

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 82730141.7

⑸ Int. Cl.³: **C 25 D 5/36**
C 25 D 5/50

⑱ Anmeldetag: 01.12.82

⑳ Priorität: 01.12.81 DE 3147967

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.06.83 Patentblatt 83/23

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT FR GB IT NL SE

⑦① Anmelder: **Mannesmann AG**
Mannesmannufer 2
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

⑦② Erfinder: **Niehaus, Norbert**
Ambrosiusring 67
D-4030 Ratingen/Tiefenbroich(DE)

⑦② Erfinder: **Friehe, Werner**
Papenbuschstrasse 87
D-4330 Mülheim 1(DE)

⑦② Erfinder: **Schwenk, Wilhelm**
Scheffelstrasse 26
D-4100 Duisburg 1(DE)

⑦④ Vertreter: **Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al,**
Meissner & Meissner Patentanwälte Herbertstrasse 22
D-1000 Berlin 33(DE)

⑥④ Verfahren zum elektrolytischen Verzinnen von Gegenständen.

⑥⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrolytischen Verzinnen von Gegenständen aus Cr-, Cr-Mo oder Cr-Ni-Mo-legiertem rostfreiem Stahl durch Reinigen und Entfetten, durch Beizen mit einer schwachen Säure oder einem Säuregemisch, durch elektrolytisches Verzinnen, durch kurzzeitiges Aufschmelzen und Abkühlung der Verzinnung. Um die Haftfähigkeit des Zinnüberzuges zu verbessern und die Anwendung dieser Beschichtung auf andere Beanspruchungsarten auszudehnen wird vorgeschlagen, daß die mit Gewinde versehenen Abschnitte von Rohren nach dem Beizen zunächst einer stromlosen Vernickelung bis zu einer Schichtdicke von etwa 1 µm unterzogen werden und nach dem Verzinnen zunächst bei einer Temperatur zwischen ca. 150 und 200°C für 120 - 30 Minuten gelagert werden und von dieser Temperatur für Sekunden zum Aufschmelzen des Zinnüberzuges aufgeheizt und von dieser Temperatur abgeschreckt werden.

EP 0 080 971 A1

Verfahren zum elektrolytischen Verzinnen von Gegenständen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrolytischen Verzinnen von Gegenständen aus Cr-, Cr-Mo- oder Cr-Ni-Mo-legiertem rostfreiem Stahl durch Reinigen und Entfetten, durch Beizen mit einer schwachen Säure oder einem Säuregemisch, durch elektrolytisches Verzinnen und durch kurzzeitiges Aufschmelzen und Abkühlen der Verzinnung.

10 Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise aus der DE-PS 10 15 297 für die Herstellung von Weißblechen bekannt, wobei die gute Korrosionsbeständigkeit dadurch erreicht wird, daß das Aufschmelzen der Zinnschicht einen porenfreien Überzug ergibt.
15 Nach der DE-AS 12 28 888 soll die Korrosionsfestigkeit noch dadurch verbessert werden, daß das Aufschmelzen in mehreren, die Schmelztemperatur wenig überschreitenden Intervallen erfolgt.

In dieser Beschreibung und den Ansprüchen steht das Verzinnen zugleich für die Beschichtung mit Blei oder Wismut oder mit Mischungen der genannten Metalle.

20 Aufgabe der gegenwärtigen Erfindung ist es, die Haftfähigkeit des Zinnüberzuges auf besonders empfindlichen Abschnitten der Rohre aus den genannten Stahllegierungen zu verbessern und die Anwendung dieser für Korrosionsschutz bekannte Beschichtung auf andere
25 Beanspruchungsarten auszudehnen. Dazu sind folgende Ausführungen zu machen.

Rohre der Erdöl- und Erdgasgewinnung werden zu Rohrsträngen miteinander verschraubt, wobei eine große Verspannung (Flächenpressung im Gewinde) für die Aufnahme der Belastung (Eigengewicht, Bohrkraft, Gebirgsdruck) erzeugt wird. Unter dieser Vorspannung sind die Stränge auch wieder zu entschrauben und dies muß mehrfach oder sogar häufig erfolgen können, ohne daß die Rohre stellenweise miteinander kaltverschweißen (fressen). Diese Gefahr besteht grundsätzlich bei allen derartigen Rohren, die zum größeren Teil aus unlegiertem Stahl und zu einem nicht so großen Anteil aus den genannten rostfreien Stahllegierungen bestehen. Wegen des großen Materialwertes sind die beschriebenen Störungen bei den Stahllegierungen besonders nachteilig.

