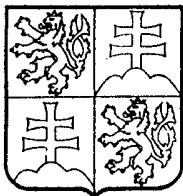


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 04206-89.L

(13) A3

5(51) F 16 L 9/02
F 16 L 58/00
E 03 C 1/02

(22) 10.07.89

(32) 12.08.88

(31) 88/382735

(33) DE

(40) 15.09.91

(71) KM-KABELMETAL AKTIENGESELLSCHAFT, Osnabrück, DE

(72) Baukloh Achim dr., Bad Iburg, DE
Reiter Ulrich dr., Osnabrück, DE
Triquer Christian ing., Osnabrück, DE

(54) Vnitřně zoxidované trubky a způsob jejich výroby

(57)

Vnitřně zoxidované trubky z mědi nebo jejích slitin mají tloušťku vrstvy oxidu mědi na základním kovu mezi 0,01 a 0,2 lm. Výhodně mají krystalky oxidu mědi maximální velikost zrna 0,5 lm a mají orientovanou strukturu. Dobrá přilnavost vrstvy oxidu mědi, vytvořené po odmaštění rozpouštědlem kontinuálního žíhání na vnitřním povrchu trubky, zůstává i potom, co se trubka podrobí následnému mechanickému přetvoření dle podmínek použití.

Vynález se týká vnitřně zoxidovaných trubek z mědi nebo slitin mědi, zejména pro použití ve zdravotnictví. Vynález se dále týká způsobu výroby těchto vnitřně zoxidovaných trubek.

Trubky z mědi nebo slitin mědi se používají jako trubková vedení ve zdravotnictví, například pro studenou a teplou vodu, ale také v kondenzátorech a výměnících tepla. Aby se zabránilo škodám způsobeným korozí, zejména vystupováním míst napadených korozí, bylo již navrhováno zbytky oleje používaného pro tažení trubek, se sklonem k ukládání uhlovodíků, na vnitřním povrchu trubek před žíháním zcela odstranit vhodným odmašťovacím prostředkem, například organickým rozpouštědlem, jako je trichlóretylén nebo perchlóretylén.

Další způsoby určují provádět žíhání v redukční atmosféře a z vnitřního povrchu trubek potom odstranit vzniklý

uhlovodíkový film pomocí proudícího prostředku. Přitom tento prostředek se do trubky zavádí buď prostřednictvím tlakového vzduchu nebo tlakové vody.

A konečně ze spisu DE-OS 30 04 455 je známo nastavit nízký obsah zbytkového uhlovodíku tím, že tepelné zpracování po odmaštění trubky se provádí v atmosféře obsahující kyslík, jako je například směs plynů z kyslíku, hélia a argonu.

Při tepelném zpracování za oxidačních podmínek, zejména když jsou tyto podmínky stálé, však nastává nebezpečí, že tvořící se vrstvy oxidů špatně ulpívají, mají větší tloušťku a popřípadě jsou porézní, čímž se nezabrání negativním vlivům mimo jiné také na potlačování koroze. Navíc mohou vrstvy oxidů s tloušťkou větší nebo rovnou $0,2\mu\text{m}$ při následném mechanickém zpracování, například při ohýbání lehce popraskat nebo odpadnout.

Podobné problémy nastanou, když se trubky musí po tepelném zpracování za oxidačních podmínek pro vytvoření polotvrdého stavu ještě podrobit zpracování, při němž dojde ke zmenšení průřezu. Přetvářecí síly potom rovněž způsobí popraskání a odpadávání vrstvy oxidů vytvořené na vnitř-

ním povrchu. Odloupnuté oxidy mohou potom uvnitř jednotlivých agregátů zařízení způsobit poruchy.

Úkolem vynálezu je poskytnout vnitřně zoxidované trubky z mědi nebo slitin mědi se zvláště vysokou odolností proti důlkové místní korozi, u nichž oxidy vytvořené na jejich vnitřních površích nevedou k negativním účinkům na odolnost proti korozi trubek svým nepříznivým vytvořením nebo odloupáváním nebo na funkční bezpečnost zařízení.

Tento úkol je vyřešen vnitřně zoxidovanými trubkami podle vynálezu, jehož podstatou je, že tloušťka vrstvy oxidů na základním kovu je v rozsahu od 0,01 do 0,02 μm , přičemž tato vrstva zůstává bez trhlin a bez odloupnutých částí i poté, co trubky byly přetvořeny tažením nebo ohýbáním.

Výhodné je, když vrstva oxidů mědi má tloušťku mezi 0,03 a menší než 0,1 μm .

Výhodné je rovněž, když maximální velikost zrn krystalů oxidů mědi ve vrstvě činí 0,05 μm .

Podle dalšího výhodného provedení mají krystaly oxidů mědi orientovanou strukturu (1, 1, 1).

Po posledním přetvářecím kroku mohou být trubky v měkce vyžíhaném stavu.

Trubky mohou být rovněž v polotvrdém stavu.

Stejně tak mohou být trubky v tvrdém stavu po tažení.

