



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8102212**

Nederland

⑲ NL

- ⑤④ **Metalen voorwerpen voor het versterken van artikelen uit rubber, alsmede werkwijzen voor het vervaardigen daarvan.**
- ⑤① Int.Cl.³: B21F 19/00, B29H 9/10, C08K 7/06, C08L 21/00, C23C 3/00, C25D 3/20.
- ⑦① Aanvrager: Sodetal, Société pour le Developpement du Fil Métallique te Parijs.
- ⑦④ Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

- ②① Aanvraag Nr. 8102212.
- ②② Ingediend 6 mei 1981.
- ③② Voorrang vanaf 27 mei 1980.
- ③③ Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- ③① Nummer van de voorrangsaanvraag: 8011766 .
- ⑥② - -

- ④③ Ter inzage gelegd 16 december 1981.

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

Metalenvoorwerpen voor het versterken van artikelen uit rubber, alsmede werkwijzen voor het vervaardigen daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op metalen voorwerpen welke kunnen worden gebruikt voor het versterken van artikelen op basis van natuurlijke of kunstmatige rubber, zoals drijfriemen, transportbanden, buizen en meer in het bijzonder luchtbanden, alsmede op een
5 werkwijze voor de vervaardiging daarvan.

Het is bekend om als versterkingen in luchtbanden kabelstrengen of kabels te gebruiken bestaande uit fijne staaldraden welke zijn bedekt met een fijn laagje van enige tientallen microns van messing, waarvan de gemiddelde samenstelling kan variëren van 60 tot 75%
10 koper en de rest zink. De messing heeft tot doel om een goede hechting tot stand te brengen tussen de rubber en het versterkingsmateriaal, waarbij de samenstelling daarvan voor deze hechting wezenlijk is; maar bovendien moet de messing geschikte mechanische eigenschappen bezitten voor het tot stand brengen van een goede
15 draadtrekking: immers, de messing wordt in het algemeen op de staaldraad aangebracht voor deze bewerking en vervult een belangrijke smeringsrol op het moment van de doorgang van de draad door de trekplaat; deze smerende eigenschap hangt eveneens in grote mate af van de samenstelling van de messing.

20 Gedurende lange tijd heeft men zich tevreden gesteld met het meten van wat wordt genoemd de aanvankelijke hechting van de kabels aan de rubber, d.w.z. de hechting juist na het vulcaniseren. Met de wetenschap dat een maximale aanvankelijke hechting wordt verkregen met een nauwkeurig gemiddelde samenstelling van de messing voor een
25 bepaalde samenstelling van rubber, heeft men in elk geval die samenstelling gezocht die de grootste aanvankelijke hechting geeft, daarbij vooropstellende dat deze zich langer zal handhaven boven een bepaalde drempel tijdens het gebruik.

Recente werkzaamheden van talrijke banden-fabrikanten en fabri-
30 kanten van kabels hebben nu aangetoond dat de hechting die overblijft na verouderings-proeven waarbij de levensduur van een luchtband kunstmatig wordt gewijzigd, in het bijzonder die proeven waarbij de vochtigheid wordt beïnvloed, in het algemeen maximaal was voor samenstellingen van de messing welke een kleiner gehalte aan koper
35 (55 - 65 % koper), kleiner is dan die welke nodig is voor het verkrijgen van een maximale aanvankelijke hechting.

Als men echter het gehalte van koper in messing verlaagt, ont-

staat in toenemende mate, onder een gehalte van 65 % koper, een groter deel van een kristallijne fase β , welke moeilijker vervormbaar is dan de gewoonlijke fase α , hetgeen aanleiding geeft tot een vroegtijdige slijtage van de trekplaten bij het draadtrekken.

