

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C22C 9/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710156653.9

[43] 公开日 2008年4月9日

[11] 公开号 CN 101157998A

[22] 申请日 2007.11.13

[21] 申请号 200710156653.9

[71] 申请人 浙江海亮股份有限公司

地址 311814 浙江省诸暨市店口镇湄池

[72] 发明人 曹建国 程建奕 赵学龙

[74] 专利代理机构 浙江翔隆专利事务所
代理人 戴晓翔

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

[54] 发明名称

含稀土锡黄铜合金

[57] 摘要

一种含稀土锡黄铜合金，属金属材料的合金化及材料防腐蚀技术领域，包括铜，锌，锡，铝，镍，锰，铈，硼，以镧、铈等轻质稀土元素为主的混合稀土金属，各组份的组成按重量百分比计分别为：铜69~71%，锡0.5~1%，铝0.1~0.5%，镍0.1~0.5%，锰0.1~0.6%，铈0.01~0.05%，硼0.002~0.02%，以镧、铈等轻质稀土元素为主的混合稀土金属0.02~0.2%，其余为锌及总量不大于0.05%的杂质，各组份的重量百分比总和为100%。本发明针对热交换器用冷凝管高耐蚀性能要求，经优化设计及多次试验比较研制而成，使合金在抗应力腐蚀破裂的能力、耐 Cl^- 、 NH_4^+ 、 S^{2-} 离子浓度高的污染水质的腐蚀能力等得到进一步提高。

1、一种含稀土锡黄铜合金，包括铜，锌，其特征在于还同时包括锡，铝，镍，锰，铈，硼，以镧、铈轻质稀土元素为主的混合稀土金属，各组份的组成按重量百分比计分别为：铜 69~71%，锡 0.5~1%，铝 0.1~0.5%，镍 0.1~0.5%，锰 0.1~0.6%，铈 0.01~0.05%，硼 0.002~0.02%，以镧、铈轻质稀土元素为主的混合稀土金属 0.02~0.2%，其余为锌及总量不大于 0.05%的杂质，各组份的重量百分比总和为 100%。

含稀土锡黄铜合金

技术领域

本发明涉及一种含稀土锡黄铜合金，属金属材料的合金化及材料防腐技术领域。

背景技术

H_{Sn}70-1、HA177-2 黄铜等铜合金具有良好的导热和耐蚀性能，因此被广泛应用于滨海电厂、舰船中热交换器用冷凝管材料。多年来为了抑制黄铜的选择性脱锌溶解，普遍采用添加微量 As 和 B 来提高耐蚀性能。但是 As 有剧毒，是一种环境不友好物质，它在生产过程中的挥发对人体健康十分有害，因此要避免使用。已有研究表明，仅添加硼并不能完全抑制黄铜的脱锌，因此进一步提高锡黄铜的耐蚀性能并找到适宜的合金化元素取代有毒的砷非常必要。而稀土可以改善铜及铜合金的耐蚀性能，但对铜及铜合金腐蚀性能的影响的研究远不如物理性能和机械性能的研究那样广泛和深入。同时，而当氨与氧共存时，氨是铜合金应力腐蚀破裂和腐蚀疲劳的敏感介质，而在热交换器空抽区铜管汽侧和支撑隔板的两侧，由于调节给水 PH 值而引入的氨的局部浓缩，冷却水中的氨含量比主凝结水（含氨量为 1-10mg/L）高出数十倍，使冷凝器铜管产生严重的氨腐蚀，腐蚀严重会引起局部泄漏。因此研究一种可以替代有毒的砷的含稀土的高耐蚀锡黄铜合金具有非常重要的意义。

目前国内外公开的一些关于锡黄铜的专利，如：85106324、

200610039282, 均是添加砷的锡黄铜。这些发明制备的锡黄铜合金均具有较好的耐蚀性能, 适于做热交换器和冷凝器管, 但它们均是以硼、铝或者以镍、锰做为添加剂的含砷锡黄铜合金材料。因此在制备过程和使用过程中不可避免对人体健康和环境有毒副作用。

