

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 306 810 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **23.03.94**      51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **B24C 3/32**  
21 Anmeldenummer: **88114157.6**  
22 Anmeldetag: **31.08.88**

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

- 30 Priorität: **10.09.87 DE 3730367**  
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**15.03.89 Patentblatt 89/11**  
45 Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**23.03.94 Patentblatt 94/12**  
84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**  
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**

- 73 Patentinhaber: **KM-kabelmetal Aktiengesell-  
schaft**  
**Klosterstr. 29**  
**D-49074 Osnabrück(DE)**  
72 Erfinder: **Baukloh, Achim, Dr.**  
**Am Kurgarten 12**  
**D-4505 Bad Iburg(DE)**  
Erfinder: **Reiter, Ulrich, Dr.**  
**Rehmstrasse 55**  
**D-4500 Osnabrück(DE)**

**EP 0 306 810 B1**

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).

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung lochfraßbeständiger hartgezogener Rohre aus Kupfer oder einer Kupferlegierung für den Sanitärbereich, wobei die Rohre nach der Kaltverformung entfettet werden und die Innenoberfläche der Rohre dann mit einem Strahlmittel behandelt wird. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung von nach diesem Verfahren hergestellten Rohren im Sanitärbereich.

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 Rohrinneenseite zu örtlichen Lochfraßstellen kommt. Die Entstehung derartiger Korrosionsschäden wird kohlenstoffhaltigen Rückständen zugeschrieben, die beispielsweise durch thermische Zersetzung des beim Rohrziehen verwendeten Ziehmittels auftreten.

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

Es hat sich herausgestellt, daß der beim Erwärmen entstehende Kohlenstofffilm dann nahezu unschädlich ist, wenn sich weniger als 0,1 mg/dm<sup>2</sup> Ziehöl auf der Innenoberfläche des Kupferrohres befindet.

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 oder einem organischen Lösungsmittel entfettet, getrocknet, mit einem Strahlmittel behandelt und anschließend mit medizinisch reiner Luft durchblasen wird.

Zur Entfernung des Ziehölfilms ist es aus der Rohrfertigung 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.

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 Druck-

wasser oder Druckluft eingeführt.

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

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Bildung von Kohlenstoff- und/oder Oxidfilmen beim Hartlöten oder Warmbiegen von hartgezogenen Rohren aus Kupfer oder Kupferlegierungen zu verhindern und damit die Lochfraßbeständigkeit dieser Rohre zu verbessern.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Rohre zum Entfetten in ein organisches Lösungsmittelbad getaucht werden und die Innenoberfläche der Rohre anschließend während eines Zeitraums von etwa 3 bis 30 s mit einem Strahl aus Sand- oder Korundteilchen derart behandelt wird, daß die Innenoberfläche der gestrahlten Rohre einen Mittenrauhwert von 0,4 bis 1,5 µm aufweist.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

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 Filmen oder Oxidfilmen, auf der Innenoberfläche 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.

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 Mindestrauhigkeit 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. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Strahlmittelbehandlung derart durchgeführt, daß die Innenoberfläche der Rohre einen Mittenrauhwert zwischen 0,8 µm und 1,0 µm aufweist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen noch näher erläutert.

Beispiel 1

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  $\mu\text{m}$ ) 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 Rohrwand haftende Korundteilchen zu beseitigen. Der Mittenrauhwert  $R_a$  wurde mit 0,8  $\mu\text{m}$  bestimmt. Der Restkohlenstoffgehalt lag mit < 0,03 mg/dm<sup>2</sup> 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

Entsprechend den in Beispiel 1 angegebenen Verfahrensbedingungen wurden auf Endmaß gezogene Rohre der Abmessung 22 x 1 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

