



(11)

EP 1 571 235 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
17.07.2019 Bulletin 2019/29

(51) Int Cl.:
C23C 18/48 ^(2006.01) **C23C 18/54** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **05003348.9**

(22) Date de dépôt: **17.02.2005**

(54) Procédé d'étamage de pièces tubulaires en cuivre

Verfahren zur Zinnplattierung von Kupferrohren

Tinning method for copper tubular pieces

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorité: **05.03.2004 FR 0402317**

(43) Date de publication de la demande:
07.09.2005 Bulletin 2005/36

(73) Titulaire: **TREFIMETAUX SAS
75009 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Welter, Jean-Marie
27140 Gisors (FR)**
• **Nguyen, Van Huu
95000 Cergy Village (FR)**

(74) Mandataire: **Schmidt, Martin Peter
IXAS Conseil
15, rue Emile Zola
69002 Lyon (FR)**

(56) Documents cités:
**FR-A- 1 056 203 US-A- 2 072 229
US-A- 2 434 855 US-A- 6 041 828**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 0050, no. 71 (C-054), 13 mai 1981 (1981-05-13) & JP 56 020156 A (NIPPON MINING CO LTD), 25 février 1981 (1981-02-25)
- **DATABASE WPI** Week 198116 Thomson Scientific, London, GB; AN 1981-28227D & JP S56 20156 A (NIPPON MINING CO) 25 February 1981 (1981-02-25)
- **Aikin ET AL: "Passage, A dictionary of chemistry and mineralogy"** In: "A Dictionary Of Chemistry And Mineralogy : With An Account Of The Processes Employed In Many Of The Most Important Chemical Manufactures; To Which Are Added A Description Of Chemical Apparatus, And Various Useful Tables Of Weights And Measures, Chemical Instruments, &c. &c.; Illustrated With Fifteen", 1 January 1807 (1807-01-01), Phillips, UK, XP055465051, vol. 2, pages 428-428,

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 571 235 B1

Description

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] L'invention concerne le domaine des produits tubulaires à usage sanitaire pour la distribution d'eau potable, typiquement les tubes en cuivre.

ETAT DE LA TECHNIQUE

[0002] Les tubes en cuivre à usage sanitaire pour la distribution d'eaux agressives doivent être traités intérieurement de manière à ce que l'eau potable distribuée contienne typiquement moins de 2 mg/l de cuivre.

[0003] Parmi les traitements connus, figure l'étamage des tubes de cuivre.

[0004] Les procédés d'étamage couramment utilisés sont les procédés par voie chimique ou les procédés à chaud par dépôt d'étain fondu.

[0005] Les procédés de dépôt galvanique par électrolyse d'un sel d'étain ne sont pas utilisés car trop coûteux, les tubes présentant notamment une géométrie trop défavorable pour ce type de procédé.

[0006] Dans le procédé par voie chimique, tel que décrit par exemple dans le brevet européen EP 0851 041 A1, on fait circuler pendant une dizaine de minutes dans le tube à traiter une solution à 60°C comprenant un sel d'étain et des composés organiques comme décrit dans le brevet US 2,282,511. Cette solution conduit à un dépôt d'étain qui s'arrête de lui-même après dépôt de quelques dizaines de μm d'étain.

[0007] Dans le procédé à chaud, tel que décrit par exemple dans le brevet européen EP 0 864 667 B1, le tube à traiter est porté à au moins 240°C et revêtu intérieurement d'étain à l'état liquide, puis est refroidi.

[0008] On connaît aussi le brevet européen EP 0 915 183 dans lequel le tube est revêtu sous atmosphère de gaz inerte d'un bain d'étain contenant un méthane sulfonate d'étain comme source d'étain. On connaît aussi les documents suivants: le brevet FR1056203 qui divulgue un procédé d'étamage par impact, le brevet US6041828 qui divulgue un procédé d'étamage par voie chimique, le brevet US2072229 qui divulgue un procédé d'étamage par voie chimique et le brevet japonais JP56 20156 qui divulgue un procédé d'étamage de poudre de cuivre par voie chimique.

PROBLEMES POSES

[0009] Le procédé par voie chimique présente des problèmes d'ordre économique et écologique. En effet, d'une part, les bains utilisés pour le procédé par voie chimique sont complexes et forment des effluents également complexes qui sont donc soit très coûteux à traiter soit très polluants.