5 Alleen om dit nadeel te vermijden heeft men gepoogd om het kopergehalte alleen aan het uiterste oppervlak van de messing, d.w.z. over een diepte in de orde van grootte van 200 tot 500 Å te verlagen. Volgens het Belgische octrooischrift 867 540 wordt een afzetting van zuiver zink aan de oppervlakte van de messing voorgesteld,

10 steld, maar hierbij wordt opgemerkt dat deze zinklaag dun moet blijven om geschikt te blijven voor het draadtrekken, hetgeen de doeltreffendheid van de werkwijze beperkt. Volgens de Franse octrooi-aanvraag 79/29 112 wordt voorgesteld om dit nadeel te vermijden door gedurende de fase van het draadtrekken continu dikkere

15 zinklagen aan te brengen, waardoor wordt vermeden dat na een zekere opslagtijd tussen-liggende moeilijk vervormbare kristallijne fase tengevolge van diffusie ontstaan.

Hoewel echter met deze twee werkwijzen de overblijvende hechting na verouderingsproeven aanzienlijk wordt verbeterd neemt de aanvankelijke hechting min of meer af in afhankelijkheid van de samenstelling van de gebruikte rubber.

20

Sinds 1936 is een andere weg ingeslagen voor het verbeteren van het handhaven van de hechting gedurende veroudering doordat men heeft gepoogd de messinglaag te vervangen door een laag uit zuivere

25 kobalt op versterkingsvoorwerpen voor rubber; volgens het Amerikaanse octrooischrift nr. 2 240 805 wordt eveneens voorgesteld om voorwerpen uit messing of metalen gladde messing beklede substraten te gebruiken waarop een dunne laag van kobalt voor het gebruik daarvan is aangebracht: deze weg is echter slechts geschikt voor zeer bepaalde samenstellingen van rubber die zijn aangepast aan deze soort

30 van bekleding met zuiver kobalt; anderzijds is het moeilijk om een hechtende laag van kobalt op de messing te verkrijgen tengevolge van de zeer verschillende mechanische eigenschappen van deze metalen: en in het bijzonder verliezen de lagen hun samenhang als de draden

35 worden onderworpen aan afwisselende buigingen, hetgeen het geval is bij luchtbanden.

Er zijn in recente tijd pogingen aangewend om de twee hiervoor genoemde gedachten te combineren, dat wil zeggen om kobalt homogeen in de messing te brengen: kobalt, dat een α structuur bezit, maakt

40 het mogelijk om het percentage koper te verlagen tot aan waarden

8102212

die verenigbaar zijn met een goede weerstand bij verouderingsproeven (50 tot 65 % koper) zonder dat problemen ontstaan bij het draad-trekken. Volgens het Franse octrooischrift nr. 2 423 228 en de Franse octrooiaanvraag nr. 2 426 562 is 1 tot 20 % kobalt in de
 5 messing, in afhankelijkheid van de samenstellingen van de rubber, voldoende om het gewenste effect te verkrijgen. De kobalt wordt volgens deze octrooischriften aangebracht met een laag koper en een laag zink terwijl een thermodiffusie tot stand wordt gebracht voor het verkrijgen van een homogene legering; deze behandeling is
 10 op zichzelf kostbaar en vereist veel energieverbruik. In deze zelfde octrooischriften wordt eveneens het direct aanbrengen van de ternaire legering op staal genoemd, en wel langs chemische of elektrische weg of door opsmelten; het is echter bekend dat deze werkwijzen onregelmatige samenstellingen geven tengevolge van verschillende chemische
 15 mische potentialen van deze metalen, of tengevolge van segregatieverschijnselen. Bovendien wordt deze legering voor het draadtrekken vervaardigd, en deze moet dus een bepaalde samenstelling bezitten in afhankelijkheid van het uiteindelijk gebruik daarvan, d.w.z. een zeer nauwkeurig kobaltgehalte afhankelijk van de samenstelling van
 20 de rubber waarvoor de legering is bestemd, hetgeen voor de kabelfabrikanten betekent dat zij meerdere artikelen met verschillende kwaliteit moeten vervaardigen; tenslotte brengt men, omdat de kobalt wordt verdeeld in de massa van de messing een betrekkelijk grote hoeveelheid kobalt aan, terwijl men er slechts een klein deel van
 25 gebruikt, n.l. dat deel dat zich aan het uiterste oppervlak bevindt en dat alleen maar deelneemt aan het hechtingsmechanisme: kobalt, nu, is een duur metaal geworden.

