(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 683 243 B1

(12) EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.09.1998 Patentblatt 1998/38

(51) Int Cl.[6]: **C23C 8/10**

(21) Anmeldenummer: **95107208.1**

(22) Anmeldetag: **12.05.1995**

(54) Korrosionsbeständiges Rohr mit inneren Oxidschichten

Corrosion resistant tube with internal oxide layer

Tube résistant à la corrosion ayant une couche d'oxyde interne

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **19.05.1994 DE 4417455**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.11.1995 Patentblatt 1995/47

(73) Patentinhaber: **WIELAND-WERKE AG**
89079 Ulm (DE)

(72) Erfinder:
- **Breu, Monika, Dr., Dipl.-Ing.**
  D-89073 Ulm (DE)
- **Ohla, Klaus, Dr.-Ing.**
  D-89269 Vöhringen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 181 416
EP-A- 0 356 732
DE-A- 3 004 455
DE-B- 1 173 764

- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 12, 22.September 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 123377f, ORON M.: "laser-damage resistant copper surfaces with high reflectivity after oxidation" Seite 550; XP002015293 & NBS SPEC. PUBL., Bd. 568, - 1980 US, Seiten 187-193,**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

EP 0 683 243 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein korrosionsbeständiges Rohr aus einer Kupferlegierung, das durch mindestens eine Oxidschicht geschützt ist.

Bringt man Kupfer in Kontakt mit wäßrigen Medien, löst sich ein Teil des Kupfers im Wasser. Dieser vom wäßrigen Medium (z. B. pH-Wert und Wasserhärte), dem Werkstoff (Legierungszusammensetzung, Gefüge und Oberflächenzustand) und den Betriebsbedingungen (Stagnationsphasen, Fließgeschwindigkeit, Rohrquerschnitt) abhängige Vorgang verläuft ohne äußeren Eingriff solange, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den in Lösung befindlichen Ionen und dem festen Metall eingestellt hat. Unter ungünstigen Umständen führt der Prozeß zu einer irreparablen Materialschädigung.

In der letzten Zeit hat die Diskussion der Kupferlöslichkeit in Trinkwasserinstallationen sowohl aufgrund eines gesteigerten Umweltbewußtseins als auch mit Hinblick auf gebietsweise schlechte Wasserqualitäten zugenommen.

In Deutschland gibt die Trinkwasserverordnung derzeit einen Richtwert von max. 3 mg Cu/l vor. Aufgrund der anhaltenden Diskussionen ist eine Absenkung dieses Richtwertes oder auch die Einführung eines darunterliegenden Grenzwertes in nächster Zeit wahrscheinlich. Der Richtwert von 3 mg Cu/l und erst recht kleinere Grenzwerte können unter gewissen Umständen (Neuinstallationen, schlechte Wasserqualität) zumindest zeitweise überschritten werden.

Ein bekanntes Verfahren zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit ist die Modifizierung des Ausgangsmaterials durch Legierungsbildung. Diese Möglichkeit wird für spezielle Anwendungsfälle wie stark verschmutzte Brauchwässer oder auch Meerwasser genutzt. Je nach Art und Menge der Legierungselemente - in der Regel werden hier höher konzentrierte Legierungen eingesetzt - ist das jedoch teuer und der Werkstoff ist zwangsläufig schwieriger umformbar als reines Kupfer, was außerdem die Produktionskosten erhöht.

Andere Verfahren beschränken sich auf den Oberflächenschutz. In der Zeitschrift "Tube & Pipe Technology", Mai/Juni 1989, S.19 bis 21 wird eine Innenverzinnung von Rohren beschrieben. An anderer Stelle wird ein Verfahren beschrieben (DE-A4 110 584), bei dem während des Ziehvorgangs durch Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation eine Kunststoffschicht auf die Rohrinnenfläche aufgebracht wird. Eine definierte Aufbringung solcher Schichten mit gleichmäßiger Dicke ist schwierig und bei großen Rohrlängen nicht praktikabel. Außerdem ist zu befürchten, daß sich diese Schichten infolge Wärmeeinbringung, beispielsweise beim Löten oder Warmbiegen, nachteilig verändern. Beim Vorhandensein kleiner Fehlstellen ist eine Unterwanderung derartiger Schichten mit lokalem Korrosionsangriff nicht auszuschließen.

