

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication:

0 481 902 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN(45) Date de publication du fascicule du brevet: **29.11.95** (51) Int. Cl.⁶: **C22F 1/08**(21) Numéro de dépôt: **91420365.8**(22) Date de dépôt: **16.10.91**

Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la
demande et ne figurant pas dans le présent
fascicule.

(54) **Procédé d'amélioration de la cintrabilité de tubes de cuivre a l'état dur par traitement thermique dynamique.**

(30) Priorité: **18.10.90 FR 9013484**(43) Date de publication de la demande:
22.04.92 Bulletin 92/17(45) Mention de la délivrance du brevet:
29.11.95 Bulletin 95/48(84) Etats contractants désignés:
DE ES GB IT

(56) Documents cités:
EP-A- 0 128 846 EP-A- 0 213 771
BE-A- 841 148 FR-A- 2 490 116
GB-A- 1 138 485 US-A- 3 956 027

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no.
75 (C-408)(2522) 6 Mars 1987 & JP-A- 61 231
146 (KOBE STEEL LTD) 15 Octobre 1986

AMERICAN SOCIETY FOR METALS 'METALS
HANDBOOK EDITION 9 VOL 2' 1979 , ASM ,
METALS PARK, OHIO, US "HEAT TREATING
OF COPPER AND COPPER ALLOYS"

(73) Titulaire: **TREFIMETAUX**
11 bis, rue de l'Hôtel de Ville
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur: **Bohran Tavakoli, Abbas**
55, rue de Paris
F-27140 Gisors (FR)
Inventeur: **Boisgontier, Patrick**
Immeuble Bretagne,
Appartement 27
F-76220 Gournay en Bray (FR)

(74) Mandataire: **Jacquet, Michel et al**
PECHINEY
28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 03 (FR)

EP 0 481 902 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 L'invention concerne un procédé destiné à améliorer la cintrabilité de tubes de cuivre étirés, à l'état dur.

RAPPEL DE L'ART ANTERIEUR

- 10 Les tubes de cuivre à l'état dur sont utilisés essentiellement dans les installations sanitaires. Leur taux d'utilisation en eau sanitaire sous pression à l'intérieur des habitations atteint aujourd'hui 90%.

Dans la présente demande l'expression "tubes de cuivre durs" comprend les tubes de cuivre ou alliages de cuivres susceptibles d'être utilisés entre autres dans les installations sanitaires.

- 15 La mise en oeuvre de ces tubes nécessite des opérations de cintrage qui s'effectuent soit sur chantier avec des cintruses manuelles, soit en atelier avec des cintruses automatiques à commande pneumatique ou hydraulique.

Les tubes de cuivres droits sont fabriqués le plus souvent à partir d'une ébauche tubulaire de gros diamètre obtenue par filage à chaud, suivi successivement par un laminage à froid et étirage jusqu'aux dimensions finales sans recuits intermédiaires.

- 20 De ce fait, les tubes finis durs présentent une ductilité résiduelle très faible et par conséquent l'opération de cintrage risque de générer des criques, des amorces de rupture et même des casses.

Par ailleurs, l'emploi de tubes à l'état recuit est exclu en raison de leur ductilité excessive qui conduit à des déformations inesthétiques dans le cas d'installations où les tubes sont apparents.

- 25 Les tubes de cuivre utilisés dans les installations sanitaires sont généralement des tubes durs en cuivre désoxydés au phosphore tels que le Cu₂ (Cu-DLP) et le Cu₁ (Cu-DHP), dont les valeurs moyennes des caractéristiques mécaniques sont les suivantes:

- * charge à la rupture (R_m) = 450 MPa
- * limite élastique ($R_{0,2}$) = 430 MPa
- * allongement à la rupture sur une base de 50 mm ($A_{50mm}\%$) = 5 %

- 30 Par ailleurs, il existe des normes pour les tubes durs de cuivre :

- selon la norme AFNOR (NF A51-120), les tubes durs (état H14) doivent avoir les propriétés suivantes :

- * $R_m \geq 310$ MPa
- * $A\% \geq 5\%$

- 35 - selon le projet de norme européenne (EN 133/22), les tubes durs doivent avoir les propriétés suivantes :

- * $R_m \geq 290$ MPa
- * $A\% \geq 3\%$
- * $HV_5 \geq 100$ (dureté)

- 40 Il est connu qu'une augmentation de l'allongement traduit une amélioration de la ductilité qui favorise la cintrabilité des tubes en général.