Volgens de uitvinding worden deze nadelen vermeden.

De uitvinding heeft betrekking op van een messing-laagje voor-
 30 ziene metalen voorwerpen die zijn bekleed met zuivere kobalt of met een legering welke tenminste 50 % kobalt bevat, en meer in het bijzonder op kabels of kabelstrengen bestaande uit staaldraden bekleed met messing en met een dun laagje kobalt, met het kenmerk dat deze in draad worden getrokken in zodanige toestand dat onder invloed van de
 35 druk en de warmte die op natuurlijke wijze wordt ontwikkeld tijdens deze bewerking, een messing wordt verkregen met een sterke concentratie-gradiënt van kobalt aan de oppervlakte daarvan tot aan een diepte van ongeveer 500 Å.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor
 40 het vervaardigen van dergelijke voorwerpen, met het kenmerk dat op

8102212

een met messing beklede draad 0,05 tot 5 %, bij vootkeur 0,2 tot 1,5 % kobalt ten opzichte van messing wordt aangebracht door het uitvoeren van een draadtrekbewerking, waarbij de druk en de warmte die op natuurlijke wijze ontstaan tijdens deze bewerking

5 een goede onderlinge indringing van kobalt en de messing tot stand wordt gebracht, en daarom een goede samenhang van het samenstel van de metalen bekleding en een sterke concentratie-gradiënt van kobalt aan de oppervlakte van de genoemde voorwerpen. Het aanbrengen van kobalt, hetzij in zuivere vorm of in de vorm van een legering welke

10 tenminste 50 % kobalt bevat, kan al dan niet worden gecombineerd met de draadtrekbewerking.

Men behoudt op deze wijze de voordelen die het kobalt heeft met betrekking tot de hechting door dit alleen maar daar in te brengen waar dat nodig is, d.w.z. aan de oppervlakte van de messing (tot aan

15 een diepte van ongeveer 500 Å), waardoor het mogelijk is de aangebrachte hoeveelheid tot het 5 tot 20-voudige terug te brengen en anderzijds kostbare thermodiffusie behandelingen achterwege kunnen worden gelaten, waardoor wordt bezuinigd op materiaal, energie en investeringen.

20 De kobalt-gradiënt kan gemakkelijk zichtbaar worden gemaakt door analyses van de soort ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). In de tekeningen is een voorbeeld daarvan weergegeven voor een draad van de soort welke is verkregen volgens de uitvinding.

Deze tekening geeft een grafische voorstelling weer waarin de

25 samenstelling C van de messing na bekleding met kobalt is weergegeven als functie van de diepte P uitgedrukt in Å. De curven A en B geven resp. de waarden weer van het atoompercentage van koper en kobalt gemeten vanaf intensiteits-pieken die overeenkomen met de elektronische energie-niveaus $2P\ 3/2$. De meting is tot stand ge-

30 bracht onder de volgende omstandigheden:

- Hewlett-Packard-toestel 5950 A,
- excitatiebron AlK α 1486,6 eV,
- ionisch afschillen 10 Å/mn, stroom 10 μ A.

Men ziet een hoog atomisch percentage van kobalt aan de oppervlakte vervolgens een plotselinge daling van dit percentage welke een waarde in de buurt van nul bereikt in de nabijheid van 500-600 Å.

Het kobalt of de legering die rijk is aan kobalt kunnen worden aangebracht via elk op zichzelf bekend middel (chemisch, electrisch, atomische verpoedering, of in gesmolten toestand). Het aanbrengen

40 van kobalt kan worden gecombineerd met de stap van het aanbrengen

8102212

van de messing, of continu plaatsvinden met de draadtrekwerking, hetgeen het voordeel geeft dat het kobalt-gehalte kan worden ingesteld in afhankelijkheid van de gebruikte rubbers door de verschillende luchtbandfabrikanten in één van de eindbewerkingen, waardoor
5 de veelheid van soort draden in de fabrieken kan worden vermeden.

De hechtingen van de met messing beklede draden welke kobalt bevatten zoals beschreven volgens de uitvinding zijn minder gevoelig voor variaties in het percentage koper in de daaronder liggende messing, hetgeen het voordeel biedt van een betere regelmatigheid
10 van de hechting in de luchtband, zelfs als het koper-gehalte iets varieert.

