



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 

 $\bigcirc$  Número de publicación:  $2\ 360\ 802$ 

(51) Int. Cl.:

F28F 21/08 (2006.01) C22C 9/04 (2006.01)

	,
(12)	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPE

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 05726195
- 96 Fecha de presentación : **04.05.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1769211 97 Fecha de publicación de la solicitud: 04.04.2007
- (54) Título: Tubo de transferencia de calor construido de una aleación de latón y estaño.
- (30) Prioridad: **05.05.2004 US 568475 P**

73 Titular/es: LUVATA Oy P.O. Box 78 02101 Espoo, FI

- Fecha de publicación de la mención BOPI: 09.06.2011
- (72) Inventor/es: Rottmann, Edward G.
- (45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 09.06.2011
- (74) Agente: Carpintero López, Mario

ES 2 360 802 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

#### **DESCRIPCIÓN**

Tubo de transferencia de calor construido de una aleación de latón y estaño.

#### Campo de la invención

10

35

40

45

50

La presente invención versa, en general, acerca de tubos de transferencia de calor resistentes a la corrosión para ser utilizados en sistemas de acondicionamiento y de refrigeración de aire.

#### Antecedentes de la invención

Se conoce que los sistemas de acondicionamiento y de refrigeración de aire ("ACR") son susceptibles a un tipo único de corrosión conocido como "corrosión de tipo hormiguero" (también denominada "corrosión fórmica"). Se cree que la corrosión de tipo hormiguero se produce únicamente en aleaciones basadas en cobre. Tiene una morfología única que parece picaduras erráticas en formas que recuerdan a hormigueros. Normalmente, las picaduras son microscópicas y están asociadas con una decoloración en la superficie del cobre. Las decoloraciones pueden ser moradas, grises azuladas o negras y son indicativas de una reacción cíclica de oxidación/reducción autocatalítica, que se produce entre cobre soluble en agua y un complejo de ácido orgánico.

La corrosión de tipo hormiguero puede tener como resultado fallos del tubo arrollado de intercambio de calor. La mayoría de observaciones tempranas de la corrosión de tipo hormiguero indicaron que la reacción se inició en el interior de los tubos y progresó hacia el exterior. Se creía que estaba causada por la descomposición de ciertos lubricantes en la presencia de aire. A menudo, estos casos estaban limitados a ciertos lotes y fueron observados tan pronto como se cargaron las unidades de acondicionamiento de aire (AC) con refrigerante y fueron puestas en servicio.

Una preocupación relativamente reciente de la industria de calefacción, ventilación y acondicionamiento de aire (HVAC) se relaciona con de la corrosión de fuera a dentro. Hace aproximadamente cinco años se observó que aumentó el número de quejas de clientes relacionadas con fugas en las bobinas interiores de sistemas ventilados de AC, que son la forma primaria de los sistemas de refrigeración en el mercado residencial estadounidense. Una investigación adicional reveló que la causa en más de la mitad de los fallos de la bobina de intercambio de calor fue la corrosión de tipo hormiguero. Se cree que las fuentes principales de la mayor incidencia de tales fugas pueden haber sido debidas al uso de mayores cantidades de compuestos orgánicos volátiles, mayores emisiones de nuevos tipos de materiales de construcción y menos circulación en los hogares debido a una construcción más compacta. Además, también pueden ser factores la reducción del grosor de las paredes en los tubos de intercambio de calor y un mayor funcionamiento de los sistemas de AC en áreas húmedas y calurosas para controlar la temperatura y la humedad interna.

Sin pretender estar limitados por una teoría particular, se cree que se requieren cuatro ingredientes para que se produzca la corrosión: la presencia de metal de cobre, oxígeno, humedad, y un ácido orgánico (que puede ser resultado de la hidrólisis u otra descomposición de un aceite u otra molécula orgánica). Aunque se espera que la eliminación de cualquiera de estos ingredientes detenga el procedimiento de corrosión, el cobre es un metal preferido para ser usado en los sistemas de intercambio de calor, y, por lo tanto, sigue existiendo una necesidad de un material basado en cobre para ser utilizado en los sistemas de ACR que tenga una mayor resistencia a la corrosión de tipo hormiguero. Además, existe una necesidad de que los tubos de intercambio de calor utilizados en los sistemas de ACR que estén formados a partir de composiciones resistentes a la corrosión de tipo hormiguero, de forma que se confiera la resistencia a todas las paredes de los tubos. En el documento WO-A-0073537 se da a conocer un tubo de transferencia de calor resistente a la corrosión de tipo hormiguero que tiene un revestimiento superficial de estaño o de una aleación de estaño.

