Octrooiraad

(12) A **Terinzagelegging** (11) **8501204**

Nederland (19) **NL**

(54) **Uitstekende corrosiebestendige koperlegering.**

(51) Int.Cl⁴.: C22C 9/06.

(71) Aanvrager: Nippon Mining Co., Ltd. te Tokio, Japan.

(74) Gem.: Ir. J.W.B. van Assen
Octrooibureau Van Assen
Konijnenlaan 22
2243 ER Wassenaar.

(21) Aanvrage Nr. 8501204.

(22) Ingediend 26 april 1985.

(32) Voorrang vanaf 14 juni 1984, 26 juli 1984.

(33) Land van voorrang: Japan (JP).

(31) Nummers van de voorrangsaanvragen: 120770/84 , 154110/84 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 2 januari 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Uitstekend corrosiebestendige koperlegering.

De uitvinding heeft betrekking op een uitstekend corrosiebestendige koperlegering, welke de vervaardiging toestaat van ribben met dunnere wanden en grotere duurzaamheid dan tevoren voor warmte-uitwisselaars, in het bijzonder voor automobielradiateurs.

De ribben van automobielradiateurs zijn met radiateurbuizen verbonden en doen dienst voor het afgeven van warmte aan de atmosfeer van het verwarmde koelmiddel dat door de buizenstroomt.

De van de ribben vereiste eigenschappen omvatten daardoor warmte bestendigheid en warmtegeleidingsvermogen. Als materiaal dat aan deze eisen tegemoetkomt is in de laatste jaren tin-bevattend koper in gebruik gekomen.

Toch bestaat er een groeiende bezorgdheid over de ernstige corrosie van automobielradiator ribben met zijn fatale invloeden op de warmteafgifte functie en de levensduur van de radiateurs. Deze en andere vraagstukken komen voort uit de verslechtering van de milieu-omstandiggeden met de huidige stijging van de concentraties van SO_2 gas en van uitlaatemissies in lucht, blootstelling aan zoute lucht in kustgebieden, schadelijke werking van smeltmiddelen die na sneeuwval over wegen worden uitgestrooid, en andere ongunstige factoren. Bovendien is de huidige ontwikkeling in de automobielindustrie voor het van lichte gewicht dan tevoren vervaardigen van voertuig vergezeld gegaan van de toepassing van dunnere radiateurribben, zodat zelfs geringe corrosie van de ribben tot verminderde radiateurprestaties kan leiden.

Onder deze omstandigheden zijn de tinbevattende koperplaten die momenteel voor de vervaardiging van ribben in gebruik zijn tamelijk gevoelig voor corrosieve aantastingen, en daardoor bestaat er nehoefte aan de ontwikkeling van een nog beter corrosiebestendige koperlegering.

De onderhavige uitvinding, die thans is geperfectioneerd als gevolg van studies die met het oog op het bovenstaande zijn uitgevoerd, betreft een koperlegering met uitstekende corrosiebestendigheid als materiaal voor warmte-uitwisselaars, in het bijzonder voor automobielradiateurribben.

Gevonden is, dat een gecombineerde toevoeging van Pb en Co elk in een voorgeschreven hoeveelheid zeer doeltreffend is voor het verbeteren van corrosiebestendigheid. Hierdoor verschaft de uitvinding een uitstekend corrosiebestendige koperlegering die in hoofdzaak 0,005-0,1 gew.% lood, 0,01-1,0 gew.% kobalt, en voor het resterende gedeelte koper en de onvermijdelijke onzuiverheden bevat.

Verder is gebleken, dat wanneer deze legering voorts een of meer van de elementen Al, Sn, Mg, Ni, Te, In, Cd, As, Mn, Cr, Ti, Si, Zn, Be, Fe en P bevat een superieure corrosiebestendigheid wordt verkregen.

Hierdoor verschaft de uitvinding tevens een uitstekend corrosiebestendige koperlegering, die in hoofdzaak 0,005-0,1 gew.% Pb, 0,01-1,0 gew.% Co, en 0,01-1,0 gew.% Al, Sn, Mg, Ni, Te, In, Cd, As, Mn, Cr, Ti, Si, Zn, Be, Fe, of P, alleen of als mengsel van twee of meer elementen bevat, en voor het resterende gedeelte uit Cu en de onvermijdelijke verontreinigingen bestaat.

Thans zullen de redenen worden toegelicht waarom de percentages van de legerende elementen, die de legering volgens de uitvinding vormen, tot de voorgeschreven intervallen zijn beperkt.

Het loodgehalte is voorgeschreven om binnen het interval te zijn van 0,005-0,1 gew.%, doordat gebleken is dat minder dan 0,005 gew.% lood niet doeltreffend is voor het verbeteren van de corrosie bestendigheid van de resulterende legering, terwijl het de bestendigheid verbeterende effect verzadigd is met meer dan 0,1 gew.% lood, en daarnaast warme kortheid en andere bezwaren bij het produktieproces moeilijkheden kunnen opleveren.

Het kobaltgehalte is beperkt tot het interval van 0,01-1,0 gew.%, doordat wanneer het gehalte onder dit interval ligt weinig corrosiebestendigheid verbeterend effect wordt waargenomen, en wanneer het boven dit interval is het effect van de verbetering van de corrosiebestendigheid en warmtebestendigheid beide verzadigd blijven en het warmtegeleidingsvermogen van de legering wordt verminderd.

Lood en kobalt moeten volgens de onderhavige uitvinding gezamenlijk aan koper worden toegevoegd, doordat elk van beide elementen alleen toegevoegd geen aanmerkelijke verbetering zou geven van de corrosiebestendigheid van de resulterende legering; slechts door de gezamenlijke toevoeging van de twee elementen wordt een aanmerkelijke verbetering van de corrosiebestendigheid verkregen.

Voor het verder verbeteren van de corrosiebestendigheid worden een of meer van de elementen Al, Sn, Mg, Ni, Te, In, Cd, As, Mn, Cr, Ti, Si, Zn, Be, Fe, en P gebruikt in een hoeveelheid van 0,01-1,0 gew.%. Met minder dan 0,01 gew.% van een of meer van deze elementen wordt geen merkbare invloed op de vergroting van de corrosiebestendigheid verkregen. Met meer dan 1,0 gew.% worden de invloeden van de verbetering van de corrosiebestendigheid en de warmtebestendigheid verzadigd en daalt het warmtegeleidingsvermogen.

Zoals boven werd beschreven geeft de gecombineerde toevoeging van Pb, Co en een of meer van de elementen gekozen uit Al, Sn, Mg, Ni, Te, In, Cd, As, Mn, Cr, Ti, Si, Zn, Be, Fe en P een veel grotere corrosiebe-

stendigheid aan de resulterende legering dan de toevoeging van elk van deze elementen alleen.

Daar het warmtegeleidingsvermogen van de legering afneemt, wanneer de gecombineerde hoeveelheid van deze toegevoegde elementen toeneemt, is het wenselijk dat de totaal toegevoegde hoeveelheid niet groter is dan 1,5 gew.% voor het handhaven van een adequat warmteafvoervermogen door de radiatorribben.

De legering volgens de uitvinding zal thans aan de hand van een voorbeeld worden beschreven.

Voorbeeld I

Legeringen van verschillende samenstelling zoals in Tabel I is weergegeven werden bereid door het smelten van de componenten. Na het warmwalsen werden de werkstukken koudgewalst tot platen van 0,4 mm dikte met geschikte toepassing van ontlaten.

Doordat onderzoekingen aantoonden, dat temperatuur, vochtigheid en de aanwezigheid van zout factoren zijn die in belangrijke mate verantwoordelijk zijn voor de atmosferische corrosie van radiatorribben, werden de volgende beproevingsprocedures gebruikt voor het beoordelen van de corrosiebestendigheid van de proeflegeringen.

Elk proefstuk werd gedurende 15 dagen blootgesteld aan een atmosfeer bij een temperatuur van 70°C en een relatieve vochtigheid van 90%. Kunstmatig zeewater, bereid op de samenstelling gegeven in Tabel II, werd gedurende de proefperiode op geschikte wijze gesproeid. Daarna werd het proefstuk gebeitst en het gewichtsverlies voor en na de proef werd gemeten. Het gewichtsverlies werd omgerekend op basis van de gewichtsvermindering per dm^2 per dag, welke als de corrosiesnelheid werd beschouwd.

Wat betreft de warmtebestendigheid, elke proefplaat, die koud werd gewalst tot 50% van de uiteindelijke bewerkingsgraad, werd tot verschillende temperaturen verwarmd en gedurende 30 minuten op elke temperatuur gehouden. De temperatuur waarbij de koudgewalste plaat een hardheid vertoonde tot 80% van de oorspronkelijke waarde werd als zijn verwekingstemperatuur genomen. Het warmtegeleidingsvermogen werd beoordeeld in termen van het elektrische geleidingsvermogen waarmede dit verbandhoudt.

