwalzen, Gießen, Schweißen, Pilgern oder Ziehen hergestellt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß während der Herstellung der Vorrohre die Rohre oberhalb der Rekristallisationstemperatur des Kupfers weichgeglüht werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Vorrohre eine Zinnschichtdicke von 50 bis 300 µm aufgetragen wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umformung der innenverzinnnten Vorrohre Umformgrade von 60 bis 99,5 % erreicht werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die innenverzinnnten Vorrohre in mehreren aufeinanderfolgenden Verfahrensstufen durch Kaltpilgern und/oder Ziehen mit fliegendem, halbfliegendem und/oder mit feststehendem Dorn umgeformt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß aus einem innenverzinnnten Vorrohr Fertigrohre unterschiedlicher Durchmesser und Wanddicken hergestellt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das innenverzinnnte Vorrohr vor einer der nachfolgenden Umformstufen oberhalb der Rekristallisationstemperatur des Kupfers in einem Temperaturbereich von 350 bis 550 °C wärmebehandelt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorrohr vor der Wärmebehandlung mit Stickstoff oder einem Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff, mit einem Wasserstoffanteil von 1 bis 4 Vol.-% gespült wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmebehandelte Vorrohr abschließend in einer Stufe zu einem Fertrohr umgeformt wird, wobei ausgehend von dem wärmebehandelten Vorrohr Umformgrade von 2 bis 30 % eingehalten werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß aus den innenverzinnnten Vorrohren

EP 0 979 688 A1

Fertigrohre mit einer in Längsrichtung gerillten Innenfläche hergestellt werden.

13. Verwendung eines innenverzinnnten Fertigrohres nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formstücken.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 2609

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
T	WO 99 37831 A (GIOUROULIAN IAKOVOS ;HALCOR S A METAL WORKS (GR); STASINOPOULOS NI) 29. Juli 1999 (1999-07-29) * das ganze Dokument *	1-8,13	B21C37/06 B21C1/22 B21B23/00 C25D7/04
T	DE 198 14 919 A (GRAMM GMBH & CO KG) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) * das ganze Dokument *	1-3,5-8,13	
D,A	DE 43 21 244 A (KABELMETAL AG) 5. Januar 1995 (1995-01-05) * Spalte 2, Zeile 40 - Spalte 5, Zeile 55; Abbildungen *	1,3,4,7-11,13	
A	US 4 838 063 A (NISHIYAMA SINICHI ET AL) 13. Juni 1989 (1989-06-13) * Ansprüche; Beispiele 1,7,10-15 *	1,5,7-9,12,13	
D,A	EP 0 723 037 A (KM EUROPA METAL AG) 24. Juli 1996 (1996-07-24) * das ganze Dokument *	1,7,8,13	
A	US 5 769 129 A (MIYAFUJI MOTOHISA ET AL) 23. Juni 1998 (1998-06-23) * Ansprüche 1,4,5,8,9,18 *	1,12,13	B21C B21B C25D
D	& WO 96 28686 A (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) 19. September 1996 (1996-09-19)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16. Dezember 1999	Prüfer Rosenbaum, H
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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 (P4C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 2609

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 16-12-1999.

16-12-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9937831 A	29-07-1999	GR 98100036 A	30-09-1999
DE 19814919 A	07-10-1999	KEINE	
DE 4321244 A	05-01-1995	KEINE	
US 4838063 A	13-06-1989	KEINE	
EP 0723037 A	24-07-1996	DE 19501274 A	25-07-1996
		AT 178661 T	15-04-1999
		DE 59601571 D	12-05-1999
		ES 2130699 T	01-07-1999
		FI 960222 A	19-07-1996
US 5769129 A	23-06-1998	WO 9628686 A	19-09-1996
		DE 19581642 T	28-05-1997
		GB 2303681 A,B	26-02-1997

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82