Weiterhin werden durch entsprechende Glühbehandlungen künstliche äußere Oxidschichten erzeugt (EP-A-0 356 732). Diese Schichten sind jedoch sehr dünn und somit anfällig gegenüber mechanischen Beschädigungen. Durch die Glühbehandlung zur Erzeugung der Schutzschicht liegt der Werkstoff stets im weichen Zustand vor. Harte Rohre können auf diese Art und Weise nicht hergestellt werden.

Die Korrosionsbeständigkeit harter Rohre kann bisher nur durch gründliche Entfettung zwecks Entfernung schädlicher Schmiermittelrückstände bzw. durch aufwendige Innenbehandlung mit einem Strahlmittel (DE-A-3 730 367) verbessert werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Rohr aus einer Kupferlegierung zur Verfügung zu stellen, dessen Kupferlässigkeit durch die Ausbildung spezieller Oxidschichten reduziert wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das aus einer Kupferlegierung mit 0,01 bis 1,0 % eines zulegierten Elements aus der Gruppe Aluminium, Zinn, Zink oder Silizium bestehende Rohr unter der inneren und äußeren Rohroberfläche befindliche, innere Oxidschichten aufweist, die jeweils ausschließlich aus dem Oxid des zulegierten Elements bestehen.

Die Dicke der inneren Oxidschichten beträgt vorzugsweise D = 2 bis 20 µm.

Durch die Auswahl bestimmter Legierungselemente wie Aluminium, Zinn, Zink oder Silizium, können damit, angepaßt an die Wasserqualität, spezielle Oxidschutzschichten erzeugt werden, die einen verstärkten Korrosionsschutz in sauren bzw. basischen Wässern bieten.

Das Basismaterial wird in seiner Zusammensetzung nur gering verändert, wodurch das Umformverhalten bei der Rohrherstellung nicht nennenswert beeinträchtigt wird. Die gebildete Oxidschicht wird durch mechanische Einwirkung in gewissen Grenzen nicht zerstört, und somit sind eine Verarbeitung mit weiterer Querschnittsreduzierung oder Biegeoperationen unproblematisch.

Wie im folgenden noch gezeigt wird, wird die Herstellung der Schutzschicht durch einfache, in der Praxis bewährte Behandlungen erzielt. Mit der Erfindung können Rohre aus niedriglegierten Kupferwerkstoffen sowohl im harten als auch im weichen Zustand bereitgestellt werden.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, korrosionsbeständigen Rohre gemäß Anspruch 5 ist dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr vor oder an Endabmessung in einer Gasatmosphäre mit geringem Sauerstoffpartialdruck bei Glühtemperaturen oberhalb von 600 °C für mindestens eine Stunde geglüht wird, wobei um die Bildung von Mischoxiden zu vermeiden und um ausschließlich reine Oxide zu bilden, der Sauerstoffpartialdruck in der Glühatmosphäre möglichst gering gewählt werden muß. In jedem Fall muß der Sauerstoffpartialdruck geringer sein als der Gleichgewichtsdruck folgender Reaktion:

$$Cu_2O \rightleftarrows 2\ Cu + 1/2\ O_2.$$

Zweckmäßig ist eine Glühung in Wasserstoff, Stickstoff, Formiergas (90 % N_2, 10 % H_2) oder weiteren Gasgemischen. Die bei den üblichen Reinheitsgraden (z.B. 99,9 %) vorhandenen Restsauerstoffgehalte reichen für die gewünschte Oxidbildung aus.
Es empfiehlt sich insbesondere, die Glühung bei 800 bis 900 °C für 6 bis 12 Stunden durchzuführen.

