



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1950665 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200580014066.5

(22) 申请日 2005.05.04

(30) 优先权数据

60/568,475 2004.05.05 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.11.01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FI2005/000205 2005.05.04

(87) PCT申请的公布数据

W02005/106374 EN 2005.11.10

(73) 专利权人 卢瓦塔奥公司

地址 芬兰埃斯波

(72) 发明人 爱德华·罗特曼

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 王春伟

(51) Int. Cl.

F28F 21/08 (2006.01)

C22C 9/04 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 0073537 A1, 2000.12.07, 说明书第2页
第8行至第10行, 第3页第5行至第4页第4行,
图.

JP 5-311293 A, 1993.11.22, 说明书第1段
和第10段, 表1的第一组数据.

审查员 芦秋敏

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

由锡黄铜合金构成的传热管

(57) 摘要

本发明提供了由锡黄铜合金构成的传热管,
得到了抗蚁巢腐蚀性优异的适合 ACR 系统的传热
管。

1. 包含最高为 3.0% 的锡的锡黄铜合金的用途, 其特征在于, 该锡黄铜合金用于使得传热管抗蚁巢腐蚀。
2. 权利要求 1 的用途, 所述锡黄铜合金包含 0.8-1.4% 的锡。
3. 权利要求 1 的用途, 所述锡黄铜合金包含 86% -90% 的铜。
4. 权利要求 1 的用途, 所述锡黄铜合金包含 86% -89% 的铜。
5. 权利要求 1 的用途, 所述锡黄铜合金包含 9.6% -13.2% 的锌。
6. 权利要求 1 的用途, 所述锡黄铜合金包含最高 35% 的锌。
7. 权利要求 1 的用途, 所述锡黄铜合金包含不超过 0.05% 的铅。
8. 权利要求 1 的用途, 所述锡黄铜合金包含不超过 0.05% 的铁。
9. 权利要求 1 的用途, 所述锡黄铜合金包含不超过 90% 的铜, 不超过 3.0% 的锡和不超过 13.2% 的锌。
10. 权利要求 1 的用途, 所述锡黄铜合金基本上由 86.0% -90.0% 的铜、0.8% -3.0% 的锡、不超过 0.05% 的铅、不超过 0.05% 的铁、不超过 0.35% 的磷和余量的锌组成。
11. 权利要求 1 的用途, 所述锡黄铜合金基本上由 86.0% -89.0% 的铜、0.8% -1.4% 的锡, 不超过 0.05% 的铅、不超过 0.05% 的铁、不超过 0.35% 的磷和余量的锌组成。
12. 权利要求 1 的用途, 所述锡黄铜合金基本上由 87.0% -90.0% 的铜、1.5% -3.0% 的锡, 不超过 0.05% 的铅、不超过 0.05% 的铁、不超过 0.35% 的磷和余量的锌组成。
13. 权利要求 1 的用途, 其中所述管通过焊接、挤压或铸轧形成。
14. 权利要求 1 的用途, 其中所述传热管包含在热交换器组件中, 所述热交换器组件进一步包含多个散热片和至少一个管板。
15. 权利要求 14 的用途, 其中所述热交换器组件用于空调制冷系统。

由锡黄铜合金构成的传热管

技术领域

[0001] 本发明一般涉及用在空调制冷系统中的抗腐蚀传热管。

背景技术

[0002] 已知空调制冷 (“ACR”) 系统对称为“蚁巢腐蚀” (也指“蚁巢腐蚀”) 的独特类型的腐蚀敏感。蚁巢腐蚀被认为只发生在铜基合金中。其具有独特的形貌, 看起来散布的坑让人联想到蚁巢形状。典型地, 所述坑通常是微观的并且伴随着铜表面的变色。所述变色可以是紫色、蓝-灰色或黑色, 其表现出自催化、周期性氧化/还原反应, 这些反应发生在水溶性铜和有机酸络合物之间。

[0003] 蚁巢腐蚀可以使热交换器盘管破坏。大多数对蚁巢腐蚀的早期观察显示, 反应从管的内部开始并发展到管的外部。通常认为这是由空气存在下某种润滑剂的分解引起的。这些情况通常限于某些区域, 而且一旦空调 (AC) 设备装上致冷剂并投入使用就可以观察到。