On connaît aussi les effets des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques telles que la charge à la rupture (R_m) et l'allongement ($A\%$), typiquement représentés par le graphique de la figure 1 qui montre l'évolution de la charge à la rupture (R_m) et de l'allongement ($A\%$) en fonction de la température (T), T étant en abscisse et $R_m, A\%$ en ordonnée.

- 45 La courbe $R_m = f(T)$ (appelé aussi dans la suite de la description "courbe d'adoucissement") tout comme la courbe $A\% = F(T)$ a une forme en "S" (voir figure 1). Ces courbes ont chacune un point d'inflexion d'abscisse T_{Rm} et $T_{A\%}$ respectivement, ces points d'inflexion étant également très voisins du point d'intersection des deux courbes, d'abscisse T_i .

- 50 Tous les alliages de cuivre présentent des courbes d'adoucissement caractéristiques, généralement décalées vers les hautes températures. Ce décalage est, toutes choses égales par ailleurs, essentiellement dû à la présence des éléments d'addition.

D'une manière générale, ce type de graphique montre que la charge à la rupture et l'allongement varient inversement l'un de l'autre et qu'il existe en fait 3 domaines de températures :

- 55
- domaine noté "A" : R_m élevé et $A\%$ faible (métal écroui)
 - domaine noté "T" : domaine transitoire à forte instabilité
 - domaine noté "B" : R_m faible et $A\%$ élevé (métal recristallisé)

Pour l'homme du métier, un traitement thermique de tubes de cuivre durs visant à améliorer la ductilité tout en conservant l'état dur serait à proscrire dans les zones T et B. En effet, dans la zone T, les transitions sont d'une part trop brutales (dR_m/dT et $dA\%/dT$ trop élevés) et donc difficilement maîtrisables industriellement, et ne permettent pas d'avoir simultanément R_m et $A\%$ élevés.

- 5 Quant à la zone B, elle est exclue puisqu'elle correspond au domaine d'obtention de tubes recuits ayant une charge à la rupture "faible" et un allongement "élevé".

Les traitements connus à ce jour effectués dans la zone A ont conduit à certains résultats. Ainsi, la demande française N° 83 09942 (EP-A-0 128 846) au nom de la demanderesse décrit un procédé d'amélioration de la cintrabilité de tubes de cuivre durs à l'aide d'un traitement thermique statique de recuit partiel intéressant uniquement la zone corticale du tube, effectué entre 150 et 350 °C et pendant une durée comprise entre 5 minutes et 24 heures. Les résultats obtenus après traitement dans un four à air chaud étaient les suivants :

* R_m = entre 390 et 420 MPa

* $A\%$ = entre 4 et 6%

- 15 Ces résultats conduisaient à une amélioration significative de la cintrabilité, mais, outre que ce procédé n'était qu'une solution partielle au problème de la cintrabilité puisque ce procédé réduisait le nombre de défauts apparus lors du cintrage mais sans les éliminer totalement, ce procédé avait aussi le défaut d'être relativement long et coûteux, d'être, à l'usage, peu reproductible, et en particulier d'être très sensible au procédé d'obtention des ébauches tubulaires de départ, ce qui a conduit à limiter fortement voire à
20 abandonner son application industrielle.

OBJET DE L'INVENTION

- L'invention a pour premier objet un procédé permettant d'augmenter l'allongement ($A\%$) des tubes de cuivre durs à un niveau suffisant pour que n'apparaissent pas les défauts résultant du cintrage de tubes de cuivre durs selon l'art antérieur, et cela, tout en respectant les normes actuelles ou en préparation sur les tubes de cuivre durs.

- Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication fiable et économique de tubes de cuivre durs cintrables sans apparition de défauts et donnant des résultats reproductibles quels que soient les procédés de fabrication des tubes de cuivre durs utilisés.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

- Selon l'invention, le procédé d'amélioration de la cintrabilité de tubes de cuivre ou alliage de cuivre durs comprend un traitement thermique desdits tubes durs et est caractérisé en ce qu'on fait défiler en continu des tubes durs, a) dans un dispositif de chauffage dans lequel on porte le tube à une température de traitement comprise entre $T_{Rm}-50^\circ\text{C}$ et $T_{Rm}-100^\circ\text{C}$ pendant une durée comprise entre 0,1 et 10 secondes, T_{Rm} étant la température ($^\circ\text{C}$) à laquelle la courbe d'adoucissement dudit cuivre ou alliage de cuivre, qui donne la charge à la rupture R_m en fonction de la température, présente un point d'inflexion (cette température est appelée température de demi-adoucissement), puis b) dans un dispositif de refroidissement dans lequel on fait chuter rapidement la température du tube.

- Selon une modalité préférée de l'invention le dispositif de chauffage est un four à induction ayant une puissance suffisante pour permettre le défilement de tubes à une vitesse comprise entre 30 et 250 m/min. L'homme du métier peut adapter la géométrie de l'inducteur, choisir la puissance et la fréquence pour réaliser l'invention.

- Dans le cas de tubes de cuivre durs en cuivre désoxydé au phosphore Cu_{b1} ou Cu_{b2} , la température T_{Rm} correspondant au point d'inflexion de la courbe d'adoucissement $R_m = f(T)$ est voisine de 470°C (pour un chauffage dynamique par induction), de sorte que la température du traitement selon l'invention est comprise dans ce cas entre 370 et 420°C .

- De préférence, la température de traitement est comprise entre 380 et 415°C .

La demanderesse a observé qu'il était avantageux de contrôler l'atmosphère à l'intérieur et à l'extérieur des tubes durs pendant le court laps de temps où ils sont portés à haute température.

- Ainsi, de préférence, l'atmosphère gazeuse extérieure des tubes durs pendant le chauffage est constituée d'un gaz neutre alors que celle de l'intérieur des tubes durs contient de l'oxygène. Ainsi, l'atmosphère gazeuse à l'intérieur des tubes durs peut être de l'air ou un mélange d'air et d'oxygène en toutes proportions, que l'on peut éventuellement faire circuler.

Il est ainsi possible d'une part de diminuer fortement la teneur en résidus de lubrifiant et d'autre part de former une couche mince de Cu_2O sur la surface intérieure du tube, toutes choses qui améliorent la

L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter :

Leur poids est de 400 Kg.

	couronne C1	couronne C2
Charge à la rupture Rm (MPa)	453 $\pm$ 4	449 $\pm$ 5
Allongement A _{50%}	4,5 $\pm$ 0,5	4,0 $\pm$ 0,5
Carbone résiduel (mg/dm ²)	0,1 $\pm$ 0,05	0,1 $\pm$ 0,05
Teneur en phosphore (ppm)	273	325
Somme d'impuretés (ppm)	30	25

On a traité les deux couronnes suivant le procédé de l'invention en faisant passer les tubes durs droits dans un four à induction avec les paramètres opératoires suivants :

- atmosphère à l'intérieur des tubes	air
- atmosphère à l'extérieur des tubes	azote
- température visée de traitement	400 ° C
- durée du traitement	0,8 s

Afin de contrôler l'atmosphère extérieure du tube pendant le traitement thermique, on a fait circuler le tube dans une enceinte (3) munie d'une circulation d'azote.

