



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 347 078 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.09.2003 Patentblatt 2003/39

(51) Int Cl.7: **C23C 18/31**

(21) Anmeldenummer: **03005781.4**

(22) Anmeldetag: **14.03.2003**

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

(30) Priorität: **23.03.2002 DE 10213185**

(71) Anmelder: **KM Europa Metal Aktiengesellschaft
D-49023 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:
• **Baukloh, Achim, Dr.-Ing.
49186 Bad Iburg (DE)**
• **Reiter, Ulrich, Dr.-Ing.
49080 Osnabrück (DE)**
• **Priggemeyer, Stefan, Dr. rer nat
49134 Wallenhorst (DE)**
• **Triquet, Christian, Dipl.-Ing.
49143 Bissendorf (DE)**

(54) **Verfahren zur Verringerung der Kupferlöslichkeit an der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs**

(57) Bei dem Verfahren zur Verringerung der Kupferlöslichkeit an der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs werden zum Erreichen eines gleichmäßigen gerichteten Kristallwachstums im Verlauf der Zinnbeschichtung die Prozeßparameter Oberflächenbehandlung (Entfetten und Beizen), Strömungsbedingungen (Strömungsgeschwindigkeit < 1 m/s), Temperatur (50

°C bis 80 °C) und Zeit (1 min bis 10 min) gezielt aufeinander abgestimmt. Insbesondere werden die Ebenen (101) der Kupferund Zinnkristalle parallel zueinander und die Richtungen [101] senkrecht aufeinander ausgerichtet.

EP 1 347 078 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung der Kupferlöslichkeit an der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs.

[0002] Es ist bekannt, die innere Oberfläche eines Kupferrohrs mit Zinn zu beschichten, um mit Hilfe einer derartigen Zinnschicht aus dem Kupfer gelöste Kupferionen daran zu hindern, in Trinkwasser überzutreten, sofern ein derartiges Kupferrohr als Bestandteil einer Trinkwasserleitung verwendet wird. In diesem Zusammenhang ist auch die europäische Richtlinie für die Trinkwasserverordnung zu beachten.

[0003] Bei den bislang bekannten Verfahren zum Aufbringen einer Zinnschicht auf die innere Oberfläche eines Kupferrohrs werden nur ungeordnete Kristalle gebildet. Die Packungsdichte der Zinnkristalle war damit unbefriedigend. Kupferionen können daher über die Zinnschicht in das Trinkwasser übertreten.

[0004] Der Erfindung liegt - ausgehend vom Stand der Technik - die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, das eine deutliche Verringerung der Kupferlöslichkeit an der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs gewährleistet.

[0005] Diese Aufgabe wird mit den im Patentanspruch 1 angegebenen Merkmalen gelöst.

[0006] Die Erfindung hat erkannt, daß bei einem gerichteten Kristallwachstum im Verlaufe der Zinnbeschichtung eine hohe Packungsdichte der Zinnkristalle erreicht werden kann. Die hohe Packungsdichte der Zinnschicht führt zu einer sehr homogenen, gleichmäßig ausgebildeten und äußerst stabilen Kupfer/Zinn-Phase. Dazu wird die Zinnschicht gleichmäßig und mit einer geringen Dicke in einer Größenordnung von etwa 0,1 µm bis 3 µm bei geringer Porenanzahl aufgebracht. Das gerichtete Kristallwachstum wird durch eine gezielte Einstellung der Prozeßparameter Oberflächenvorbehandlung (Entfetten und Beizen), Strömungsbedingungen (Strömungsgeschwindigkeit < 1 m/s), Temperatur (50 °C bis 80 °C) und Zeit (1 min bis 10 min) erreicht.

[0007] Trotz des Sachverhalts, daß schon nach relativ kurzer Betriebszeit kein metallisches Zinn mehr an der Rohroberfläche festgestellt werden kann, bleibt dennoch die Eigenschaft der geringen Kupferlöslichkeit aufgrund der äußerst stabilen Cu/Sn-Phase erhalten. Erfindungsgemäß behandelte Rohroberflächen zeichnen sich durch eine sehr geringe Kupferlöslichkeit und hohe Beständigkeit aus.

[0008] Die Ermittlung der Kristallstruktur von Zinn wird bevorzugt mit Hilfe der Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten durchgeführt. Bei der Wechselwirkung zwischen der Röntgenstrahlung und Einkristallen werden die einfallenden Wellen wegen des gitterhaften Aufbaus der Zinnkristalle in diskrete Raumrichtungen gebeugt. Während die Lage einer Beugungsrichtung durch die Orientierung des Kristallgitters zum Primärstrahl, die Gitterdimensionen und die verwendete Wellenlänge bestimmt wird, hängt die Intensität des ab-

gebeugten Strahls von der Verteilung der Zinnatome in der Elementarzelle ab.

