

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 281 641 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
30.08.89

⑤

Int. Cl.⁴: **C23G 5/00, C22F 1/08**

②

Anmeldenummer: **87103276.9**

③

Anmeldetag: **07.03.87**

⑤

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

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.09.88 Patentblatt 88/37

⑦

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

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.08.89 Patentblatt 89/35

⑦

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

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR IT LI NL

⑥

Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 928 084
FR-A- 2 236 023
FR-A- 2 308 436

EP 0 281 641 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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, Kadmium, 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 des 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. halbharte 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.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von auf Endabmessung gezogenen harten bzw. halbharten Rohren aus phosphordesoxidiertem Kupfer durch Reinigung der Rohinnenfläche 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.

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.

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.

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

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

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

Claims

1. Method to improve the corrosion resistance of hard or halfhard phosphorus-deoxidized copper tubes, drawn to size, by removal of residual lubricant from the tubes' inside surface, wherein the tube is heated to a temperature below the range of recrystallisation of the tubes, and wherein an oxidizing atmosphere prevails inside the tubes.

2. Method according to claim 1, wherein the heating temperature is chosen as a function of the softening curve of copper.

3. Method according to claims 1 or 2, wherein the tubes are heated to a temperature of 250 to 350°C.

4. Method according to claims 1 through 3, wherein tubes containing additives totalling not more than 0.1% iron, cobalt, nickel, zinc, aluminium, lead, chromium, cadmium, magnesium, manganese, titanium, tin and/or zirconium are heated to higher temperatures than tubes without additives.

5. Method according to one or several of claims 1 through 4, wherein the tubes are heated continuously at a rate of 40 to 80 m/min.

6. Method according to one or several of claims 1 through 5, wherein the tubes are filled with oxygenous gas in such a quantity as is needed to burn the residual lubricant completely.

7. Method according to claim 6, wherein air is introduced into the tubes.

8. Method according to claim 6, wherein oxygen-enriched air is introduced into the tubes.

Revendications

1. Méthode destinée à améliorer la résistance à la corrosion de tubes en cuivre desoxydé au phosphore, écrouis ou demi-durs étirés à leur dimension finale, moyennant l'élimination du lubrifiant résiduel se trouvant sur la surface intérieure du tube, caractérisée en ce que les tubes sont chauffés à une température inférieure aux températures de recristallisation des tubes afin de brûler le lubrifiant résiduel et qu'il y a une atmosphère oxydant dans le tube.

2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la température de réchauffement est choisie selon le diagramme d'adoucissement du cuivre.

3. Méthode selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les tubes sont réchauffés à une température entre 250 et 350°C.

4. Méthode selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les tubes contenant des additifs ne dépassant pas un total de 0,1% de fer, cobalt, nickel, zinc, aluminium, plomb, chrome, cadmium, magnésium, manganèse, titane, étain et/ou zirconium sont réchauffés à une température plus élevée que les tubes sans additifs.

5. Méthode selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les tubes sont

réchauffés de façon continue à une vitesse entre 40 et 80 m/min.

6. Méthode selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'intérieur du tube est rempli de suffisamment de gaz oxygéné pour brûler le lubrifiant résiduel complètement.

5

7. Méthode selon revendication 6, caractérisée en ce que de l'air est introduit dans le tube.

8. Méthode selon revendication 6, caractérisée en ce que de l'air oxygéné est introduit dans le tube.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