De proefresultaten zijn samengevat in Tabel III. Uit de tabel zal worden ingezien, dat de proeflegeringen volgens de uitvinding (No. 12 t/m 21), vergeleken met de legeringen die slechts lood of kobalt bevatten (No. 1 t/m 10) en een gebruikelijke legering (No. 11), een uitstekende corrosiebestendigheid vertoonden.

Hierdoor heeft de legering volgens de uitvinding een uitstekende

bestendigheid tegen corrosie en heeft gelijktijdig een uitstekende warmte-bestendigheid en een uitstekend warmtegeleidingsvermogen. Het is daarom een uitstekende legering met evenwichtige eigenschappen die geschikt is voor gebruik als materiaal voor de ribben van warmte-uitwisselaars, in het bijzonder automobielradiateurs.

Tabel I

		Co	Pb	Sn	P	Cu
Vergelijkende legering	1	0.01	-	-	-	rest
" "	2	0.07	-	-	-	"
" "	3	0.1	-	-	-	"
" "	4	0.3	-	-	-	"
" "	5	0.9	-	-	-	"
" "	6	-	0.006	-	-	"
" "	7	-	0.01	-	-	"
" "	8	-	0.03	-	-	"
" "	9	-	0.06	-	-	"
" "	10	-	0.08	-	-	"
Gebruikelijke legering	11	-	-	0.1	0.01	"
Uitvindingslegering	12	0.01	0.007	-	-	"
"	13	0.3	0.01	-	-	"
"	14	0.06	0.04	-	-	"
"	15	0.7	0.09	-	-	"
"	16	0.9	0.08	-	-	"
"	17	0.2	0.03	-	-	"
"	18	0.1	0.01	-	-	"
"	19	0.05	0.006	-	-	"
"	20	0.4	0.02	-	-	"
"	21	0.6	0.05	-	-	"

Tabel II

	g/l
NaCl	23
$Na_sSO_4.10H_2O$	8
$MgCl_2.6H_2O$	11
$CaCl_2$	2.2
KBr	0.9
KCl	0.2

Tabel III

		Corrosiesnelheid (mdd)	Geleidings-vermogen (%IACS)	Verwekings-temperatuur (°C)
Vergelijkende legering	1	29	95	270
" "	2	27	93	300
" "	3	26	92	360
" "	4	24	63	370
" "	5	23	51	390
" "	6	28	100	200
" "	7	27	100	200
" "	8	25	99	200
" "	9	24	99	200
" "	10	24	98	200
Gebruikelijke legering	11	30	85	360
Uitvindingslegering	12	16	94	270
"	13	12	62	370
"	14	12	94	300
"	15	10	60	370
"	16	8	50	390
"	17	11	80	360
"	18	13	90	360
"	19	14	94	300
"	20	11	60	370
"	21	10	55	370

Voorbeeld II

Dit Voorbeeld toont de vergrote corrosiebestendigheid door de toevoeging van een of meer van de elementen Al, Sn, Mg, Ni, Te, In, Cd, As, Mn, Cr, Ti, Si, Zn, Be, Fe en P aan het Pb-Co-Cu stelsel. Proefplaten van legeringen van verschillende samenstellingen zoals in Tabel IV is weergegeven werden op dezelfde wijze vervaardigd als in Voorbeeld I. Hoewel de legering 3 een Pb-Co-Cu legering binnen het raam van de uitvinding is, is hij hierin voor vergelijkingsdoeleinden als vergelijkende legering vermeld. De gebruikelijke legering 8 is dezelfde als de gebruikelijke legering 11 in Voorbeeld I. Tabel V somt de proefresultaten op. De proefprocedures waren gelijk aan die beschreven in Voorbeeld I, met uitzondering dat de proefperiode van 15 dagen tot 25 dagen werd verlengd. Het zal uit de Tabel duidelijk

zijn, dat de proeflegeringen volgens de uitvinding, waaraan Pb, Co, en een of meer van de elementen gekozen uit Al, Sn, Mg, Ni, Te, In, Cd, As, Mn, Cr, Ti, Si, Zn, Be, Fe, en P gecombineerd werden toegevoegd (No. 9 t/m 29) een superieure corrosiebestendigheid bezaten ten opzichte van de vergelijkende legeringen 1-7 en een gebruikelijke legering 8.