[0004] 近来, 暖通空调 (HVAC) 相关工业涉及外-到-内的腐蚀。约 5 年前注意到, 消费者关于换气 AC 系统的室内盘管泄漏的投诉数量显著增加, 换气 AC 系统是美国住宅市场中冷却系统的主要形式。进一步调查发现, 超过一半热交换器盘管破坏的原因是蚁巢腐蚀。这种泄漏事件增加的主要起源被认为可以归于更大量挥发性有机化合物的使用、, 来自新型建筑材料的排放增加和由于密集建筑的室内的较少流通。此外, 换热管壁厚度降低和在热、潮湿区域增加 AC 系统的运行来控制温度和内部湿度也可能是因素。

[0005] 不需要结合特殊理论, 蚁巢腐蚀的发生被认为需要四个要素: 铜金属、氧、潮湿和有机酸 (可以由油或其它有机分子的水解或其它分解产生) 的存在。由于期望通过除去这些因素的一个来阻止腐蚀过程, 而铜是用于热交换系统的优选金属, 因此, 需要具有增强的抗蚁巢腐蚀性的用于 ACR 系统的铜基材料。此外, 需要由抗蚁巢腐蚀的组合物构成的用于 ACR 系统的换热管, 使得整个管壁具有抗腐蚀性。

发明内容

[0006] [6] 通过提供由抗蚁巢腐蚀性优异的锡黄铜合金构成的传热管, 从而使本发明满足上述需求。

附图说明

[0007] [7] 在附图中举例说明了本发明, 其中全部附图中的类似附图标记指定相同或类似的部件:

[0008] 图 1 是传热管的一部分的透视图;

[0009] 图 2 是散热片型热交换器的透视图; 和

[0010] 图 3 是不同合金的抗腐蚀性数据的图示。

具体实施方式

[0011] [8] 本发明提供了抗蚁巢腐蚀的传热管。所述传热管由锡黄铜合金构成。相对于用于制造传热管的现有技术组合物,所述锡黄铜合金使传热管具有增强的抗蚁巢腐蚀性。这些现有技术组合物的一些实例包括 C220 合金,其是标准的黄铜合金,和 C122 合金,其目前用在 AC 管道中。因此,在此使用的“抗蚁巢腐蚀”指的是抗蚁巢腐蚀性增强的程度,相对于用于制造传热管的现有技术组成的抗蚁巢腐蚀性而言。

[0012] [9] 在一个实施方案中,本发明的传热管由包含铜、锌和锡的合金构成。可以进一步包含铅、铁、磷或其它元素,或者不包含这些元素。在本发明的一个实施方案中,提供一种抗蚁巢腐蚀的传热管,其包含最高 35% 的锌。在本发明的另一个实施方案中,提供一种制造热交换器的方法,其中由锡黄铜构成的传热管壁包含最高 35% 的锌。在优选的实施方案中,传热管由称为 C422 的合金构成,其组成在下面的表 1 和 3 中描述的具体实施方案中列出。

[0013] [10] 下面的实施例意欲说明本发明且不得以任何方式限制其范围。

[0014] 实施例 1

[0015] [11] 这个实施例描述了本发明的一个实施方案。本领域的技术人员显而易见的是,还可以预料对此结构的常规的改进和变化。

[0016] [12] 参考图 1,在 20 一般性地显示了管的一部分,其可以由锡黄铜合金组成并在优选的实施方案中具体为锡黄铜合金 No. 422。管 20 可以由许多不同方法形成。包括但不限于,使用本发明提供的合金和本领域技术人员熟知的标准方法焊接、挤压和铸轧。

[0017] [13] 管 20 可以用在例如供熟或冷却系统中,用于在流经管内部的一种温度的流体和流经管外部的不同温度的流体之间的热传递,其中管外部流体的一个实例可以是空气。管 20 包含具有内表面 24 的壁 22 和纵轴 26。内表面可以是光滑壁或可以用增强 28 内部增强,如本领域技术人员显而易见的。