Podstatou způsobu výroby vnitřně zoxidovaných trubek podle vynálezu je, že nejprve se trubky odmastí rozpouštědlem, potom následuje kontinuální žíhání naměkko v teplotním rozsahu od asi 600 do 730°C a průběžnou rychlostí od 50 do 220 m.min⁻¹, přičemž v závislosti na průměru trubek a rychlosti průběžného zpracování žíháním se uvnitř trubek nastaví žíhací atmosféra, sestávající z 1 až 25 % obj., výhodně 5 až téměř 15 % obj. kyslíku a 75 až 99 % obj., výhodně asi 85 až 95 % obj. inertního plynu.

Výhodné provedení způsobu podle vynálezu je, když jako inertní plyn je použit dusík.

Vnitřně zoxidované trubky zhotovené způsobem podle vynálezu mají tloušťku vrstvy oxidů mědi, výhodně od 0,03 až téměř 0,1 μ m.

Způsobem podle vynálezu je možno velmi přesně nastavit téměř každou hodnotu uvnitř daného rozsahu změnami způsobu

vých parametrů. Odborník ve výrobě je přitom schopen stanovit provozní podmínky pro žíhání, zejména dobu žíhání za oxidačních podmínek, stejně jako složení a tlak k tomu potřebné směsi plynů.

Pro hospodárnou výrobu trubek, jakož i pro rovnoměrné vytvoření povlaku z oxidů na vnitřním povrchu trubek je nezbytný znak způsobu podle vynálezu, kterým je průběžné žíhání, to znamená, že jde o provádění kontinuálního postupu.

Neočekávaně bylo při výzkumu zjištěno, že v rozporu s dosavadním pojetím odborného světa, už velmi nepatrné tloušťky vrstvy oxidů na vnitřním povrchu trubek zaručují i v agresivních vodách dostatečnou ochranu před důlkovou korozí. Rovněž po přetvoření průřezu o až 20 % nebo po extrémním ohýbání až o 180° nenastane žádné zhoršení potlačování koroze.

Jestli vrstva oxidů na vnitřním povrchu trubek vykazuje poškození popraskáním nebo odloupnutím, lze lehce zjistit pouhým okem. Pro tato zkoumání byly trubky v podélném směru rozděleny, když předtím byly přetvořeny, například když byly ohnuty až o 180°. Vrstva oxidů je na základním kovu ulpělá, když vnitřní povrch trubek po přetvoření ne-

vykazuje žádné znaky porušení popraskáním nebo odprýskáním.

Pozorováním vrstvy oxidů na základním kovu pomocí rastrového elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že velikost zrn krystalů oxidů mědi nepřekročí hodnotu $0,05\ \mu\text{m}$. Vizuální obraz vrstvy oxidů se vyznačuje oproti dosud prozkoumaným vnitřním povrchům trubek velkou jednotností povrchu. Vrstva oxidů má světle červenou barvu a má vysokou reflexní schopnost při dopadu světla.

Dále bylo zjištěno, že krystaly vrstvy oxidů sestávají z Cu_2O (oxidu měďnatého = kupritu) a mají zejména orientovanou (1, 1, 1) - strukturu.

Přiložený obr. ukazuje v 10 000-násobném zvětšení vrstvu Cu_2O ulpělou na vnitřním povrchu trubky, přičemž lze rozpoznat zejména nanejvýš rovnoměrný povrch vrstvy, popřípadě jeho nepatrnou drsnost.

Doposud se vycházelo z toho, že mezi tloušťkou vrstvy oxidů a obsahem zbylých uhlovodíků na vnitřním povrchu trubek je jednoduchý vztah:

Čím tenčí je vytvořená vrstva oxidů, tím nepatrnější

je rovněž obsah zbylých uhlovodíků. Zmenšení obsahu zbylých uhlovodíků na hodnotu pod $0,03 \text{ mg.dm}^{-2}$ bylo ovšem doposud dosahováno pouze extrémně nákladným odmašťováním vnitřních povrchů trubek před žíháním za oxidačních podmínek. Oxidační žíhání samo muselo přitom probíhat v atmosféře, která obsahuje asi 85 % směsi vzácných plynů - hélia a argonu.

Vnitřně zoxidované trubky podle vynálezu nyní konečně ukazují, že obsah zbytkových uhlovodíků menší nebo rovný $0,05 \text{ mg.dm}^{-2}$ není nutně potřebný, aby se zamezilo škodám způsobeným korozí. Spíše je podstatná rovnoměrnost a nepatrná tloušťka oxidace, přičemž tato tloušťka vrstvy leží pod $0,2 \text{ }\mu\text{m}$, výhodně pod $0,1 \text{ }\mu\text{m}$.

Aby bylo možno vyrobit vnitřně zoxidované trubky podle vynálezu, je třeba nejprve vnitřní povrchy kulatých měděných trubek, například z fosforem deoxidované mědi, vhodným způsobem odmastit, například tak, jak je popsáno ve spisu DE - OS 32 07 135. Obsah zbylého tuku na vnitřním povrchu trubek ležel před oxidačním žíháním pod hodnotou $0,4 \text{ mg.dm}^{-2}$.

