



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101809201 A

(43) 申请公布日 2010.08.18

---

(21) 申请号 200880106015.9 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2008.07.25 *G23C 22/66* (2006.01)  
(30) 优先权数据 *G23C 22/68* (2006.01)  
60/953,626 2007.08.02 US *C23F 11/18* (2006.01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日 *G09K 5/20* (2006.01)  
2010.03.08 *F28F 19/02* (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据  
PCT/US2008/071123 2008.07.25

(87) PCT申请的公布数据  
W02009/018123 EN 2009.02.05

(71) 申请人 雪佛龙美国公司  
地址 美国加利福尼亚  
申请人 卡特彼勒公司

(72) 发明人 R·J·佩利特 S·G·克莱斯  
S·S·利文斯 D·P·亨西克尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038  
代理人 孙爱

权利要求书 1 页 说明书 7 页

---

(54) 发明名称

用于钝化换热器系统的方法和组合物

(57) 摘要

提供了一种处理换热器系统中的部件的方法。在所述方法中,通过使与所述换热器系统中的冷却剂流体中的添加剂化学地且有害地发生相互作用的金属表面与含磷酸盐的溶液进行接触来处理具有该金属表面的换热器,以用含磷酸盐的溶液将随后与所述冷却剂流体接触的所述金属表面钝化。

1. 一种处理换热器系统中的部件的方法,所述部件至少部分具有与所述换热器系统中的冷却剂流体中的添加剂化学地且有害地发生相互作用的金属表面,所述方法包括将所述金属表面与含磷酸盐的溶液接触的步骤,其中所述含磷酸盐的溶液使得随后与所述冷却剂流体接触的所述金属表面钝化。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述换热系统包含含有铝和 / 或其合金的组分,且其中欲被所述含磷酸盐的溶液钝化的所述金属表面被进行钎焊。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述金属表面用含氟的焊剂进行钎焊。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述含氟的钎焊材料选自氟硼酸钾、氟铝酸钾、氟铝酸钾、氟铝酸铯、氟锌酸钾、氟锌酸铯及它们的混合物。

5. 权利要求 1 的方法,用于处理选自散热器、水泵、恒温器、发动机缸盖、汽缸内衬、燃料电池中的隔板和加热器芯中的换热器系统。

6. 权利要求 1 的方法,用于处理具有部件的换热器系统,所述部件由铸造、钎焊、成型、轧制及它们的组合中的至少一种方法形成。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述含磷酸盐的溶液含有 0.005 ~ 30 克 / 升的磷酸根离子且 pH 为 4.0 ~ 12.0。

8. 权利要求 7 的方法,其中所述组合物的 pH 为 6.5 ~ 11。

9. 权利要求 7 的方法,其中在所述含磷酸盐的溶液中的磷酸根离子衍生自碱金属磷酸盐、磷酸铵、多磷酸盐、焦磷酸盐、磷酸及它们的混合物中的至少一种。

10. 权利要求 7 的方法,其中所述含磷酸盐的溶液包含 1 ~ 2wt% 的  $K_2HPO_4$  溶液。

11. pH 为 4.0 ~ 12.0 且含有 0.005 ~ 30 克 / 升的磷酸根离子的含磷酸盐的溶液用于处理换热器系统中的部件的用途,所述部件至少部分具有与所述换热器系统中的冷却剂流体中的添加剂化学地且有害地发生相互作用的金属表面,其中所述含磷酸盐的溶液中的磷酸根离子降低了随后与所述冷却剂流体接触的所述金属表面的化学活性。

