



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 987 338 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(51) Int Cl.7: **C22B 15/00, C22B 15/14**

(21) Anmeldenummer: **99250159.3**

(22) Anmeldetag: **19.05.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Roller, Erling Dr.-Ing.**
45133 Essen (DE)
• **Schwarze, Michael Dr.-Ing.**
41366 Schwalmtal-Waldniel (DE)

(30) Priorität: **09.09.1998 DE 19843235**

(74) Vertreter: **Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al**
Meissner & Meissner,
Patentanwaltsbüro,
Hohenzollerndamm 89
14199 Berlin (DE)

(71) Anmelder: **MANNESMANN Aktiengesellschaft**
40213 Düsseldorf (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von geschweissten Rohren aus Kupfer**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von geschweißten Rohren aus Cu und Cu-Legierungen in einer kombinierten Fertigungslinie, bestehend aus einem in Linie angeordneten Schmelzofen, einem Gießofen, einer Bandgießanlage, einem Warmwalzwerk, einer Kühlstrecke, einem Kaltwalzwerk und einer Coileinrichtung, sowie anschließender Rohreinform- und Schweißstrecke mit ggf. nachfolgender Zieheinrichtung für das geschweißte Rohr. Da-

bei wird Rücklauf- oder Kathodenmaterial in dem Schmelzofen zu Vormaterial für die geschweißten Rohren erschmolzen und über eine Zuführrinne in den Gießofen geleitet. Zur Desoxidation der Schmelze zu sauerstofffreiem Kupfer wird als Reduktionsmittel Phosphor in geringer Menge in den Gießofen oder unmittelbar in die Zuführrinne eingeführt und die Schmelze wird in dem Gießofen oder in der Zuführrinne mit dem Phosphor durchmischt.

EP 0 987 338 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von geschweißten Rohren aus Cu und Cu-Legierungen in einer kombinierten Fertigungslinie, bestehend aus einem in Linie angeordneten Schmelzofen, einem Gießofen, einer Bandgießanlage, einem Warmwalzwerk, einer Kühlstrecke, einem Kaltwalzwerk und einer Coileinrichtung, sowie anschließender Rohreinform- und Schweißstrecke mit ggf. nachfolgender Zieheinrichtung für das geschweißte Rohr. Ein solches Verfahren ist in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung 197 34 780.0 beschrieben.

[0002] Das beschriebene Verfahren ist vorteilhaft, weil es in einem kontinuierlichen Verfahrensablauf wirtschaftlich in der Lage ist, geschweißte Kupferrohre und Rohre aus Kupferlegierungen in niedriger bis hoher Kapazität herzustellen. Die kontinuierliche Verfahrensabfolge unter Einsatz von Gießmaschinen mit sehr hohen Gießgeschwindigkeiten ermöglicht einerseits die hohe Kapazität, ohne andererseits die Qualität der Rohre negativ zu beeinflussen. Damit wird erstmals ein in der Praxis brauchbares Verfahren zum Herstellen geschweißter Ne-Metallrohre geschaffen, das infolge seiner hohen Kapazität, seiner Flexibilität und seinen niedrigen Kosten wirtschaftlich einsetzbar ist

[0003] Zur Herstellung von Halbzeugen aus Kupfer in kontinuierlichen Gießverfahren wird wegen der hohen Reinheitsanforderungen an den Werkstoff weitgehend elektrolytisch raffiniertes Kupfer in Form von Kathoden eingesetzt. Kupferkathoden enthalten geringe Mengen an Sauerstoff, u. a. aus anhaftenden Sulfatresten. Da Sauerstoff einerseits in kleinen Mengen nur einen geringen schädlichen Einfluß auf die elektrischen, mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Kupfers hat und andererseits der Sauerstoff andere Verunreinigungen oxidiert, vermindert seine Anwesenheit die Leitfähigkeit und Kaltumformbarkeit des Kupfers kaum. Aus diesem Grunde wird in der Elektrotechnik meist sauerstoffhaltiges Kupfer verwendet. Beim Löten und Schweißen von sauerstoffhaltigem Kupfer besteht jedoch die Gefahr der Wasserstoffversprödung, deshalb können derartige Kupfersorten für die Herstellung von Rohren nicht eingesetzt werden. Hier ist ein sauerstofffreies Kupfer erforderlich.