# Resumen de la invención

La presente invención satisface la necesidad descrita anteriormente al proporcionar un tubo de transferencia de calor construido de una aleación de latón y estaño que tiene una mayor resistencia a la corrosión de tipo hormiguero, y que comprende las características de la reivindicación 1. La invención también versa acerca del uso de una aleación de latón y estaño para formar una pared del tubo de transferencia de calor como se define en la reivindicación 7.

## Breve descripción de los dibujos

Se ilustra la invención en los dibujos, en los que los caracteres similares de referencia designan piezas idénticas o similares en todas las figuras de las que:

La Figura 1 es una vista en perspectiva de una porción de un tubo de transferencia de calor;

la Figura 2 es una vista en perspectiva de un intercambiador de calor de tipo aleta de placa; y,

la Figura 3 es una representación gráfica de datos de resistencia a la corrosión para distintas aleaciones.

#### Descripción detallada

La presente invención proporciona tubos de transferencia de calor resistentes a la corrosión de tipo hormiguero. Los tubos de transferencia de calor están formados a partir de una aleación de latón y estaño. La aleación de latón y estaño imparte a los tubos de transferencia de calor una mayor resistencia a la corrosión de tipo hormiguero con respecto a las composiciones de la técnica anterior utilizadas para fabricar tubos de transferencia de calor. Algunos ejemplos de tales composiciones de la técnica anterior incluyen la aleación C220, que es una aleación estándar de latón, y la aleación C122, que es utilizada actualmente en los conductos de AC. En consecuencia, según se utiliza "resistente a la corrosión de tipo hormiguero" en el presente documento significa una mayor resistencia a la corrosión de tipo hormiguero con respecto al grado de resistencia a la corrosión de tipo hormiguero de las composiciones utilizadas para fabricar los tubos de intercambio de calor de la técnica anterior.

En una realización, los tubos de transferencia de calor de la presente invención están formados de una aleación que comprende cobre, cinc y estaño, y, además, puede comprender o no plomo, hierro, fósforo u otros elementos. En una realización preferente, los tubos de transferencia de calor están formados de la aleación denominada C422, cuya composición se define en las realizaciones particulares descritas en las siguientes Tablas 1 y 3.

Se pretende que los siguientes Ejemplos ilustren la invención y no se pretende que limiten su alcance de ninguna forma.

### Ejemplo 1

10

15

20

25

30

35

40

45

Este Ejemplo describe una realización de la invención. Como será evidente para los expertos en la técnica, también se consideran modificaciones y variaciones rutinarias en esta estructura.

Con referencia a la Fig. 1, se muestra generalmente en 20 una porción de un tubo, que puede estar compuesto de una aleación de latón y estaño y en la realización preferente la aleación específica de latón y estaño es la nº 422. El tubo 20 puede ser formado mediante muchos procedimientos distintos incluyendo, pero no limitados a, la soldadura, la extrusión, y la colada y el laminado utilizando las aleaciones proporcionadas en la presente invención y los procedimientos estándar conocidos por los expertos en la técnica.

El tubo 20 puede ser utilizado, por ejemplo, en los sistemas de calefacción o de refrigeración para la transferencia de calor entre un fluido de una temperatura que fluye en el interior del tubo y un fluido de una temperatura distinta en el exterior del tubo, en el que un ejemplo del fluido en el exterior del tubo puede ser aire. El tubo 20 comprende una pared 22 que tiene una superficie interna 24 y un eje longitudinal 26. La superficie interna puede ser una pared lisa o puede estar reforzada internamente con refuerzos 26, como será evidente para las personas con un nivel normal de dominio de la técnica.

Con referencia a la Fig. 2, se puede incluir el tubo 20 de la presente invención en un conjunto 21 de intercambiador de calor. El conjunto 21 de intercambiador de calor es un ejemplo de un conjunto de intercambiador de calor que puede ser utilizado con la presente invención. La presente invención también se aplica a otros tipos de intercambiadores de calor de ACR como será evidente para las personas con un nivel normal de dominio de la técnica.

Un procedimiento común de fabricación del conjunto 21 de intercambiador de calor es montar en primer lugar una pluralidad de aletas 32 de placa entre dos chapas tubulares 34, luego lace una pluralidad de tubos 36 en U a través de agujeros seleccionados 38 en las aletas 32 de placa y agujeros similares 38 en cada una de las chapas tubulares 34. A continuación, se forman abocinamientos en el extremo de los tubos 36 en U, entonces se expanden las patas de los tubos para asegurar un ajuste mecánico firme entre los tubos y las aletas de placa. Debido al encaje firme entre los tubos y las aletas de placa. Debido al encaje firme entre los tubos y las aletas de placa. Debido a este aumento del área superficial, una aleta de placa y un tubo de intercambio de calor ofrecen un mayor rendimiento de transferencia de calor en un intercambiador de calor de tipo tubo liso del mismo tamaño. Se completa el conjunto de intercambiador de calor al montar una pluralidad de codos 42 en U en los extremos de los tubos 36 en U, de forma que se forman una o más vías cerradas de flujo de fluido a través de los tubos del intercambiador de calor.

La junta del tubo a la aleta también puede estar formada mediante broncesoldadura, como será evidente para las personas con un nivel normal de dominio de la técnica.

## 50 Ejemplo 2

Este Ejemplo demuestra los efectos de la exposición a ácido fórmico en tiras y tubos metálicos, incluyendo la aleación de latón y estaño de la presente invención, y aquellas utilizadas habitualmente en los sistemas de

acondicionamiento y refrigeración de aire, tales como la aleación C220, que es una aleación estándar de latón, y la aleación C122, que es utilizada actualmente para muchos conductos de AC.

Para llevar a cabo las pruebas de resistencia a la corrosión de tipo hormiguero, se suspendió una muestra de aproximadamente  $2,54 \text{ cm} \times 2,54 \text{ cm}$  de cada aleación (según se resume en la Tabla 1), separadas mediante tubo de Teflon, en el espacio libre de tres frascos sellados, cada uno de los cuales contenía una parte alícuota de 100 ml de disolución de ácido fórmico con una concentración de 500 ppm.

5

10

15

20

Tabla 1

	Composiciones de aleaciones nominales (%)								
Aleación	Cu	Pb	Fe	Sn	Zn	Р			
C122	res* (incl. Ag)					0,015-0,040			
C220	89,0-91,0	0,05 máx.			res.*				
C422	86,0-89,0	0,05 máx.	0,05 máx.	0,8-1,4	res.*	0,35 máx.			
C425	87,0-90,0	0,05 máx.	0,05 máx.	1,5-3,0	res.*	0,35 máx.			
*res = Resto	•			ı	ı	•			

Tres frascos adicionales contenían una parte alícuota de 100 ml de disolución de ácido acético, también a una concentración de 500 ppm. El séptimo frasco era un control con una parte alícuota de 100 ml de agua desionizada (DIW). Los frascos fueron expuestos a un calentamiento cíclico como se describe esencialmente en el siguiente Ejemplo 3. Se retiraron de la prueba un frasco que contenía disolución de ácido fórmico y otro que contenía disolución de ácido acético en los días 10, 20 y 30. Se retiró el control de DIW a los 30 días.

Tras la retirada, se montaron las muestras metálicas en epoxi para la evaluación de la profundidad del ataque fórmico y de la densidad de las picaduras. Se calculó la densidad de las picaduras como el número de picaduras visibles en 16 mm de los bordes de la tira con un aumento de 25×. Se obtuvieron datos semicuantitativos que relacionaron el tiempo de exposición con la profundidad del ataque en un corte transversal de la muestra de prueba. Se determinó la profundidad del ataque con el uso de un retículo ocular en un microscopio metalográfico.

Los resultados presentados en la Tabla 2 demuestran que, para la prueba de ácido fórmico, la tendencia de la susceptibilidad a la corrosión de tipo hormiguero (ordenada por profundidad máxima de picadura) a los 30 días fue C422 < C425 < C122 < C220. Para la prueba de ácido acético la tendencia de la susceptibilidad a la corrosión de tipo hormiguero (ordenada por profundidad máxima de picadura) a los 30 días fue C422 < C122 < C220 < C425.