12. 权利要求 11 的用途,其中所述含磷酸盐的溶液中的磷酸根离子衍生自碱金属磷酸盐、磷酸铵、多磷酸盐、焦磷酸盐、磷酸及它们的混合物中的至少一种。

## 用于钝化换热器系统的方法和组合物

### 技术领域

[0001] 本发明通常涉及用于使换热器系统中的元件和部件钝化的组合物和方法,所述换热器系统使用冷却剂进行换热。

### 技术背景

[0002] 近年来,随着更轻的材料如铝及其合金使用的增加,制造换热系统的方法已经发生了变化。另外,随着钎焊如保护气氛钎焊或 CAB 的使用,构造方法也已经发生变化,使用氟铝酸钾焊剂,在保护 N<sub>2</sub> 气体环境中进行钎焊。向被接合的换热部件表面上施加焊剂,在 N<sub>2</sub> 环境中对组装的装置进行加热,并发生接合。

[0003] 使用冷却剂(传热流体)将热从换热系统如发动机中移走。已知向冷却剂中添加腐蚀抑制剂,以降低对金属系统的腐蚀。例如美国专利号 4664833 公开了具有抑制腐蚀量的硝酸盐的冷却剂体系。美国专利号 4587028 公开了含有苯甲酸的碱金属盐、二羧酸的碱金属盐和硝酸盐的非硅酸盐防冻剂。美国专利号 4647392 公开了包含脂族一元酸或盐、烃基二元酸或盐和烃基三唑的组合物腐蚀抑制剂。

[0004] 数十年来,在冷却系统中使用钎焊材料。以前(参见 ASTM STP 705(1979 年 4 月)“Corrosion Testing of Furnace and Vacuum Brazed-Aluminum Radiators”),认为用于钎焊铝的材料对冷却系统流体呈化学惰性。近来的研究显示,在换热器系统如散热器中存在焊剂通常导致所述系统中使用的冷却剂流体的腐蚀速率加快。参见 Jeffcoate 等人,“Investigation of Interaction Between Coolant Formulations and Flux Loading/Compositions in Controlled Atmosphere Brazed(CAB)Aluminium Surfaces in Heat Exchanger Applications”,Journal of ASTM International,第 4 卷,第 1 期,论文编号 ID JAI100421。其它试验表明,换热器中的某些冷却剂抑制剂、具体为氨基和硅酸盐基抑制剂会快速耗尽,且在所述系统中使用的冷却剂流体的 pH 升高,这严重影响冷却剂的性能。

[0005] 已知在本领域中,通过浸入含受控量的锌离子和磷酸根离子的酸性磷酸盐水溶液中并持续足够时间来对金属表面进行处理,以形成具有粘合和抗腐蚀性能的均匀的致密磷酸盐化涂层,并具体地用作电沉积涂层的底涂层。然而,尽管已知磷酸盐可抑制铝的腐蚀,但是仍不被许多原始设备制造商所接受。参见例如 Ford Engineering Material Specifications “Coolant, Organic Additive Technology, Concentrate,” 规范号 WSS-M97BB44-C。

[0006] 需要延长使用铝和合金部件的换热器系统、尤其是具有钎焊部件的系统中冷却剂流体的寿命。在一个实施方案中,本发明涉及延长换热器系统中的冷却剂流体寿命的方法,利用含磷酸根离子的溶液对换热器系统的铝部件和元件在与冷却剂流体接触之前进行洗涤/钝化。

[0007] 发明概述

[0008] 一方面,提供了处理换热器系统中的部件的方法,所述部件具有金属表面,所述金属表面与换热器系统中的冷却剂流体中的添加剂化学地且有害地发生相互作用,所述方法

通过使所述金属表面与含磷酸盐的溶液接触以使该含磷酸盐的溶液对随后与冷却剂流体接触的所述金属表面钝化来实现。

[0009] 另一方面,本发明涉及 pH 为 4.0 ~ 12.0 且含有 0.005 ~ 30 克 / 升的磷酸根离子的含磷酸盐的溶液用于处理换热器系统中的部件的用途,所述部件具有与所述换热器系统中的冷却剂流体中的添加剂化学地且有害地发生相互作用的金属表面。在该处理方法中,含磷酸盐的溶液的磷酸根离子降低了随后与冷却剂流体接触的金属表面的化学活性。

