

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 306 810 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:

29.03.2000 Patentblatt 2000/13

(51) Int. Cl.⁷: **B24C 3/32**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

23.03.1994 Patentblatt 1994/12

(21) Anmeldenummer: **88114157.6**

(22) Anmeldetag: **31.08.1988**

(54) **Verfahren zur Herstellung lochfrassbeständiger hartgezogener Rohre aus Kupfer oder Kupferlegierungen**

Method of producing pitting-resistant hard drawn tubes made of copper or copper-based alloys

Procédé pour la fabrication de tubes en cuivre ou en alliages cuivreux étirés à froid et résistant à la corrosion

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(30) Priorität: **10.09.1987 DE 3730367**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

15.03.1989 Patentblatt 1989/11

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

- **Baukloh, Achim, Dr.
D-4505 Bad Iburg (DE)**
- **Reiter, Ulrich, Dr.
D-4500 Osnabrück (DE)**

(74) Vertreter:

**Bockermann, Rolf, Dipl.-Ing.
Bockermann & Ksoll
Patentanwälte
Bergstrasse 159
44791 Bochum (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 180 228 DE-A- 3 415 376
FR-A- 2 308 436 GB-A- 2 075 391
GB-A- 2 135 336**

- **British Hospital Technical Memorandum 22, Mai
1972, Seiten 6,7**

EP 0 306 810 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Behandlung von hartgezogenen Rohren aus Kupfer oder einer Kupferlegierung zur Verwendung im Sanitär-
bereich.

[0002] Es ist bekannt, daß nach dem letzten Ziehvorgang weichgeglühte Kupferrohre in aggressiven Leitungswässern korrosionsanfällig sind. Eine besonders charakteristische Erscheinungsform der Korrosionsschäden wird durch die Lochkorrosion verursacht, bei der es auf der Rohrinne-
seite zu örtlichen Lochfraßstellen kommt. Die Entstehung derartiger Korrosionsschäden wird kohlenstoffhaltigen Rückständen zugeschrieben, die beispielsweise durch thermische Zersetzung des beim Rohrziehen verwendeten Ziehmittels auftreten.

[0003] Aber auch bei hartgezogenen Kupferrohren, die keinem Glühvorgang unterzogen werden, kann ein mehr oder weniger zusammenhängender Kohlenstofffilm auf der Rohrinne-
seite entstehen, wenn die Rohre beispielsweise durch Hartlöten miteinander verbunden oder zur Erleichterung des Biegens erwärmt werden.

[0004] Es hat sich herausgestellt, daß der beim Erwärmen entstehende Kohlenstofffilm dann nahezu unschädlich ist wenn sich weniger als $0,1 \text{ mg/dm}^2$ Ziehöl auf der Innenoberfläche des Kupferrohres befindet.

[0005] Kupferrohre für den klinischen Bereich, insbesondere Rohre zum Transport medizinischer Gase, müssen zur Vermeidung jeglichen Risikos eine absolut saubere und fettfreie Innenoberfläche aufweisen. Um diese hohen Anforderungen erfüllen zu können, schreibt das Dokument "British Hospital Technical Memorandum" 22, Ausgabe Mai 1972, ein mehrstufiges Reinigungsverfahren vor, wobei das Rohrinne-
 zunächst mit Wasserdampf entfettet, getrocknet, mit einem Strahlmittel behandelt und anschließend mit medizinisch reiner Luft durchblasen wird.

[0006] Zur Entfernung des Ziehölfilms bei Kupferrohren ist es auch bereits bekannt, Entfettungsmittel einzusetzen, beispielsweise organische Lösungsmittel, wie Per- oder Trichlorethylen. Noch ein anderes Verfahren sieht vor, das Ziehöl zu verdampfen und die Ziehöldämpfe abzusaugen.

[0007] Eine weitere Behandlungsart besteht darin, die Glühung in einer reduzierenden Atmosphäre durchzuführen und den entstandenen Kohlenstofffilm durch ein Strahlmittel zu entfernen. Hierbei wird in das Rohr ein Strahlmittel entweder durch Druckwasser oder Druckluft eingeführt.

[0008] Schließlich ist noch ein Verfahren bekannt, bei dem zur Reinigung der Innenoberfläche installierter Rohrleitungen von ölhaltigen Ablagerungen beispielsweise ein Strahlmittel aus Sandteilchen verwendet wird (EP-A-0 180 228).