发明内容

本发明的目的在于提供一种配方设计合理, 具有优良的耐 Cl⁻和 NH₃⁺离子腐蚀性能的含稀土锡黄铜合金。

本发明为含稀土锡黄铜合金, 包括铜, 锌, 其特征在于还同时包括锡 (Sn), 铝 (Al), 镍 (Ni), 锰 (Mn), 锑 (Sb), 硼 (B), 以镧 (La)、铈 (Ce) 等轻质稀土元素为主的混合稀土金属 (Re), 各组份的组成按重量百分比计分别为: 铜 (Cu) 69~71%, 锡 (Sn) 0.5~1%, 铝 (Al) 0.1~0.5%, 镍 (Ni) 0.1~0.5%, 锰 (Mn) 0.1~0.6%, 锑 (Sb) 0.01~0.05%, 硼 (B) 0.002~0.02%, 以镧 (La)、铈 (Ce) 等轻质稀土元素为主的混合稀土金属 (Re) 0.02~0.2%, 其余为锌 (Zn) 及总量不大于 0.05% 的杂质, 各组份的重量百分比总和为 100%。

在铜锌合金中加入锡 (Sn), 能在合金表面形成致密的二氧化锡保护膜, 可显著提高黄铜在海水中抗脱锌腐蚀能力, 并大大提高耐海水、耐海洋大气的腐蚀性能, 但过高则易形成锡的脆性化合物。本发明经反复试验比较及优化, 确定锡 (Sn) 含量为 0.5~1%。

在铜锌合金中加入铝 (Al), 可以使基体相的晶粒得到细化和强化, 提高材料的强度和塑性, 而且在合金表面的离子化倾向比锌大, 优先与接触介质中的氧结合形成坚固的氧化膜, 使材料的耐蚀性能得

以提高。但铝含量过高时使合金的塑性急剧降低，恶化了合金的冷加工性能。本发明经反复试验比较及优化，确定铝的含量为 0.1~0.5%。

在铜锌合金中添加镍 (Ni)元素，可提高黄铜合金强度、韧性和抗应力腐蚀破裂的能力，同时还可改善黄铜的冷、热加工性能。本发明经反复试验比较及优化，确定镍元素的含量为 0.1~0.5%。

在铜锌合金中添加锰(Mn)元素，可起固溶强化作用，能与铝、锌镍等元素协作，进一步增强材料的强度、硬度、耐磨性，提高在海水、氯化物溶液及过热蒸汽中的耐蚀性能，还能阻止黄铜脱锌。本发明经反复试验比较及优化，确定锰元素的含量为 0.1~0.6%。

在铜锌合金中添加锑 (Sb)元素，其作用在于形成 Sb_2O_3 氧化膜而阻止锌的优先溶解。但是锑在铜中的溶解度随着温度的降低而急剧减小，在其含量还不到 0.05%时，就会形成脆性的 Cu_2Sb ，呈网状分布于晶界上，使黄铜在冷、热加工时发脆。本发明经反复试验比较及优化，确定锑元素的含量为 0.01~0.05%。

在铜锌合金中添加微量的硼 (B)元素，其作用有二：首先，硼可以细化晶粒，提高黄铜的强度、硬度和耐磨蚀性能。另外，硼原子很容易填补脱锌后产生的双空位，从而堵塞锌向外扩散的通道，降低黄铜脱锌的腐蚀速率。本发明经反复试验比较、优化及参考文献资料，确定硼元素的适宜含量为 0.002~0.02%。

在铜锌合金中添加微量的稀土 (Re)元素，其作用有三：第一，稀土是强烈的脱氧剂，生成的稀土氧化物呈固相浮于液相表面，并进入渣相而被除去，从而净化铜液，达到除氧的目的；第二，稀土可以细化晶粒，从而提高合金的强度；第三，稀土化学性质活泼，还可以

