



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 647 723 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **94114354.7**

Int. Cl.<sup>6</sup>: **C22F 1/08, C23G 5/00**

Anmeldetag: **13.09.94**

Priorität: **09.10.93 DE 4334536**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.04.95 Patentblatt 95/15**

Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE DK ES FR GB IT NL SE**

Anmelder: **KM-kabelmetal Aktiengesellschaft**  
**Klosterstr. 29**  
**D-49074 Osnabrück (DE)**

Erfinder: **Triquet, Christian, Dipl.-Ing.**  
**Feldstrasse 22**  
**D-49143 Bissendorf (DE)**  
Erfinder: **Fliegner, Ulrich**  
**Bonnusstrasse 4**  
**D-49082 Osnabrück (DE)**  
Erfinder: **Matussek, Jörg, Dipl.-Ing.**  
**An der Achelriede 11**  
**D-49143 Bissendorf (DE)**

54 Verfahren zur Herstellung von nahtlos gezogenen halbharten/harten Installationsrohren.

57 Bei diesem Verfahren werden zunächst aus gegossenen Stangen warmumgeformte Vorrohre aus Kupfer durch Ziehen auf eine Zwischenabmessung kaltumgeformt. Darauf werden die Innenoberflächen dieser Zwischenrohre aufgeraut und dann diese aufgerauten Zwischenrohre bei einer Temperatur von 350 °C bis 650 °C sowie bei in das Rohrinne eingeleitetem, Sauerstoff enthaltenden Schutzgas geglüht. Danach werden die Zwischenrohre einem halbharten/harten Härtezug unterworfen, an den sich eine thermische Behandlung mit einer Temperatur von 175 °C bis 275 °C unter Einleitung eines sauerstoffhaltigen Gasgemisches in das Rohrinne anschließt. Durch dieses Fertigungsverfahren wird die Kupferionenabgabe von für die zentrale Trinkwasserversorgung eingesetzten harten/halbharten Installationsrohren in Stangenform aus SF-Cu wesentlich reduziert bei gleichbleibendem Widerstand gegen Lochfraßkorrosion. Die maximale Kupferionenlöslichkeit liegt etwa bei 1 mg/l bei Trinkwässern mit einem pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 9,0.

EP 0 647 723 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nahtlos gezogenen halbharten/harten Installationsrohren aus Kupfer, bei welchem die Innenoberflächen der Rohre aufgeraut werden.

Zum Transport von kalten oder erwärmten Trinkwässern ist es bekannt, korrosionsgeschützte nahtlose Installationsrohre aus phosphordesoxidiertem Kupfer (SF-Cu) einzusetzen. Derartige Installationsrohre weisen bei bestimmten Wasserqualitäten die Eigenschaft auf, daß Kupferionen in fließendes oder stehendes Wasser abgegeben werden.

Gemäß der im offiziellen Journal der EG-Kommission vom 30.08. 1980 veröffentlichten Richtlinie des EG-Rates vom 15.07.1980 über die Qualitätsansprüche an zum menschlichen Verbrauch bestimmten Wässern beträgt der geforderte Maximalgrenzwert der Kupferionenabgabe an das Wasser 3 mg/l nach zwölf Stunden Stagnation in einer Rohrleitung. Ferner haben Untersuchungen ergeben (Zeitschrift "Tribune de l'eau" Vol. 41, Dezember 1988 (Nr. 4) Seiten 29 bis 35), daß korrosionsgeschützte innen oxidierte Kupferrohre für Normalwässer bei etwa 2 mg/l liegende Maximalwerte aufweisen. Das bedeutet, daß die für Hausinstallationen bislang verwendeten Qualitäts-Kupferrohre die Anforderungen der EG-Richtlinie in der Regel erfüllen.

Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß die in der Praxis unvermeidlichen Schwankungen in der Qualität der Trinkwässer in dem einen oder anderen Fall diese Maximalwerte überschreiten. Der sich hieraus ergebende Unsicherheitsfaktor wird indessen in der Praxis zwangsläufig in Kauf genommen.

