



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103403201 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 20

(21) 申请号 201180066496. 7

G22F 1/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 05. 11

(30) 优先权数据

10-2011-0009997 2011. 02. 01 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 07. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2011/003449 2011. 05. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02012/105731 EN 2012. 08. 09

(71) 申请人 株式会社 丰山

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金仁达 李东雨 金大铉 李智勋

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 项丹

(51) Int. Cl.

G22C 9/04 (2006. 01)

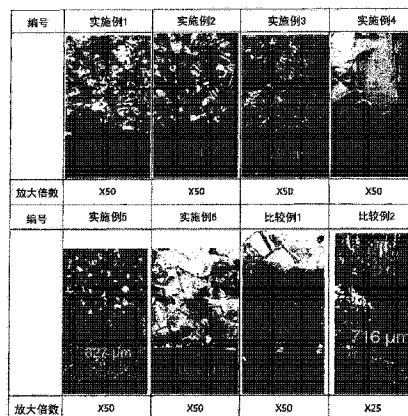
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

用于海水的铜合金材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明揭示了一种用于海水的铜合金材料，其包含 25-40 重量 % 的锌 (Zn)、0. 5-10 重量 % 的锰 (Mn)、0. 1-5 重量 % 的镍 (Ni) 以及余量铜 (Cu)，还揭示了所述铜合金材料的制备方法以及由所述铜合金材料制造海水中的结构。此外，用于海水的铜合金材料还包含小于或等于 1 重量 % 的以下至少一种元素：Sn、Al、Si、Co、Fe、P、Mg、Pb 和 Ca。



1. 一种用于海水的铜合金材料,所述铜合金材料包含:25-40 重量%的锌(Zn)、0.5-10 重量%的锰(Mn)、0.1-5 重量%的镍(Ni)以及余量铜(Cu)。
2. 如权利要求1所述的铜合金材料,其特征在于,所述铜合金材料还包含小于或等于1 重量%的以下至少一种元素:Sn、Al、Si、Co、Fe、P、Mg、Pb 和 Ca。
3. 一种制备用于海水的铜合金材料的方法,该方法包括:
从 25-40 重量%的锌(Zn)、0.5-10 重量%的锰(Mn)、0.1-5 重量%的镍(Ni)以及余量铜(Cu)制备锭料;
所述锭料在 600-900°C退火 30 分钟至 12 小时,之后热挤出并拉制;
所得产物猝冷至室温,之后冷拉制;
所得产物在 500-800°C退火 30 分钟至 12 小时;以及
冷拉制所得产物。
4. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,所述铜合金材料还包含小于或等于1 重量%的以下至少一种元素:Sn、Al、Si、Co、Fe、P、Mg、Pb 和 Ca。
5. 如权利要求3或4所述的方法,其特征在于,最终拉制比为 10-90%。
6. 一种用于海水的结构,该结构是由权利要求1或2所述的用于海水的铜合金材料制造的。
7. 如权利要求6所述的结构,其特征在于,所述用于海水的结构是水产养殖网。

用于海水的铜合金材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于海水的铜合金材料及其制备方法,以及由其制造的用于海水的结构。更具体地,本发明涉及用于海水的铜合金材料,其包含 25-40 重量%的锌(Zn)、0.5-10 重量%的锰(Mn)、0.1-5 重量%的镍(Ni)以及余量铜(Cu),还涉及所述铜合金材料的制备方法以及由所述铜合金材料制造的用于海水中的结构。此外,用于海水中的铜合金材料还包含小于或等于 1 重量%的以下至少一种元素:Sn、Al、Si、Co、Fe、P、Mg、Pb 和 Ca。

背景技术

[0002] 由金属(例如铁)或者化学纤维(例如尼龙、聚丙烯和聚乙烯)制造的水产养殖网常用于水产养殖业。

[0003] 但是,由铁制造的水产养殖网(下文称作铁网)或者由化学纤维制造的水产养殖网(下文称作化学纤维网),海洋有机物(例如贝壳类动物或藻类)容易粘附在网上,并阻塞网眼,导致潮水流动变差,从而限制氧气或水中营养物供给到渔场,并进而导致生产效率和水产养殖产量变差。除此之外,水产养殖网要求优异的强度,因为它应该在某些不可预见的情况下(例如海水潮汐和台风)具有弹性。相比于金属网,化学纤维网具有低强度的缺点。