[0018] 转到图 2,本发明的管 20 可以包含在热交换器组件 21 中。热交换器组件 21 是可以以本发明的方式使用的热交换器组件的一个实例。本发明还应用于其它类型的 ACR 热交换器,如本领域技术人员显而易见的。

[0019] 制造热交换器组件 21 的通用方法是,首先在两个管板 34 之间装配多个散热片 32,随后将多个发夹管 36 穿过散热片 32 中选定的孔 38 和各个管板 34 中类似的孔 38。接下来,在发夹管 36 的末端形成钟形物,然后延伸管臂来确保管和散热片之间坚固的机械装配。由于所述管与散热片之间的坚固装配,换热管的传热面积被散热片的面积增大。由于增加了表面面积,散热片和管热交换器提供了超过同样尺寸的光管型热交换器的改善的传热性能。通过在发夹管 36 的末端装备多个 U 形弯头 42 来形成穿过热交换器管的一个或多个闭合的流体流动通道,完成了所述热交换组件。

[0020] 如本领域技术人员显而易见的,还可以通过铜焊构成管 - 到 - 片的连接。

[0021] 实施例 2

[0022] 这个实施例表明暴露于蚁酸对金属带和管的影响,包括本发明的锡黄铜合金,和那些通常用于空调制冷系统的,例如标准黄铜合金 C220 合金,和目前用在很多 AC 管道的 C122 合金。

[0023] 为了进行抗蚁巢腐蚀性试验,将用特氟隆分离的各个合金(如表 1 中总结的)

的一个约 1" x 1" 试样挂在三个密封缸的顶部空间, 每个密封缸含有 100ml 等分的浓度为 500ppm 的蚁酸溶液。

[0024] 表 1

[0025] 标称的合金组成 (%)

[0026]

合金	Cu	Pb	Fe	Sn	Zn	P
C122	rem* (包含 Ag)					0, 015-0, 040
C220	89.0-91.0	0.05 最大			rem. *	
C422	86.0-89.0	0.05 最大	0.05 最大	0.8-1.4	rem, *	0.35 最大
C425	87.0-90.0	0, 05 最大	0.05 最大	1.5-3.0	rem. *	0.35 最大

[0027] * rem = 余量

[0028] 另外三个含有 100ml 等分的醋酸溶液的缸, 浓度也是 500ppm。第七个缸用 100ml 等分的去离子水 (DIW) 作为对照。使上述缸基本上如下面实施例 3 所述地受到循环供热。在第 10、20 和 30 天将一个含有蚁酸溶液的缸和另一个含有醋酸溶液的缸从试验中移出。第 30 天移出 DIW 对照。

[0029] 移出时, 将金属试样装在环氧树脂上来评估蚁巢腐蚀的深度和点蚀密度。点蚀密度以在 16mm 条边上 25x 放大时可见的坑数目计算。得到将暴露时间与测试试样的横截面上腐蚀深度相联系的半定量数据。使用金相显微镜的目镜标线 (eye reticule) 来确定腐蚀的深度。

[0030] 表 2 中的结果表明, 对于蚁酸试验, 30 天蚁巢腐蚀敏感度 (按最大坑深度排序) 趋势是 C422 < C425 < C122 < C220。对于醋酸测试, 在 30 天蚁巢腐蚀敏感度 (按最大坑深度排序) 趋势是 C422 < C122 < C220 < C425。

[0031] 表 2

[0032] Outokumpu 蚁巢带测试

[0033] 40/20°C, 500ppm 蚁酸或醋酸

[0034]

合金		蚁酸			醋酸			DIW
	天数	10	20	30	10	20	30	30
C122	最大	0,9	3,6	9,3	0,3	0,6	0,7	没有观察到坑
	平均	0.8	1.9	2.9	0.3	0.4	0.6	
	密度	21	24	17	0	0	0	
C220	最大	0.7	3.6	10.0	0.6	0.5	0.9	
	平均	0.6	2.4	7.2	0.4	0.4	0.4	
	密度	6	8	10	6	0	3	
C422	最大	0.3	1.2	1.3	0.2	0.5	0.5	
	平均	0.3	0.9	1.0	0.2	0.4	0.4	
	密度	8	26	25	0	2	0	
C425	最大	0.6	0.9	1.6	0.9	0.5	1.1	
	平均	0.6	0.8	1.1	0.8	0.4	0.7	
	密度	30	32	52	5	4	0	