Durch die EP 0 306 810 A2 ist ein Verfahren zur Herstellung lochfraßbeständiger hartgezogener Rohre aus Kupfer oder Kupferlegierungen bekannt, bei welchem die Rohre zunächst entfettet und dann die Innenoberflächen der Rohre zusätzlich mit einem Strahlmittel behandelt werden. Hierdurch wird eine Aufräuhung der inneren Oberflächen erzielt, durch das es gelingt, die Bildung von schädlichen Filmen, z.B. kohlenstoffhaltigen Filmen, auf den Innenoberflächen von hartgezogenen Kupferrohren zu vermeiden. In diesem Zusammenhang ist es außerdem bekannt, daß Lochfraßkorrosionsprozesse zwar eine Kupferionenwanderung beinhalten, diese jedoch nach anderen Gesetzmäßigkeiten ablaufen. So zählt es allgemein zum Stand der Technik, daß eine hohe Korrosionsfestigkeit von Kupferwerkstoffen, insbesondere eine solche gegen Lochfraßkorrosion Typ 1, nicht zugleich eine geringere Kupferionenabgabe an Wasser zur Folge hat.

Ausgehend von dem im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 beschriebenen Verfahren liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, dieses Verfahren dahingehend zu verbessern, daß eine verminderte Kupferionenabgabe an Trinkwasser mit einem nor-

malen pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 9,0 gewährleistet werden kann.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht nach der Erfindung in den im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 aufgeführten Merkmalen.

Unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens können nunmehr halbharte oder harte Installationsrohre aus Kupfer zur Verfügung gestellt werden, bei denen die Kupferionenabgabe an das Trinkwasser auch über einen langen Zeitraum entscheidend unter den geforderten Grenzwerten gehalten werden kann. Derartige Installationsrohre sind überdies widerstandsfähig gegen Lochfraßkorrosion und können mit den bekannten Verbindungs- und Biegetechniken installiert werden. Das Verfahren erlaubt außerdem eine wirtschaftliche Herstellung in Stangenform mit den üblicherweise verfügbaren Fertigungsanlagen für nahtlose Kupferrohre. Darüberhinaus kann das erfindungsgemäße Verfahren in vorteilhafter Weise bei der Herstellung von Fittings mit verminderter Kupferionenabgabe angewendet werden.

In einem ersten Verfahrensschritt erfolgt ein sogenannter Vorzug, bei welchem aus gegossenen Stangen warm umgeformte Vorrohre durch Ziehen auf eine Zwischenabmessung kalt umgeformt werden. Im Anschluß daran werden die Innenoberflächen dieser Zwischenrohre aufgeraut. Hiermit soll nicht nur die oxidische Reaktion mit den Innenoberflächen begünstigt werden, sondern es soll auch verhindert werden, daß bei dem späteren Härtezug, bei dem eine Streckung der Innenoberflächen erfolgt, die Oxidschicht nicht mehr gleichmäßig deckt. Die Rauhtiefe Ra kann sich hierbei zwischen 0,3 µm und 1,0 µm bewegen. In dem sich anschließenden Glühvorgang bei 350 °C bis 650 °C mit einer Einleitung einer Gasmischung in das Rohrinne, welche aus einem Schutzgas und Sauerstoff besteht, soll eine dünne haftende Oxidschicht hergestellt werden. Nunmehr wird durch einen Härtezug auf halbhart/hart die Endabmessung der Installationsrohre erzeugt. Im Anschluß an den Härtezug erfolgt nochmals eine thermische Behandlung bei 175 °C bis 275 °C unter Einleitung eines sauerstoffhaltigen Gasgemisches in das Rohrinne, um eine Oxidschicht in einer Zusammensetzung von etwa 12 % bis 21 % Sauerstoff mit dem Restgehalt Kupfer zu erzielen.

Durch das erfindungsgemäße Fertigungsverfahren wird die Kupferionenabgabe im Vergleich zu den bisher für die zentrale Trinkwasserversorgung eingesetzten halbharten/harten Installationsrohren in Stangenform aus Kupfer wesentlich reduziert bei gleichbleibendem Widerstand gegen Lochfraßkorrosion. Wie interne Langzeituntersuchungen mit Trinkwässern mit einem pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 9,0 ergeben haben, erreicht die maximale Kupferionenlöslichkeit bei so gefertigten Installations-

tionsrohren überraschenderweise nur einen bei 1 mg/l liegenden Wert.