L'installation peut comporter, comme représenté schématiquement sur la figure 2, un dispositif de contrôle de la dureté (5) qui mesure en continu, au défilé, la dureté du tube traité. Comme la dureté varie sensiblement comme la charge à la rupture, il est avantageux d'asservir le temps de séjour et/ou la température de traitement à la dureté mesurée en continu par exemple à l'aide d'un dispositif (10) pilotant l'installation de manière automatique en fonction de valeurs de consigne prédéterminées et en fonction des valeurs des paramètres tels que la dureté (schématisé par le capteur 5) ou la température (capteur non représenté sur la figure), ce qui contribue encore à améliorer la fiabilité et la reproductibilité du procédé.

L'installation peut comporter un dispositif (8) de débitage de tubes durs, droits, de longueur constante prédéterminée.

On a mesuré les propriétés des tubes durs traités selon l'invention :

	couronne C1	couronne C2
Charge à la rupture R_m (MPa)	391 ± 1	375 ± 2
Allongement $A_{50\%}$	$10 \pm 0,5$	$9 \pm 0,5$
Carbone résiduel (mg/dm ²)	$0,04 \pm 0,005$	$0,04 \pm 0,005$

On a aussi réalisé des tests de cintrage sur les deux couronnes avant et après le traitement de l'invention avec une cintreuse hydraulique et automatique permettant de faire des cintres de rayon (à la fibre neutre) de 52,5mm, 49 mm (valeur normalisée), 42 mm, 35 mm et 28 mm. Ces rayons correspondent respectivement aux rapports de cintrage (rayon de cintrage/diamètre du tube) 3,75, 3,5, 3,0, 2,5 et 2,0.

Le diagramme de la figure 3 résume les résultats : en abscisse est porté le rapport de cintrage (= rayon de cintrage/diamètre du tube) qui varie inversement à la sévérité de cintrage, et en ordonnée est porté le pourcentage de cintrages "bons", c'est à dire ne présentant pas de défaut visible.

Chaque point du diagramme correspond à 300 essais de cintrage.

Le diagramme comporte 3 courbes :

- la courbe A correspond au tube non traité
- la courbe B correspond au tube traité selon l'exemple à 400 °C.
- la courbe C résulte d'un essai réalisé à partir des mêmes tubes durs de départ, avec le dispositif de l'invention mais à 300 °C, c'est à dire à une température plus basse et en dehors du domaine prévu par l'invention.

Ces résultats illustrent tout l'intérêt de l'invention et montrent le progrès considérable que l'invention a permis de réaliser en ce qui concerne la cintrabilité de tubes de cuivre ou alliage de cuivre à l'état dur. Ce progrès est obtenu à l'aide d'un procédé continu, économique, de bonne fiabilité et reproductibilité des résultats, et peu sensible à la manière dont les tubes ont été élaborés, la composition de l'alliage mise à part, qui a, comme cela a déjà été mentionné, une incidence sur la courbe d'adoucissement de l'alliage et donc sur la valeur de T_{Rm} .

Typiquement, l'invention permet d'obtenir de tubes de cuivre ou alliage de cuivre à l'état dur présentant simultanément :

- une charge à la rupture élevée supérieure à 360 MPa
- un allongement élevé, supérieur à 8% entraînant un comportement excellent à la cintrabilité
- une tenue à la corrosion améliorée d'une part par réduction de la teneur en carbone et d'autre part par formation d'une couche de Cu_2O sur la surface intérieure du tube.

De tels tubes de cuivre à l'état dur, aux performances nettement supérieures aux normes en vigueur, présente le plus grand intérêt à la fois d'un point de vue économique et pour l'utilisateur qui doit mettre en forme les tubes par cintrage.

DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 est un diagramme représentant l'évolution qualitative de la charge à la rupture R_m (axe des ordonnées à gauche) en fonction de la température T (courbe d'adoucissement de l'alliage), et l'évolution qualitative de l'allongement à la rupture $A\%$ (axe des ordonnées à droite) en fonction de la température.