[0035] 表 3 提供了由类似实验得到的数据,也包括由表 1 中组成构成的管。

[0036] 表 3

[0037] 比较合金 C220 和 C422 与合金 C122 的蚁巢敏感性

[0038]

时间间隔 (天数)	蚁酸 (ppm)	合金形状	合金	最大坑深度或 破坏时间	对 C122 的倍数
28	10,000	管	C122	12.5 mils	-
			C220	5.5 mils	2.3
10	10,000	带	C122	7.2 mils	-
			C422	0.9 mils	8.0
45	2,500	带	C122	8.1 mils	-
			C422	3.2 mils	2.5
56	97	带	C122	6.4 mils	-
			C422	2.9 mils	2.2

[0039] 表 3 还提供了涉及 C422 的蚁巢腐蚀抵抗特性的数据,以 C122 抗性的倍数表达。因此,这个实施例表明,锡黄铜合金 C422 比其它合金包括那些通常用在空调制冷系统中的制造传热管的合金,明显地更抗蚁巢腐蚀。

[0040] 实施例 3

[0041] 这个实施例表明,包含锡黄铜合金 C422 的传热管相对于其它组成具有较高的抗蚁巢腐蚀性。表 4 中总结了用在本实施例中的管的组分。

[0042] 表 4

[0043] 合金组成(%)

[0044]

合金	Cu	Pb	Fe	Sn	Zn	P
C122	Rem [*] (包含 Ag)					0.015- 0.040
C220	89.0-91.0	0.05 最大	0.05 最大		Rem [*]	
C422	86.0-89.0	0.05 最大	0.05 最大	0.8-1.4	Rem [*]	0.35 最大

[0045] * Rem = 余量

[0046] 如下进行 C122、C220 和 C422 的蚁巢腐蚀抗性对比。

[0047] 将由表 4 中各个金属组成构成的管吊在加压的测试容器底部的 100ml 等分的每百万去离子 (DI) 水约 500 份 (ppm) 的蚁酸之上。因为铜管吊在测试液体上, 这些管只与腐蚀性蒸汽和冷凝物接触。使用可以使蚁巢腐蚀最佳的温度循环将管暴露于蒸汽和冷凝物。通常, 温度循环包括将测试容器在夜晚和周末保持在温度为 40℃ 的烘箱中。每个工作日 9 个小时, 将烘箱关掉并将烘箱门打开使测试容器冷却到室温 (20℃), 此时通过检查压力来评估测试容器。当检测到压力显著降低时, 通过浸入水中和 / 或用液体肥皂滴的气泡检测来定位泄漏。将包含泄漏源的管段从铜管切除, 装入真空浸渍树脂, 使泄漏位置抛光并拍摄显微照片。由此确定, 管泄漏由通过管壁的蚁巢坑腐蚀引起。

[0048] 表 5 给出了合金 C122、C220 和 C422 的抗腐蚀性测试结果 (通过时间对管破坏测量)。当两个 C422 管在暴露约 26 周后没有破坏时, 将他们移出并检验。两个管中都存在蚁巢腐蚀, 但是没有发展到 12.5mm 壁厚度的一半。测试 C422 制造的管所暴露的溶液来确保到实验结束保持足够水平的蚁酸。蚁酸的水平分别降低到 342ppm 和 368ppm, 表明整个测试中可以保持充分的腐蚀剂。

[0049] 由此, 表 5 中总结的结果表明相对于通常构成目前空调制冷系统的传热管的组成, C422 合金的较高抗蚁巢腐蚀性特征。除了表 5 中总结的数据以外, 注意到当 C422 样品在约 26 周后移出而没有泄漏时, 在这些实验中观察的坑深度小于壁厚的一半。这与 C122 和 C220 的最大坑深度形成明显对比, 其坑深度是观察到的 C422 尺寸的倍数。这些数据强调了与表面涂层相反, 基本上全部由在此描述的抗蚁巢腐蚀性合金构成的管壁的相对益处。

[0050] 表 5 蚁巢敏感性对比

[0051]