在基体金属表面形成氧化物保护膜，阻止锌原子扩散，抑制铜、锌的溶解，从而提高其耐蚀性能。但稀土添加过量，对合金的力学性能、耐腐蚀性能反而有害。本发明经反复试验比较、优化及参考文献资料，确定稀土元素的适宜含量为 0.02~0.2%。

本发明针对热交换器用冷凝管高耐蚀性能要求，以铜锌合金为基础合金金属，添加少量的锡、铝、镍、锰，并加入微量元素硼、稀土以及铈，经优化设计及多次试验比较研制而成，与现有锡黄铜相比，具有以下突出优点和积极效果：

1. 是一种高耐蚀锡黄铜材料，能够满足热交换器用冷凝管材的需要，特别适合于用作热交换器和冷凝管。
2. 通过复合添加稀土、铈等微量元素，替代了高毒性的砷元素，并提高了合金的耐含 Cl^- 、 NH_4^+ 、 S^{2-} 海水腐蚀性能。
3. 在 HSn70-1 合金的基础上，加入硼、镍、锰、铝等微量元素，使合金在抗应力腐蚀破裂的能力、耐 Cl^- 、 NH_4^+ 、 S^{2-} 离子浓度高的污染水质的腐蚀能力等到进一步提高，其适用范围比 HSn70-1A 和 HSn70-1B 更为广泛。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 制备的含稀土锡黄铜在 NaCl (3.5%) 溶液中腐蚀形貌 SEM 及 X 射线能谱分析，其中：a 为腐蚀形貌；b 为 X 射线能谱线扫描分析。

图 2 是本发明实施例 1 和 2 制备的两种含稀土锡黄铜在 NaCl (3.5%) + NH_4Cl (0.5mol/L) 溶液中腐蚀形貌 SEM 及 X 射线能谱分析，其中：a 和 b 分别为实施例 1 的腐蚀形貌和 X 射线能谱线扫描分

析，c 和 d 分别为实施例 2 的腐蚀形貌和 X 射线能谱线扫描分析。

具体实施方式

以下将本发明 2 个实施例与目前市场上常规产品 HSn70-1A(即对比例 1)和 HSn70-1B (即对比例 2) 两个对比例各组份的组成(见表 1)及在不同腐蚀介质中的耐腐蚀性能指标对比列表如下(见表 2)，以进一步说明本发明的优异性能。

表 1 实施例与对比例的化学成分

| | 化学成分 (wt%) | | | | | | | | | |
|-------|------------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|----|
| | Cu | Al | Sn | Ni | As | B | Mn | Sb | RE | Zn |
| 实施例 1 | 70 | 0.45 | 1 | 0.15 | - | 0.003 | 0.56 | 0.03 | 0.05 | 余量 |
| 实施例 2 | 70 | 0.45 | 1 | 0.15 | - | 0.003 | 0.56 | 0.03 | 0.1 | 余量 |
| 对比例 1 | 70.1 | - | 0.98 | - | 0.054 | - | - | - | - | 余量 |
| 对比例 2 | 69.9 | - | 1.02 | - | 0.047 | 0.009 | - | - | - | 余量 |

表 2 实施例与对比例在不同介质中的静态腐蚀速率 (mm/a)

| | NaCl (3.5%) 中的腐蚀速率 | NaCl (3.5%) + Na ₂ S (1g/L)中的腐蚀速率 | NaCl (3.5%) + NH ₄ Cl (0.5mol/L)中的腐蚀速率 |
|-------|-----------------------|---|--|
| 实施例 1 | 0.0088 | 0.0023 | 0.23948 |
| 实施例 2 | 0.0115 | 0.0021 | 0.18110 |
| 对比例 1 | 0.058 | 0.045 | 0.288 |
| 对比例 2 | 0.020 | 0.021 | 0.263 |

从表 2 可以看出，由实施例 1 和 2 制备的含稀土锡黄铜，其耐蚀性能均好于普通的含砷锡黄铜 HSn70-1A 及 HSn70-1B。

本发明不局限于上述实施例，在实际应用时，可根据锡黄铜冷凝管在不同水质使用场合，选择上述实施例中的不同配比，或除上述各实施例以外的不同配比，但均不以任何形式限制本发明的范围。