Tabla 2

	Prueba de la t	tira fórmica	de Outoku	mpu a 40/2	20°C, 500 p	pm de ácido	o fórmico o	ácido acético
Aleación		Fórmico				Acético	DIW	
	Días	10	20	30	10	20	30	30
C122	Máx.	0,9	3,6	9,3	0,3	0,6	0,7	No se observaron picaduras
	Media	0,8	1,9	2,9	0,3	0,4	0,6	piodudiae
	Densidad	21	24	17	0	0	0	
C220	Máx.	0,7	3,6	10,0	0,6	0,5	0,9	
	Media	0,6	2,4	7,2	0,4	0,4	0,4	
	Densidad	6	8	10	6	0	3	
C422	Máx.	0,3	1,2	1,3	0,2	0,5	0,5	
	Media	0,3	0,9	1,0	0,2	0,4	0,4	
	Densidad	8	26	25	0	2	0	

	Prueba de la tira fórmica de Outokumpu a 40/20°C, 500 ppm de ácido fórmico o ácido acético									
Aleación			Fórmico Acético				DIW			
	Días	10	20	30	10	20	30	30		
C425	Máx.	0,6	0,9	1,6	0,9	0,5	1,1			
	Media	0,6	0,8	1,1	0,8	0,4	0,7			
	Densidad	30	32	52	5	4	0			

En la Tabla 3 se proporcionan datos obtenidos de un experimento similar, que también incluyó tubos formados de las composiciones en la Tabla 1.

Tabla 3

Compa	Comparación de la susceptibilidad fórmica de las aleaciones C220 y C422 y la aleación C122							
Lapso de tiempo (días)	Ácido fórmico (ppm)	Forma de la aleación	Aleación	Profundidad máx. de picadura o tiempo hasta el fallo	Múltiplo de C122			
28	10.000	Tubo	C122	0,32 mm	-			
	.0.000		C220	0,14 mm	2,3			
10	10.000	10.000	10.000	10.000	0.000 Tira	C122	1,83 mm	-
		Tild	C422	0,02 mm	8,0			
45	2.500	Tira	C122	2,06 mm	-			
			C422	0,08 mm	2,5			
56	97	Tira	C122	0,16 mm	-			
			C422	0,07 mm	2,2			

En la Tabla 3 también se proporcionan datos relacionados con las propiedades de resistencia a la corrosión de tipo hormiguero de C422 expresados como múltiples de la resistencia de C122. Por lo tanto, este ejemplo demuestra que la aleación C422 de latón y estaño es significativamente más resistente a la corrosión de tipo hormiguero que otras aleaciones, incluyendo aquellas utilizadas para fabricar los tubos de transferencia de calor utilizados habitualmente en los sistemas de acondicionamiento y de refrigeración de aire.

# Ejemplo 3

10 Este ejemplo demuestra que los tubos de transferencia de calor que comprenden la aleación C422 de latón y estaño tienen una mayor resistencia a la corrosión de tipo hormiguero con respecto a otras composiciones. En la Tabla 4 se resumen los componentes de los tubos utilizados en este Ejemplo.

Tabla 4

Composiciones de las aleaciones (%)							
Aleación	Cu	Pb	Fe	Sn	Zn	Р	
C122	Res* (incl. Ag)					0,015-0,040	
C220	89,0-91,0	0,05 Máx.	0,05 Máx.		Res*		
C422	86,0-89,0	0,05 Máx.	0,05 Máx.	0,8-1,4	Res*	0,35 Máx.	

'Res = Resto

Se llevó a cabo una comparación de la resistencia a la corrosión de tipo hormiguero de C122, C220 y C422 como sigue.

Se suspendieron tubos formados de cada una de las composiciones metálicas de la Tabla 4 sobre partes alícuotas de 100 ml de aproximadamente 500 partes por millón (ppm) de ácido fórmico en agua desionizada (DI) en la parte inferior de vasijas de prueba presurizadas. Debido a que los tubos de cobre fueron suspendidos sobre el líquido de prueba, los tubos solo entraron en contacto con vapor y condensado corrosivos. Se utilizó un ciclo de temperaturas que se descubrió que optimizaba la corrosión de tipo hormiguero para exponer a los tubos a los vapores y al condensado. En general, el ciclo de temperaturas comprendió mantener a las vasijas de prueba en un horno a una temperatura de 40°C durante la noche y los fines de semana. Durante nueve horas de cada día laborable, se apagó el horno y se abrió la puerta del horno para permitir que las vasijas de prueba se enfriasen hasta la temperatura ambiente (20°C), momento en el que se evaluaron las vasijas de prueba al comprobar la presión. Cuando se detectó una caída significativa de presión, se localizó la fuga mediante detección de burbujas mediante una inmersión en agua y/o con una gota de jabón líquido. Las secciones de los tubos que incluían los orígenes de las fugas fueron cortadas de los tubos de cobre, montadas en una resina de impregnación por vacío, pulidas hasta la ubicación de la fuga y se tomaron microfotografías. De ese modo, se determinó que las fugas del tubo fueron causadas por picaduras de corrosión fórmica a través de las paredes de los tubos.