时间间隔 (天数)	蚁酸 (ppm)	合金形状	合金	破坏时间	对 C122 的倍数
184	500	管	C122	7 天	-
			C122	11-13 天	-
			C220	11-13 天	1.6-1.9
			C220	不确定	
			C422	25.5 周	>25.5
			C422	26 周	>26
100	500	管	C122	10 天	-
			C122	7 天	1
			C220	35 天	5
			C220	6 天	0.86
			C422	100 天	>14
			C422	100 天	>14

[0052] 图 3 图示地总结了从类似的实验得到的结果,其中压力降低到 0 表示已经发生破坏并且管已经泄漏。图 3 数据中的一些中断由与管性能无关的状况引起。尽管如此,在此显示的结果表明,暴露在腐蚀环境 150 天后,锡青铜合金 C422 可以无泄漏地保持压力,而通常用于 ACR 管道的组成较快速地破坏。

[0053] 因此,本实施例表明,与主要由铜或黄铜构成的管比较,锡青铜合金 No. 422 具有较高的抗蚁巢腐蚀性。

[0054] 虽然结合特定实施方案描述了,但不意味着将本发明的范围限制于所列出的具体形式,相反,本发明意欲覆盖可以包括在由所附权利要求所限定的本发明的实质和范围内的这些替换、修改和等效物。