[0010] 发明详述

[0011] 本文提供下列术语的定义以更好地了解本发明。

[0012] 如本文中所使用的,术语“换热系统”是指其中使用冷却体系的应用,包括但不限于燃料电池组件、器具和发动机应用。非限制性实例包括:加热器芯;和通常用于汽车、卡车、摩托车、飞行器、火车、拖拉机、发电机、压缩机的发动机的散热器;用于各种固定发动机和设备应用、船舶发动机应用等的散热器。

[0013] 如本文中所使用的,术语“换热元件”是指换热系统的部件、物体或元件,包括但不限于散热器、水泵、恒温器、发动机缸盖、汽缸内衬、燃料电池中的隔板、加热器芯等。

[0014] 如本文中所使用的,术语“处理”、“正在处理”或“处理过的”可以与“钝化”、“正在钝化”或“钝化过的”互换使用,参见本发明的一个实施方案,其中用含磷酸盐的溶液对换热器部件进行洗涤(接触),以降低洗涤过的表面的化学活性,所述洗涤过的表面随后与换热器系统中的冷却剂流体接触。

[0015] 术语“传热流体”是指流过换热系统以防止所述系统过热、将系统中产生的热转移至能够利用或耗散所述热的其它系统或装置的流体。

[0016] 如本文中所使用的,术语“防冻”组合物(或流体或浓缩物)可与“冷却剂”、“传热流体”或“除冰流体”(组合物或浓缩物)互换使用。

[0017] 如本文中所使用的,“二醇基”包括二醇、丙三醇以及二醇醚。

[0018] 在本发明的一个实施方案中,提供了处理换热器部件例如表面例如加热器芯、散热器和钎焊部件等的方法。用钝化溶液对部件进行处理以降低它们的表面的化学活性。

[0019] 钝化溶液:用于钝化换热系统表面的组合物含有作为其必要成分的磷酸根离子,所述组合物的 pH 为 4.0 ~ 12.0。在第二实施方案中,所述组合物为 pH 为 6.5 ~ 11 的含有磷酸根离子的中性至弱碱性溶液。

[0020] 在溶液中存在足够量的磷酸根离子以降低与冷却剂流体接触的表面的化学活性。在一个实施方案中,所述足够量的磷酸根离子为 0.005 ~ 30 克 / 升溶液。在第二实施方案中,存在的磷酸根离子的量为 0.01 ~ 25 克 / 升溶液。在第三实施方案中,为 1 ~ 15 克 / 升。在第四实施方案中为 0.5 ~ 12 克 / 升。在第五实施方案中为 0.3 ~ 10 克 / 升。

[0021] 能够以任意可溶的磷酸盐化合物的形式向溶液中引入磷酸根离子,包括碱金属磷酸盐、磷酸铵、多磷酸盐、焦磷酸盐、磷酸等。在一个实施方案中,钝化溶液包含磷酸氢二钾( $K_2HPO_4$ )溶液。在第二实施方案中,所述溶液包含磷酸二氢钾( $KH_2PO_4$ )水溶液。在第三实施方案中,钝化溶液为磷酸二铵的溶液。

[0022] 在一个实施方案中,所述钝化溶液是水性基的,且水性介质选自水、中性水溶液、酸性水溶液和碱性水溶液。在第二实施方案中,所述钝化溶液包含水基中的磷酸氢二钾,且添加足够量的至少一种碱金属氢氧化物如 NaOH 或 KOH,以使其 pH 为 7 ~ 10。在第三实施

方案中,钝化溶液具有作为其底物的二醇基或非二醇基冷却剂,因为用于所述系统中的传热流体随后为二醇基或非二醇基防冻剂。

[0023] 在一个实施方案中,含磷酸盐的钝化溶液具有作为其底物的二醇基溶液,所述二醇基溶液含有其量占最终钝化溶液总重量的 2 ~ 97wt% 的二醇或二醇醚。在第二实施方案中,二醇或二醇醚的量为 2 ~ 50wt%。非限制性实例包括亚烷基二醇例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三甘醇、四甘醇、五甘醇、六甘醇、二丙二醇、二缩三丙二醇、三缩四丙二醇、四缩五丙二醇、五缩六丙二醇及它们的混合物,以及二醇单醚例如乙二醇的甲基、乙基、丙基和丁基醚、及它们的混合物。