[0004] 同时,金属网要求对于海水具有足够的耐腐蚀性,因为它们不可避免地暴露于海水中存在的离子组分,例如盐。不利的是,常规金属网容易被海水腐蚀。此外,由于高成本原因,由含金属材料制造的其他金属网具有经济效率方面的问题。为此,金属网优选是由低成本制造的材料制成的。

[0005] 在近年来的此类环境下发展的由铜合金材料制造的水产养殖网,由于其源自银和铜离子的耐污染性质,可以防止海洋有机物粘附在其上,从而降低水产养殖网的网眼堵塞,从而稍微解决了养殖鱼类的产率或产量变差所导致的高成本的问题。但是,仍然需要铜合金满足足够的强度、耐海水腐蚀性以及耐污染性质的要求,并且是由廉价材料制造的。

[0006] 韩国特许专利公开第 1993-0019841 号揭示了一种基于 Cu-Al-Ni 的铜合金材料,其对于用作海水中的结构强度不足,并且由于采用了较贵的镍(Ni)导致低经济效率。此外,韩国特许专利公开第 1999-002539 号揭示了一种基于 Cu-Al-Zn-Mn-Fe 的铜合金材料,其中,铝的存在量为 5-5.3 重量%,锌的存在量为 10-20 重量%,从而使其难以确保足够的可加工性,并且其中铁的存在量为 2-4 重量%,从而使其难以确保足够的耐腐蚀性。

[0007] 因此,需要一种新型铜合金,其具有包括对于海水中的使用而言足够的强度、优异的延展性和低脆度在内的优异的机械性质,对于海水具有高耐腐蚀性以及耐污染性质,并且在经济上是廉价的。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明的一个目的是解决用于海水中的铜合金材料存在的问题,使其具有包括足够的强度、优异的延展性和低脆度在内的优异的机械性质,并对海水具有高耐腐蚀性和耐

污染性质。本发明的另一个目的是解决制造铜合金材料以及由所述铜合金材料制造的用于海水中的结构所存在的问题。

[0010] 解决问题的方法

[0011] 可以通过提供这样一种用于海水中的铜合金材料来实现本发明的目的,所述铜合金材料包含:25-40重量%的锌(Zn)、0.5-10重量%的锰(Mn)、0.1-5重量%的镍(Ni)以及余量铜(Cu)。此外,所述铜合金材料还包含小于或等于1重量%的以下至少一种元素:Sn、Al、Si、Co、Fe、P、Mg、Pb和Ca。

[0012] 在本发明的另一个方面,提供了一种用于海水的铜合金材料的制备方法,该方法包括:提供锭料,该锭料包含25-40重量%的锌(Zn)、0.5-10重量%的锰(Mn)、0.1-5重量%的镍(Ni)以及余量铜(Cu);将所述锭料在600-900°C退火30分钟至12小时,之后进行热挤出和拉制;猝冷所得产物,之后进行冷拉制;将所得产物在500-800°C退火30分钟至12小时;并冷拉制所得产物。

[0013] 在所述方法中,铜合金材料还可包含小于或等于1重量%的以下至少一种元素:Sn、Al、Si、Co、Fe、P、Mg、Pb和Ca。最终冷拉制比例可以是10-90%。

[0014] 在本发明的另一个方面,提供了一种从所述用于海水的铜合金材料制造的用于海水的结构,所述铜合金材料包含:25-40重量%的锌(Zn)、0.5-10重量%的锰(Mn)、0.1-5重量%的镍(Ni)以及余量铜(Cu)。所述用于海水的结构可以是水产养殖网。

[0015] 本发明的有益效果

[0016] 本发明提供了一种用于海水的铜合金材料,其具有优异的机械性质,并对于海水展现出超高耐污染性质和耐腐蚀性。此外,本发明提供了一种所述铜合金材料的制备方法。

附图说明

[0017] 附图用来帮助进一步理解本发明,结合在本申请说明书中,构成其一部分,附图显示了本发明的实施方式,与说明书一起用来解释本发明的原理。

[0018] 在附图中:

