



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 66209

(45)

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 23 G 5/00 // C 22 F 1/08

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(21) Patentihakemus — Patentansöknings 810160

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 21.01.81

(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 21.01.81

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 31.07.81

(44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.05.84

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 30.01.80

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken

Tyskland(DE) P 3003228.1 Toteennäytetty-Styrkt

(71) Wieland-Werke AG, Berliner Platz, D-7900 Ulm (Donau),
Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Hans Hermann Sick, Senden, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE)

(74) Leitzinger Oy

(54) Menetelmä kuparisten asennusputkien korroosiokestävyyden parantamiseksi -
Förfarande för förbättring av korrosionsbeständigheten för installationsrör
av koppar

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on menetelmä fosforidesoksidoitua kuparia olevien pehmennyshehkutettujen putkien korroosiokestävyyden parantamiseksi, jolloin loppumittaansa vedetyn, kovassa tilassa olevan putken pehmennyshehkutus jäljellä olevien voiteluaineiden polttamiseksi suoritetaan oksidoivassa ilmakehässä sekä tämän jälkeen poistetaan muodostunut oksidikerros. Tälle menetelmälle on tunnusmerkillistä se, että pehmennyshehkutuksen aikana putken sisässä vallitsevat oksidoivat olosuhteet samalla kun putken ulkopuoli huuhdellaan ja on ympäröity suojakaasu-kehällä, jonka jälkeen putken sisäpuoli saatetaan hiekka-puhalluskäsittelyyn.

(57) Sammandrag

Förfarande för förbättring av korrosionsbeständigheten hos mjukglödade rör av fosfordesoxiderad koppar, varvid mjukglödningen av det till slutdimension dragna, i hårt tillstånd föreliggande röret för förbränning av smörjmedelsåterstoder genomföres i oxiderande atmosfär samt därefter det bildade oxidskiktet avlägsnas. Detta förfarande utmärkes av att vid mjukglödningen oxiderande betingelser föreligger i rörets inre, under det att rörets utsida omspolas med en skyddsgasatmosfär, varefter rörets inre underkastas en sandblåstringsbehandling.

Menetelmä kuparisten asennusputkien korroosiokestävyyden parantamiseksi. - Förfarande för förbättring av korrosionsbeständigheten för installationsrör av koppar.

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä fosforidesoksidoitua kuparia olevien pehmeäksi hehkutettujen putkien korroosiokestävyyden parantamiseksi, jolloin lopullisiin mittoihinsa vedetyn, kovassa tilassa olevan putken pehmenyshehkutus voiteluainejäänteiden polttamiseksi suoritetaan oksidoivassa ilmakehässä ja sen jälkeen muodostunut oksidikerros poistetaan.

Saumattomiksi vedettyjä fosforidesoksidoitua kuparia olevia putkia valmistetaan kovina tankoputkina ja erityisesti renkaiksi kierrettyjen putkien kohdalla pehmenyshehkutettuina ja niitä käytetään suuressa määrin kerrostalojen kylmä- ja kuumavesiputkien valmistamiseksi.

Kokemukset ovat osoittaneet, että erityisesti kylmässä, aggressiivisessa putkivedessä ovat pehmeäksi hehkutetut putket tietyllä tavoin herkkiä kuoppasyöpymälle (Lochkorroosio). Tyypillinen muoto, ammattikirjallisuudessa puhutaan "tyyppi 1-koorroosiosta", ovat kuoppamaiset esiintymät putkien sisäsivulla, jotka ovat täynnä väriltään virheitä, näppylämäisiä kerrostumia emäksisiä kuparisuoloja.

Nykyään yleisesti oikeaksi myönnetyn teorian mukaisesti on putken vedossa käytetystä voiteluöljystä jääneillä hiilipitoisilla jäänteillä ratkaiseva merkitys näiden syöpymisvahinkojen muodostumisessa. Tällöin on kysymys hyvin ohuista kerroksista, joita muodostuu silloin, kun putket viimeisen vedon jälkeen pehmenyshehkutetaan noin 600°C lämpötiloissa inerttikaasussa. Tällöin kiinnittyvä voiteluöljy ei täysin haihdu. Osa krakkautuu, jolloin ennen kaikkea putken sisäosaan jää suuren hiilipitoisuuden omaava pinta. Määrät voidaan tosin tuotantoteknisin toimenpitein pitää verraten vähäisinä, eli

alle 1 mg/dm^2 , mutta tätä pintaa ei voida kokonaan välttää. Toisaalta myös tässä suuruusluokassa riittää nykyteorian mukaisesti tämä määrä tekemään putken alttiiksi korroosiolle, esimerkiksi verrattuna kovavedettyyn putkeen, jossa vallitsee vastaavat vesiolosuhteet.

Edellä kuvattua tyyppiä olevassa, saksalaisessa hakemusjulkaisussa 2.337.022 esitetyssä menetelmässä suoritetaan pehmennyshehkutus oksidoivassa ilmakehässä ja muodostunut oksidikerros pitää poistaa peittauskäsittelyllä. Menetelmää, jossa putket saatetaan myöhemmin tapahtuvaan puhdistukseen peittausmenetelmällä, ei useista syistä voida saattaa haluttuun päämäärään. Ensinnäkin pitkien, ahtaiden putkien peittaus on hyvin monimutkaista ja kallista, koska siihen liittyy useita osavaiheita. Toiseksi siitä seuraa vaaroja tuotteelle ja ympäristölle (ympäristön likaantuminen), koska kupari puolijalometallina vaatii oksidoivia happoja (esimerkiksi salpietarihappoa) kirkkaan, puhtaan pinnan aikaansaamiseksi.

Keksinnön perustana on tarkoitus aikaansaada menetelmä, jossa erityisesti mainitut haittapuolet poistaen voidaan luotettavasti estää korroosioalttius.

Keksinnön mukaisesti tehtävä ratkaistaan siten, että pehmennyshehkutuksen yhteydessä putkien sisässä on oksidoivat olosuhteet samalla kun putki ympäröidään ulkopuolelta suojakaasukehällä sekä että tämän jälkeen putken sisäosa saatetaan hiekkapuhalluskäsittelyyn.

On tosin jo aikaisemmin tunnettua saattaa inerttikaasussa pehmennyshehkutetut kupariputket sisäpuolelta hiekkapuhallukseen korroosionkestävyyden parantamiseksi. Tätä menetelmää on kuitenkin tähän mennessä käytetty yksinomaan lyhyisiin ja suoriin putkiin, joiden pituus on noin 5 - 10 m. Tutkimusten avulla on myös osoitettu, että tällä tavoin hiilipinnoite vähenee huomattavasti ja

myös korroosionkestävyyttä voidaan parantaa. Tarkemmat analyysit ovat kuitenkin osoittaneet, että tällä tavoin ei ole mahdollista poistaa kokonaan sisäpinnassa olevaa hiilipinnoitetta. Tällöin esiintyy edelleen määriä, jotka ovat noin $0,1 - 0,2 \text{ mg/dm}^2$. Tämä johtuu osittain siitä, että hiilipitoinen kerros on pehmeä ja lujasti kiinnitarttuva johtuen siitä, että läsnä on vähäisiä määriä tervamaisia aineita. Hiekkapuhallusmenetelmässä on toisaalta se ominaisuus, että kuluttamisen ja hankaamisen lisäksi se myös tietyssä määrin kuluttamalla pintaa plastisesti painaa siihen kiinnitarttuvia aineita.

Keksinnön mukaisesti tämä haittapuoli vältetään suorittamalla aikaisempi hehkutuskäsittely oksidoimalla putkien sisäpuoli. Tällöin jäljelle jäävä öljy poltetaan ja kuparipinta oksidoidaan muodostamalla kuparioksidia. Mukaan liittyvällä puhalluksella poistetaan hauras oksidikerros kokonaan. Näiden käsittelyvaiheiden yhdistelmä vastaa kupariputkipinnan poistamista noin $10 - 50 \mu\text{m}$ syvyyteen. Tällä tavoin vapautettu pinta on täysin puhdas, eikä siinä ole lainkaan jälkiä kiinnittyvästä puhallusaineksestä, joka joka tapauksessa valitaan siten, että se ei voi millään tavalla vaikuttaa vahingollisesti.

Edelleen aikaisemmin suoritettujen yritysten avulla tiedetään, että oksidoivasti hehkutetut kupariputket ovat tietyssä vedessä korroosiota kestävämpiä kuin inerttikaasuhehkutetut. Korroosiovaaran vähentämiseksi ei tätä hehkutusmenetelmää kuitenkaan tähän mennessä käytetä, koska siihen sinänsä liittyy haittapuolia. Kuparioksidi pyrkii esiintymään hauraana oksidikerroksena, joka putkea taivutettaessa helposti särkyy ja murenee. On selvää, että tällainen epähomogeeninen pinta on korroosiokemiallisesti epäedullisempi kuin metallisesti puhdas kuparipinta. Aivan yllättäen voidaan myös tällaisiin oksidoituihin putkien sisäpintoihin usein jäävät hiilijäännökset osoittaa analyytisesti. Aivan ilmeisesti

kuparin hapettuminen tapahtuu nopeammin kuin hiilen hapettuminen ja hiiliosasia jää tällöin upoksiin oksidikerrokseen.

Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaisesti syötetään putken sisään happipitoista kaasua sellainen määrä, että se riittää voiteluainejätteiden täydelliseen polttamiseen. Tällöin ei esimerkiksi riitä se, että putki hehkutetaan paikoillaan pysyvällä ilmalla. Riittävää oksidointia varten on sopiva joko huuhdella putki ilmalla tai täyttää kehäksi väännetty putki hapella.

Itse hehkutus suoritetaan sopivissa lämpötiloissa 500 - 700°C.

Hiekkapuhalluskäsittely suoritetaan sopivasti 10 - 40 sekunnin aikana ja tällöin puhallusaineen raekoko valitaan välille 0,1 - 0,3 mm. Erään edullisen suoritusmuodon mukaisesti käytetään puhallusaineena korundia.

Keksintöä selvitetään seuraavassa lähemmin seuraavilla suoritusesimerkeillä.

Esimerkki 1

Fosforidesoksidoitua kuparia oleva, loppumittaan 15 x 1 mm vedetty putki, jonka pituus on 50 m, vedetään jatkuvasti vastuslämmityksellä varustetun hehkutusalueen läpi nopeudella 50 m/min. ja kuumennetaan tällöin asteettain pehmenyshehkutuslämpötilaan. Hehkutusalueen lämpötila nousee 600°C:een. Tällä alueella aina siihen liittyvän jäähdytysalueen sisääntuloon asti on putki ulkopuolelta ympäröity inerttikaasulla. Putken sisäosan läpi virtaa ilmaa vastakkaiseen suuntaan.

Heti kun putki on lähtenyt hehkutusalueelta, se liitetään hiekkapuhalluslaitteen suuttimeen ja käsitellään 20 sekunnin ajan puhalluskorundilla, jonka raekoko on 120

(0,1 - 0,125 mm). Puhallusaine imetään pois tunnetulla tavalla putkenpäästä ja syötetään puhdistuslaitteen läpikulun jälkeen uudelleen puhalluslaitteeseen. Paineilmaiskulla putki lopuksi vapautetaan puhallusainejäännöksistä.

Tällä tavoin käsitellyn putken sisäpinta on metallisesti puhdas ja ulkonäöltään himmeä. Keskimääräinen pintaepätasaisuussyvyys ulottuu 0,3 μm asti. Sisäpinnassa olevan jätehiilipitoisuuden kvantitatiivinen mittaaminen antaa arvon alle 0,1 mg/dm^2 eli alle analyttisesti todettavan rajan.

Korroosiotilan määrittämiseksi mitataan myös elektrokemiallinen polarisaatiovastus. Tätä tarkoitusta varten täytetään putkenpätkä kloridipitoisella boraattipuskuriliuoksella, jonka pH on 8 ja sisään syötetään platinalanka sekä vertailuelektrodi (Kalomel-elektrodi, 3,5 n KCl). Puskuriliuos toimii tällöin mallina vedelle, joka edistää kuoppa-
rapautumista. Katodisen virrantiheyden/jännitekäyrän kaarevuudesta, joka poistumisalueella on lähes suora, saadaan polarisaatiovastus. Tästä voidaan vetää johtopäätöksiä putken pinnassa olevasta vieraiden aineiden muodostamasta kerroksesta. Hyvin alhainen polarisaatiovastus on tyypillinen metallisesti puhtaalle kuparipinnalle.

Suorituseseimerkissä havaittiin: $R_p = 1,5 \text{ k ohm} \cdot \text{cm}^2$. Tämä arvo vastaa käytännöllisesti katsoen peittauksella salpietarihapossa täysin puhdistetun kuparipinnan arvoa, joka mitataan arvoon jopa $R_p = 1,4 \text{ k ohm} \cdot \text{cm}^2$. Korroosio-
kokeista toisaalta tiedetään, että peitattu, metallisesti puhdas putkipinta ei joudu edes aggressiivisessa tai väkevässä vedessä alttiiksi kuoppasyöplymiselle.

Mikäli sitä vastoin mitataan polarisaatiovastus pehmenne-
hehkutetuilla putkilla, joita ei ole valmistettu keksinnön mukaisella menetelmällä, saadaan:

Valmistusolosuhteet	Polarisaatiovastus R_p $k \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$	Hiilijäännemäärä mg/dm^2
<u>Tavanomainen menetelmä</u>		
1 hehkutettu inertti- kaasukehässä	56	0,25
2 kuten 1, tämän jäl- keen puhallettu korundilla	5,8	0,20
3 oksidoiva hehkutus	40	0,15
<u>Keksinnön mukainen menetelmä</u>		
4 patenttivaatimusten 1-3 ja 5-8 mukaisesti	1,5	$\leq 0,10$

Huolimatta hyvin vähäisestä hiilikerrostumasta osoittaa vaihtoehto 3 korkeata polarisaatiovastusta, joka pitää käsittää merkiksi siitä, että korroosio-ominaisuudet ovat vähemmän edulliset kuin keksinnön mukaisessa menetelmässä, joka antaa hyvin alhaiset arvot sekä hiilipitoisuudelle että polarisaatiovastukselle.

Tästä taulukosta ilmenee lisäksi, että oksidoivan hehkutuksen ja hiekkapuhalluskäsittelyn yhdistelmä antaa putkeen korroosio-ominaisuuksiltaan moitteettoman sisäpinnan.

Esimerkki 2

Loppumittoihin 15 x 1 mm vedetty ja renkaaksi kierretty kupariputki, jonka pituus on 50 m, täytetään hapella ja painetaan päistä yhteen siinä määrin, että paineentasaus on jatkuvasti mahdollinen. Putki lähetetään inerttikaasun vaikutuksen alaisen ja rakenteeltaan tavanomaisen hehkutus-uunin läpi ja pehmeyshehkutetaan. Jäähdytetty pehennys-

hehkutettu putki on ulkopuolelta puhdas ja sisäpuolelta mustaksi oksidoitunut. Oksidoidun pinnan hiilianalyysi antaa arvon noin $0,15 \text{ mg/dm}^2$.

Putki avataan sahaamalla päät ja liitetään rengasmaisena putkena hiekkapuhalluslaitteeseen. Putkea puhalletaan 20 sekuntia korundilla, jonka raekoko on 120 (0,1 - 0,125 mm) ja puhalletaan tämän jälkeen puhtaaksi.

Tämän putken sisäpinta on tämän jälkeen metallisesti puhdas. Se on jonkin verran himmeä ja hieman voimakkaammin rengaskiertojen ulkopinnassa kuin sisäpinnassa johtuen keskipakoisvoimasta, joka vaikuttaa puhallusaineeseen. Hiilipitoisuuden määrittäminen antaa koko sisäpinnalle arvon alle $0,1 \text{ mg/dm}^2$. Polarisaatiovastuksen mittaus antaa tuloksen $1,1 \text{ k ohm} \cdot \text{cm}^2$.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä fosforidesoksidoitua kuparia olevien pehmenyshehkutettujen putkien korroosiokestävyyden parantamiseksi, jolloin loppumittaansa vedetyn, kovassa tilassa olevan putken pehmenyshehkutus voiteluainejäänteiden polttamiseksi suoritetaan oksidoivassa ilmakehässä sekä poistetaan tämän jälkeen muodostunut oksidikerros, t u n n e t t u siitä, että pehmenyshehkutuksen aikana putken sisässä vallitsevat oksidoivat olosuhteet samalla, kun putken ulkopuoli on ympäröity suojakaasukehällä, jonka jälkeen putken sisäosa saatetaan hiekkapuhalluskäsittelyyn.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että putken sisään syötetään happipitoista kaasua sellainen määrä, että kaasu riittää polttamaan täysin jäljellä olevan voiteluaineen.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että putki huuhdellaan läpikotaisin ilmalla.
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että renkaaksi väännetty putki täytetään hapella.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pehmenyshehkutus suoritetaan lämpötiloissa 500 - 700°C.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiekkapuhalluskäsittely suoritetaan 10 - 40 sekunnin aikana.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiekkapuhallusaineen raekoko

on jopa 0,1 - 0,3 mm.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiekkapuhallusaineena käytetään korundia.

Patentkrav

1. Förfarande för förbättring av korrosionsbeständigheten hos mjukglödgade rör av fosfordesoxiderad koppar, varvid mjukglödningen av det till slutdimension dragna, i hårt tillstånd föreliggande röret för förbränning av smörjmedelsåterstoder genomföres i oxiderande atmosfär samt därefter det bildade oxidskiktet avlägsnas, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid mjukglödningen oxiderande betingelser föreligger i rörets inre, under det att rörets utsida omspolas med en skyddsgasatmosfär, varefter rörets inre underkastas en sandblåstringsbehandling.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man till rörets inre för en syrehaltig gas i sådan mängd, att gasen räcker för fullständig förbränning av smörjmedelsåterstoden.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att röret genomspolas med luft.
4. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det till en ring lindade röret fylles med syre.
5. Förfarande enligt patentkravet 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att mjukglödningen genomföres vid temperaturer från 500 till 700°C.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att sandblästringsbehandlingen genomföres
under 10-40 sekunders tid.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att kornstorleken hos sandblästrings-
medlet uppgår till 0,1 - 0,3 mm.

8. Förfarande enligt patentkravet 6 eller 7, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att man såsom sandblästringsmedel
använder korund.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—