10

15

20

25

30

35

En la Tabla 5 se presenta un resumen de los resultados (según fueron medidos según el tiempo hasta el fallo del tubo) de la prueba de resistencia contra la corrosión para las aleaciones C122, C220, y C422. Cuando no habían fallado dos tubos C422 después de aproximadamente 26 semanas de exposición, fueron retirados y analizados. La corrosión de tipo hormiguero estaba presente en ambos tubos, pero no se observó que hubiese avanzado hasta la mitad del grosor de la pared de 12,5 mm. Las disoluciones a las que estuvieron expuestos los tubos fabricados de C422 fueron probadas para asegurar que seguía habiendo niveles adecuados de ácido fórmico hasta el final del experimento. El nivel de ácido fórmico había caído hasta 342 ppm y 368 ppm respectivamente, indicando que seguía habiendo suficiente sustancia corrosiva disponible durante toda la prueba.

En consecuencia, los resultados resumidos en la Tabla 5 demuestran las propiedades superiores de resistencia contra la corrosión de tipo hormiguero de la aleación C422 con respecto a las composiciones utilizadas habitualmente para formar tubos de transferencia de calor de los sistemas actuales de acondicionamiento y de refrigeración de aire. Además de los datos resumidos en la Tabla 5, se hizo notar que las profundidades observadas de picadura en estos experimentos fue menor que la mitad del grosor de la pared del tubo cuando se retiraron las muestras de C422 después de aproximadamente 26 semanas sin fugas. Esto es una diferencia notable con respecto a la profundidad máxima de picadura para C122 y C220, que tuvieron profundidades máximas de picadura en múltiplos del tamaño de las observadas para C422. Estos datos resaltan el beneficio relativo de que las paredes del tubo estén formadas esencialmente en su totalidad de aleaciones resistentes a la corrosión de tipo hormiguero como se han descrito en el presente documento, en contraposición con un revestimiento superficial.

Tabla 5 Comparación de la susceptibilidad fórmica

Lapso de tiempo (días)	Ácido fórmico (ppm)	Forma de la aleación	Aleación	Tiempo hasta el fallo	Múltiplo de C122
184	500	Tubo	C122	7 días	-
			C122	11-13 días	-
			C220	11-13 días	1,6-1,9
			C220	No concluyente	
			C422	25,5 semanas	>25,5
			C422	26 semanas	>26
100	500	Tubo	C122	10 días	-
			C122	7 días	1
			C220	35 días	5
			C220	6 días	0,86
			C422	100 días	>14

Lapso de tiempo (días)	Ácido fórmico (ppm)	Forma de la aleación	Aleación	Tiempo hasta el fallo	Múltiplo de C122
			C422	100 días	>14

En la Fig. 3 se resumen gráficamente los resultados de un experimento similar, en el que una caída de presión hasta cero indica que se ha producido un fallo y el tubo ha tenido una fuga. Algunas discontinuidades en los datos de la Fig. 3 fueron causadas por una condición que no estaba relacionada con el rendimiento del tubo. No obstante, los resultados presentados en el presente documento demuestran que, después de una exposición a un entorno corrosivo durante 150 días, la aleación C422 de latón y estaño pudo mantener la presión sin fugas, mientras que las composiciones utilizadas habitualmente para conductos de ACR fallaron relativamente rápido.

Por lo tanto, este ejemplo demuestra que la aleación nº C422 de latón y estaño tiene propiedades superiores de resistencia a la corrosión de tipo hormiguero en comparación con los tubos construidos predominantemente de cobre o latón.

Aunque se ha descrito la invención en conexión con ciertas realizaciones, se pretende que abarque tales alternativas, modificaciones y equivalentes como pueden incluirse en el alcance de la invención, según está definida por las reivindicaciones adjuntas.

