



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103635597 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 23

(21) 申请号 201280028440. 7

(22) 申请日 2012. 04. 24

(30) 优先权数据

61/478, 749 2011. 04. 25 US

13/302, 374 2011. 11. 22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/034804 2012. 04. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/148912 EN 2012. 11. 01

(73) 专利权人 尼必可股份有限公司

地址 美国印第安纳

(72) 发明人 B·L·劳伦斯

(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 李跃龙

(51) Int. Cl.

G22C 9/04(2006. 01)

G23C 8/40(2006. 01)

(56) 对比文件

Jean-Francois Nowak et al. Brass Sulphidation by Hydrogen Sulphide and Sulphur Vapour at low Pressure: Morphological and Kinetic Aspects. 《Corrosion Science》. 1977, 第 17 卷 (第 7 期),

审查员 刘锦霞

权利要求书1页 说明书6页 附图10页

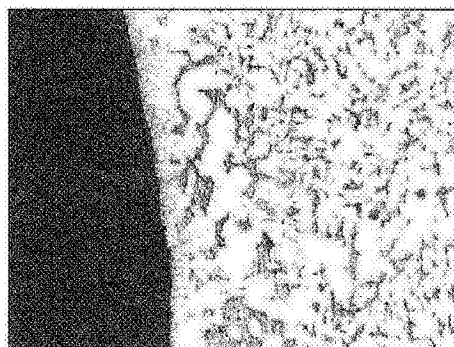
(54) 发明名称

铜锌合金的加硫处理

(57) 摘要

通过在部件的表面处产生富金属硫化物阻挡层制备了展现了优异的抗脱锌腐蚀和应力腐蚀开裂的黄铜部件, 而没有或具有降低的腐蚀抑制添加剂的需要。所公开的黄铜部件展现了通过标准化测试所确定的抗腐蚀性, 其产生了小于 200 微米的深度的脱锌渗透且没有展现应力腐蚀开裂。

D2R测试后显示了保护性吸收的硫层的显微组织视图



1. 制造抗腐蚀黄铜部件的方法,其包括:

将成品黄铜部件的表面与含有不稳定硫的气态气氛接触,其中使该黄铜部件的表面与气态气氛在升高的温度下接触足以形成厚度为9微米至12微米的富金属硫化物层的时间,并且其中该部件为通过根据ISO 6509 标准化水腐蚀测试所确定的抗腐蚀的,其产生了小于200微米的深度的脱锌渗透,且没有展现应力腐蚀开裂。

2. 根据权利要求1的方法,其中该升高的温度为500 °F (260°C)–1500 °F (815.6°C)。

3. 根据权利要求1的方法,其中该升高的温度为900 °F (482.2°C)–1200 °F (648.9°C)。

4. 根据权利要求1的方法,其中该升高的温度为1050 °F (565.6 °C) 至1150 °F (621.1°C)。

5. 根据权利要求1的方法,其中该升高的温度为1075 °F (579.4°C)–1125 °F (607.2°C)。

6. 根据权利要求1的方法,其中该时间为至少15分钟。

7. 根据权利要求1的方法,其中通过硫酸氢钾的燃烧产生了该含不稳定硫的气态气氛。

8. 根据权利要求1的方法,其中该含不稳定硫的气态气氛包含硫化氢。

9. 根据权利要求1的方法,其中该含不稳定硫的气态气氛包含痕量或更少的氧。

铜锌合金的加硫处理

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请按照美国 35U. S. C. § 119(e), 要求提交于 2011 年 4 月 25 日, 题目为“铜锌合金的加硫处理”(SULFUR TREATMENT FOR COPPER ZINC ALLOYS) 的美国临时专利申请 No. 61/478, 749 的优先权, 其通过引用全文并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及由抗脱锌的铜锌合金制造的部件或制品。

[0004] 相关技术的说明

[0005] 在侵蚀性环境中含有大于约 15 重量 % 的量的锌的铜合金对于脱锌腐蚀和应力腐蚀开裂是敏感的。脱锌腐蚀和应力腐蚀开裂对于水化学物质可促进在合金中的富锌成分或相的氧化性侵蚀的管道部件特别是问题, 其导致了由于服役中的失效引起的高成本的修理。

[0006] 产生抗脱锌腐蚀和应力腐蚀开裂的铜锌合金的常规技术包括降低锌含量, 和 / 或添加抑制脱锌腐蚀和应力腐蚀开裂的成分。降低锌含量一般需要提高铜含量和提高该合金的成本。添加脱锌抑制成分可导致不希望的产品健康风险且不会充分保护该合金免受腐蚀。而且, 许多脱锌补救方法经常需要特殊的合金加工步骤或热处理, 其提高了由该合金制造产品的相关成本和难度。