[0010] Le procédé à chaud présente aussi des inconvénients. D'une part il nécessite de porter les tubes à relativement haute température, ce qui présente un coût

non négligeable que ce soit en termes de coûts de production ou de coût d'investissement. D'autre part, la montée à haute température tend à recristalliser partiellement le métal et donc à réduire les caractéristiques mécaniques des tubes de cuivre. Enfin, ce procédé conduit à des couches d'étain inutilement épaisses, ce qui entraîne un surcoût pour le tube final.

[0011] En outre, quel que soit le procédé, une préparation de la surface à étamer est généralement nécessaire, préparation qui comporte le plus souvent un sablage comme décrit dans le brevet EP 1 167 563.

[0012] L'invention vise à proposer un procédé notamment très économique qui évite le traitement coûteux d'effluents comme dans le cas du procédé par voie chimique, qui évite, comme dans le procédé à chaud, de porter les tubes à une température élevée qui recristallise et adoucit le métal, et enfin qui supprime les pré-traitements mécaniques de préparation des surfaces à étamer, tels que le sablage.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0013] Dans le procédé, selon l'invention, d'étamage d'une pièce tubulaire en cuivre ou alliage de cuivre typiquement tubulaire, on met en contact une surface de ladite pièce en cuivre ou alliage de cuivre avec une dispersion aqueuse comprenant de l'étain à l'état solide et divisé, sous forme de grenaille de taille particulière moyenne allant de 0.5 mm à 5 mm, et un agent de mise en solution partielle dudit étain, ladite dispersion étant à une température supérieure à 60°C et typiquement inférieure à 130°C, ledit agent de mise en solution étant un sel permettant d'obtenir un pH allant de 3 à 5, de manière à former in situ des ions stanneux aptes à conduire à un dépôt d'étain par échange ionique avec le cuivre de ladite pièce, et dans lequel procédé ladite pièce en cuivre ou alliage de cuivre constitue elle-même tout ou partie d'un contenant ou d'un conduit pour permettre la circulation ou l'agitation de ladite dispersion.

[0014] L'invention résout les problèmes posés.

[0015] En effet, d'une part, la dispersion utilisée selon l'invention ne contient en fin de traitement, outre l'étain à l'état solide qui est de ce fait facile à séparer et isoler par filtration, qu'une solution contenant essentiellement qu'un sel de cuivre et ledit agent de dissolution partielle. Il suffit de récupérer le cuivre pour pouvoir soit recycler cette solution, soit isoler ledit agent de dissolution partielle. Par exemple, les ions de cuivre de la dispersion peuvent être récupérés par exemple à l'aide d'une résine échangeuse d'ions.

[0016] D'autre part, le procédé est mis en oeuvre à température relativement basse, et en tout cas à une température trop basse pour recristalliser le cuivre et ainsi diminuer ses caractéristiques mécaniques.

[0017] Enfin, le procédé selon l'invention permet d'éviter la préparation des surfaces à traiter par traitement mécanique dans la mesure où l'utilisation d'étain sous forme de grenaille peut être mise à profit pour obtenir

simultanément un décapage de la surface à traiter et son étamage.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0018] Selon l'invention, ladite pièce peut être une pièce tubulaire et ladite surface peut être une surface intérieure, et dans ce cas, on fait circuler ladite dispersion au contact de ladite surface intérieure. Ainsi, on peut faire circuler ladite dispersion pendant un temps choisi pour obtenir une couche d'étain d'au moins 0,3 μm et typiquement entre 0,5 μm et 1 μm , ce temps pouvant aller de quelques minutes à quelques dizaines de minutes.

[0019] Typiquement, ladite température de mise en oeuvre du procédé peut aller de 95°C à 100°C et, dans ce cas, ladite mise en contact est réalisée à la pression atmosphérique. Cependant, selon l'invention, il est possible d'opérer sous pression à une température légèrement supérieure à 100°C.

[0020] Ledit agent de mise en solution de l'étain est un sel permettant d'obtenir un pH allant de 3 à 5, et typiquement de 3,5 à 4,5 à une teneur molaire allant de 0,01 à 1 mole par litre.