[0019] 图1显示采用本发明的实施例和比较例的铜合金试样作为样品的脱锌测试之后的光学显微镜的观察结果;以及

[0020] 图2和3显示采用本发明的实施例和比较例的铜合金材料试样作为样品的海水浸泡测试的结果。具体地,图2显示了在浸泡20天之后,由于铜离子从铜合金中洗提出来所导致的海水的变化。图3显示了浸泡20天之后的试样的颜色观察结果。在图2中,实施例#1表示实施例1中制备的样品的测试结果,实施例#6表示实施例6中制备的样品的测试结果,比较例#1表示比较例1的样品的测试结果,比较例#2表示比较例2的样品的测试结果。

[0021] 本发明最佳实施方式

[0022] 本文所用术语“用于海水的铜合金材料”或者“用于海水中的铜合金材料”指的是在海水中部分或者完全浸泡一段长时间的铜合金材料,例如用于海水养殖业的渔网。

[0023] 本发明的用于海水的铜合金材料

[0024] 本发明涉及一种用于海水的铜合金材料,所述铜合金材料包含:25-40重量%的锌(Zn)、0.5-10重量%的锰(Mn)、0.1-5重量%的镍(Ni)以及余量铜(Cu)。

[0025] 在所述铜合金材料中,以铜合金材料的重量计,锌(Zn)的存在量为 25-40 重量%。锌改善了通过铜金属的合金化所得到的铜合金材料的强度和硬度,并增强了耐热性。在铜合金材料中,当锌小于 25 重量%时,不能确保足够的硬度,并且由于相对于锌的铜含量的增加导致经济效率下降,而当锌大于 40 重量%时,表示了所得到的铜合金材料材料脆度的第二相(β 相)增加,从而延展性变差,从而导致例如加工时开裂之类的问题。在铜合金材料中,锌的存在量优选为 35-40 重量%。

[0026] 在本发明的铜合金材料中,以铜合金材料的重量计,锰(Mn)的存在量为 0.5-10 重量%。如上所述,当铜合金材料总的锌含量增加时,第二相(β 相)增加,从而延展性变差。关于这一点,锰降低了所述延展性的劣化。当锰含量小于 0.5 重量%时,通过添加锰的延展性的下降是不足的,而当含量大于 10 重量%时,材料是脆性的。

[0027] 在所述铜合金材料中,以铜合金材料的重量计,镍(Ni)的存在量为 0.1-5 重量%。镍改善了所得到的铜合金材料的硬度。当镍含量小于 0.1 重量%时,硬度的提升不足,而当镍含量大于 5 重量%时,硬度的提升变慢。即使以大于或等于 5 重量%的量加入镍,也无法获得硬度的明显提升。因此,随着镍的量的增加,经济效率显著变差。

[0028] 在铜合金材料中,铜(Cu)是主要组分。除了以上文所限定的量存在的上文所述的其他组分之外,铜以余量存在。

[0029] 此外,用于海水的铜合金材料还可包含小于或等于 1 重量%的至少一种选自下组的元素:Sn、Al、Si、Co、Fe、P、Mg、Pb 和 Ca。铜含量的下降量对应进一步加入的元素含量。相比于本发明的铜合金材料,进一步进入的元素具有以下效果:不引起铜合金材料的硬度和抗软化性变差,对于耐海水腐蚀性和洗提的离子量不具有负面影响。

[0030] 铜合金材料还可包含痕量杂质,杂质的量不会影响铜合金材料的特性。因此,用于海水的铜合金材料还可包含至少一种选自下组的痕量杂质:0.1 重量%的 As、Ti、S、Cr、Nb 和 Sb。可以在制备铜合金材料的一般过程中加入杂质,并以痕量存在,从而对于铜合金材料的性质没有明显影响。

[0031] 同时,在金属用作用于海水的结构的情况下,由于海水中存在的盐成分可能导致发生腐蚀,因此所使用的金属的耐海水腐蚀性是相当重要的。相比于海水容易产生腐蚀促进剂的常规铜合金材料,当由根据本发明的铜合金材料制造的结构用于海水中的时候,所述铜合金材料具有显著提升的耐海水腐蚀性。

[0032] 此外,由于本发明的铜合金材料中洗提出的铜离子的作用,防止了海洋有机物对用于海水的结构的粘附,对浸入用于海水的结构的海水区域进行了消毒,并改善了相应海水区域的耐污染性。铜离子常见的耐污染性质是本领域已知的,例如可以从铜发展协会(CDA)的网站(<http://www.copper.org/antimicrobial/homepage.html>)证实铜离子的抗菌性。