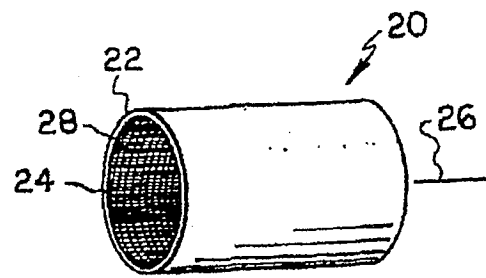


图 1

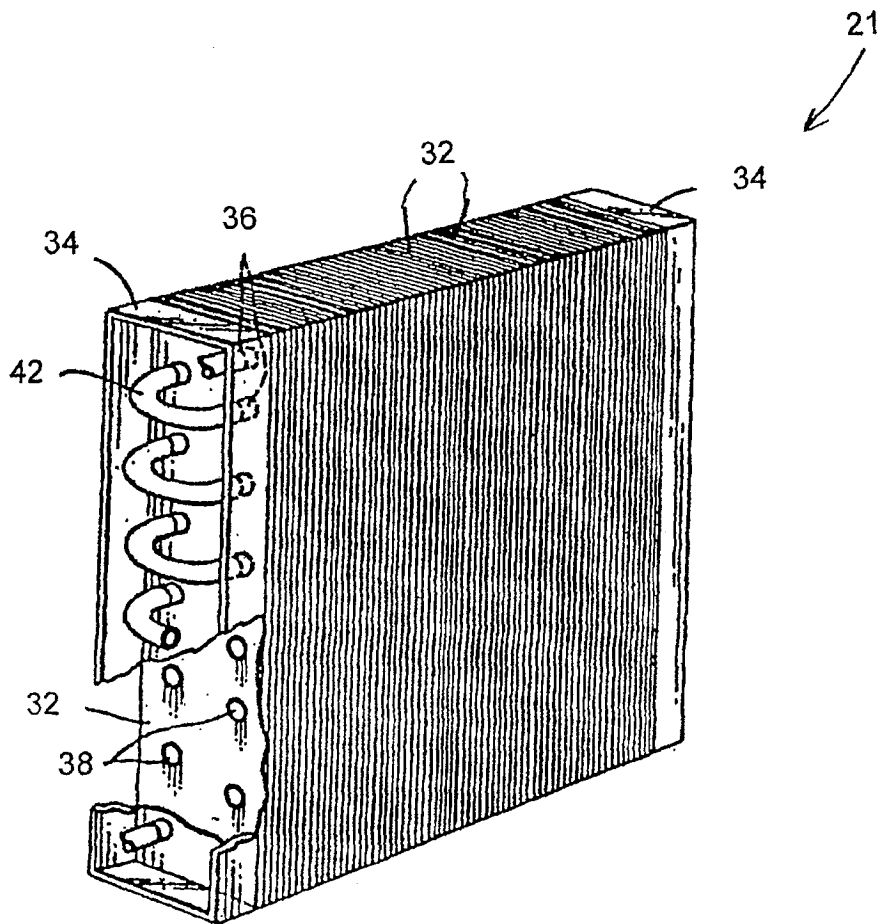


图 2

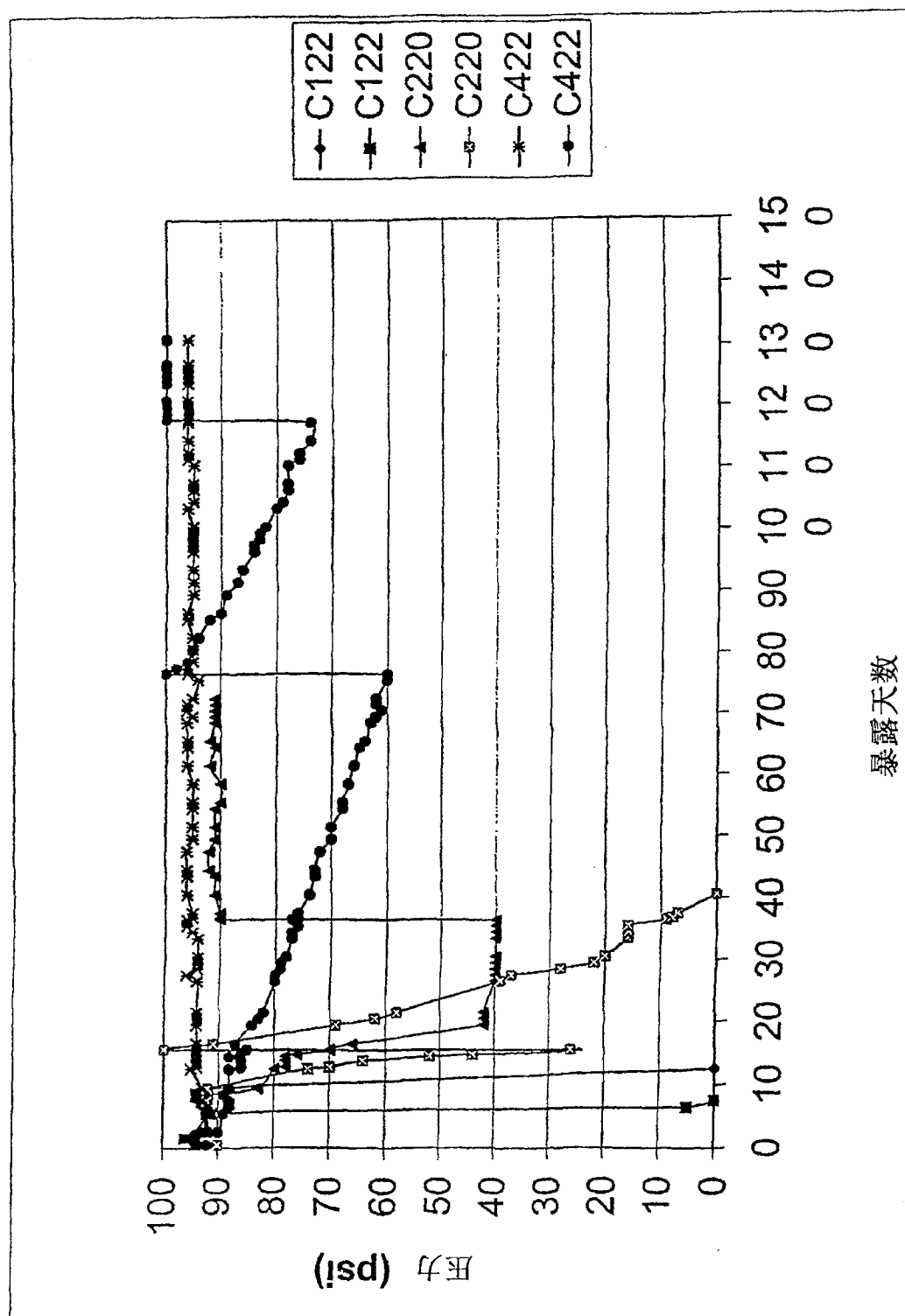


图 3