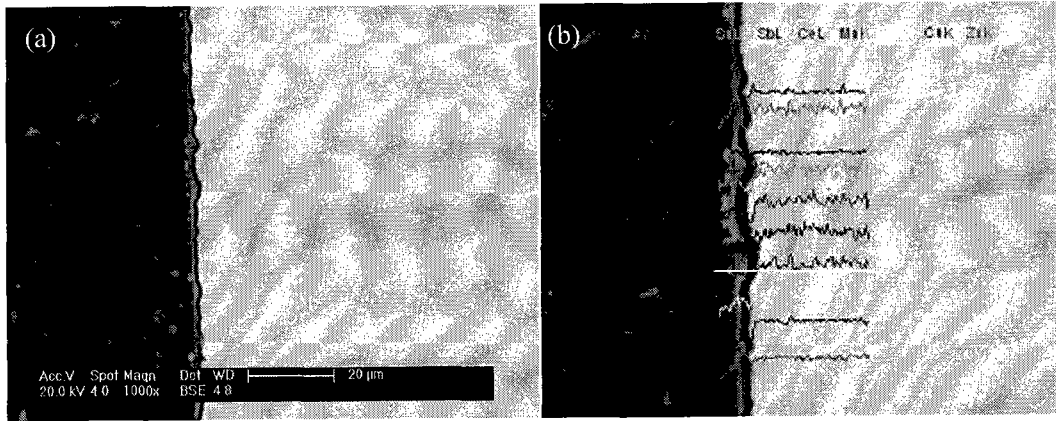


图 1

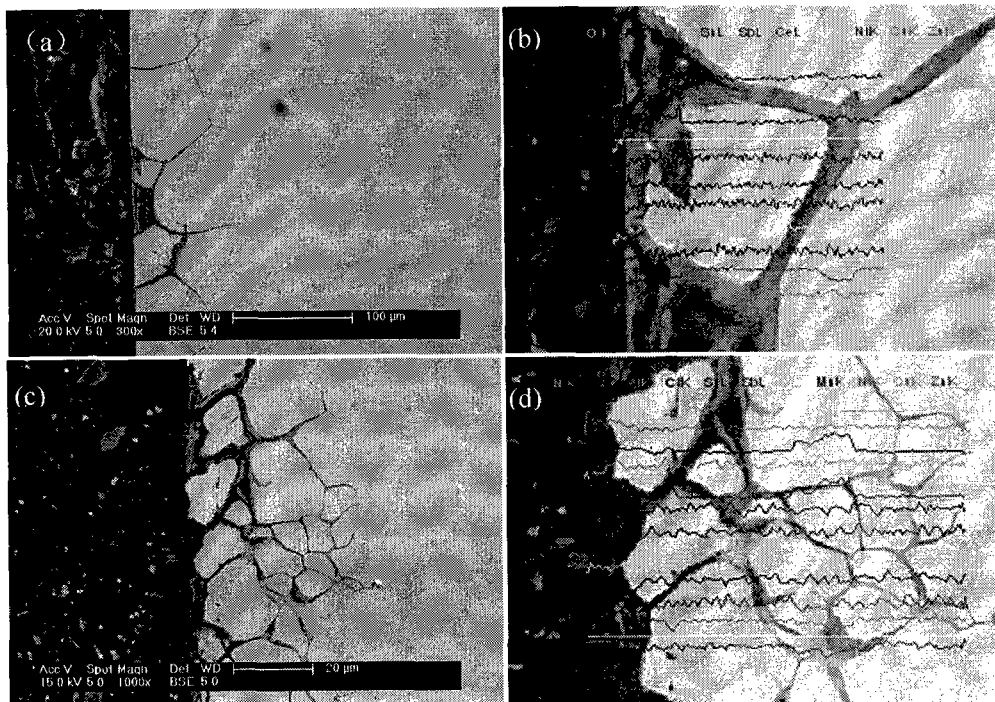


图 2