Dieses in der Fachwelt bislang nicht bekannte Ergebnis dürfte auf den erhöhten Sauerstoffanteil der Kupferoxidschicht im Rohrrinnern beruhen. Hierbei ist die eigentliche Bremse für die Kupferionenabgabe eine dichte grüne Malachitdeckschicht, die sich bei Kontakt mit dem Trinkwasser üblicher Qualität auf der Rohrrinnenoberfläche ausbildet. Malachit hat die chemische Formel  $\text{Cu}_2[\text{CO}_3,(\text{OH})_2]$ . Zur Bildung von Malachit besteht also ein hoher Bedarf an Sauerstoff, der teils aus dem Trinkwasser und teils aus der Oxidschicht der Rohroberfläche gedeckt wird. Da nun die Rohrrinnenoberfläche aufgrund der Erfindung einen höheren Sauerstoffgehalt aufweist, bildet sich erwiesenermaßen die Malachitschicht in kürzester Zeit aus und reduziert damit stark die Kupferionenabgabe.

Das Aufräumen der Innenoberflächen der Zwischenrohre kann gemäß den Merkmalen des Patentanspruchs 2 durch Verwendung von Strahlmitteln oder durch Beizen durchgeführt werden. Als Strahlmittel kann z.B. Siliziumoxid zum Einsatz gelangen.

Das Glühen der Zwischenrohre erfolgt entsprechend den Merkmalen des Patentanspruchs 3 bevorzugt mit einem Schutzgas, das einen Sauerstoffanteil von 1 % bis 7 % aufweist.

Nach Patentanspruch 4 wird der Glühvorgang vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 650 °C durchgeführt. Dadurch kann eine dünne haftende Oxidschicht mit einer Dicke von etwa 0,05 µm bis 0,2 µm erzeugt werden.

Die thermische Behandlung nach dem Härtezug erfolgt entsprechend Patentanspruch 5 zweckmäßig bei einer Temperatur von etwa 250 °C. Der Härtezug wird insbesondere mit einem Innendorn durchgeführt. Der Umformgrad beträgt hierbei im Mittel 20 %.

Es kann zweckmäßig sein, die Innenoberfläche der Rohre nach dem Härtezug zu entfetten (Patentanspruch 6). Zum Entfetten kann ein handelsübliches Entfettungsmittel verwendet werden.

Desweiteren ist es gemäß Patentanspruch 7 sinnvoll, im Zuge der thermischen Behandlung nach dem Härtezug ein Gasgemisch mit mindestens 20 % Sauerstoff in das Rohrrinnere zur Bildung einer Oxidschicht einzuleiten.

Die Erwärmung kann nach Patentanspruch 8 konvektiv, elektrisch induktiv oder konduktiv durchgeführt werden.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist nachfolgend näher erläutert.

Zunächst wurde phosphordesoxidiertes Kupfer (SF-Cu) geschmolzen und zu Stangen gegossen. Mittels Warmumformung wurden die Stangen dann zu Rohren weiterverarbeitet und anschließend bis auf eine Zwischenabmessung kaltumgeformt.

Sodann wurde die Innenoberfläche der Zwischenrohre mit Siliziumoxid als Strahlmittel behandelt. Als Ergebnis wurde eine Rauigkeit  $R_a = 0,52 \mu\text{m}$  gemessen.

Die Zwischenrohre wurden dann bei einer Temperatur von 650 °C unter Einleitung eines Gasgemisches in das Rohrrinnere kontinuierlich wärmebehandelt. Das Gasgemisch setzte sich aus einem Schutzgas mit einem sauerstoffanteil von 3 % zusammen. Es bildete sich auf der Innenoberfläche eine fest haftende dünne Kupferoxidschicht mit einer Schichtdicke von 0,15 µm aus, deren Sauerstoffgehalt mittels Röntgendiffraktometrie auf 11,2 % bestimmt wurde.

Im nächsten Arbeitsschritt wurden die Zwischenrohre unter Verwendung eines Standardziehöls auf die Endabmessung mit einem Umformgrad von 20 % hartgezogen und anschließend innenseitig dadurch entfettet, daß ein handelsübliches Entfettungsmittel durch die Rohre geleitet wurde.