[0024] 在还另一个实施方案中,含磷酸盐的钝化溶液具有作为其底物的非二醇水性介质,所述介质含有至少一种选自乙酸盐、甲酸盐、丙酸盐、己二酸盐和琥珀酸盐的阴离子的碱金属盐,其量为最终钝化溶液总重量的 2 ~ 97wt%。非二醇基水性介质的合适的实例包括但不限于甘油、乙醇、甲酸钾、丙酸钾、乙酸钾、己二酸二钾及它们的混合物。

[0025] 在一个实施方案中,向钝化溶液中任选地添加本领域中已知的一种或多种称作“磷酸盐化加速剂”的组分,使得磷酸根离子更均匀地处理表面。实例包括 0.05 ~ 2 克 / 升的间硝基苯磺酸根离子、0.1 ~ 10 克 / 升的游离或结合形式的羟胺、0.05 ~ 2 克 / 升的间硝基苯甲酸根离子、0.05 ~ 2 克 / 升的对硝基苯酚、1 ~ 70 毫克 / 升的游离或结合形式的过氧化氢、0.05 ~ 10 克 / 升的有机氮氧化物、0.1 ~ 3 克 / 升的硝基胍、1 ~ 500 毫克 / 升的亚硝酸根离子和 0.5 ~ 5 克 / 升的氯酸根离子。

[0026] 在还另一个实施方案中,任选地向含磷酸盐的溶液中添加其量为 0.005 ~ 10wt% 的本领域中已知的常规腐蚀抑制剂。非限制性实例包括三唑、硝酸盐、亚硝酸盐、硅酸盐、硼酸盐、钼酸盐、有机芳族酸和脂族酸的盐及它们的混合物。在一个实施方案中,含磷酸盐的钝化溶液还包含选自碱金属硼酸盐、碱金属硅酸盐、碱金属苯甲酸盐、碱金属硝酸盐、碱金属亚硝酸盐、碱金属钼酸盐、烃基噻唑及它们的混合物中的至少一种腐蚀抑制剂。

[0027] 能够将可溶性磷酸盐化合物与任选的添加剂的组合单独地或以各种亚组合的形式共混入水性介质基体中以形成钝化溶液。所述钝化溶液可以为单一包装的形式或双包装的形式,一个含有钝化溶液(具有磷酸根离子),一个含有冷却剂,所述冷却剂可为随后用于换热器系统中的冷却剂流体的稀释形式。

[0028] 处理 / 钝化换热器系统中的表面的方法: 在一个实施方案中在 10 ~ 140°C 下用钝化溶液进行处理 / 钝化过程,钝化溶液保持为 20 ~ 90°C。在一个实施方案中,在室温下实施处理过程。

[0029] 使用本领域中已知的方法,向待处理的表面上施加钝化溶液,包括喷施、浸没、流体在冷却系统中的循环,或者通过非漂洗方法如使用辊子。在一个实施方案中,不管是通过喷施、非漂洗方法,还是浸没来施加钝化溶液,处理时间为 5 秒 ~ 12 小时。在第二实施方案中,时间为 30 秒 ~ 6 小时。在第三实施方案中,处理时间为 5 分钟 ~ 2 小时。在第四实施方案中,处理时间为 15 ~ 60 分钟。

[0030] 在一个实施方案中,在用钝化溶液处理之后,对换热器系统进行排液操作并任选地用漂洗溶剂例如去离子水对处理过的部件进行漂洗。在另一个实施方案中,可用添加至换热器系统中的稀释浓度的冷却剂流体对所述系统进行漂洗,由此使保留在系统中的任何钝化溶液的量 and / 或任何残余影响最小化。最后,在处理(和任选的漂洗步骤)之后,最后