[0004] Nun ist es grundsätzlich bekannt, zur Herstellung von sauerstofffreiem Kupfer dem geschmolzenen Metall besondere Reduktionsmittel, auch als Desoxidationsmittel bezeichnet, wie zum Beispiel Phosphor zuzusetzen. Sie verbinden sich mit dem Sauerstoff zu Oxiden, die als Schlacke aufsteigen. Liegen die Desoxidationsmittel im Überschuß vor, verringern sie zwar die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit; diese Verringerung wird in der Rohrtechnik, d.h. im Bauwesen und Apparatebau, aber zu Gunsten der Schweißbarkeit hingenommen. Es wird daher in der Regel ein Kupfer mit einem kleinen Überschuß an Phosphor eingesetzt.

[0005] Zur Herstellung von Bändern für die Erzeugung von geschweißten Kupferrohren hat sich ein Verfahren als besonders wirtschaftlich herausgestellt, bei dem in einem Schachtschmelzofen Vormaterial erschmolzen und über einen beheizten Gießofen einer kontinuierlich arbeitenden Gießwalzanlage zugeführt wird. Auf dieser Gießwalzanlage wird ein Band einer bestimmten Abmessung gegossen, in Linie warmgewalzt, anschließend in Linie gekühlt, oberflächendesoxidiert und in einem Kaltwalzwerk auf die Dicke des Schweißrohrbandes reduziert. Nach dem Kaltwalzen wird das Band aufgewickelt und einer Rohrschweißanlage zugeführt. Die gewalzte Bandbreite entspricht der Breite des Schweißrohrbandes plus einer Besäumzugabe. Dieses Rohr würde nach dem Schweißen auf unterschiedliche Rohrfertigabmessungen heruntergezogen werden.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, das eingangs beschriebene Verfahren zur Herstellung von geschweißten Kupferrohren durch weitere Verfahrensschritte zu optimieren, die die Schweißbarkeit des gewalzten Bandes verbessern und somit die Herstellung eine längsnahtgeschweißten Rohres hoher Qualität ermöglichen.

[0007] Erfindungsgemäß wird das bekannte Verfahren dadurch verbessert, daß als Vormaterial für die geschweißten Rohre Rücklauf- oder Kathodenmaterial eingeschmolzen und über eine Zuführrinne in den Gießofen geleitet wird, wobei zur Desoxidation der Kupferschmelze zu sauerstofffreiem Kupfer Phosphor in geringer Menge als Reduktionsmittel in den Gießofen oder unmittelbar in die Zuführrinne eingeführt wird. Hier wird der Überschuß an Phosphor vom festen Kupfer unter Mischkristallbildung aufgenommen. Auf diese Weise erhält man ein SF-Kupfer nach DIN 1708 bzw. 1787, das aus US-Normen auch als DHP-Copper bekannt ist.

[0008] Mit der Erfindung wird ein Verfahren vorgeschlagen, das bisher ausschließlich für die Erzeugung von Stromleitern (Gießwalzdraht) aus Elektrolytkupfer verwendet wird, welches ebenfalls unter der Bezeichnung SE-Kupfer in der vorgenannten DIN enthalten ist. Für sauerstofffreies Kupfer zur Herstellung von geschweißten Rohren sind solche Gießwalzverfahren bislang nicht im industriellen Einsatz.

[0009] Es hat sich gezeigt, daß es nicht ausreicht, wenn der Phosphorgehalt des späteren Walzmaterials zwar innerhalb der von den Normen genannten Werten liegt, aber in einer unerwünschten Bandbreite schwankt. Gerade beim Schweißen von Kupferrohren hat sich gezeigt, daß aus Gründen einer gleichmäßigen Qualität der Schweißnaht, insbesondere beim Schweißen mittels hochfrequentem Strom, der Phosphorgehalt nur in einem kleinen Bereich schwanken darf. Bei größeren Schwankungsbreiten besteht, insbesondere bei dünnwandigen Rohren und hohen Schweißgeschwindigkeiten, die Gefahr von Fehlschweißungen, die in der Regel zum Ausschuß des Rohres führen. Grund für diese Fehlschweißungen ist die unterschiedliche elektri-

sche Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit, die durch örtlich unterschiedliche Phosphorgehalte des Kupferbandes hervorgerufen wird.

[0010] Erfindungsgemäß sollte deshalb für längsnahtgeschweißte Rohre ein sauerstoffreies Kupfer mit 0,015 bis 0,040 % Phosphor in einer Schwankungsbreite von ± 30 ppm verwendet werden.

[0011] Die bekannten Gießwalzdrahtverfahren für Elektrolytkupfer arbeiten in der Regel mit gasbeheizten Gießöfen. Diese sind für sauerstoffreies Kupfer nachteilig; denn auf Grund der ungenügenden Badbewegung der Schmelze in derartigen Öfen ist das enge Toleranzfeld des Rest-Phosphorgehaltes, das für die Herstellung von geschweißten Rohren unerlässlich ist, nicht einzuhalten. Aus diesem Grund schlägt die Erfindung nach einem anderen Merkmal vor, daß die Durchmischung der Schmelze in dem Gießofen oder in der Zuführrinne mittels elektromagnetischer Wechselfelder einer induktiven Rührspule erfolgt. Durch die gleichmäßige Verteilung des Phosphors in der Schmelze wird erreicht, daß beim Schweißen des Rohres auf Grund konstanter Leitfähigkeit im Schweißrohrband weniger Fehler auftreten, die Qualität des Rohres besser wird und die Ausschußquote sinkt.

[0012] Der Gießofen oder die Zuführrinne können erfindungsgemäß gasbeheizt oder auch induktiv beheizt werden. Bei Verwendung eines gasbeheizten Gießofens kann das Bad der Schmelze durch eine zusätzliche induktive Rührspule in Bewegung versetzt werden. Bei einem induktiv beheizten Gießofen ist eine Kombination der Heizspule mit der Rührspule denkbar; geeignet sind induktiv beheizte Gießöfen, welche mit Rinnen- oder Tiegelinduktoren ausgerüstet sind, deren elektromagnetische Wechselfelder dazu benutzt werden, die Kupferschmelze intensiv so gut durchzumischen, daß der Phosphorgehalt nur noch eine Schwankungsbreite von ± 30 ppm aufweist.

[0013] Um den Phosphorgehalt in der Schmelze automatisch konstant zu halten, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß der Sauerstoffgehalt und/oder der durchschnittliche Restphosphorgehalt der Schmelze gemessen werden und an Hand der gemessenen Werte die Mengenzugabe des Phosphors in die Schmelze bestimmt wird, die benötigt wird, um den restlichen Sauerstoff im flüssigen Kupfer zu binden und den Gesamtphosphorgehalt auf den geforderten Wert anzuheben.

[0014] Die Messung des Sauerstoffgehaltes in der Schmelze erfolgt vor der Zugabe von Phosphor. Vorzugsweise wird der Phosphorgehalt der Schmelze auf Werte zwischen 0,018 % und 0,030 % eingestellt.

[0015] Das Verfahren funktioniert wie folgt: Zur Erzeugung der Kupferschmelze wird der Schmelzofen entweder nur mit Kathoden oder mit zusätzlichem Rücklaufmaterial chargiert. Stammt das Rücklaufmaterial aus der Rohrherstellung, besitzt es bereits einen bestimmten Phosphorgehalt. Wird dieser Phosphorgehalt vor dem Chargieren gemessen und ist das Gewichtsverhältnis zwischen Kathodenkupfer und Rücklaufma-

terial bekannt, läßt sich der durchschnittliche Restphosphorgehalt der Schmelze ermitteln. An Hand des gemessenen Sauerstoffgehaltes der Schmelze kann jetzt auch die Mengenzugabe von Phosphor bestimmt werden, das vorzugsweise in Form von Phosphor-Kupfergranulat zugeführt wird und mit dem der restliche Sauerstoff im flüssigen Kupfer gebunden wird, um den Gesamt-Phosphorgehalt auf einen den Vorschriften entsprechenden Wert anzuheben

