

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87103276.9**

51 Int. Cl.4: **C23G 5/00**, C22F 1/08

22 Anmeldetag: **07.03.87**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.09.88 Patentblatt 88/37

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR IT LI NL

71 Anmelder: **Wieland-Werke AG**
Postfach 4240 Graf-Arco-Strasse
D-7900 Ulm (Donau)(DE)

72 Erfinder: **Bauser, Martin Dr.**
Am Hangelberg 7
D-7913 Senden(DE)
Erfinder: **Klingler, Edmund**
Vähringer Strasse 29
D-7917 Vöhringen 1(DE)

54 **Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von harten bzw. halbharten Installationsrohren aus Kupfer.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von auf Endabmessung gezogenen harten bzw. halbharten Rohren aus phosphordesoxidiertem Kupfer durch Reinigung der Rohrinnenfläche von Schmiermittelrückständen.

Die Reinigung erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß die Rohre zur Verbrennung der Schmiermittelrückstände maximal auf eine Temperatur erwärmt werden, die unterhalb der unteren Grenze des Rekristallisationsbereichs für die Rohre liegt, wobei im Rohrinneren eine oxidierende Atmosphäre vorliegt.

Mit dieser Erwärmung der harten bzw. halbharten Rohre ist nicht nur eine Verbrennung der Schmiermittelrückstände möglich, sondern es wird gleichzeitig ein ausreichender Kupferoxidfilm erzielt, der zur Verhinderung der Korrosion beiträgt.

EP 0 281 641 A1

Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von harten bzw. halbharten Installationsrohren aus Kupfer

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Nahtlos gezogene Rohre aus phosphordesoxidiertem Kupfer werden als harte Stangenrohre und als weichgeglühte, insbesondere zu Ringen, gewickelte Rohre produziert und in großem Umfang für die Herstellung von Kalt- und Warmwasserleitungen im Hochbau verwendet.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Korrosionsbeständigkeit der Rohre wesentlich verbessert wird, wenn die vom Rohrziehen stammenden Schmiermittelrückstände weitgehend entfernt werden.

Bei weichgeglühten Rohren sind hierfür eine Reihe von Verfahren bekanntgeworden (vgl. beispielsweise DE-PS 3.003.228).

Bei harten Rohren hat man bisher versucht, den Schmiermittelfilm durch Lösungsmittelbehandlung zu entfernen. Diese Behandlung war allerdings nicht ausreichend; denn bei einer Wärmebehandlung der Rohre auf der Baustelle, insbesondere beim Hartlöten oder Warmbiegen, treten an den behandelten Stellen gelegentlich Korrosionserscheinungen auf, wenn die Qualität des Wassers dementsprechend ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von harten bzw. halbharten Rohren anzugeben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Rohre zur Verbrennung der Schmiermittelrückstände maximal auf eine Temperatur erwärmt werden, die unterhalb der unteren Grenze des Rekristallisationsbereichs für die Rohre liegt, wobei im Rohrinernen eine oxidierende Atmosphäre vorliegt.

Es hat sich überraschend gezeigt, daß mit dieser Erwärmung der harten bzw. halbharten Rohre eine Verbrennung des Schmiermittelfilms möglich ist und gleichzeitig ein ausreichender Kupferoxidfilm (Cu_2O) erzielt wird, der zur Verhinderung der Korrosion beiträgt. Die Rohre sind also auf eine Temperatur zu erwärmen, die mindestens so hoch ist, daß eine Verbrennung der Schmiermittelrückstände möglich ist, und die andererseits unterhalb der unteren Grenze des Rekristallisationsbereichs liegt.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird die Temperatur für die Erwärmung entsprechend der Entfestigungskurve für Kupfer gewählt. Zur Erläuterung ist in der Abbildung der prinzipielle Verlauf einer Entfestigungskurve (Härte als Funktion der Temperatur) dargestellt. Der Rekristallisationsbereich setzt - wie allgemein bekannt - zu Beginn des Steilabfalls der Kurve ein (= untere Grenze des Rekristallisationsbereichs). Der Verlauf der Kurve ist insbesondere stark abhängig vom Ziehgrad der Rohre und von der Dauer der Erwärmung. So setzt beispielsweise bei zunehmendem Ziehgrad der Beginn der Rekristallisation bereits bei niedrigeren Temperaturen ein.

Durch die Wahl der Maximaltemperatur unterhalb der unteren Grenze des Rekristallisationsbereichs ist also sichergestellt, daß der harte bzw. halbharte Zustand der Rohre erhalten bleibt.

Es empfiehlt sich, die Rohre auf 250 - 350 ° C zu erwärmen.