向所述系统中添加冷却剂流体以用于换热器系统的正常操作。

[0031] 在一个实施方案中,利用钝化溶液的处理可对换热系统中的部件/元件的表面进行清洁。所述溶液还可除去部件表面上的油、污泥、腐蚀产物和其它不期望的污染物和/或沉积物。所述组合物可在溶液中分散和/或溶解这些物种,随后在任选的漂洗步骤中除去/排出所述溶液以及不期望的物种。

[0032] 应用:可将所述钝化溶液用于处理具有金属部件的换热器系统,所述系统包含与冷却剂流体中的添加剂化学地且有害地发生相互作用的元件。如本文中所使用的,“与添加剂化学地且有害地发生相互作用”是指冷却剂流体中的至少一种添加剂被降低了效率和/或使用寿命,根据添加剂中活性成分的测得量,在使用两周后,至少一种添加剂例如腐蚀抑制剂下降了至少 25%。有害的化学相互作用还能够表示为冷却剂的 pH 随时间的变化,例如在 2 周之后, pH 变化至少  $\pm 1$ 。

[0033] 在一个实施方案中,所述方法用于对通过加工而形成的换热器部件进行处理,所述加工包括铸造、轧制、成型、钎焊以及上述的组合。在另一个实施方案中,所述方法用于处理包含锌、镁、铝、这些材料的合金的换热器部件。在还另一个实施方案中,所述方法用于对包含铝和/或其合金的换热器部件进行处理。

[0034] 在一个实施方案中,所述方法用于处理用焊剂材料钎焊的换热器部件,所述部件与冷却剂流体中的添加剂化学地且有害地发生相互作用。在另一个实施方案中,所述方法对用含氟焊剂钎焊的部件进行处理。含氟钎焊材料的非限制性实例包括氟硼酸钾、氟铝酸钾、氟铝酸铯、氟锌酸钾、氟锌酸铯及它们的混合物。

[0035] 在一个实施方案中,使用钝化溶液进行处理基本上钝化了换热器系统中金属表面对冷却剂流体的化学活性。在使用常规抑制剂例如亚硝酸盐的有机酸技术(OAT)冷却剂的一个实施方案中,在向使用处理过的部件的换热器系统中添加冷却剂流体时,所述处理稳定了亚硝酸盐的耗尽,并在两周之后亚硝酸盐降低量小于 25%。在第二实施方案中,亚硝酸盐降低量小于 10%。在第三实施方案中,以冷却剂的 pH 水平显示了钝化处理的稳定效果,冷却剂 pH 保持基本稳定,即在使用 2 周后变化小于 10%。

## 实施例

[0036] 给出下列实施例以作为本发明的各方面的非限制性说明。

[0037] 在实施例中,使用两种不同的冷却剂配方,OAT 冷却剂和常规矿物基冷却剂,两者均得自 Chevron 公司。所述冷却剂的组分组成列于表 1 中。

[0038] 表 1

[0039]

抑制剂	OAT 冷却剂	常规矿物基冷却剂
一元酸	×	×
二元酸	×	
芳族酸	-	×

抑制剂	OAT 冷却剂	常规矿物基冷却剂
$\text{SiO}_3^{2-}$	-	×
$\text{NO}_3^-$	-	×
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	-	×
$\text{PO}_4^{3-}$	-	-
三唑	×	×
$\text{MoO}_4^{2-}$	×	-
$\text{NO}_2^-$	×	×

[0040] 在实施例中,通过浸入洗涤液中对 1/2" ~ 1" 大小的钎焊的铝散热器部件的试件(立方体)处理 15 分钟至过夜(10 小时)。利用氟铝酸钾作为焊剂材料对部件进行钎焊,先前认为该材料在正常条件下为惰性材料。在洗涤之后,将所述试件浸入 OAT 冷却剂中 2 周时间,并将冷却剂浴的温度保持为约 195° F。对于所有实施例,OAT 冷却剂的初始 pH 为 8.5 且亚硝酸盐含量为 580ppm。在 2 周试验后,测量 OAT 冷却剂中的 pH 水平、亚硝酸根和氟离子含量。