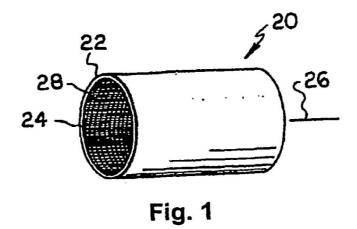
5

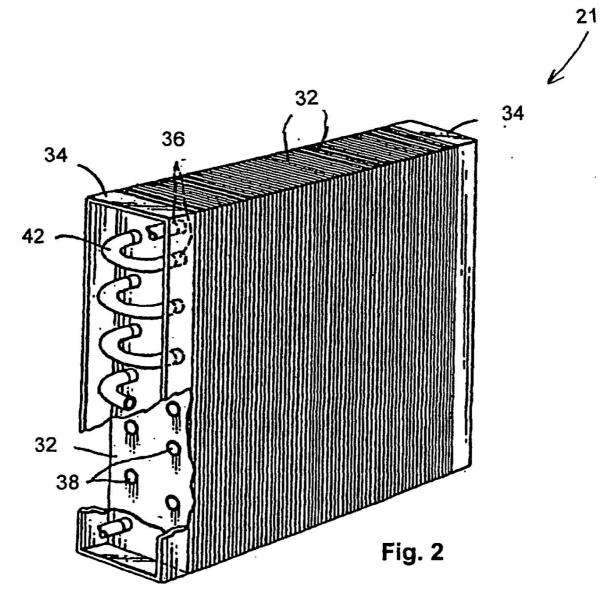
#### **REIVINDICACIONES**

5

20

- 1. Un tubo de transferencia de calor resistente a la corrosión de tipo hormiguero que comprende una aleación de latón y estaño, que consiste esencialmente en entre un 86,0% y un 89,0% de cobre, entre un 0,8%-3,0% de estaño, no más de un 0,05% de plomo, no más de un 0,05% de hierro, no más de un 0,35% de fósforo, y desde un 9,6% hasta un 13,2% de cinc.
- 2. El tubo de transferencia de calor de la reivindicación 1, en el que la aleación del tubo consiste esencialmente en entre un 86,0%-89,0% de cobre y entre un 0,8%-1,4% de estaño.
- 3. El tubo de transferencia de calor de la reivindicación 1, en el que la aleación del tubo consiste esencialmente en entre un 87,0%-90,0% de cobre y entre un 1,5%-3,0% de estaño.
- **4.** El tubo de transferencia de calor de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tubo está formado mediante soldadura, extrusión, o colada y laminado.
  - 5. Un conjunto de intercambiador de calor que comprende el tubo de transferencia de calor de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende, además, una pluralidad de aletas de placa y al menos una chapa tubular.
- 6. Un conjunto de intercambiador de calor para ser usado en sistemas de ACR, comprendiendo el intercambiador de calor un tubo de transferencia de calor resistente a la corrosión de tipo hormiguero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
  - 7. El uso de una aleación de latón y estaño que consiste esencialmente en entre un 86,0% y un 89,0% de cobre, entre un 0,8%-3,0% de estaño, no más de un 0,05% de plomo, no más de un 0,05% de hierro, no más de un 0,35% de fósforo, y desde un 9,6% hasta un 13,2% de cinc para formar una pared de un tubo de transferencia de calor.
    - **8.** El uso de la reivindicación 7, en el que la aleación del tubo consiste esencialmente en entre un 86,0%-89,0% de cobre y entre un 0,8%-1,4% de estaño.
- 9. El uso de la reivindicación 7, en el que la aleación del tubo consiste esencialmente en entre un 87,0%-90,0% de cobre y entre un 1,5%-3,0% de estaño.
  - **10.** El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el intercambiador de calor según la reivindicación 5 está instalado en un sistema de ACR.





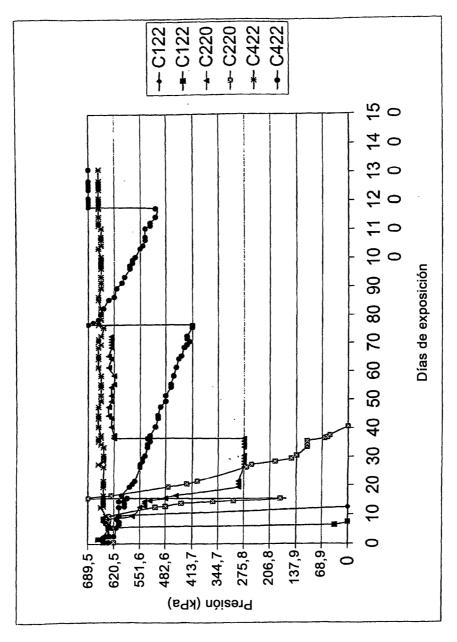


Fig. 3