[0016] Die Messung kann kontinuierlich oder in angemessenen Zeitabständen über eine unter Umgebungsluftabschluß arbeitende Phosphordosiereinrichtung erfolgen, mit der die zur Desoxidation erforderliche Menge von Phosphor als Phosphor-Kupfer-Granulat an die Schmelze abgeführt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von geschweißten Rohren aus Cu und Cu-Legierungen in einer kombinierten Fertigungslinie, bestehend aus einem in Linie angeordneten Schmelzofen, einem Gießofen, einer Bandgießanlage, einem Warmwalzwerk, einer Kühlstrecke, einem Kaltwalzwerk und einer Coileinrichtung, sowie anschließender Rohreinform- und Schweißstrecke mit ggf. nachfolgender Zieheinrichtung für das geschweißte Rohr, dadurch gekennzeichnet, daß Rücklauf- oder Kathodenmaterial im Schmelzofen zu Vormaterial für die geschweißten Rohren erschmolzen und über eine Zuführrinne in den Gießofen geleitet wird, daß zur Desoxidation der Schmelze zu sauerstofffreiem Kupfer als Reduktionsmittel Phosphor in geringer Menge in den Gießofen oder unmittelbar in die Zuführrinne eingeführt wird und daß die Schmelze in dem Gießofen oder in der Zuführrinne mit dem Phosphor durchmischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des eingeführten Phosphors so dosiert wird, daß in der desoxidierten Schmelze 0,015 bis 0,040 % Phosphor in einer Schwankungsbreite von ± 30 ppm enthalten sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchmischung der Schmelze in dem Gießofen oder in der Zuführrinne mittels elektromagnetischer Wechselfelder einer induktiver Rührspulen erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gießofen oder die Zuführrinne gasbeheizt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Gießofen oder die Zuführrinne induktiv be-
heizt wird. 5
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Sauerstoffgehalte und/oder der durch-
schnittliche Restphosphorgehalt der Schmelze ge-
messen werden und an Hand der gemessenen 10
Werte die Mengenzugabe des Phosphors in die
Schmelze bestimmt wird, die benötigt wird, um den
restlichen Sauerstoff im flüssigen Kupfer zu binden
und den Gesamt-Phosphorgehalt auf den geforder-
ten Wert anzuheben 15
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Messungen kontinuierlich oder in angemes-
senen Zeitabständen erfolgen und der Phosphor-
gehalt in der Schmelze durch Dosierung des zuge-
führten Phosphors automatisch konstant gehalten
wird. 20
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, 25
dadurch gekennzeichnet,
daß über eine unter Umgebungsluftabschluß arbei-
tende Phosphordosiereinrichtung die zur Desoxi-
dation erforderliche Menge von Phosphor als Phos-
phor-Kupfer-Granulat an die Schmelze abgeführt 30
wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Phosphorgehalt der Schmelze auf Werte 35
zwischen 0,018 % und 0,030 % eingestellt wird.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 25 0159

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 578 (C-1269), 7. November 1994 (1994-11-07) & JP 06 212300 A (KOBE STEEL LTD), 2. August 1994 (1994-08-02) * Zusammenfassung *	1,6	C22B15/00 C22B15/14
A	--- GB 1 000 310 A (SIEMENS & HALSKE GMBH) 4. August 1965 (1965-08-04) * Seite 2, Zeile 34 - Zeile 49; Anspruch 1 *	1-3	
A	--- GB 951 550 A (FOSECO INTERNATIONAL LTD.) 4. März 1964 (1964-03-04) * Seite 1, Zeile 53 - Zeile 58; Ansprüche 1,5 *	1,8	
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 197803 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M26, AN 1978-05554A XP002126577 & JP 52 145327 A (FURUKAWA KINZOKU KOGYO KK), 3. Dezember 1977 (1977-12-03) * Zusammenfassung *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C22B
P,A, D	--- DE 197 34 780 C (MANNESMANN AG) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) * das ganze Dokument *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 28. Dezember 1999	Prüfer Kesten, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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		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 anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 25 0159

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28-12-1999.
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-12-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 06212300 A	02-08-1994	KEINE	
GB 1000310 A		CH 429192 A DE 1148753 B FR 1337013 A	18-12-1963
GB 951550 A		KEINE	
JP 52145327 A	03-12-1977	JP 1276862 C JP 57058423 B	16-08-1985 09-12-1982
DE 19734780 C	10-12-1998	AU 9151898 A WO 9907491 A	01-03-1999 18-02-1999

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82