Durch die notwendige Glühung liegt das Material zunächst im rekristallisierten Zustand vor. Da die inneren Oxidschichten jedoch eine Kaltverformung des Grundmaterials bis zu einem gewissen Grad ohne Schädigung rißfrei ertragen, können die weichen Rohre anschließend noch mit mindestens einem Zug, ggf. mehreren Zügen weiterverfestigt werden, so daß ein ziehharter Zustand resultiert. Die inneren Schichten verbleiben bei der Umformung im Material, sind also in sich selbst gegen mechanische Beschädigungen und Abplatzen geschützt. Sie werden durch die Umformung sogar noch verdichtet und somit in ihrer Schutzwirkung verbessert.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert: CuA10,5-Gußbolzen wurden zunächst zu Vorrohren verpreßt und anschließend ohne Zwischenglühung in mehreren Zügen an die gewünschte Abmessung gezogen.

a) Bei Endabmessung 15 x 1 mm wurde das Rohr für 24 Stunden bei 850 °C in H_2-Atmosphäre geglüht. Fig. 1 zeigt die Rohroberfläche im Längsschliff in einer Vergrößerung 500:1. Dort hat sich unter der Rohroberfläche eine innere Oxidschicht von Aluminiumoxid bis zu einer Dicke D ≈ 10 µm ausgebildet.

b) Die Glühung 850 °C/24 Stunden/H_2 erfolgte vor dem letzten Zug. Danach wurde das Rohr an Endabmessung 18 x 1 mm bzw. 15 x 1 mm gezogen und erhielt somit eine Schlußumformung von ca 20 bzw. 30 %. Fig. 2a/2b (Vergrößerung 500:1) zeigt die Verdichtung der inneren Oxidschicht durch diesen letzten Zug für ε = 20 % bzw. ε = 30 %.

c) Bei Endabmessung 18 x 1 mm wurde das Rohr für 3 Stunden bei 900 °C in Formiergas (N_2:H_2-Gemisch im Verhältnis 90:10) geglüht (Fig. 3/Vergrößerung ebenfalls 500:1). Die Oxidationstiefe beträgt D ≈ 6 µm.

Patentansprüche

1. Korrosionsbeständiges Rohr aus einer Kupferlegierung, das durch mindestens eine Oxidschicht geschützt ist,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß das aus einer Kupferlegierung mit 0,01 bis 1,0 % eines zulegierten Elements aus der Gruppe Aluminium, Zinn, Zink oder Silizium bestehende Rohr unter der inneren und äußeren Rohroberfläche befindliche, innere Oxidschichten aufweist, die jeweils ausschließlich aus dem Oxid des zulegierten Elements bestehen.

2. Korrosionsbeständiges Rohr nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß die Dicke der inneren Oxidschichten D = 2 bis 20 µm beträgt.

3. Korrosionsbeständiges Rohr nach Anspruch 1 oder 2,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß es im weichgeglühten Zustand vorliegt.

4. Korrosionsbeständiges Rohr nach Anspruch 1 oder 2,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß es im ziehharten Zustand vorliegt.

5. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Rohres nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß das Rohr vor oder an Endabmessung bei Glühtemperaturen oberhalb von 600 °C für mindestens eine Stunde in einer Gasatmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck geglüht wird, der geringer ist als der Gleichgewichtsdruck der Reaktion $CU_2O \rightleftarrows 2\ Cu + 1/2\ O_2$.

6. Verfahren nach Anspruch 5,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß das Rohr in Wasserstoff, Stickstoff oder Formiergas geglüht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß das Rohr bei 800 bis 900 °C geglüht wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß das Rohr für 6 bis 12 Stunden geglüht wird.

Claims

1. Corrosion-resistant copper-alloy tube, which is protected by at least one oxide layer, characterised in that the tube comprising a copper alloy having from 0.01 to 1.0% of an alloyed element from the group aluminium, tin, zinc or silicon has inner oxide layers which are arranged under the inner and outer tube surface and each of which consists exclusively of the oxide of the alloyed element.