[0009] Der Erfindung liegt ausgehend vom Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Behandlung von hartgezogenen Rohren aus Kupfer

oder einer Kupferlegierung zur Verwendung im Sanitär-
bereich zu schaffen bei dem die Bildung von Kohlenstoff- und/oder Oxidfilmen beim Hartlöten oder Warmbiegen verhindert und damit die Lochfraßbeständigkeit dieser Rohre verbessert wird.

[0010] Diese Aufgabe wird nach der Erfindung durch die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst.

[0011] Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0012] Das Verfahren gemäß der Lehre der Erfindung unterscheidet sich von den bisher bekannten im wesentlichen weichgeglühte Kupferrohre betreffenden Verfahren durch eine Kombination chemischer und mechanischer Behandlungsstufen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es in überraschender Weise, die Bildung von schädlichen Filmen, z. B. kohlenstoffhaltigen Almen oder Oxidfilmen, auf der Innen-
oberfläche von hartgezogenen Kupferrohren zu vermeiden. Diese nach der Theorie als bipolare Elektroden wirkenden Filme entstehen in der Regel bei den beim Hartlöten oder Warmbiegen von Kupferrohren üblichen Temperaturen.

[0013] Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß die schädlichen Filme im wesentlichen dadurch vermieden werden können, daß die vom Ziehöl weitgehend befreite Innenoberfläche von Kupferrohren nach der zusätzlichen Strahlbehandlung eine gewisse Mindestrauigkeit aufweist. Es kommt also darauf an, daß an der Innenoberfläche der Rohre eine bestimmte Oberflächenstruktur erzielt wird, die den bei einer Wärmebehandlung entstehenden Filmen nur eine sehr geringe Haftung ermöglicht. Stabile Korrosionselemente, die für das Entstehen der Lochfraßkorrosion ursächlich sind, können sich somit nicht ausbilden.

[0014] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen noch näher erläutert.

Beispiel 1

[0015] Auf Endabmessung hartgezogene 5 m lange Rohre aus SF-Cu mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Wanddicke von 1 mm wurden in einer ersten Behandlungsstufe zum Entfernen des Ziehöls in ein Lösungsmittelbad aus Trichlorethylen getaucht. In einer weiteren Behandlungsstufe wurden die Kupferrohre an die Strahldüse einer Strahlanlage angeschlossen und 5 s lang mit Korund der Körnung 54 (entsprechend einem mittleren Teilchendurchmesser von 300 bis 350 μm) behandelt. Der Strahlmitteldruck betrug etwa 0,55 MPa. Um die Innenoberfläche der Rohre je nach späterem Einsatzfall von Korundteilchen zu reinigen, kann beispielsweise ein den Rohrquerschnitt ausfüllender Filzstopfen eingebracht und der gegebenenfalls mit einem Reinigungsmittel getränkte Filzstopfen dann mittels Druck durch die Rohrlänge transportiert werden. Vielfach wird schon ein einfaches Ausblasen mit Preßluft völlig ausreichend sein, um an der Rohrinne-
wand haftende Korundteilchen zu beseitigen. Der Mittenrauhwert

R_a wurde mit $0,8 \mu\text{m}$ bestimmt. Der Restkohlenstoffgehalt lag mit $< 0,03 \text{ mg/dm}^2$ unterhalb der Nachweisgrenze. Langzeitversuche in verschiedenen korrosionsfördernden Haushaltswässern ergaben keine signifikante Ausbildung von Lochkorrosion. Ebenso traten nach dem Hartlöten und/oder Warmbiegen keine Korrosionsschäden auf.

Beispiel 2

[0016] Entsprechend den in Beispiel 1 angegebenen Verfahrensbedingungen wurden auf Endmaß gezogene Rohre der Abmessung $22 \times 1 \text{ mm}$ verwendet. In Abänderung des Verfahrens wurden die Rohre 10 s lang mit Korund behandelt. Der Mittenrauhwert R_a betrug nach der Strahlmittelbehandlung $1,0 \mu\text{m}$. Der Restkohlenstoff- bzw. Restschmiermittelgehalt lag wiederum unterhalb der Nachweisgrenze.