La figure 2 schématise une installation pour mettre en oeuvre l'invention qui comporte :

- des moyens (7) pour assurer le déplacement du tube à vitesse constante contrôlée par le dispositif de commande (10).
- un dispositif de chauffage par induction comportant un four à induction (1) muni d'une enceinte (3) dans laquelle passe le tube (9) et dans laquelle circule un gaz neutre (4), et d'un générateur (6) relié au dispositif de commande (10),
- un dispositif de refroidissement (2) permettant une trempe rapide du tube,
- un appareil de mesure de la dureté (5) en continu, relié au dispositif de commande (10).

A noter que ne figurent pas sur ce schéma, pour ne pas l'alourdir, les capteurs de température et le dispositif permettant d'introduire ou de faire circuler une atmosphère oxydante à l'intérieur du tube.

La figure 3 est un diagramme qui traduit les résultats de cintrabilité, avec en ordonnée le pourcentage d'essais de cintrage reconnus bons et en abscisse le rapport "rayon de cintrage / diamètre du tube". Plus

ce rapport est petit, plus le cintrage est sévère.

La courbe A correspond aux tubes avant le traitement selon l'invention.

La courbe B correspond aux tubes obtenus selon l'invention, avec un traitement à 400 °C.

La courbe C correspond aux tubes ayant subi un traitement à 300 °C (hors du domaine défini par l'invention).

Revendications

1. Procédé d'amélioration de la cintrabilité de tubes de cuivre ou alliage de cuivre durs comprenant un traitement thermique desdits tubes durs caractérisé en ce qu'on fait défiler en continu des tubes durs, a) dans un dispositif de chauffage dans lequel on porte le tube à une température de traitement comprise entre $T_{Rm}-50^{\circ}\text{C}$ et $T_{Rm}-100^{\circ}\text{C}$ pendant une durée comprise entre 0,1 et 10 secondes, T_{Rm} étant la température ($^{\circ}\text{C}$) à laquelle la courbe d'adoucissement dudit cuivre ou alliage de cuivre, qui donne la charge à la rupture R_m en fonction de la température, présente un point d'inflexion, puis b) dans un dispositif de refroidissement dans lequel on fait chuter rapidement la température du tube.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit dispositif est un four à induction ayant une puissance suffisante pour permettre le défilement de tubes à une vitesse comprise entre 30 et 250 m/min.
3. Procédé selon une quelconque des revendications 1 et 2 dans lequel ledit tube de cuivre dur est en cuivre désoxydé au phosphore Cu_{b1} ou Cu_{b2} et chauffé à une température de traitement comprise entre 370 et 420 °C.
4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel la température de traitement est comprise entre 380 et 415 °C.
5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'atmosphère extérieure des tubes durs pendant le chauffage est constituée d'un gaz neutre alors que celle de l'intérieur des tubes durs contient de l'oxygène.
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel l'atmosphère à l'intérieur des tubes durs contient de l'air ou un mélange d'air et d'oxygène en toutes proportions.
7. Tubes durs en cuivre ou alliage de cuivre obtenus selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 6 qui présentent des propriétés améliorées en cintrabilité.
8. Tubes selon la revendication 7 présentant une charge à la rupture R_m supérieure à 360 MPa et un allongement A% supérieur à 8%.
9. Tubes selon une quelconque des revendications 5 ou 6 dont la surface intérieure est recouverte d'une couche mince de Cu_2O qui présentent des propriétés améliorées en cintrabilité et en résistance à la corrosion.

Claims

1. A process for improving the bendability of hardened copper or copper alloy tubing comprising a heat treatment for said hardened tubing, characterised in that the hardened tubing is continuously run through (a) a heating means in which the tubing is heated to a treatment temperature of between $T_{Rm} - 50^{\circ}\text{C}$ and $T_{Rm} - 100^{\circ}\text{C}$ for a period of between 0.1 and 10 seconds, T_{Rm} being the temperature ($^{\circ}\text{C}$) at which the softening curve for said copper or copper alloy, which shows the ultimate tensile stress R_m as a function of temperature, has a point of inflexion, then (b) through a cooling means in which the temperature of the tubing is caused to fall rapidly.
2. A process according to claim 1, in which said means is an induction furnace with a power sufficient to allow the tubing to be passed at a rate of between 30 and 250 m/min.