Die weitere Aufgabe besteht deswegen darin, eine derartig erzeugte Beschichtung als Gleitmittel auf Flächen anzuwenden, die unter großer Pressung gegeneinander gleiten. Hierbei spielt das Korrostionspotential der Bohrlochmedien keine Rolle, da die Rohre aus Korrosionsangriffen widerstehenden Stahllegierungen bestehen.

Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruches gelöst. Diese Merkmale sind das Vernickeln der Teile vor dem Verzinnen und die modifizierte Wärmebehandlung, die eine große Haftwirkung auf den schmalen Gewindeflächen und dem besonderen Grundwerkstoff bewirkt.

Auch wenn es an sich bekannt ist, die Haftfestigkeit von Metallüberzügen durch Zwischenschichten zu verbessern, so ist die hier vorgeschlagene Werkstoffkombination nicht bekannt.

Zur Lösung der Aufgabe trägt außerdem bei, daß die mit Zinnüberzug versehenen Werkstücke bei einer Temperatur zwischen ca- 150^o und ca. 200^o C (unterhalb des Zinnschmelzpunktes) bei 120 - 30 Minuten getempert werden, wodurch der beim elektrolytischen Verzinnen vom Werkstück aufgenommenen Wasserstoff ausgetrieben wird. Die Wasserstoffaufnahme ist nachteilig; andererseits jedoch unvermeidlich und tritt auch dann ein, wenn beim Verzinnen mit hoher Stromausbeute gearbeitet wird.

Die Erfindung besteht außerdem darin, daß das Verfahren allein auf Muffengewinde und die Anschlagshalterfläche und die Dichtfläche von der Art Metall auf Metall angewandt wird. Für den praktischen Fall, daß die Rohre mit Außengewinde versehen sind und durch Muffen miteinander verschraubt werden, ist vorgesehen, allein die Muffen mindestens auf der gesamten Innenfläche in der angegebenen Weise mit Metallüberzügen zu versehen.

Schließlich ist Gegenstand des Schutzbegehrens neben dem so behandelten Produkt die Summe mehrerer einen Rohrstrang im Ölfeld bildenden Rohre. Dabei ist es gleichgültig, ob die Rohre direkt miteinander oder mittels Muffen oder Nippel und ggf. unter Zwischenschaltung von mit den Rohrenden verbundenen Verdickungen oder Erweiterungen, sogenannte Verbinder, miteinander verschraubt sind.

Ein derartiger Rohrstrang kann der Ausfütterung der Erdbohrung dienen, Gestänge des Erdbohrers sein und der Bohrspülung dienen, der Gas- oder Ölförderung oder ande-

ren Zwecken dienen. Einschließlich dem Verbinden
des Zubehörs mit den Rohrsträngen. Es kommt allein
darauf an, daß mindestens von einem Teil der Gewin-
de jeweils eines der zusammenwirkenden Gewinde, vor-
zugsweise alle Muffengewinde erfindungsgemäß behandelt
5 sind.

Das Verfahren wird nachstehend beispielsweise an der
Behandlung von Gewindemuffen näher erläutert.

Das Ausgangsprodukt sind Rohrabschnitte aus rostfreien
10 Stahllegierungen, die auf die gewünschte mechanische
Festigkeit vergütet und auf die endgültige Form der
Muffe spanabhebend bearbeitet werden, insbesondere mit
Gewinde versehen sind. Die Muffe wird in folgender
Reihenfolge ohne die dazwischen erforderlichen Spül-
15 und Trocknungsvorgänge zu nennen im Tauchverfahren
alkalisch heiß entfettet, in einem verdünnten Salz-
säure-, Salpetersäuregemisch oberflächenaktiviert
und (innenseitig) stromlos in einem Nickel-Ionen ent-
haltenden Bad mit einer bis etwa 1 um dicken Nickel-
20 schicht versehen, was in Abhängigkeit der Badkonzent-
ration in einer Tauchzeit von einigen Sekunden erfolgt.

Die daran anschließende (innenseitige) elektrolytische
Verzinnung kann in einem sauren oder alkalischen Bad
erfolgen. Es wird angestrebt, bei kurzer Tauchzeit
25 mit hoher Stromausbeute zu arbeiten und in wenigen
Sekunden eine Schichtdicke von etwa 10 um bis allen-
falls das Doppelte zu erreichen.