Tabel IV

		Pb	Co	Al	Sn	Mg	Ni	Te	In	Cd	As	Mn	Cr	Ti	Si	Zn	Be	Fe	P	Cu
Vergelijkende legering	1	0.023	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	rest
"	2	–	0.38	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.004	–	"
"	3	0.017	0.11	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	"
"	4	–	–	–	–	–	0.30	–	–	–	–	0.14	–	–	–	–	–	–	–	"
"	5	–	–	–	0.19	–	–	0.08	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	"
"	6	–	–	–	–	–	–	–	–	0.038	–	–	–	–	–	0.16	–	–	–	"
"	7	–	0.07	–	–	0.15	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.03	"
Gebruikelijke legering	8	–	–	–	0.1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.01	"
Uitvindingslegering	9	0.006	0.19	0.08	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	"
"	10	0.016	0.10	–	0.12	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	"
"	11	0.020	0.42	–	–	0.09	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	"
"	12	0.008	0.30	–	–	–	0.47	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	"
"	13	0.073	0.09	–	–	–	–	0.33	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	"
"	14	0.041	0.16	–	–	–	–	–	0.08	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	"
"	15	0.036	0.39	–	–	–	–	–	–	0.15	–	–	–	–	–	–	–	–	–	"
"	16	0.009	0.81	–	–	–	–	–	–	–	0.09	–	–	–	–	–	–	–	–	"
"	17	0.089	0.50	–	–	–	–	–	–	–	–	0.31	–	–	–	–	–	–	–	"
"	18	0.010	0.22	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.14	–	–	–	–	–	–	"
"	19	0.023	0.15	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.18	–	–	–	–	–	"
"	20	0.054	0.19	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.33	–	–	–	–	"
"	21	0.035	0.18	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.18	–	–	–	"
"	22	0.027	0.03	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.09	–	–	"
"	23	0.081	0.62	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.19	–	"
"	24	0.015	0.71	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.05	"
"	25	0.007	0.15	–	–	0.16	–	–	–	–	0.04	–	–	–	–	–	–	0.09	–	"
"	26	0.019	0.11	–	–	–	–	0.13	–	–	–	–	–	0.21	–	–	–	–	–	"
"	27	0.013	0.21	0.07	–	0.13	0.20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	"
"	28	0.022	0.19	–	–	–	–	–	0.11	–	–	0.17	–	–	–	0.02	–	0.10	–	"
"	29	0.016	0.15	–	–	–	–	–	–	0.08	–	–	0.06	–	0.18	–	0.04	–	–	"

850204

Tabel V

		Corrosiesnelheid (mdd)	Geleidings-vermogen (%IACS)	Verwekings-temperatuur (°C)
Vergelijkende legering	1	29	99	200
" "	2	34	58	380
" "	3	20	82	230
" "	4	31	52	350
" "	5	29	83	290
" "	6	30	72	260
" "	7	31	68	270
Gebruikelijke legering	8	30	86	360
Uitvindingslegering	9	17	72	330
"	10	13	73	320
"	11	12	60	380
"	12	15	52	360
"	13	9	84	390
"	14	11	80	320
"	15	13	58	380
"	16	14	51	420
"	17	7	57	400
"	18	12	74	340
"	19	13	76	320
"	20	8	71	340
"	21	8	73	330
"	22	13	85	250
"	23	9	59	370
"	24	14	56	410
"	25	15	68	320
"	26	13	60	360
"	27	15	51	370
"	28	15	53	380
"	29	14	52	360

8501204

CONCLUSIES

1. Uitstekend corrosiebestendige koperlegering, met het kenmerk, dat deze in hoofdzaak bestaat uit 0,005 - 0,1 gew.% lood; 0,01-1,0 gew.% kobalt; en voor het resterende deel uit koper en onvermijdelijke verontreinigingen.

2. Uitstekend corrosiebestendige koperlegering, met het kenmerk, dat deze in hoofdzaak bestaat uit 0,005-0,1 gew.% Pb; 0,01-1,0 gew.% Co; 0,01-1,0 gew.% van een of meer van de elementen gekozen uit de groep van Al, Sn, Mg, Ni, Te, In, Cd, As, Mn, Cr, Ti, Si, Zn, Be, Fe, of P; en voor het resterende deel uit Cu en onvermijdelijke verontreinigingen.

8501204