2. Corrosion-resistant tube according to claim 1, characterised in that the thickness of the inner oxide lay-

ers is D = 2 to 20 μm.

3. Corrosion-resistant tube according to claim 1 or 2, characterised in that it is in the soft-annealed state.

4. Corrosion-resistant tube according to claim 1 or 2, characterised in that it is in the hard-drawn state.

5. Process for the manufacture of a corrosion-resistant tube according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the tube is annealed, before or at the final dimension, at annealing temperatures above 600°C for at least one hour in a gas atmosphere with an oxygen partial pressure which is lower than the equilibrium pressure of the reaction $CU_2O \rightleftarrows 2\ Cu + 1/2\ O_2$.

6. Process according to claim 5, characterised in that the tube is annealed in hydrogen, nitrogen or forming gas.

7. Process according to claim 5 or 6, characterised in that the tube is annealed at from 800 to 900°C.

8. Process according to one or more of claims 5 to 7, characterised in that the tube is annealed for from 6 to 12 hours.

Revendications

1. Tube résistant à la corrosion en un alliage du cuivre qui est protégé par au moins une couche d'oxyde, caractérisé en ce que le tube consistant en un alliage du cuivre avec 0,01 à à 1,0% d'un élément ajouté par alliage du groupe de l'aluminium, de l'étain, du zinc ou du silicium comporte des couches d'oxyde internes situées sous la surface interne et externe du tube qui consistent dans chaque cas exclusivement en l'oxyde de l'élément ajouté par alliage.

2. Tube résistant à la corrosion selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur des couches d'oxyde internes est D = 2 à 20 μm.

3. Tube résistant à la corrosion selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est à l'état mou par recuit.

4. Tube résistant à la corrosion selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est à l'état dur par étirage.

5. Procédé de production d'un tube résistant à la corrosion selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, avant ou pendant le dimensionnement final, le tube est recuit à des températures de recuit supérieures à 600°C pendant au moins 1 h dans une atmosphère gazeuse ayant une pression partielle d'oxygène qui est inférieure à la pression d'équilibre de la réaction :

$$Cu_2O \rightleftarrows 2Cu + 1/2\ O_2.$$

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le tube est recuit dans l'hydrogène, l'azote ou un gaz inerte protecteur.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le tube est recuit à 800 à 900°C.

8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le tube est recuit pendant 6 à 12 h.



D

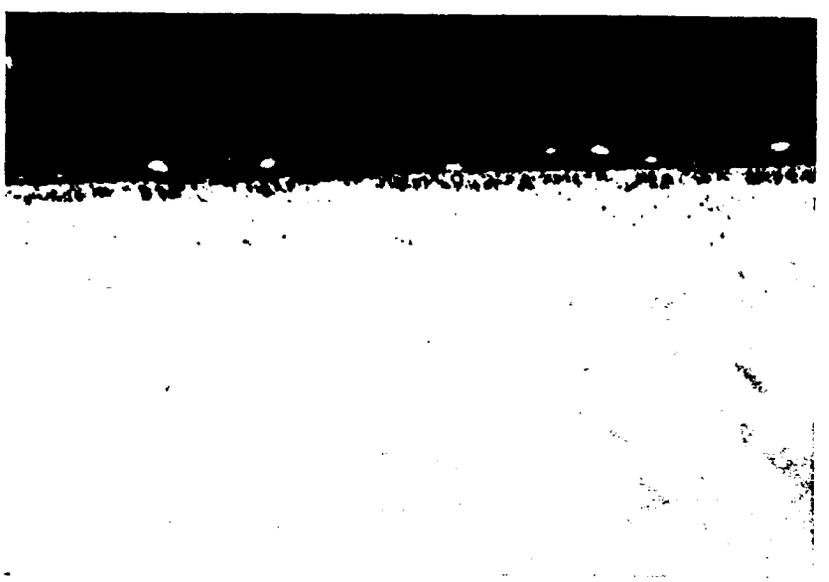
Fig.1



a.)

ε = 20 %

Fig.2



b.)

ε = 30 %

D

Fig.3