[0021] Avantageusement, ledit sel est du bitartrate de potassium ou pierre de vin, présent à une teneur molaire allant de 0,1 à 0,3 moles par litre. Ce composé présente l'avantage d'être un produit naturel non toxique, de sorte qu'il ne sera pas nécessaire d'éliminer les traces de bitartrate dans les pièces en cuivre ou alliage de cuivre après mise en oeuvre du procédé selon l'invention. En outre, il a été observé par la demanderesse que ce bitartrate permettait d'obtenir rapidement une couche d'étain d'épaisseur régulière, de l'ordre de 1 μm , sans risque d'avoir un manque d'étain ou une surépaisseur.

[0022] Il est également possible que ladite dispersion comprenne un sel accélérateur de dissolution de l'étain. Un tel sel peut être choisi parmi le chlorure de sodium ou le chlorure d'ammonium.

[0023] Ledit étain à l'état divisé est de la grenaille d'étain de taille particulière moyenne allant de 0,5 mm à 5 mm.

[0024] En pratique, on choisit une taille qui résulte généralement d'un compromis entre l'aptitude pour la grenaille à être véhiculée, par exemple dans un tube, et à ne pas se déposer, ce qui exclut une taille particulière trop élevée, typiquement au-delà de 5 mm, et le cas échéant, son action décapante, ce qui exclut une taille particulière trop faible, typiquement en deçà de 0,1 mm. On choisit également une taille particulière correspondant à une forme d'étain économique.

[0025] Curieusement, la demanderesse a trouvé qu'il pouvait être avantageux que ledit étain comprenne du cuivre, typiquement à une teneur pondérale allant de 0,1 à 5%, et de préférence de 0,5 à 2%, de manière à accélérer également la mise en solution d'ions stanneux et donc la formation du dépôt d'étain.

[0026] Comme déjà mentionné, le procédé selon l'invention permet de traiter une pièce non décapée, parce

que la présence d'une fine pellicule d'oxyde de cuivre permet d'accélérer la mise en solution d'ions cuivriques et donc la dissolution des granules d'étain. Par contre, il est préférable que ladite pièce en cuivre soit au préalable dégraissée.

[0027] Il est avantageux que ladite pièce en cuivre constitue elle-même un contenant pour ladite dispersion. Ladite pièce en cuivre ou alliage de cuivre constitue elle-même tout ou partie d'un contenant ou d'un conduit pour permettre la circulation ou l'agitation de ladite dispersion.

[0028] Ainsi, seule la surface en contact avec l'eau potable sera étamée, et par ailleurs, le procédé selon l'invention ne nécessite donc ni cuves de traitement dans lesquelles plongeraient les pièces à traiter, ni de grands volumes de dispersion aqueuse, ce qui est particulièrement avantageux sur un plan pratique..

[0029] Ladite pièce en cuivre peut être choisie typiquement parmi : les tubes, les raccords, la robinetterie, les installations sanitaires, toutes pièces de type tubulaire comprenant une surface intérieure pouvant être mise en contact avec ladite dispersion.

[0030] Typiquement, lesdites pièces tubulaires sont en cuivre faiblement allié, le plus souvent des tubes en cuivre.

EXEMPLE DE REALISATION

[0031] On a préparé une dispersion aqueuse en introduisant dans une solution aqueuse 0,25 M de bitartrate de potassium de la grenaille d'étain sous forme de granules de taille particulière (plus grande dimension) allant de 2 mm à 3 mm.

[0032] La quantité de grenaille à utiliser est telle que la surface totale des granules corresponde à la surface à étamer. Pour le tube utilisé de diamètre intérieur de 16 mm, elle est de l'ordre de 1,5 kg par mètre de tube.

[0033] On a ensuite porté cette dispersion vers 100°, proche de l'ébullition, et on l'a faite circuler dans un tube de cuivre préalablement dégraissé pendant 10 minutes, la dispersion étant maintenue à la même température vers 100°C dans un bac, le volume de la dispersion correspondant au volume intérieur du tube et au volume de la dispersion dans le bac.

[0034] Le tube a ensuite été rincé à l'eau. On obtenu un dépôt d'étain d'environ 0,6 μm d'épaisseur sur la surface intérieure du tube, dépôt parfaitement adhérent à son substrat de cuivre.

[0035] Par ailleurs, la dispersion finale a été traitée en séparant par filtration la grenaille d'étain et en séparant à froid le bitartrate de potassium précipité, et en récupérant le cuivre par passage sur une résine échangeuse d'ions de la solution obtenue après séparation du bitartrate précipité.