Die Muffe wird dann bei ca 150 Grad C etwa ein bis zwei Stunden an Luft ausgelagert. Zum Aufschmelzen der Zinnschicht wird die Muffe auf 200 bis 210 Grad C vorgewärmt und von dieser Vorwärmung für z.B. 10 Sekunden auf etwa 250 oder für 5 Sekunden auf etwa 280 Grad C erhitzt und danach mindestens unter dem Schmelzpunkt des Zinns rasch abgekühlt. Für das Vorwärmen, das Erhitzen und das Abschrecken, wird die Muffe in Flüssigkeitsbäder, z.B. Salzbäder, getaucht.

Durch das Aufschmelzen wird infolge der Oberflächenspannung des flüssigen Zinns der Überzug an den Kanten des Gewindeprofils teilweise abgezogen und läuft-durchaus erwünscht - auf den Flächen des Gewindeprofils, wozu auch die tragenden beim Verschrauben und Lösen gegeneinander gleitenden Flächen gehören, zusammen.

Die danach gereinigte Muffe kann dann zur Verbesserung des Haftens von Schmiermitteln noch oxaliert werden und wird dann zur Verschraubung in üblicher Weise eingefettet. Bei Verschraubungsversuchen haben weder die lediglich verzinnnten noch die zusätzlich oxalierten Muffen bei zigfachen Kraftverschraubungen bis zur Muffenfestigkeit keinerlei Freßerscheinungen im Gewinde gezeigt.

PATENTANWÄLTE
DIPL.-ING. W. MEISSNER (1980)
DIPL.-ING. P. E. MEISSNER
DIPL.-ING. H.-J. PRESTING

Zugelassene Vertreter vor dem
Europäischen Patentamt –
Professional Representatives before the
European Patent Office

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Unsere Zeichen

HERBERTSTR. 22, 1000 BERLIN 33

20460

1.12.82

Mannesmann AG

Mannesmannufer 2, D-4000 Düsseldorf 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 5
- 10
- 15
1. Verfahren zum elektrolytischen Verzinnen von Gegenständen aus Cr-, Cr-Mo oder Cr-Ni-Mo-legiertem rostfreiem Stahl durch Reinigen und Entfetten, durch Beizen mit einer schwachen Säure oder einem Säuregemisch, durch elektrolytisches Verzinnen, durch kurzzeitiges Aufschmelzen und Abkühlen der Verzinnung, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die mit Gewinde versehenen Abschnitte von Rohren nach dem Beizen zunächst einer stromlosen Vernickelung bis zu einer Schichtdicke von etwa 1 um unterzogen werden und nach dem Verzinnen zunächst bei einer Temperatur zwischen ca. 150 und 200°C für 120 - 30 Minuten gelagert werden und von dieser Temperatur für Sekunden zum Aufschmelzen des Zinnüberzuges aufgeheizt und von dieser Temperatur abgeschreckt werden.

- 2 -

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß das Muffengewinde
und ggf. die Anschlagshalterfläche und Dichtfläche
an Rohren für die Erdöl- und Erdgasgewinnung ver-
zint werden.
5
3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß mindestens auf die
gesamte Innenfläche der Muffe, mit der je zwei
Rohre für die Erdöl- und Erdgasgewinnung verbunden
sind, eine Verzinnung aufgebracht wird.
10
4. Rohrstrang aus Gewinderohren für die Erdöl- und
Erdgasgewinnungsindustrie, an dem alle Muffengewinde
nach dem Verfahren nach Anspruch 1 behandelt sind
und alle Zapfgewinde in bekannter Weise phosphatiert
oder eloxiert sind.
15



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0080971
Nummer der Anmeldung

EP 82 73 0141

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	FR-A-1 047 627 (STAHL- UND WALZWERKE RASSELSTEIN-ANDERNACH AG)		C 25 D 5/36 C 25 D 5/50
A	--- US-A-4 104 135 (FUJIMAKI)		
A	--- US-A-3 982 314 (ARIGA)		
A	--- GB-A-2 045 810 (VINTAGE NEDERLAND B.V.) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 25 D 5/36 C 25 D 5/38 C 25 D 5/50 C 23 C 2/28
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-03-1983	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.

EPA Form 1503 03 82

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
 L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument