



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

88910

C (15) Patentti myönnetty
Patent mottelat 28 07 1988

(51) Kv.lk.5 - Int.cl.5

C 04B 35/44, C 23C 24/10

(21) Patentihakemus - Patentansökning	871907
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	29.04.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	29.04.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	31.10.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.04.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
30.04.86 NO 861700 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Den Norske Stats Oljeselskap A.S., Forus, Postboks 300, 4001 Stavanger, Norge, (NO)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Horvei, Knut, Folkvordveien, 4300 Sandnes, Norge, (NO)
2. Sandved, Jonas S., Sandvedhagen 3, 4300 Sandnes, Norge, (NO)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä kulutusta kestävä ja korroosiolta suojaavan, keraamisen kromioksidipäällysteen valmistamiseksi
Förfarande för framställning av en slitageresistent och korrosionsskyddande, keramisk kromoxidbeläggning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

Chem. Abstr. vol 101, 1984, 215418g, Chem. Abstr. vol. 103, 1985, 219743g,
Chem. Abstr. vol. 96, 1982, 107959d, Chem. Abstr. vol. 92, 1980, 201655r

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keraaminen kromioksidipäällyste, joka mahdollisesti sisältää piidioksidia ja/tai alumiinioxidia ja alle 1 paino-% muita metallikomponentteja, joka on valmistettu osittain tai kokonaan sulattamalla tavansa tavalla valmistettua kromioksidipäällystettyä kohdistamalla oksidipäällysteeseen lasersäteily, ja menetelmä tällaisen päällysteen aikaansaamiseksi. Kromioksidipäällystettyä voidaan käyttää komponenttien sisäistä ja/tai ulkoista suojausta varten, laitteissa öljyn ja kaasun tuottamiseksi ja siirtämiseksi veden alla.

Keramisk kromoxidbeläggning, eventuellt innehållande kiseldioxid och/eller alumiinioxid och mindre än 1 vikt-% av andra metallkomponenter, vilken är framställd genom hel eller delvis smältning av en på konventionellt sätt framställd kromoxidbeläggning genom att utsätta oxidbeläggningen för laserstrålning, samt ett förfarande för att framställa en dylik beläggning. Kromoxidbeläggningen kan användas för att invändigt och/eller utvändigt skydda komponenter i anläggningar för produktion och transport av olja och gas under vattenytan.

Menetelmä kulutusta kestävä ja korroosiolta suojaavan, keraamisen kromioksidipäälllysteen valmistamiseksi

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä kulutusta kestävä ja korroosiolta suojaavan, keraamisen kromioksidipäälllysteen valmistamiseksi.

Öljy- ja kaasutuotannon yhteydessä käytettyjen aineiden rasitukset keskinkertaisilla ja suurilla meren syvyyksillä ovat hyvin suuret. Komponenttien kestävyys lisäämiseksi kovaa kulutusta ja korroosiota vastaan, ja täten ylläpidon pienentämiseksi ja iän pidentämiseksi, voidaan käyttää kulutusta kestävä ja korroosiolta suojaavaa päälllystettä.

Tällaisten päälllysteiden vaatimukset ovat hyvin ankarat. Voidaan esimerkiksi viitata suuriin öljyn ja kaasun kuljetusjohtoihin. Tietyt kohdat ovat hyvin alttiit kulutukselle ja korroosiolle, ja tämä on vakava ongelma. Siksi on saman päälllysteen oltava sekä kulutusta kestävä että korroosiolta suojaava samanaikaisesti.

Korroosion suhteen on päälllysteen kestävä merivettä, sekä myös öljyä ja kaasua, jotka sisältävät sekä vettä, suolaa, vetysulfidia että hiilidioksidia. Varastoinnin aikana voi meriveden paine saavuttaa jopa arvon 5065 kPa, ja tuotantojakson aikana voi öljy/kaasupaine saavuttaa arvon 20260 kPa. Päälllysteen on korkeiden paineiden lisäksi siedettävä öljyn/kaasun lämpötiloja, jotka saattavat nousta 150°C vahingoittumatta. Elinajan on oltava jopa 50 vuotta.

Mekaanista kulutusta aiheuttavat sekä öljy/kaasuvirtauksessa olevat hiukkaset, että mekaaniset "sukkulat" tarkastusta ja putkien sisäistä puhdistusta varten.

Vastaavat materiaaliominaisuuksien vaatimukset asetetaan myös muissa paikoissa, esimerkiksi prosessiteollisuudessa, avaruustekniikassa, lentotekniikassa ja mekaanisessa teollisuudessa.

Tunnetuilla keraamisilla metallioksidipäällysteillä on joukko etuja: ne ovat sähkökemiallisesti kuolleita, ne eristävät sähköä, ja ovat hyvin kovia, joka aikaansaa suuren kulutuskestävyyden. Yksi parhaista keraamisista metallioksidipäällysteistä on Cr_2O_3 , joka on tiivis ja suhteellisen venyvä rakenteeltaan.

Kuitenkin on kromioksidipäällysteen päällystäminen toiselle aineelle ongelmallista. Tietyillä kyseisillä aineilla ei sallita, että aineen lämpötila ylittää tietyn arvon, jolloin tämän mekaaniset ominaisuudet huonontuvat. Teräskomponenteilla on tämä yläraja noin 400°C , ja alumiinilla ainostaan $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Kromioksidiaineilla päällystettäessä tämä tarkoittaa, että korkealämpötilaista sintrausta ei voida käyttää.

Sopivia päällystys- ja sovitusten menetelmiä ovat plasmaruiskutus, tai suspensiosovitus. Molemmat nämä menetelmät takaavat riittävän matalan alustan lämpötilan. Plasmaruiskutusta voidaan käyttää kaikilla alustatyypeillä, joissa jäähditys voidaan suorittaa tyydyttävästi.

Plasmaruiskutuksella tarttuu kromioksidipäällyste hyvin alusta-aineeseen. Kuitenkin nämä päällysteet ovat huokoisia, joka saattaa aiheuttaa suuria korroosio-ongelmia, etenkin merivedessä. Kokeet osoittavat myös, että plasmaruiskutetun kromioksidipäällysteen kulutusta

kestävät ominaisuudet (raskas hankauskulutus, ASTM G 65) ovat osittain huonot (katso alla). Tämä saattaa johtua siitä, että yksittäiset kromioksidihiukkaset jähmettyvät hyvin nopeasti törmätessään alustaan, jolloin mahdollinen sintraus kromioksidihiukkasten välillä alustassa ei ole täydellinen. Tämä aikaansaa tietyn huokoisuuden alustaan, joka aikaansaa kanavia alustan läpi, ja raskaan kulutuksen yhteydessä voivat yksittäiset hiukkaset helposti irrota kerros kerrokselta.

Suspensiosovitettut alustat voivat olla huomattavasti tiheämmät, jolloin ne sopivat paremmin korroosion estoon. Näiden aineiden kulutusta kestävät ominaisuudet ovat huomattavasti paremmat kuivissa olosuhteissa. Tämä johtuu luultavasti siitä, että nämä päällysteet muodostuvat hyvin pienistä hiukkasista. Kokeet ovat kuitenkin osoittaneet, että kosteassa kulutuksessa (hiekkä, johon on sekoitettu 3 % NaCl veteen liuotettuna) näiden päällysteiden kulutusta kestävät ominaisuudet huonontuvat siten, että ne vastaavat plasma-ruiskutettujen kromioksidipäällysteiden ominaisuuksia.

Hyvin monissa käyttöolosuhteissa ovat siis olemassa-olevien kromioksidipäällysteiden ominaisuudet liian huonot.

Esillä olevan keksinnön menetelmän tarkoituksena on aikaansaada päällyste, jonka kovuus, kulutuskestävyys ja korroosiokestävyys ylittää markkinoilla tänä päivänä olevien kaupallisesti saatavien päällysteiden vastaavat ominaisuudet siten, että päällystettä voidaan käyttää kriittisten komponenttien suojaamiseksi suurilta lämpötila-, korroosio- ja kulutusvaikutuksilta. Erityisesti esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä saatu kromioksidipäällyste soveltuu putki-, venttiili- ja pumppuosien suojaamiseen erityyppisissä

siirtolaitteissa, esimerkiksi siirtojohdoissa ja vedenalaisissa täydennyslaitteissa öljyä ja kaasua varten, jotka sijaitsevat merenpohjalla, sekä raaka-öljyn käsittelylaitteissa.

Keksintö koskee siis kulutusta kestäväen ja korroosiolta suojaavan kromioksidipäällysteen valmistusmenetelmää, ja tälle on tunnusomaista se, mitä patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa on esitetty.

Keksinnön mukaisella menetelmällä saatua laserilla käsiteltyä kromioksidipäällystettä voidaan käyttää komponenteissa, kuten putkissa (sisäisesti ja ulkoisesti), venttiileissä, ja pumpuissa merenalaisissa siirtojärjestelmissä ja muuntyyppisissä laitteissa öljyn ja kaasun käsittelemiseksi.

Keksinnön edulliset suoritusmuodot ilmenevät epäitseenäisistä patenttivaatimuksista.

Valmistettaessa kromioksidipäällystettä on edullista huomioida allaoleva aine. Siten on toivottavaa kerrota päällyste sinänsä tunnetuin menetelmin, jotka varmistavat, että alustan lämpötila ei ylitä rajaa, joka heikentää alusta-aineen mekaanisia ominaisuuksia.

Käsiteltäessä kromioksidipäällystettä lasersäteillä tapahtuu täydellinen tai osittainen alusta-aineen uudelleensulatus. Jähmettymisen yhteydessä syntyy hienorakeinen, sama-akselinen ja homogeeninen mikrorakenne. Kemiaalliset sidokset sitovat tällöin toisiinsa päällysteen yksittäiset kidehiukkaset, ja sidos

alustaan on hyvä. Tyypillisiä sovitusmenetelmiä ovat liekkiruiskutus, plasmaruiskutus ja suspensiosovitus.

Plasmasovituksen yhteydessä sulavat kromioksidihiukaset plasmaliekissä, ja lentävät yli äänen nopeudella päällystettävään yläpintaan. Osuessaan yläpintaan puristuvat pisarat litteiksi - lähinnä kuten "pannukakut" - ja sammuvat. Päällyste rakentuu tällöin kerroksista tai pylväistä puolisintrattuja "pannukakkuja", ja tämä antaa plasmasovitetulle päällysteelle tunnusomaisen rakenteen, joka voidaan todeta tutkimalla mikroskoopilla tällaisen päällysteen läpi tehtyä leikkausta. Tämä päällysteen rakenne aikaansaa tietyn huokoisuuden, joka huonontaa tiettyjä päällysteen aineominaisuuksia, muunmuassa tämä ajanmittaan mahdollistaa nesteiden ja kaasun läpäisyn tällaisen päällysteen läpi. Edelleen lämpögradientit, jotka syntyvät tämän menetelmän yhteydessä, aikaansaavat sisäisiä jännityksiä päällysteeseen, joka aikaansaa käytännöllisen päällysteen paksuuden rajan.

Laserkiillotettaessa plasmaruiskutettua kromioksidipäällystettä aikaansaadaan oleellinen rakenteen muutos. Täten laserkäsittelyn jälkeen todetaan, että päällysteen kromioksidifaasi on saanut tyypillisen, lähes sama-akselisen, hienorakeisen rakenteen. Aineen homogeniteetti on parantunut olennaisesti. Päällysteen ylimmässä kerroksessa havaitaan yleensä karkeampi raerakenne kuin alemmassa kerroksessa, joka saattaa johtua siitä, että lämpövaikutus on suurin yläosassa.

Keksintö soveltuu erityisen hyvin metallin, erityisesti teräksen päällystämiseen. On kuitenkin selvää, että keksitty päällyste ja menetelmä tämän valmistamiseksi soveltuu myös muita materiaaleja, kuten puolijohteita, sekä keraamisia ja polymeerisia aineita, varten.

Paremmen sidoskerroksen aikaansaamiseksi metallialustan ja kromioksidipäällysteen välillä on edullista päällystää alusta-aine esimerkiksi nikkelillä.

Ennen laserkiillotusta voidaan päällyste kyllästä kerran tai useita kertoja kromioksidilla, esim. H_2CrO_4 muodossa, kuten on esitetty patenttijulkaisussa US-3 789 096. Täten aikaansaadaan suhteellisen huokosista ja halkeamista vapaa päällyste-aine, joka soveltuu hyvin laserkiillotusta varten.

Metallikomponenteissa meriympäristössä on oleellista estää korroosio. Käytettäessä keksinnön mukaista päällystettä on mahdollista vähentää korroosiovirrat alle arvon $0,05 \mu A/cm^2$ ajanjaksona, joka on ainakin 100 päivää. Tämä yhdessä muiden ominaisuuksien kanssa tekee päällysteen erityisen käyttökelpoiseksi alttiiden osien suojaamiseksi putkissa, venttiileissä ja pumpuissa laitteissa öljyn ja kaasun siirtämiseksi veden alla, erityisesti avomerellä.

Laserkiillotusta varten on edullista käyttää laseria, joka pystyy aikaansaamaan säteitä, joiden aallonpituus on noin $15 \mu m$, esimerkiksi CO_2 -laseria, ja jolla on tehotiheys, joka on ainakin $1 kW/cm^2$. Edullisesti on käsittelynopeuden oltava ainakin $1 cm^2/min$.

Keksintöä selostetaan seuraavassa esimerkkien muodossa.

Esimerkki 1

Nikkelipäällystetyille terässauvalle sovitettiin noin $0,2 mm$ paksu Cr_2O_3 -päällyste plasmaruiskutuksen avulla. Kiillotettaessa lasersäteellä (CO_2 -laser, $2,5 kW/cm^2$, $6 cm^2/min$.) saavutettiin kromioksidipäällyste, jolla oli lähes sama-akselinen, hienorakeinen rakenne, ja huomattavasti parannettu homogeniteetti verrattuna

päälysteisiin, joita ei kiillotettu laserilla. Kuviossa 1 on esitetty poikkileikkaus laserkiillotetusta päälysteestä 300 kertaa suurennettuna. Ylinnä nähdään hienorakeinen kromioksidikerros (monikulmiot, jotka ovat tummia-vaaleanharmaita) alinna metallialusta (valkoinen). Sidoskerros keskellä muodostuu metalli- ja kromioksidiseoksesta.

Esimerkki 2

Nikkelipäälystettyihin teräsnäytteisiin sovitettiin Cr_2O_3 -päälyste plasmaruiskutuksella. Osaan näistä näytteistä kohdistettiin laserkiillotus esimerkin 1 mukaisesti.

Päälysteiden mikrolujuus mitattiin metallograafisella jauhimella päälysteen poikkileikkauksesta, Vickersin menetelmällä 0,3 kg kuormituksella. Plasmaruiskutettujen päälysteiden mikrolujuus oli alueella 800-1300 $\text{HV}_{0.3}$, kun toisaalta vastaavat arvot laserkiillotetulla päälysteellä olivat 1600-2000 $\text{HV}_{0.3}$. Laserkiillotetut päälysteet ovat siis huomattavasti kovemmat, ja testitulokset sijaitsevat myös huomattavasti pienemmissä rajoissa.

Esimerkki 3

Kulutustestit suoritettiin standardisoidulla Taber Abraser:lla (ASTM C 501-80). Tämä on laite kuivakulutuksen testaamiseksi. Näytteet sovitetaan pyörivälle pöydälle, ja kaksi kulutuspyörää painokuormituksineen sovitetaan näytteiden päälle. Pyörät muodostuvat matriisiaineesta, joilla on eri kovuudet, ja jossa matriisissa on kovia hiukkasia. Kulutuspyörät pyörivät vapaasti näytteiden yli, ja kulutusliike muodostuu siksi pyörimis- ja vääntöliikkeen yhdistelmästä. Kuviossa 2 esitetään kulutusnopeus yksikkönä poistettu

tilavuus per 1000 kierrosta, lisääntyvän kulutuskuormituksen funktiona paikallaan olevissa olosuhteissa. Abskissa-akselin jako on mielivaltainen. Kauttaviivan yläpuolella olevat luvut ilmaisevat kulutuspyörän lujuuden ja kauttaviivan alapuolella olevat luvut ilmaisevat kulutuspyörän painokuormituksen. Täten siis H22/1000 g antaa suuremman kulutuksen kuin H22/250 g ja H38/1000 g suuremman kulutuksen kuin H22/1000 g.

Näytteisiin, jotka valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 2, kohdistettiin samanlainen kulutustesti. Tulokset ilmenevät kuviosta 2. Mikäli kromioksidipäällysteeseen kohdistettiin raskas kulutus, nähdään, että plasmaruiskutetun päällysteen kulutusta kestävät ominaisuudet paranevat kertoimella 10-100 laserkiillotuksen yhteydessä. Syy tähän löytyy mikrorakenteen havaitusta muutoksesta. Koska plasmaruiskutettu päällyste muodostuu toisiinsa sintratuista "pannukakuista", johtaa kulutus helposti siihen, että ainekerrokset tai sirpaleet irtoavat alustasta, jolloin kulutus kasvaa. Laserkiillotuksella aikaansaadaan päällysteen uudelleensulatus, jolloin aikaansaadaan läpisintrattu, homogeeninen ja hienorakeinen rakenne. Tähän ei kohdistu samanlaista aineen repeytymistä kulutuksen yhteydessä.

Tämän ilmiön tähdentämiseksi edelleen kohdistettiin puhtaaseen teräkseen myös kulutustestaus. Tulokset näistä mittauksista osoittavat, että teräksen kulutusominaisuudet sijaitsevat plasmaruiskutetun ja laserkiillotetun välillä.

Esimerkki 4

Teräskappaleet päällystetään yksinkertaisella (ei-graduoidulla) kerroksella NiAlMo ("Lastolin 18990") ja plasmaruiskutetaan kromioksidijauheella, joka on

merkkiä "Metco 136F". Tällöin aikaansaadaan päällysteen vahvuus, joka on noin 0,5 mm. Laserkiillotuksen jälkeen (CO₂-laser, 2,5 kW/cm² ja käsittelynopeudella 4 cm²/min) aikaansaadaan päällyste, jolla on kulutusnopeus noin 0,2 mm³/1000 kierrosta mitattu esimerkin 3 mukaisella menetelmällä.

Esimerkki 5

Kromioksidijauhe (90 g) ja sidosaine (10 g), joka muodostuu pääasiassa hienoksijauhetusta kvartsista ja kalsiumsilikaatista, sekoitetaan hyvin hämmentäen vedellä (25 ml) kermamaiseksi massaksi. Teräskappaleet upotetaan sekoitukseen (suspensioon) ja annetaan tippua kuivaksi ennen kuivausta 300 °C kuivauskaapissa. Laserkiillotus (CO₂-laser, 2,5 kW/cm², 4 cm²/min.) antaa kromioksidipäällysteen, jolla on karkea yläpinta ja epätasainen paksuus.

Kuviossa 3 esitetään poikkileikkauksena 335 kertaa suurennettuna päällyste, joka on valmistettu tällä tavalla. Vaaleanharmaat alueet edustavat kromioksidia, toisaalta tummanharmaat alueet ovat sidosainetta.

Voidaan valmistaa paksumpia päällysteitä toistamalla käsittely useita kertoja. Edullisesti tällaiset monipäällysteet aikaansaadaan yksinkertaisista päällysteistä, joiden paksuus on alle 50 µm.

Esimerkki 6

Teräskappaleeseen, joka on päällystetty kromioksidi- ja piidioksidiseoksella, ja kyllästetty 10 x H₂CrO₄ patenttijulkaisussa US-3 789 096 selostetulla menetelmällä, kohdistettiin laserkiillotus. Tällaisella päällysteellä varustettuja teräsnäytteitä voidaan saada englantilaiselta yritykseltä Monitox. Alkuaineanalyysi-

sien mukaisesti sisälsi päällyste yhtä suuria paino-
osia kromioksidia (Cr_2O_3) ja piidioksidia (SiO_2) ja
pieniä määriä rautaa ja sinkkiä (alle 1 paino-%).

Energiatiheydellä $11,5 \text{ J/mm}^2$, joka vastaa lasertehoa
 $2,9 \text{ kW}$ 6×6 "ikkunaan" nopeudella 2 m/min . ja siirto-
kertoimella $0,8$, saavutettiin enemmän tai vähemmän
jatkuva kiillotettu päällyste, jolla oli hieman
epätasainen paksuus.

Kuviossa 4 esitetään poikkileikkaus päällysteen läpi
400 kertaa suurennettuna. (Kuvio 4 muodostuu useista
valokuvista). Päällyste esiintyy tässä harmaana
metallialustalla (tumma). Tässä leikkauksessa esiintyy
muutamia huokosia (tummat alueet), mutta ei halkeamia.
Päällyste oli alunperin $150 \text{ }\mu\text{m}$ paksu.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä keraamisen kromioksidipäällysten valmistamiseksi, joka mahdollisesti sisältää piidioksidia ja/tai alumiinoksidia ja alle 1 paino-% muita metallikomponentteja, **tunnettu** siitä, että se käsittää seuraavat vaiheet:

a) valmistetaan kromioksidipäällyste sinänsä tunnetulla tavalla,

b) suoritetaan mahdollisesti vaiheen a) kromioksidipäällysten impregnointi kromioksidilla yhdessä tai useassa vaiheessa sinänsä tunnettujen menetelmien avulla,

c) suoritetaan vaiheesta a) tai b) saadun kromioksidipäällysten osittainen sulattaminen lasersäteilyttämisen avulla, jolloin lasersäteilyttäminen suoritetaan käyttämällä laseria, joka lähettää säteitä, joiden aallonpituus on noin 10 μm , tehotiheydellä ainakin 1 kW/cm^2 ja käsittelynopeudella ainakin 1 cm^2/min .

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kromioksidipäällyste valmistetaan vaiheessa a) käyttäen lämpöruiskutusta, plasmaruiskutusta tai lietettä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kromioksidipäällysten valmistus ja sulatus suoritetaan alustalla siten, etteivät alustan materiaaliominaisuudet oleellisesti huonone lämpötilavaihtelun johdosta.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alusta on metallia, edullisesti terästä, joka mahdollisesti on päällystetty esim. nikkelillä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en keramisk kromoxidbeläggning, som eventuellt innehåller kiseldioxid

och/eller aluminiumoxid och under 1 vikt-% av andra metallkomponenter, **kännetecknat** av att det innefattar följande steg:

- a) en kromoxidbeläggning framställs på ett i och för sig känt sätt,
- b) kromoxidbeläggningen ur steg a) impregneras eventuellt med kromoxid i ett eller flera steg med i och för sig kända förfaranden,
- c) den ur steg a) eller b) erhållna kromoxidbeläggningen smältes partiellt medelst laserbestrålning, varvid laserbestrålningen utförs medelst en laser, vars emitterade strålar har våglängden av ca 10 μm , med en effekt-täthet av åtminstone 1 kW/cm² och med en behandlingshastighet av åtminstone 1 cm²/min.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att kromoxidbeläggningen framställs i steg a) medelst värmesprutning, plasmasprutning eller slamning.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknat** av att framställningen och smältningen av kromoxidbeläggningen genomföres på ett underlag så, att underlagets materialegenskaper inte väsentligen försämras genom temperaturens inverkan.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, **kännetecknat** av att underlaget är metall, företrädesvis stål, som eventuellt belagts med exempelvis nickel.

88910



FIG. 1

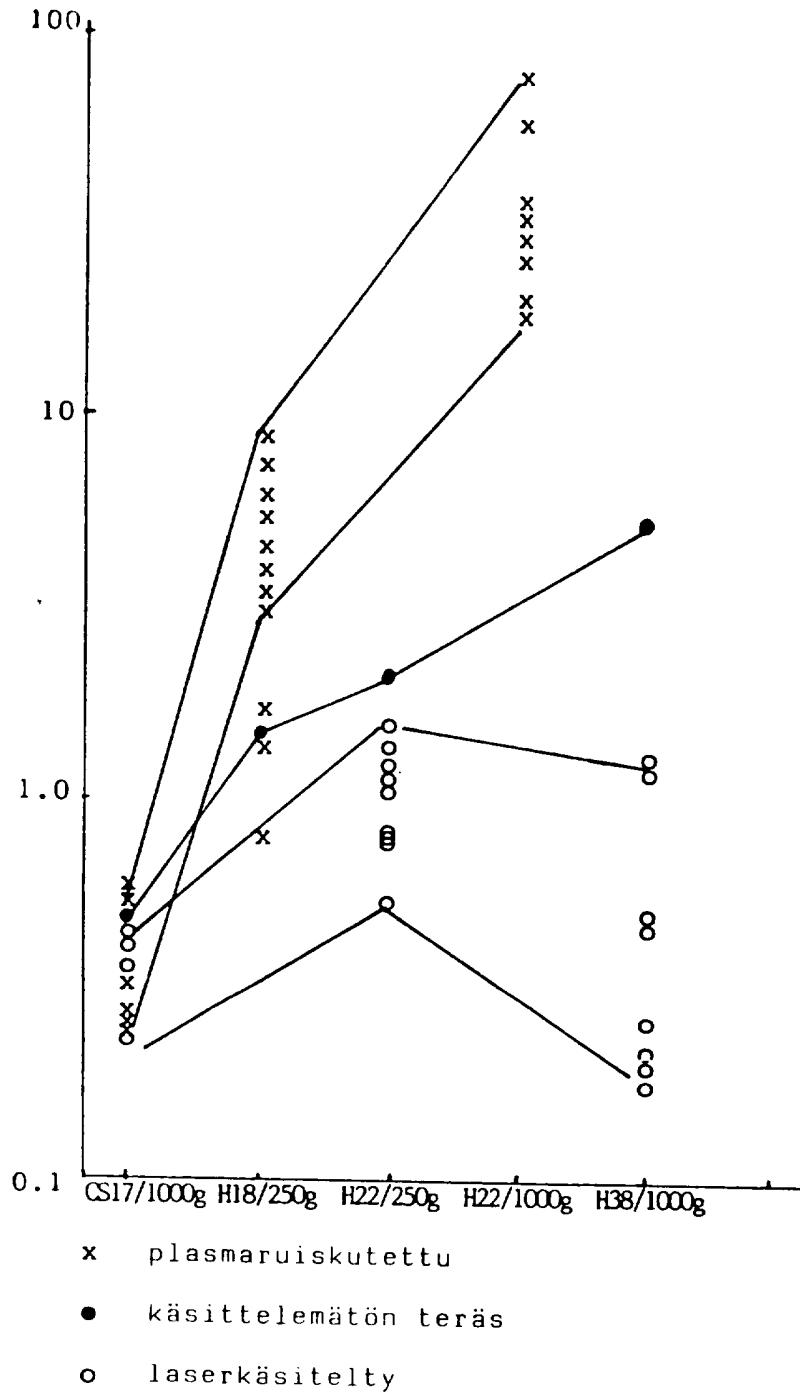


FIG. 2

88910



FIG. 3

88910



FIG. 4