In weiterer Abwandlung der bisher angegebenen Verfahrensbedingungen wurden auf Endabmessung 15 x 1 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

l/min, der beim Prüfrohr einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,2 m/s entspricht.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung lochfraßbeständiger hartgezogener Rohre aus Kupfer oder einer Kupferlegierung für den Sanitärbereich, wobei die Rohre nach der Kaltverformung entfettet werden und die Innenoberfläche der Rohre dann mit einem Strahlmittel behandelt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rohre zum Entfetten in ein organisches Lösungsmittelbad getaucht werden und die Innenoberfläche der Rohre anschließend während eines Zeitraums von etwa 3 bis 30 s mit einem Strahl aus Sand- oder Korundteilchen derart behandelt wird, daß die Innenoberfläche der gestrahlten Rohre einen Mittenrauhwert von 0,4 bis 1,5  $\mu\text{m}$  aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Strahlmittelbehandlung 5 bis 10 s dauert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Innenoberfläche der Rohre mit einem Teilchenstrahl behandelt wird, der einen Druck von mindestens 0,5 MPa besitzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sand- oder Korundteilchen einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 200 bis 350  $\mu\text{m}$  aufweisen.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zumindest die Innenoberfläche der Rohre zusätzlich zur Entfettungsbehandlung gebeizt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Mittenrauhwert der Innenoberfläche der gestrahlten Rohre 0,8 bis 1,0  $\mu\text{m}$  beträgt.
7. Verwendung von nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten Rohren im Sanitärbereich.

**Claims**

1. A process for the production of pitting-resistant, hard-drawn pipes consisting of copper or a copper alloy for the sanitary sector, wherein the pipes are degreased after the cold forming and the inner surface of the pipes is then

- treated with an abrasive, characterised in that for degreasing the pipes are immersed in an organic solvent bath, whereupon the inner surface of the pipes is treated with a jet of sand or corundum particles for a time interval of approximately 3 to 30 s in such manner that the inner surface of the abrasively treated pipes possesses a mean roughness value of 0.4 to 1.5  $\mu\text{m}$ . 5
2. A process as claimed in Claim 1, characterised in that the abrasive treatment amounts to 5 to 10 s. 10
3. A process as claimed in Claim 1 or 2, characterised in that the inner surface of the pipes is treated with a particle jet which possesses a pressure of at least 0.5 MPa. 15
4. A process as claimed in one of Claims 1 to 3, characterised in that the particles of sand or corundum possess an average particle diameter of approximately 200 to 350  $\mu\text{m}$ . 20
5. A process as claimed in Claim 1, characterised in that at least the inner surface of the pipes is pickled in addition to the degreasing treatment. 25
6. A process as claimed in one of Claims 1 to 5, characterised in that the mean roughness value of the inner surface of the abrasively treated pipes amounts to 0.8 to 1.0  $\mu\text{m}$ . 30
7. The use of pipes produced by the process according to one of Claims 1 to 6 in the sanitary sector. 35
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la surface intérieure des tuyaux est traitée avec un courant de particules qui a une pression au moins de 0,5 MPa.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les particules de sable ou de corindon présentent un diamètre de particule moyen d'environ 200 à 350  $\mu\text{m}$ .
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins la surface intérieure des tuyaux est en plus décapée pour le traitement de dégraissage.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la valeur moyenne de rugosité de la surface intérieure des tuyaux grenillés est comprise entre 0,8 et 1,0  $\mu\text{m}$ .
7. Utilisation des tuyaux préparés selon le procédé d'une des revendications 1 à 6 dans le domaine sanitaire.

## Revendications

1. Procédé de fabrication de tuyaux en cuivre ou alliage de cuivre étirés à froid résistants à la corrosion par piqûre, dans le domaine sanitaire, les tuyaux étant dégraissés après le formage à froid et on traite la surface interne avec un abrasif, caractérisé en ce qu'on plonge les tuyaux dans un bain de solvant organique pour le dégraissage et qu'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, de sorte que la surface intérieure des tuyaux sablés présente une rugosité moyenne de 0,4 à 1,5  $\mu\text{m}$ . 40 45 50
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement à l'abrasif dure de 5 à 10 s. 55