[0036] Le bitartrate de potassium et les granules ont pu être réutilisés.

[0037] D'autres essais ont été faits en utilisant un étain comprenant environ 1% de cuivre, en incorporant à la dispersion du chlorure de sodium, à raison de 150 g/l,

comme accélérateur de dissolution de l'étain. Le temps a été réduit de moitié. De plus, le dépôt avait un aspect plus brillant.

[0038] Les tubes ainsi obtenus présentaient de bonnes propriétés d'usage tant en ce qui concerne la tenue à la corrosion qu'en ce qui concerne la formation d'une barrière au cuivre.

[0039] L'invention présente donc de très grands avantages d'ordre économique et écologique par rapport aux procédés de l'état de la technique comme cela est apparu clairement dans ce qui précède.

Revendications

1. Procédé d'étamage d'une pièce en cuivre ou alliage de cuivre typiquement tubulaire dans lequel une surface de ladite pièce en cuivre ou alliage de cuivre est mise en contact avec une dispersion aqueuse comprenant de l'étain à l'état solide et divisé, sous forme de grenaille de taille particulière moyenne allant de 0,5 mm à 5 mm, et un agent de mise en solution partielle dudit étain, ladite dispersion étant à une température supérieure à 60°C et typiquement inférieure à 130°C, ledit agent de mise en solution étant un sel permettant d'obtenir un pH allant de 3 à 5, de manière à former in situ des ions stanneux aptes à conduire à un dépôt d'étain par échange ionique avec le cuivre de ladite pièce, et dans lequel procédé ladite pièce en cuivre ou alliage de cuivre constitue elle-même tout ou partie d'un contenant ou d'un conduit pour permettre la circulation ou l'agitation de ladite dispersion.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite pièce est une pièce tubulaire et ladite surface est une surface intérieure, et dans lequel on fait circuler ladite dispersion au contact de ladite surface intérieure.
3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel on fait circuler ladite dispersion pendant un temps choisi pour obtenir une couche d'étain d'au moins 0,3 µm et typiquement entre 0,5 µm et 1 µm.
4. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel ladite température va de 95°C à 100°C, et dans lequel ladite mise en contact est réalisée à la pression atmosphérique.
5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel ledit sel est à une teneur molaire allant de 0,1 à 0,3 moles par litre, et permet d'obtenir un pH allant de 3,5 à 4,5.
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel ledit sel est du bitartrate de potassium ou pierre de vin, présent à une teneur molaire de 0,1 ± 0,05 moles

par litre.

7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel ladite dispersion comprend un sel accélérateur de dissolution de l'étain, ledit sel étant choisi parmi le chlorure de sodium ou le chlorure d'ammonium.
8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel ledit étain comprend du cuivre, typiquement à une teneur pondérale allant de 0,1 à 5%, et de préférence de 0,5 à 2%.
9. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel ladite pièce en cuivre ou alliage de cuivre est une pièce dégraissée et typiquement non décapée.
10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel ladite pièce en cuivre ou alliage de cuivre est choisie typiquement parmi : les tubes, les raccords, la robinetterie, les installations sanitaires, toutes pièces de type tubulaire comprenant une surface intérieure pouvant être mise en contact avec ladite dispersion.
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel lesdites pièces tubulaires sont en cuivre.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verzinnen eines typischerweise rohrförmigen Werkstücks aus Kupfer oder Kupferlegierung, wobei eine Oberfläche des Werkstücks aus Kupfer oder Kupferlegierung mit einer wässrigen Dispersion in Kontakt gebracht wird, die Zinn in festem und zerkleinertem Zustand in Form von Schrot einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 0,5 mm bis 5 mm, und ein Mittel zum teilweisen Lösen des Zinns umfasst, wobei sich die Dispersion auf einer Temperatur von über 60 °C und typischerweise unter 130 °C befindet, wobei das Lösungsmittel ein Salz ist, das es ermöglicht, einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 5 zu erhalten, um in situ Zinn-Ionen zu bilden, die in der Lage sind, durch Ionenaustausch mit dem Kupfer des Werkstücks zu einer Zinnabscheidung zu führen, und bei welchem Verfahren das Werkstück aus Kupfer oder Kupferlegierung selbst den/die gesamte(n) oder einen Teil eines Behälters oder einer Leitung bildet, um das Zirkulieren oder das Bewegen der Dispersion zu ermöglichen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Werkstück ein rohrförmiges Werkstück ist, und die Oberfläche eine Innenoberfläche ist, und wobei man die Dispersion in Kontakt mit der Innenoberfläche zirkulieren lässt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei man die Dispersion während einer Zeit zirkulieren lässt, die so gewählt ist, dass man eine Zinnschicht von mindestens 0,3 μm und typischerweise zwischen 0,5 μm und 1 μm erhält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Temperatur im Bereich von 95 °C bis 100 °C liegt und wobei das Inkontaktbringen unter Atmosphärendruck ausgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Salz in einem molaren Anteil im Bereich von 0,1 bis 0,3 Mol pro Liter vorliegt und ermöglicht, einen pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 4,5 zu erhalten.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Salz Kaliumbitartrat oder Weinstein ist, das/der in einem molaren Anteil von 0,1 $\pm$ 0,05 Mol pro Liter vorliegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Dispersion ein Salz umfasst, das das Auflösen des Zinns beschleunigt, wobei das Salz ausgewählt ist aus Natriumchlorid oder Ammoniumchlorid.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Zinn Kupfer, typischerweise in einem Gewichtsanteil im Bereich von 0,1 bis 5 %, und vorzugsweise 0,5 bis 2 % umfasst.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Werkstück aus Kupfer oder Kupferlegierung ein entfettetes und typischerweise nicht gebeiztes Werkstück ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Werkstück aus Kupfer oder Kupferlegierung typischerweise ausgewählt ist aus: Rohren, Anschlüssen, Armaturen, Sanitärinstallationen, allen Werkstücken vom rohrförmigen Typ, die eine Innenoberfläche umfassen, welche mit der Dispersion in Kontakt gebracht werden kann.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die rohrförmigen Werkstücke aus Kupfer sind.