[0033] 同时,已知基于纯铜的铜离子的洗提量计,铜合金材料中铜离子的洗提量应该大于或等于 60%,从而使得由铜合金材料制造的用于海水的结构具有足够的耐污染性质。当铜合金材料的铜离子的洗提量小于或等于纯铜的铜离子的洗提量的 60%时,无法充分实现防污染作用。因此,可以看出从海水中的铜合金材料中洗提出来的铜离子的量应该大于或等于 415.8mg/m²/天,从而确保足够的抗菌性,因为从海水中的纯铜洗提出来的铜离子的量约为 693mg/m²/天。从下文实施例可以看出,本发明的铜合金材料的铜离子的洗提量是纯铜

的铜离子的洗提量的 60% 或更高。

[0034] 可以从硬度和抗软化性方面评估本发明的铜合金材料的强度。取决于制备过程中的退火之后的厚度的下降百分比,铜合金材料的硬度会发生变化。当在退火之后立即加工,厚度下降百分比约为 10-30% 时,本发明的铜合金材料的硬度范围是 120-160Hv。在上述限定的范围内,铜合金材料具有用于海水的结构(例如水产养殖网)所需的足够的强度。在铜合金材料的厚度由于加工比例的增加导致厚度下降最多 70% 之后,可以放在 400℃ 的退火炉中并保持 30 分钟,从硬度测量评估抗软化性。硬度应该在约 95-120Hv 的范围内。

[0035] 制备本发明的用于海水的铜合金材料的方法

[0036] 通过如下方法制备本发明的用于海水的铜合金材料,所述方法包括:提供锭料,该锭料包含 25-40 重量 % 的锌(Zn)、0.5-10 重量 % 的锰(Mn)、0.1-5 重量 % 的镍(Ni)以及余量铜(Cu);将所述锭料在 600-900℃ 退火 30 分钟至 12 小时,之后进行热挤出和拉制;将所得产物猝冷至室温,之后进行冷拉制;将所得产物在 500-800℃ 退火 30 分钟至 12 小时;并冷拉制所得产物。

[0037] 根据用于海水的铜合金材料的制备方法,首先通过铸塑 25-40 重量 % 的锌(Zn)、0.5-10 重量 % 的锰(Mn)、0.1-5 重量 % 的镍(Ni)以及余量铜(Cu)来产生锭料(坯料)。所述锭料还可包含小于或等于 1 重量 % 的以下至少一种元素:Sn、Al、Si、Co、Fe、P、Mg、Pb 和 Ca。

[0038] 由此得到的锭料在温度为 600-900℃ 的连续退火炉中退火 30 分钟至 12 小时,热挤出并拉制成线形或棒状形状。当在小于或等于 600℃ 进行退火时,无法获得充分的退火作用,金属结构中难以重结晶,并发生过量的热负载。当在大于或等于 900℃ 进行退火时,形成粗糙结构,从而在金属结构中产生不正常的结构。当退火进行小于或等于 30 分钟时,金属结构的软化不充分,当退火进行 12 小时,金属结构不利地发生过度软化,产率变差。

[0039] 然后,经退火的产物猝冷至室温(约 21-30℃),然后冷拉制。

[0040] 然后,所得产物在 500-800℃ 退火 30 分钟至 12 小时。可以在罩式退火炉或者分批退火炉中进行退火。由于前序步骤中的刚退火的产物在较低温度重结晶,退火温度范围为 500-800℃。当在小于或等于 500℃ 进行退火时,金属结构中的重结晶不利地困难,当在大于或等于 800℃ 进行退火时,粗糙结构生长,从而产生不正常结构,由于过高的温度使得产率变差。当退火进行小于或等于 30 分钟时,金属结构的软化不充分,当退火进行大于或等于 12 小时,金属结构不利地发生过度软化,产率变差。

[0041] 然后对所得产物进行冷拉制。在冷拉制步骤中,拉制比例范围为 10-90%。当拉制比例小于 10% 时,无法确保足够的机械强度,而当拉制比例大于 90% 时,由于过度的加工比例使得厚度冷下降的百分比不利地达到极限。为了根据最终产物的目标用途获得拉制比例或者具体的目标拉制比例范围,可以重复退火和冷拉制步骤。