[0041] 洗涤液制剂 E 是使用 1 ~ 2wt% 磷酸氢二钾 ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) 的水溶液。构成所述洗涤液制剂 C ~ G 的腐蚀抑制剂组分示于下表 2 中,由水性洗涤溶液中的磷酸氢二钾 ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) 提供洗涤液制剂 E ~ G 中的磷酸根离子:

[0042] 表 2

[0043]

洗涤液抑制剂	C	D	E	F (OAT 冷却剂)	G (常规冷却剂)
一元酸	×	×		×	
二元酸	×	×		×	
芳族酸					×
$\text{SiO}_3^{2-}$		×			×
$\text{NO}_3^-$					×
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$					

洗涤液抑制剂	C	D	E	F(OAT 冷却剂)	G(常规冷却剂)
$\text{PO}_4^{3-}$			×	×	×
三唑	×	×		×	×
$\text{MoO}_4^{2-}$					×
$\text{NO}_2^-$					×

[0044] 在实施例 1 中,根本未对试件进行处理 / 洗涤。在实施例 2 中,用水对试件进行洗涤。在实施例 3 ~ 7 中,用具有表 2 中所示组成的洗涤液对试件进行处理,而洗涤液组合物 E ~ G 具有 0.4 ~ 2wt% 的溶于水中的  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、OAT 冷却剂或常规矿物冷却剂。

[0045] 发现钝化处理在短处理时间(例如 15 分钟)时与更长处理时间(过夜)时同样有效。表 3 中实施例的结果表明,一旦用 E 和 F 处理过的表面与标准冷却剂流体接触,既未观察到反常的耗尽,也未观察到 pH 变化。另外,未观察到氟离子的明显释放,氟离子的明显释放是氟铝酸钾与一般用于换热器系统中的冷却剂流体具有反应性的标志。

[0046] 表 3

[0047]

实施例	洗涤程序	初始 pH	浸入后的 pH	初始亚硝酸根	浸入后的亚硝酸根	氟离子含量 (ppm)
1	A* (无)	8.5	10.3	580	0	174
2	B* (水)	8.5	10.1	580	0	138
3	C* (OAT 冷却剂)	8.5	9.6	580	103	80
4	D* (常规冷却剂)	8.5	10.7	580	0	180
5	E(磷酸盐)	8.5	8.0	580	535	75
6	F(磷酸盐与 OAT)	8.5	8.3	580	572	55

实施例	洗涤程序	初始 pH	浸入后 的 pH	初始亚 硝酸根	浸入后 的亚硝 酸根	氟离子 含量 (ppm)
7	G(磷酸盐 w/ 常规)	-	-	-	-	-

[0048] 出于本说明书和所附的权利要求的目的,除非另外指出,认为表示量、百分数或比例的所有数字和所述说明书和权利要求中使用的其他数值在所有情况下用术语“约”进行修饰。因此,除非有相反指明,所陈述的数值参数是近似值,其可以根据本发明力求获得的合意的性能进行变化。注意,单数形式“一个”和“所述”包括复数,除非明确且毫不含糊地限定为一个所指对象。本文使用的术语“包括”及其语法变型旨在是非限制性的,以使得列表中的术语详述不排除可以替代或增加到所列的项目中的其他项目。

[0049] 该书面说明书使用实施例来公开本发明,包括最佳实施方式,且还使得本领域所有技术人员能够完成和使用本发明。发明的范围由权利要求书限定且可包括本领域技术人员可想到的其它实施例。这种其它实施例打算位于权利要求书的范围内,如果它们具有与权利要求书的文字语言并无不同的结构要素的话、或者如果它们包括与权利要求书的文字语言无实质差别的等价结构要素的话。通过参考将本文所提及的所有引用都明确并入本文中。