3. A process according to claim 1 or claim 2, in which said hardened copper tubing is an oxygen-free phosphor copper Cu_{b1} or Cu_{b2} which is heated to a treatment temperature of between 370 °C and 420 °C.
- 5 4. A process according to claim 3, in which the treatment temperature is between 380 °C and 415 °C.
5. A process according to any one of claims 1 to 4, in which the atmosphere external to the tubing during heating is constituted by a neutral gas while the atmosphere inside the tubing contains oxygen.
- 10 6. A process according to claim 5, in which the atmosphere inside the tubing contains air or a mixture of air and oxygen in any proportion.
7. Hardened copper or copper alloy tubing obtained in accordance with the process as claimed in any one of claims 1 to 6, exhibiting improved properties of bendability.
- 15 8. Tubing according to claim 7, with an ultimate tensile stress R_m of more than 360 MPa and an elongation A% of more than 8%.
9. Tubing according to claim 5 or claim 6, in which the inner surface is coated with a thin layer of Cu₂O and which has improved properties of bendability and corrosion resistance.
- 20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Biegsamkeit von harten Rohren aus Kupfer oder Kupferlegierung durch eine Wärmebehandlung der harten Rohre, dadurch gekennzeichnet, daß man die harten Rohre kontinuierlich durch a) eine Heizeinrichtung, in der man das Rohr auf eine Behandlungstemperatur im Bereich von T_{Rm} - 50 °C bis T_{Rm} -100 °C während einer Dauer von 0,1 bis 10 s bringt, wobei T_{Rm} die Temperatur (°C) ist, bei der die Erweichungskurve des Kupfers oder der Kupferlegierung, die die Belastung beim Bruch R_m als Funktion der Temperatur angibt, einen Inflexionspunkt aufweist, und dann durch b) eine Abkühlungsvorrichtung durchlaufen läßt, in der man die Temperatur des Rohres rasch stürzen läßt.
2. Verfahren nach dem Anspruch 1, bei dem die Einrichtung ein Induktionsofen mit einer ausreichenden Leistung ist, um den Durchlauf von Rohren mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 250 m/min zu ermöglichen.
3. Verfahren nach dem Anspruch 1 oder 2, bei dem das harte Kupferrohr aus mit Phosphor desoxidiertem Kupfer Cu_{b1} oder Cu_{b2} ist und auf eine Behandlungstemperatur im Bereich von 370 bis 420 °C erhitzt wird.
4. Verfahren nach dem Anspruch 3, bei dem die Behandlungstemperatur im Bereich von 380 bis 415 °C ist.
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Außenatmosphäre der harten Rohre während der Erhitzung aus einem neutralen Gas besteht, während die Atmosphäre des Inneren der harten Rohre Sauerstoff enthält.
6. Verfahren nach dem Anspruch 5, bei dem die Atmosphäre im Inneren der harten Rohre Luft oder eine Mischung von Luft und Sauerstoff in allen Verhältnissen enthält.
7. Gemäß dem Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6 erhaltene harte Rohre aus Kupfer oder Kupferlegierung, die verbesserte Biegsamkeitseigenschaften aufweisen.
8. Rohre nach dem Anspruch 7, die eine Belastung beim Bruch R_m über 360 MPa und eine Dehnung A % über 8 % aufweisen.