实施例

[0042] 现在将参照以下实施例更详细地描述本发明。提供以下实施例仅仅是为了阐述本发明,而不应解释为限制本发明的精神和范围。

[0043] 实施例 1-14

[0044] 为了制备本发明的铜合金材料,制备如下表 1 所示的化学组成的锭料,并在 600℃

退火 6 小时,热挤出并拉制成厚 1.5mm。所得产物猝冷至室温,冷拉制并在 600℃退火 1 小时。在退火之后立即切割所得试样,然后以最高至 30% 的厚度百分比下降进行冷拉制,以获得最终样品。

[0045] 比较例 1-3

[0046] 比较例 1 的样品是购自日本三菱公司的黄铜产品(UR30),比较例 2 的样品是黄铜(铜:锌=6:4 的合金),比较例 3 的样品是纯铜。

[0047] 表 1

类型	样品编号	合金组成(重量%)				
		Cu	Zn	Mn	Ni	其它
[0048] 实施例	1	余量	36	3	1	-
	2	余量	36	3	0.1	-
	3	余量	36	3	3	-
	4	余量	36	0.5	1	-
	5	余量	36	6	1	-
	6	余量	25	3	1	-
	7	余量	36	3	1	Sn 0.2
	8	余量	36	3	1	Al 0.1
	9	余量	36	3	1	Co 0.2
	10	余量	36	3	1	Fe 0.2
	11	余量	36	3	1	P 0.04
	12	余量	36	3	1	Mg 0.05
	13	余量	36	3	1	Pb 0.03
	14	余量	36	3	1	Ca 0.1
比较例	1	余量	35	-	0.4	Sn 0.6
	2	余量	40	-	-	
	3	100	-	-	-	-

[0049] 试验例

[0050] 对测试实施例 1-14 的试样以及根据制备例获得的比较例 1-3 的样品作为样品来测试硬度、抗软化性、脱锌作用、离子洗提性质和耐海水腐蚀性,从而证实铜合金的机械性质、抗生物附着以及耐海水腐蚀性。

[0051] 为了测量硬度,采用维氏硬度测试计量计进行硬度测试。所得结果显示在表 2 中。

[0052] 为了测量抗软化性,材料以增加的加工比经受厚度下降,也就是说,放在 400℃ 的炉中,保持 30 分钟并去除厚度(最多至 70%)。采用维氏硬度微测试机来测量材料的硬度下降。结果示于表 2。从表 2 可以看出,实施例 1-14 的样品落在约 98-119Hv 的范围内。

[0053] 为了证实脱锌作用,将各个试样在 75℃ 的 CuCl_2 水溶液中浸泡 24 小时,然后取出。材料的切割表面进行抛光并蚀刻,用光学显微镜测量腐蚀厚度。表 2 和图 1 所示的结果证实相比于比较例 1 的样品,实施例 1-14 的样品的脱锌作用具有显著改善。

[0054] 进行 KS D9502 盐水喷洒测试以评价耐海水腐蚀性,采用通过将氯化钠溶解在蒸馏水中制备的盐水。试样放入盐水喷洒测试机中,以数小时的时间间隔喷洒 24 小时并取出。观察试样的腐蚀。结果示于表 2。根据裸眼测试标准,符号 ○ 表示良好,△ 表示不足,X 表示差。为了证实在海水中的铜离子洗提性质,将各个试样浸泡在装有 200mL 海水的烧杯中 24 小时,测量洗提的铜离子量。结果示于表 2。对于纯铜,洗提的铜离子量为 $693\text{mg}/\text{m}^2/\text{天}$,60% 的洗提铜离子量是 $415.8\text{mg}/\text{m}^2/\text{天}$ 。在所有实施例 1-14 的样品中,对于纯铜的 60% 的洗提铜离子量大于或等于 $415.8\text{mg}/\text{m}^2/\text{天}$,这表明样品能提供充分的抗生物附着。

[0055] 表 2

[0056]

类型	样品 编号	硬度 (Hv)	抗软化性 (Hv) (在 400℃ 退火 30 分 钟)	脱 锌 作 用 (厚 度, μm)	耐 海 水 腐 蚀 性	洗 提 的 离 子 量 ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{天}$)
实施例	1	138	100	161	○	489
	2	136	103	163	○	465
	3	143	108	79	○	457