Die Erwärmung der Rohre kann bei höheren Temperaturen erfolgen, sofern die Rohre erfindungsgemäß Zusätze von insgesamt maximal 0,1 % Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Aluminium, Blei, Chrom, Cadmium, Magnesium, Mangan, Titan, Zinn und/oder Zirkon enthalten (Angabe in Gewichtsprozent).

Durch diese Zusätze wird die untere Grenze des Rekristallisationsbereichs zu höheren Temperaturen verschoben, d.h., es ist eine beschleunigte Verbrennung des Schmiermittelfilms bei höheren Temperaturen möglich, ohne daß ein Härteverlust eintritt. Durch diese Zusätze werden Temperaturerhöhungen von etwa 30 - 40 ° C ermöglicht.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden die Rohre bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 40 bis 80 m/min erwärmt.

Sofern die Erwärmung bei ruhender Luft nicht ausreichend ist, wird dem Rohrinernen vorzugsweise ein sauerstoffhaltiges Gas in einer solchen Menge zugeführt, daß sie zur vollständigen Verbrennung der Schmiermittelrückstände ausreicht. Dabei empfiehlt es sich, Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft in das Rohrinne einzuleiten.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Zur Untersuchung standen sechs auf die Endabmessung 15 x 1 mm gezogene Rohre aus phosphordesoxidiertem Kupfer in Form von Großringen der Länge 650 m zur Verfügung. Die Rohre mit einem Rest-Schmiermittelgehalt von 0,06 bis 0,08 mg C/dm² wurden mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 m/min durch eine Strecke zur Widerstandserwärmung geführt und auf die Temperaturen gemäß folgender Tabelle I erwärmt. Die Erwärmung erfolgte bei Luft bzw. nach der Auffüllung der Großringe mit einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch 50 % O₂/50 % N₂.

Tabelle I: Herstellbedingungen

Proben-Nr.	Temperatur (° C)	oxidierendes Medium
1	270	50 % O ₂ /50 % N ₂
2	300	Luft
3	300	50 % O ₂ /50 % N ₂
4	315	Luft
5	315	50 % O ₂ /50 % N ₂
6	390	Luft

In der Tabelle II sind die an den Rohren gemessenen Festigkeitswerte (Brinell-Härte HB) und Rückstandswerte aufgeführt.

Tabelle II: Ergebnisse

Proben-Nr.	Brinell-Härte HB	Zustand d. Rohres	Kohlenstoffrückstand mg C/dm ²
1	124	hart	0,03
2	121	hart	0,01
3	128	hart	0,03
4	121	hart	0,02
5	121	hart	0,02
6	87	halbhart	0,02

...

Es zeigt sich, daß bei der durchgeführten Erwärmung der Rohre nicht nur der harte bzw. halbhart Zustand der Rohre erhalten bleibt, sondern auch der Restkohlenstoffgehalt unter der üblicherweise geforderten Grenze von 0,06 mg C/dm² liegt. An den untersuchten Rohren wurden außerdem dünne Oxidfilme (Cu₂O) festgestellt, die ebenfalls für eine gute Korrosionsbeständigkeit verantwortlich sind.

Ansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von auf Endabmessung gezogenen harten bzw. halbhart Rohren aus phosphordesoxidiertem Kupfer durch Reinigung der Rohrinnefläche von Schmiermittlrückständen, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre zur Verbrennung der Schmiermittlrückstände maximal auf eine Temperatur erwärmt werden, die unterhalb der unteren Grenze des Rekristallisationsbereichs für die Rohre liegt, wobei im Rohrinne eine oxidierende Atmosphäre vorliegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur für die Erwärmung entsprechend der Entfestigungskurve für Kupfer gewählt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Rohre auf 250 - 350 ° C erwärmt werden.

5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß Rohre mit Zusätzen von insgesamt maximal 0,1 % Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Aluminium, Blei, Chrom,
Kadmium, Magnesium, Mangan, Titan, Zinn und/oder Zirkon auf höhere Temperaturen erwärmt werden als
Rohre ohne Zusätze.

10 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Rohre im kontinuierlichen Durchlauf bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 40 bis 80 m/min erwärmt
werden.

15 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß dem Rohrinernen ein sauerstoffhaltiges Gas in einer solchen Menge zugeführt wird, daß sie zur
vollständigen Verbrennung der Schmiermittelrückstände ausreicht.

7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß Luft in das Rohrinne eingeleitet wird.

20 8. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß mit Sauerstoff angereicherte Luft in das Rohrinne eingeleitet wird.