De op deze wijze verkregen metalen voorwerpen worden gebruikt in de luchtbandindustrie, voor het versterken van drijfriemen, transportbanden, buizen enz.

15 De draagwijdte van de uitvinding kan beter worden begrepen aan de hand van de volgende voorbeelden, welke overigens geen beperking vormen van de uitvinding.

Voorbeeld I.

Een staaldraad met een koolstofgehalte van 0,7 % en met de diameter van 1,25 mm, wordt electrolytisch bekleed met een messinglaag met een dikte van 1,5 μ welke 67 % koper en 33 % zink bevat. Deze draad wordt vervolgens getrokken tot een diameter van 0,25 mm.
20

Deze draden worden door twijnen samengesteld tot een kabelstreng van 4 x 0,25 S12,5

25 De eigenschappen van deze kabelstreng alsmede die van de kabelstrengen welke worden beschreven in de hierna volgende voorbeelden zijn met elkaar vergeleken; deze vergelijkingen zijn weergegeven in de tabel welke volgt op voorbeeld V.

Voorbeeld II.

30 Er wordt dezelfde met messing beklede draad als in het voorgaande voorbeeld gebruikt terwijl deze draad tegelijkertijd met de draadtrekwerking, electrolytisch wordt bedekt met een laag van zuiver zink met een dikte van 0,11 μ ; er wordt een fijne draad verkregen met dezelfde diameter als die volgens voorbeeld I, waarvan de
35 sing een sterke concentratie aan zink aan de oppervlakte daarvan bevat. Van deze draden wordt een kabelstreng vervaardigd van 4 x 0,25 S12,5.

Voorbeeld III.

Er wordt uitgegaan van dezelfde staaldraad met een koolstof-
40 gehalte van 0,7 % terwijl achtereenvolgens een laag met een dikte

van 0,9 μ van koper, een laag met een dikte van 0,1 μ van kobalt en tenslotte een laag met een dikte van 0,48 μ van zink wordt aangebracht.

Deze draad wordt vervolgens onderworpen aan een thermodiffusie-
5 behandeling gedurende 15 seconden in een oven bij een temperatuur van 495°C. Deze wordt tenslotte getrokken tot een diameter van 0,25 mm terwijl de verkregen draden worden samengesteld tot een kabelstreng 4 x 0,25 S12,5.

Voorbeeld IV.

10 Een staaldraad met een koolstofgehalte van 0,7 % wordt bekleed met een laag met een dikte van 1,55 μ van messing langs de normale electrolytische weg terwijl tijdens dezelfde bewerking op deze messing een laag met een dikte van 0,004 μ van zuiver kobalt wordt
15 aangebracht met een gebruikelijk bad samengesteld uit kobaltsulfaat en ammonium.

De aldus beklede draad wordt vervolgens getrokken tot een diameter van 0,25 mm terwijl van de uiteindelijk verkregen draad een zelfde kabelstreng wordt vervaardigd als in de voorgaande voorbeelden.

20 Voorbeeld V.

Er wordt uitgegaan van een met messing beklede draad beschreven in voorbeeld I terwijl deze draad wordt getrokken tot een diameter van 0,25 mm en daarbij in dezelfde bewerking stroomopwaarts van de trekplaat electrolytisch wordt bekleed met een laag met een dikte
25 van 0,015 μ van kobalt.

De verkregen fijne draden worden samengesteld tot een kabelstreng 4 x 0,25 S12,5, zoals in voorgaande voorbeelden beschreven.

De aanvankelijke hechting en de hechting na verschillende verouderingsproeven van kabelstrengen vervaardigd volgens de voorbeelden I t/m V zijn met elkaar vergeleken.
30

Kabelstrengen volgens	Gemiddelde analyse van de messinglaag- jes na draadtrekken			Hechting met rubbers voor luchtbanden (in daN)								
	Dikte (mm)	Koper (%)	Kobalt (%)	Type A*			Type B*			Type C*		
				A ₀ (a)	A ₁ (b)	A ₂ (c)	A ₀ (a)	A ₁ (b)	A ₂ (c)	A ₀ (a)	A ₁ (b)	A ₂ (c)
Voorbeeld I	0,24	67,3	0	44,5	30,1	25,3	39,4	25,9	21,4	40,4	26,5	24,8
Voorbeeld II	0,27	64,5	0	38,3	37,8	31,5	31,5	33,6	30,7	33,2	31,4	26,3
Voorbeeld III	0,25	62,5	7,1	45,8	46,6	34,1	47,8	43,4	32,3	41,2	35,3	29,6
Voorbeeld IV	0,25	67,1	0,2	46,2	43,7	31,8	41,3	37,9	28,9	43,1	32,8	25,8
Voorbeeld V	0,27	66,8	0,8	46,8	48,9	41,6	47,9	47,0	33,5	44,0	37,6	31,4

* Deze rubbersamenstellingen zijn die welke gewoonlijk worden gebruikt in de luchtbandenindustrie.

(a) Aanvankelijke hechting na vulcanisatie norm ASTM 2229D

(b) Overblijvende hechting van ge vulcaniseerde proefstukken van het type ASTM na veroudering in een autoclaaf bij 120°C gedurende 8 uren.

(c) Overblijvende hechting van ge vulcaniseerde proefstukjes type ASTM na veroudering gedurende 3 dagen in een 5-procentige zoutoplossing bij omgevingstemperatuur.

Volgens deze tabel kan worden gezien dat de aanwezigheid van kobalt de hechting na veroudering verbetert zonder dat de aanvankelijke hechting wordt verminderd (kabelstrengen volgens voorbeelden III, IV en V), dit is vaak het geval met verhoogde concentraties
5 van zink aan de oppervlakte (voorbeeld II).

De resultaten verkregen met de kabelstrengen volgens voorbeeld IV, waarin het kobalt is geconcentreerd aan de oppervlakte, zijn van hetzelfde niveau als die waarbij het kobalt is verdeeld in de messing-massa (voorbeeld III), hoewel de ingebrachte hoeveelheid
10 ongeveer 7 keer minder is en het niet nodig is om een thermo-diffusie tot stand te brengen, hetgeen duidelijk de economische voordelen van de uitvinding aangeeft.

Opgemerkt wordt nog dat de uitvinding noch is beperkt tot de weergegeven voorbeelden noch tot alleen maar toepassing van lucht-
15 banden zoals daarin is weergegeven.

C O N C L U S I E S.

1. Van een messinglaagje voorziene metalen voorwerpen bekleed met zuivere kobalt of met een legering welke tenminste 50 % kobalt bevat, en meer in het bijzonder kabels of kabelstrengen bestaande uit staaldraden bekleed met messing en met een dun laagje kobalt, met het kenmerk, dat deze zodanig aan een draadtrek-
 5 bewerking worden onderworpen dat onder invloed van de druk en de warmte die op natuurlijke wijze ontstaan tijdens deze bewerking, een messing wordt verkregen met een sterke concentratie -gradiënt van kobalt aan de oppervlakte daarvan tot aan een diepte van onge-
 10 veer 500 Å.