[0057]

	4	122	98	120	○	456
	5	147	128	327	○	446
	6	139	119	101	○	497
	7	140	110	170	○	480
	8	141	103	175	○	459
	9	137	105	183	○	460
	10	138	107	204	○	472
	11	136	105	200	○	493
	12	140	101	197	○	470
	13	135	100	230	○	480
	14	138	103	221	○	469
比较例	1	140	111	427	○	486
	2	126	85	716	△	420
	3	110	70	-	-	693

[0058] 通过测试证实,相比于比较例 1-3 的样品,实施例 1-14 的样品具有相当优异的脱锌作用和良好的耐海水腐蚀性。此外,在实施例 1-14 的样品中,对于纯铜的 60% 的洗提铜离子量大于或等于 $415.8\text{mg}/\text{m}^2/\text{天}$,这表明样品满足抗生物附着的要求。

[0059] 同时,从图 2 的结果可以看出,当浸泡在海水中证实了颜色的变化。将实施例 1 的样品和实施例 6 的样品加入烧杯中,并分别标记为“实施例 #1”和“实施例 #6”。证实实施例 #1 和实施例 #6 是透明的并且无法用肉眼证实颜色的变化,而加入了比较例 1 的样品和比较例 2 的样品的“比较例 #1”和“比较例 #2”变蓝。此外,图 3 显示了浸泡 20 天之后的试样的颜色观察结果。从图 3 可以看出,实施例 1 的样品和实施例 6 的样品相比于浸泡之前没有明显不同,而比较例 1 的样品变蓝,比较例 2 的样品部分腐蚀并变灰色。

[0060] 对本领域技术人员而言显而易见的是,可以在不偏离本发明的精神或范围的情况下对本发明进行各种修改和变动。因此,本发明意图覆盖本发明的修改和变动,只要这些修改和变动在权利要求书和其等同项的范围之内即可。

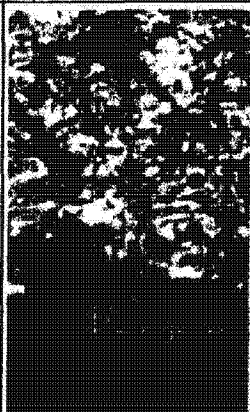
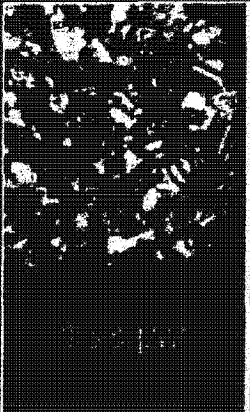
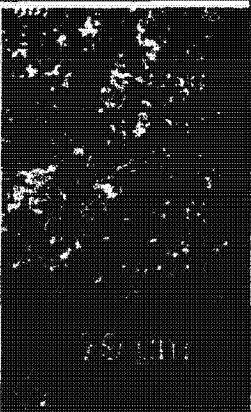

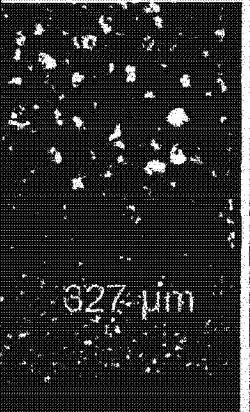
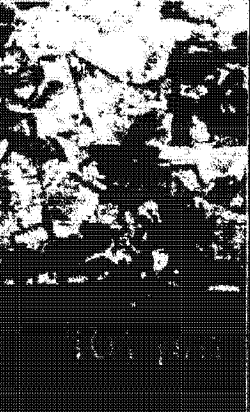
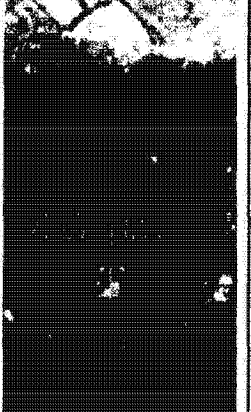
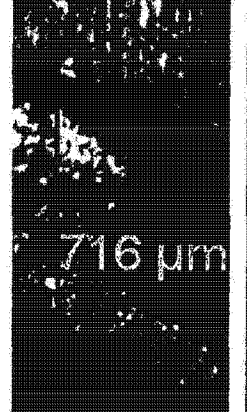
编号	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
				