[0009] Dazu wurde von einem erfindungsgemäß mit Zinn beschichteten Kupferrohr ein Längenabschnitt als Probe abgeteilt. Diese Probe wurde dann in Längsrichtung geschlitzt und diese längsgeschlitzte Probe anschließend zu einem Flachmaterial aufgebogen. Dieses Flachmaterial mit der Zinnbeschichtung nach oben wurde dann mit Röntgenstrahlen mit $\lambda(\text{FeK}_\alpha) = 1.9373 \text{ \AA}$ bestrahlt, wobei der Röntgenstrahl unter verschiedenen Beugungswinkeln auf die ebene Probe gerichtet wurde. Die Ergebnisse zeigen, daß unter verschiedenen Winkeln eine hohe Röntgenstrahl-Beugungsintensität festgestellt wurde, womit der Beweis erbracht ist, daß die Röntgenstrahlen nahezu 100% reflektiert werden. Die Zinnatome weisen folglich eine sehr hohe Packungsdichte auf. Es wird eine zufriedenstellende Sperrschicht für die Kupferionen gegen einen Übertritt in das Trinkwasser gebildet.

[0010] In vorteilhafter Weitergestaltung des erfindungsgemäßen Grundgedankens wird nach Patentanspruch 2 die Ebene (101) der Zinnkristalle parallel zu der inneren Oberfläche des Kupferrohrs ausgerichtet.

[0011] In diesem Zusammenhang ist es dann gemäß Patentanspruch 3 ferner von Vorteil, wenn die Ebene (101) der Zinnkristalle parallel zu der Ebene (101) der Kupferkristalle ausgerichtet wird.

[0012] Eine darüber hinausgehende weitere Verbesserung wird nach Patentanspruch 4 dadurch erzielt, daß die Ebene (101) der Kupfer- und Zinnkristalle parallel zueinander und die Richtungen [101] senkrecht aufeinander ausgerichtet werden.

[0013] Die vorteilhafte Zinnbeschichtung wurde durch folgende interne Vergleichsuntersuchung bestätigt:

[0014] Ein erfindungsgemäß beschichtetes Kupferrohr wurde 15 Monate mit Trinkwasser in Kontakt gebracht. Aufgrund dieses Kontakts entstand auf der inneren Oberfläche eine Zinnhydroxidschicht ($\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$). Von diesem Kupferrohr wurde ebenfalls ein Längenabschnitt abgetrennt, in Längsrichtung aufgeschnitten, flach gebogen und dann einer Röntgenbestrahlung mit $\lambda(\text{FeK}_\alpha) = 1.9373 \text{ \AA}$ unterworfen. Hierbei wurde festgestellt, daß die Reflektion der Röntgenstrahlen (Röntgenstrahlenbeugungsintensität) deutlich unter 100 % lag. Man hätte also annehmen können, daß das Ziel der Erfindung nicht erreicht wurde.

[0015] Anschließend wurde die Zinnhydroxidschicht vollkommen entfernt, so daß der ursprüngliche Beschichtungszustand wieder vorhanden war. Das heißt, auf dem Kupfer lag eine Kupfer/Zinn-Phase (Cu_6Sn_5).

[0016] Dann wurde wiederum eine Röntgenbestrahlung vorgenommen, bei der eine nahezu 100%ige Reflektion festgestellt wurde. Hiermit ist das Verfahren gemäß der Erfindung vollauf in seiner Vorteilhaftigkeit bestätigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verringerung der Kupferlöslichkeit an der inneren Oberfläche eines Kupferrohrs, bei welchem zum Erreichen eines gleichmäßigen gerichteten Kristallwachstums im Verlauf der Zinnbeschichtung und Bildung einer Kupfer/Zinn-Phase die Prozeßparameter Oberflächenbehandlung (Entfetten und Beizen), Strömungsbedingungen (Strömungsgeschwindigkeit < 1 m/s), Temperatur (50 °C bis 80 °C) und Zeit (1 min bis 10 min) gezielt aufeinander abgestimmt werden. 5
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, bei welchem die Ebene (101) der Zinnkristalle parallel zu der inneren Oberfläche des Kupferrohrs ausgerichtet wird. 10 15
3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, bei welchem die Ebene (101) der Zinnkristalle parallel zu der Ebene (101) der Kupferkristalle ausgerichtet wird. 20
4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, bei welchem die Ebenen (101) der Kupfer- und Zinnkristalle parallel zueinander und die Richtungen [101] senkrecht aufeinander ausgerichtet werden. 25

30

35

40

45

50

55