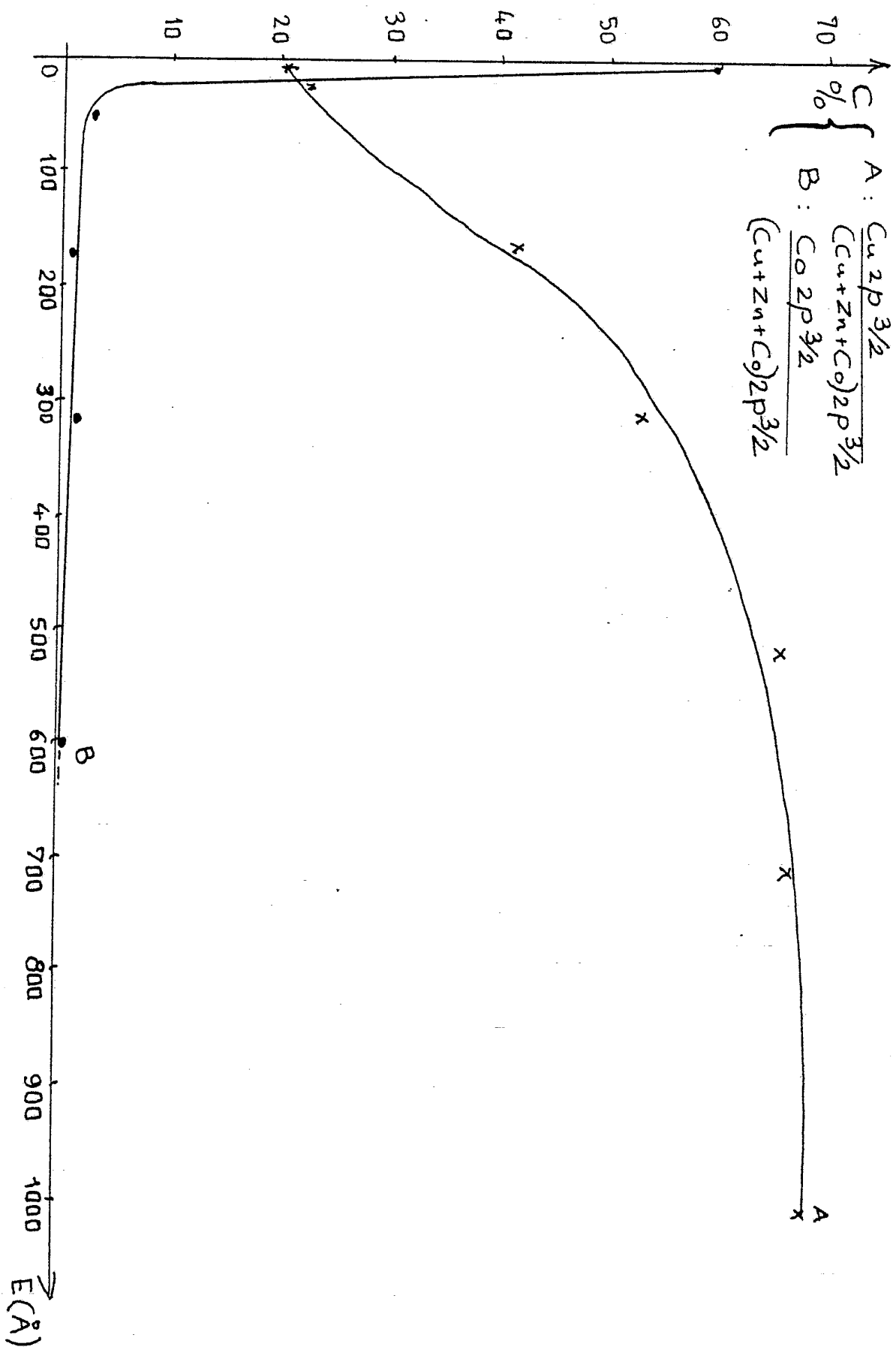
2. Werkwijze voor het vervaardigen van metalen voorwerpen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat op een van een messinglaagje voorziene draad 0,05 tot 5 %, bij voorkeur 0,2 tot 1,5 % kobalt ten opzichte van de messing wordt aangebracht, vervol-
 15 gens de draadtrekbewerking wordt uitgevoerd, waarbij de druk en de warmte die op natuurlijke wijze ontstaan tijdens deze bewerking een goede samenhang van het samenstel van de metalen bekleding en een sterke concentratie-gradiënt van kobalt aan de oppervlakte van de genoemde voorwerpen tot stand brengen.

20 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de draadtrekbewerking ononderbroken volgend op het aanbrengen van kobalt wordt uitgevoerd.

4. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de draadtrekbewerking afzonderlijk van het aanbrengen van kobalt
 25 wordt uitgevoerd.

5. Van een messinglaagje voorziene metalen kabels verkregen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze worden gebruikt voor het versterken van voorwerpen zoals luchtbanden, drijfriemen, buizen en transportbanden.

---oooOooo---



8102212