放大倍数	X50	X50	X50	X50
编号	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2
				
放大倍数	X50	X50	X50	X25

图 1

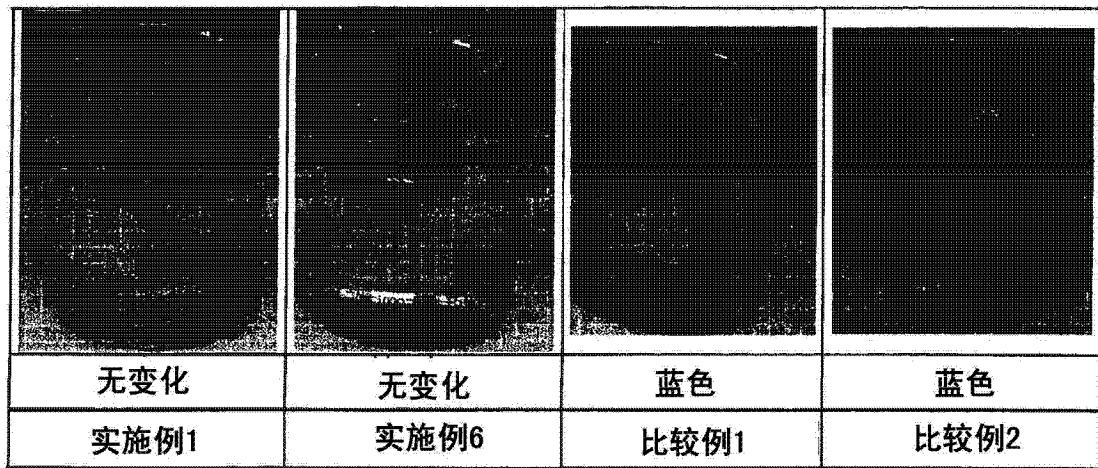


图 2

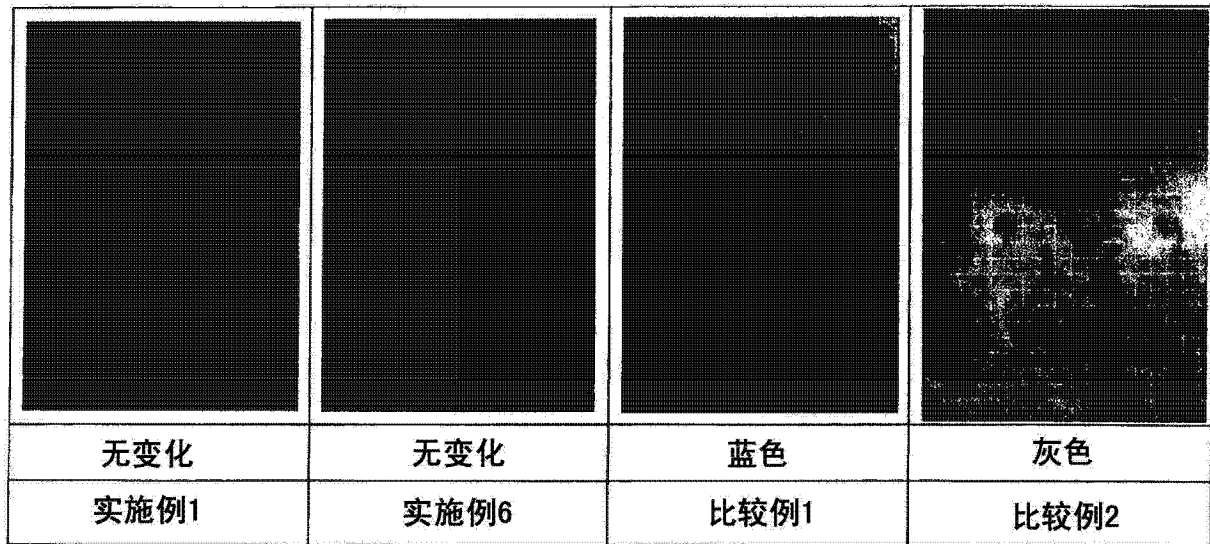


图 3