Beispiel 3

[0017] In weiterer Abwandlung der bisher angegebenen Verfahrensbedingungen wurden auf Endabmessung $15 \times 1 \text{ mm}$ gezogene Rohre zunächst mit Trichlorethan entfettet, getrocknet und dann kurzzeitig in ein Salpetersäurebad getaucht. Die weiteren Verfahrensbedingungen für die Strahlmittelbehandlung entsprachen denen des Beispiels 1. Langzeitversuche von fünf in Gebieten mit lochfraßbegünstigenden Wässern praxisnah betriebenen Prüfständen ergaben keine Anzeichen von Lochfraßangriff. Die Innenoberfläche der Rohre hatte ein blankes metallisches Aussehen. Der Wasserdurchsatz betrug während der Durchflußzeiten etwa $1,5 \text{ l/min}$, der beim Prüfrohr einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von etwa $0,2 \text{ m/s}$ entspricht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von hartgezogenen Rohren aus Kupfer oder einer Kupferlegierung zur Verwendung im Sanitärbereich,

bei welchem die bei der Kaltverformung auf Endmaß gezogenen Rohre zunächst in ein organisches Lösungsmittelbad getaucht und hierdurch die Innenoberflächen entfettet werden,

daß anschließend die Innenoberflächen der Rohre während eines Zeitraums von etwa 3 bis 30 Sekunden mit einem Strahlmittel aus Sand- oder Korundteilchen beaufschlagt werden,

und daß dadurch an den Innenoberflächen ein Mittenrauhwert von $0,4$ bis $1,0 \mu\text{m}$ erzeugt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**,

zeichner, daß die Innenoberflächen der Rohre während eines Zeitraums von 5 bis 10 Sekunden mit einem Strahlmittel aus Sand- oder Korundteilchen beaufschlagt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Innenoberflächen der Rohre unter einem Druck von mindestens $0,5 \text{ MPa}$ mit einem Strahlmittel aus Sand- oder Korundteilchen beaufschlagt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß Sand- oder Korundteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 200 bis $350 \mu\text{m}$ verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zumindest die Innenoberflächen der Rohre zusätzlich zur Entfettung gebeizt werden.

Claims

1. Method of treating hard-drawn tubes made of copper or a copper alloy for use in the sanitary sector, wherein the tubes drawn to their final dimensions during the cold forming are immersed in an organic solvent bath through which the inner surfaces are degreased, characterised in that then the inner surfaces of the tubes are treated with a jet of sand or corundum particles for a period of approximately 3 to 30 seconds such that a mean surface roughness of 0.4 to $1.0 \mu\text{m}$ is produced on the inner surfaces.

2. Method according to claim 1, characterised in that the inner surfaces of the tubes are treated with a jet of sand or corundum particles for a period of 5 to 10 seconds.

3. Method according to claim 1 or 2, characterised in that the inner surfaces of the tubes are treated with a jet of sand or corundum particles at a pressure of at least 0.5 MPa .

4. Method according to one of claims 1 to 3, characterised in that sand or corundum particles with a mean particle diameter of approximately 200 to $350 \mu\text{m}$ are used.

5. Method according to claim 1, characterised in that at least the inner surfaces of the tubes are pickled in addition to the degreasing.

Revendications

1. Procédé de fabrication de tuyaux en cuivre ou alliage de cuivre, étirés à froid, dans le domaine sanitaire, dans lequel les tuyaux étirés au cours de

la déformation à froid à la mesure finale sont immergés en premier lieu dans un bain de solvant organique et de cette façon les surfaces intérieures sont dégraissées,

caractérisé en ce qu'

5

ensuite on traite la surface intérieure des tuyaux pendant un intervalle de temps d'environ 3 à 30 s avec un courant de particules de sable ou de corindon, et on obtient de cette façon, sur les surfaces intérieures, une rugosité moyenne de 0,4 à 1,0 μm .

10

2. Procédé selon la revendication 1,

caractérisé en ce que

les surfaces intérieures des tubes sont traitées pendant un intervalle de temps de 5 à 10 secondes avec un agent d'abrasion à base de particules de sable ou de corindon.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2,

caractérisé en ce que

20

les surfaces intérieures des tubes sont traitées sous une pression d'au moins 0,5 MPa avec un agent abrasif à base de particules de sable ou de corindon.

25

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3,

caractérisé en ce que

les particules de sable ou de corindon sont utilisées avec un diamètre moyen de particule d'environ 200 à 350 μm .

30

5. Procédé selon la revendication 1,

caractérisé en ce qu'

au moins les surfaces intérieures des tubes sont, en outre, décapées en vue du dégraissage.

35

40

45

50

55