Claims

1. Tinning method for a typically tubular copper or copper alloy part wherein a surface of said copper or copper alloy part is put into contact with an aqueous dispersion comprising tin in the solid and divided state, in the form of shot with an average particle size ranging from 0.5 mm to 5 mm, and an agent for putting said tin into partial solution, said dispersion being at a temperature above 60°C and typically below 130°C, said agent for putting in solution being a

salt that makes it possible to obtain a pH ranging from 3 to 5, in such a way as to form in situ stannous ions that can lead to a deposition of tin via ion exchange with the copper of said part, and in which method said copper or copper alloy part itself forms all or a portion of a container or of a duct in order to allow for the circulation or the agitation of said dispersion.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

2. Method according to claim 1 wherein said part is a tubular part and said surface is an inner surface, and wherein said dispersion in contact with said inner surface is made to circulate.

3. Method according to claim 2 wherein said dispersion is made to circulate for a time chosen to obtain a layer of tin of at least 0.3 μm and typically between 0.5 μm and 1 μm .

4. Method according to any of claims 1 to 3 wherein said temperature ranges from 95°C to 100°C, and wherein said putting into contact is carried out at atmospheric pressure.

5. Method according to any of claims 1 to 4 wherein said salt has a molar content ranging from 0.1 to 0.3 moles per litre, and makes it possible to obtain a pH ranging from 3.5 to 4.5.

6. Method according to claim 5 wherein said salt is potassium bitartrate or winestone, present at a molar content of 0.1 $\pm$ 0.05 moles per litre.

7. Method according to any of claims 1 to 6 wherein said dispersion comprises a tin dissolution accelerator salt, said salt being chosen from sodium chloride or ammonium chloride.

8. Method according to any of claims 1 to 7 wherein said tin comprises copper, typically at a weight content ranging from 0.1 to 5%, and preferably from 0.5 to 2%.

9. Method according to any of claims 1 to 8 wherein said copper or copper alloy part is a degreased part that typically is not stripped.

10. Method according to claim 9 wherein said copper or copper alloy part is chosen typically from: tubes, connectors, taps, sanitary installations, all parts of the tubular type comprising an inner surface that can be put into contact with said dispersion.

11. Method according to claim 10 wherein said tubular parts are made of copper.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 0851041 A1 [0006]
- US 2282511 A [0006]
- EP 0864667 B1 [0007]
- EP 0915183 A [0008]
- FR 1056203 [0008]
- US 6041828 A [0008]
- US 2072229 A [0008]
- JP 56020156 A [0008]
- EP 1167563 A [0011]