9. Rohre nach dem Anspruch 5 oder 6, deren innere Oberfläche mit einer dünnen Cu_2O -Schicht bedeckt ist und die verbesserte Biegsamkeits- und Korrosionsbeständigkeitseigenschaften aufweisen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

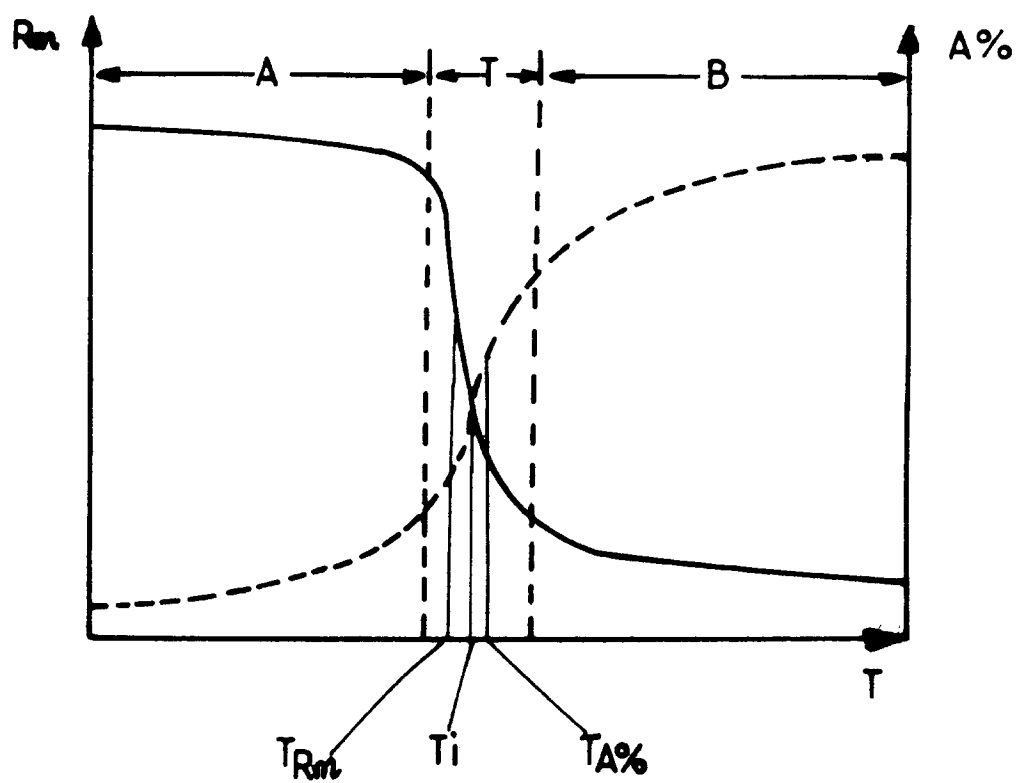


FIG. 1

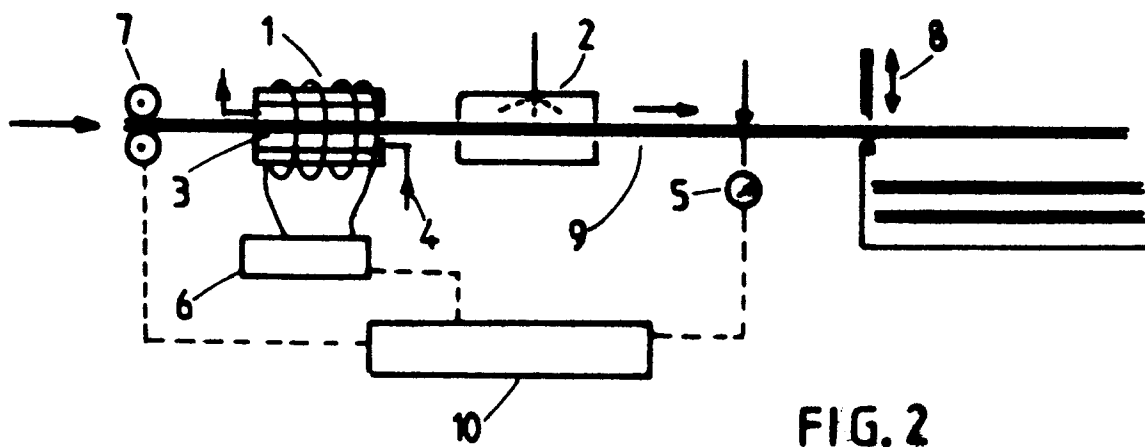


FIG. 2

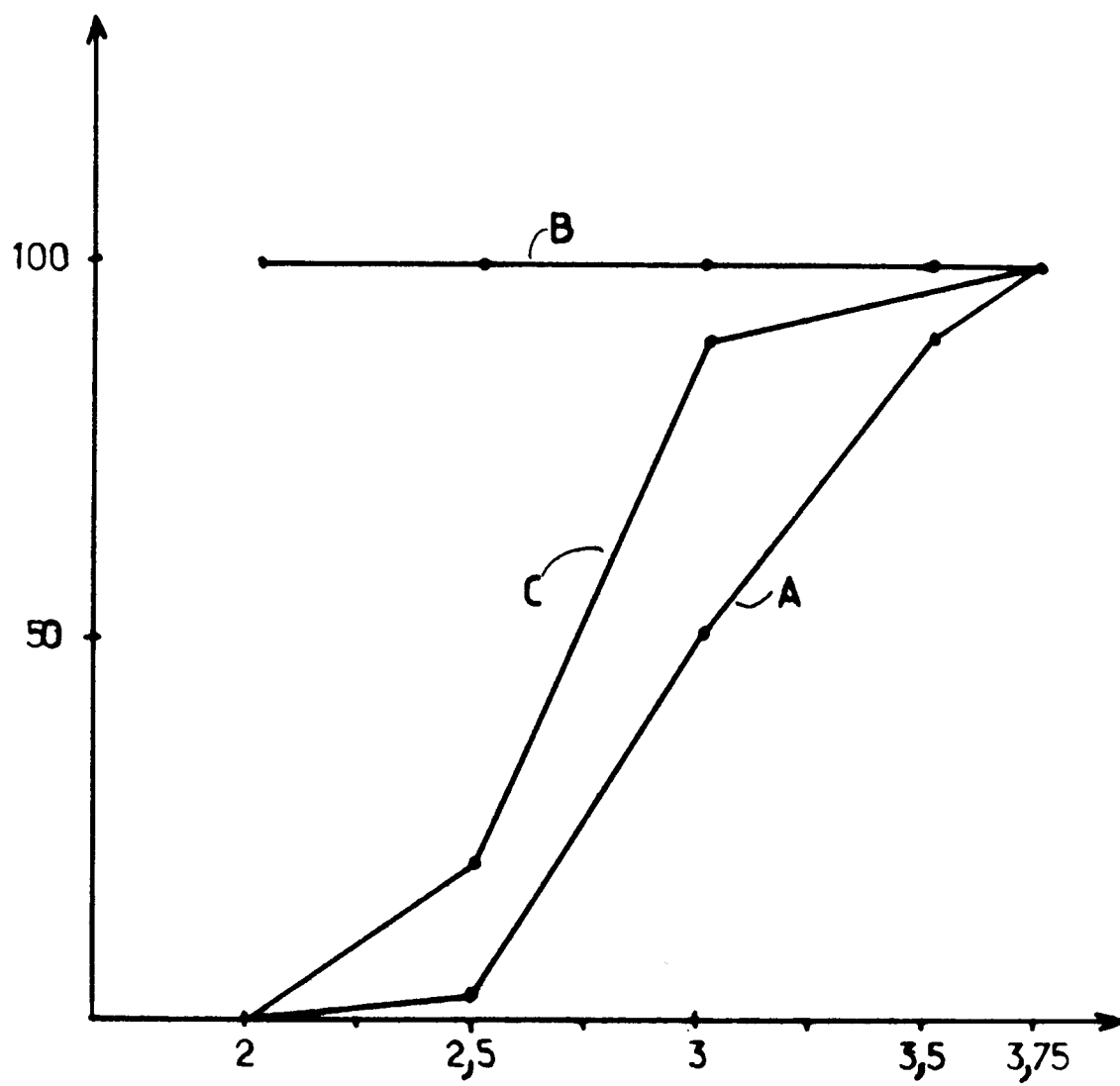


FIG. 3