Auf 300 mm abgelängte und entgratete Rohrabchnitte wurden dann in einem Laborofen mit umgewälzter Luft als Ofenatmosphäre bei 250 °C über eine Dauer von 30 min oxidierend wärmebehandelt. Der Sauerstoffgehalt ( $\text{O}_2$ -Gehalt) der jetzt ausgebildeten Kupferoxidschicht an der Innenoberfläche der Rohre wurde mittels energiedispersiver Analyse (EDX) auf 13,8 % bestimmt.

Nunmehr wurden diese Rohrabchnitte (Testrohrabschnitte) senkrecht angeordnet und mit Trinkwasser gefüllt. In einer mehrmonatigen Untersuchungsreihe wurde die Kupferionenabgabe bestimmt. Hierzu wurde jeweils im 24-Stunden-Takt die abgegebene Kupfermenge in mg/l mit einem Absorptionsspektrometer gemessen. Der pH-Wert des verwendeten Trinkwassers betrug 7,6.

Die obere Grenze der Meßwerte für den Kupfergehalt im Trinkwasser lag bei 1 mg/l.

## Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von nahtlos gezogenen halbharten/harten Installationsrohren aus Kupfer, bei welchem die Innenoberflächen der Rohre aufgeraut werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß zunächst aus gegossenen Stangen warmumgeformte Vorrohre durch Ziehen auf eine Zwischenabmessung kaltumgeformt werden, worauf die Innenoberflächen dieser Zwischenrohre aufgeraut und dann diese aufgerauten Zwischenrohre bei einer Temperatur von 350 °C bis 650 °C sowie bei in das Rohrrinnere eingeleitetem, Sauerstoff enthaltendem Schutzgas geglüht werden, und daß danach die Zwischenrohre einem halbharten/harten Härtezug unterworfen werden, an den sich eine thermische Behandlung mit einer Temperatur von 175 °C bis 275 °C unter

Einleitung eines sauerstoffhaltigen Gasgemisches in das Rohrinne anschließt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Innenoberflächen der Zwischenrohre durch Strahlen oder Beizen aufgeraut werden. 5
  
3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Glühvorgang bei einer Schutzgasatmosphäre im Rohrinne mit einem Sauerstoffanteil von 1 % bis 7 % durchgeführt wird. 10
  
4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Glühvorgang bei einer Temperatur von etwa 650 °C durchgeführt wird. 15
  
5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nach dem Härtezug erfolgende thermische Behandlung bei einer Temperatur von etwa 250 °C durchgeführt wird. 20
  
6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach dem Härtezug die Innenoberfläche der Rohre entfettet wird. 25
  
7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der thermischen Behandlung der Rohre nach dem Härtezug ein Gasgemisch mit mindestens 20 % Sauerstoff verwendet wird. 30
  
8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Erwärmung bei der thermischen Behandlung konvektiv, elektrisch induktiv oder konduktiv durchgeführt wird. 35
  
- 40
  
- 45
  
- 50
  
- 55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 4354

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 281 641 (WIELAND-WERKE AG) * das ganze Dokument * ---	1,6,7	C22F1/08 C23G5/00
A	FR-A-2 668 170 (TREFIMETAUX) *Patentansprüche 1-6* ---	1,5,7,8	
A	GB-A-2 028 184 (CRANE ENFIELD METALS PTY LTD) *Patentansprüche 1-9* ---	1	
A	EP-A-0 128 846 (TREFIMETAUX) * das ganze Dokument * ---	1,5	
A	GB-A-2 075 391 (KABEL-UND METALLWERKE GUTEHOFFNUNGSHÜTTE AKTIENGESELLSCHAFT) *Patentansprüche 1-4, 13-18* ---	1,7	
A	GB-A-2 055 061 (S.A. DES USINES A CUIVRE ET A ZINC DE LIÈGE) *Patentansprüche 1,5,7* -----	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C22F C23G B21C B24C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 8. Dezember 1994	Prüfer LIPPENS, M
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
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 Patentdokument, 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	