25

30

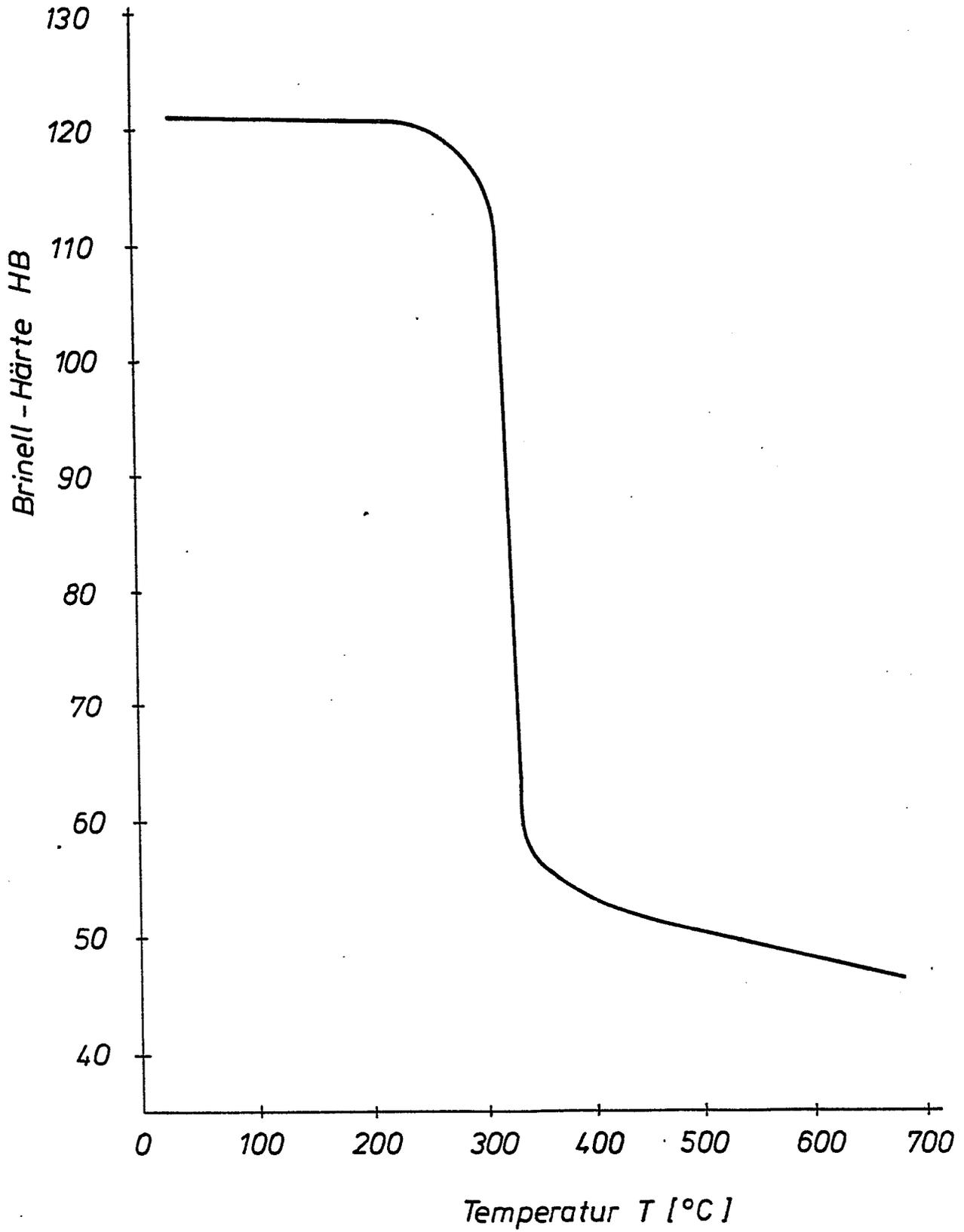
35

40

45

50

55





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	FR-A-2 308 436 (TREFIMETAUX) * Ansprüche 1-8; Seite 5, Zeilen 3-7 * ----	1,5	C 23 G 5/00 C 22 F 1/08
A	DE-A-2 928 084 (KABEL- UND METALLWERKE GUTEHOFFNUNGSHÜTTE) * Ansprüche 1-3; Seite 4, Zeile 3 - Seite 5, Zeile 11 * ----	1,6-8	
A	FR-A-2 236 023 (S.A. DES USINES A CUIVRE ET A ZINC DE LIEGE) * Anspruch 1; Seite 1, Zeilen 16-29; Seite 2, Zeilen 13-20 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 G 5/00 C 22 F 1/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-11-1987	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		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	
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			