Jednotlivé délky měděných trubek na koncích navzájem spojené spojovacími kusy propustnými pro plyn byly žíhány

v kontinuálním postupu prostřednictvím odporového nebo indukčního ohřevu při teplotě ležící v rozsahu od 600 do 730°C, přičemž dovnitř trubek byla vpravována kontrolovaná směs plynů. V závislosti na průběžné rychlosti určené mezi 50 a 220 m.min.⁻¹, jakož i na průřezu trubek, byla nastavena atmosféra uvnitř trubek.

Směs plynů sestávala zejména z 5 až asi 15 % obj. kyslíku a 85 až 95 % obj. inertního plynu, například cenově příznivého dusíku. Stálou kontrolou parametrů teploty a rychlosti průběžného žíhání, jakož obsahu kyslíku v plynové atmosféře mohla být nastavena velmi rovnoměrná vrstva oxidů mědi, jejíž tloušťka má hodnotu ležící uvnitř požadovaného rozsahu.

Jako výsledek řady provedených pokusů bylo zjištěno, že výhodná tloušťka vrstvy oxidů mědi lpících na základním kovu byla v podstatě uvnitř rozsahu mezi 0,03 a 0,09 μ m. Tato tenká vrstva oxidů mědi zůstane plně ulpělá i poté, co měděná trubka byla přetvořena až o 20 % zmenšení průřezu nebo až do 180° ohnutí. Odprýskání nebo popraskání vrstvy oxidů po přetvoření nebylo možno rozeznat ani pod mikroskopem při 40- násobném zvětšení.

Dobrá přilnavost oxidů mědi má zvláštní význam pro pří-

pad, že se mají vyrobit měděné trubky polotvrdé. Pro nastavení stavu "polotvrdý" se totiž musí měděné trubky žíhané naměkko přetvořit se zmenšením průřezu, přičemž například jsou taženy z rozměru 18 mm na průměr 15 mm.

Do tvrda tažené měděné trubky se obvykle přetvoří na požadovaný konečný rozměr, aniž by bylo nutno mezi postupné kroky tažení vložit rekrystalizační žíhání.

Pro vytvoření tenkého přídatku oxidů mědi na vnitřním povrchu trubek se potom trubky krátkodobě při teplotách asi 250°C tepelně zpracují tak, že se mechanické vlastnosti nemohou nevýhodně změnit.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vnitřně zoxidované trubky z mědi nebo slitin mědi, zejména pro použití ve zdravotnictví, vyznačující se tím, že tloušťka vrstvy oxidů ulpělé na základním kovu leží v rozsahu od 0.01 do 0,2 μm , přičemž tato vrstva i poté, co trubky byly přetvořeny tažením nebo ohýbáním je nerozpraskaná a neodprýsaná.

2. Vnitřně zoxidované trubky podle bodu 1, vyznačující se tím, že vrstva oxidů mědi má tloušťku mezi 0,03 a menší než 0,1 μm .

3. Vnitřně zoxidované trubky podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že maximální velikost zrn krystalů oxidů mědi ve vrstvě činí 0,05 μm .

4. Vnitřně zoxidované trubky podle bodu 3, vyznačující se tím, že krystaly oxidů mědi mají orientovanou (1, 1, 1) - strukturu.

5. Vnitřně zoxidované trubky podle jednoho z bodů 1 až

4, vyznačující se tím, že jsou po posledním kroku přetvoření v měkce vyžíhaném stavu.

6. Vnitřně zoxidované trubky podle jednoho z bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že jsou v polotvrdém stavu.

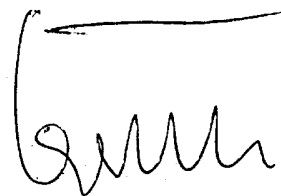
7. Vnitřně zoxidované trubky podle jednoho z bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že jsou v tvrdém stavu po tažení.

8. Způsob výroby vnitřně zoxidovaných trubek podle jednoho z bodů 1 až 5, vyznačující se následujícími kroky:

- odmaštění rozpouštědlem
- kontinuální žíhání v rozsahu teplot od asi 600 do 730° C a průběžnou rychlostí od 50 do 220 m.min.⁻¹, přičemž
- v závislosti na průměru trubek a rychlosti průběžného zpracování
- uvnitř trubek se nastaví žíhací atmosféra, sestávající z 1 až 25 % obj., výhodně 5 až 15 % obj. kyslíku a 75 až 99 % obj., výhodně asi 85 až 95 % obj. inertního plynu.

9. Způsob výroby vnitřně zoxidovaných trubek podle bodu 8, vyznačující se tím, že jako inertní plyn je použit dusík.

10. Použití vnitřně zoxidovaných trubek podle jednoho z bodů 1 až 9 jako instalačních trubek odolných proti důlkové korozi s obsahem zbylých uhlovodíků pod $0,15 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ a tloušťce vrstvy oxidu mědi od 0,03 do 0,09 μm .

A handwritten mark consisting of a horizontal line with a downward-pointing arrow on the left, followed by a stylized, cursive signature.

4206-P9