[0007] 一般来说, 通过将锌含量保持低于约 15 重量 % 可降低脱锌, 且通过添加约 1 重量 % 的锡可将脱锌最小化, 如采用船用黄铜 (C44300) 和海军黄铜 (C46400) 所进行的。

[0008] 添加小于约 0.1 重量 % 的砷、锑或磷提供了铜锌合金抵抗脱锌的进一步保护, 假如该合金具有单 α 相组织。

[0009] 作为普遍的规则, 随着提高的锌含量, 抗腐蚀性下降。小于约 15% 的锌含量的降低在降低脱锌腐蚀方面是有益的。

[0010] 经常必须对采用脱锌抑制剂例如砷、锡、锑和磷处理的铜锌合金进行热处理以产生对抗腐蚀性必要的组织改变。如果其通过了产生小于 200 微米深度的脱锌渗透的标准化测试且没有显示应力腐蚀开裂, 则认为该最终产品为抗腐蚀的。受抑制的铜锌合金需要准确的化学组成和过程控制, 其并不总是在没有扩展破坏性的测试的情况下在最终产物中容易证实。

[0011] 含硅铜锌合金 (C69300 和 C87850) 展现了异常的抗腐蚀性。这些合金含有硅、磷和约 21 重量 % 的相对低的锌含量, 提供了不依赖特殊热处理的合金。但是, 与具有高锌含量的其他黄铜相比, 这些含硅合金是相对昂贵的。

[0012] 因为锌比铜和锡较不昂贵, 在该工业中认为黄铜中的锌含量是重要的, 所以一般提高锌的百分数降低黄铜材料的成本。而且, 已报道接近 40% 的高的锌含量提高黄铜的自由机加工性能。随着锌含量下降, 不含铅或其它添加剂, 例如铋、硅和 / 或磷的黄铜较难机加工。

[0013] 许多“不含铅”的黄铜, 不论是受抑制的还是不受抑制的, 均展现了用于区分抗腐

蚀的铜锌合金与被认为不抗腐蚀的这些铜锌合金的紧邻 200 微米深度限制的抗腐蚀性。该边界抗腐蚀性限制了在某些应用中这些合金的有用性。

[0014] 可使具有较高的锌含量(例如约 15 重量%-约 35 重量%)的铜锌合金展现合理地良好冷加工性能。当解决机加工和腐蚀课题时,该冷加工合金为压制连接管道部件的良好候选者。

[0015] 表 1 提供了可商业获得的某些著名的不含铅的黄铜的列表。这些合金的大多数具有近 40 重量%的相对高的锌含量,以改善机加工。在某些合金中使用了砷和锡以改善抗腐蚀性。

[0016] 表 1

[0017]

黄铜不含铅合金的化学组成(名义%)								
	铜	铅	锡	铁	镍	铝	砷	锌
CW509 02-CuZn40(C27450)	60	<0.2	<0.2	<0.3	<0.3	<0.05	-	40
CW510L-CuZn42	58	<0.2	<0.3	<0.3	<0.3	<0.05	-	42
CW511L-CuZn36A s	62	<0.2	<0.1	<0.1	<0.3	<0.1	0.02- 0.15	38
C44300	71	<0.07	1	-	-	-	0.04	28
C46400	60	<0.2	0.7	-	-	-		39.2
C46500	60	<0.2	0.7	-	-	-	0.04	39.2

[0018] 硫不是黄铜的传统元素。但是,最近提出来将硫基黄铜作为加铅黄铜的替代。据报道,一日本公司正在申请该合金的专利且此时正在进行性能测试。非常类似磷,将硫添加入该合金以细化晶粒组织且将破坏机加工屑。

[0019] 发明概述

[0020] 本发明的某些实施方案涉及黄铜部件,其在该部件的表面处具有富金属硫化物的阻挡物。

[0021] 在本发明的某些实施方案中,通过使该部件的表面与含有不稳定硫的流体接触制备抗腐蚀的黄铜部件。在特别的实施方案中,该包含不稳定硫的流体为硫酸溶液。在某些其它实施方案中,该含有不稳定硫的流体为富硫气氛。

附图简介

[0022] 图 1 为显示未经如本文中所描述的处理的黄铜(C46400)棒的表面显微组织的照片。

- [0023] 图 2 为未经如本文中所描述的处理的另一黄铜 (C46400) 棒的表面显微组织的照片。
- [0024] 图 3 显示了经如本文中所描述的处理的 PEX C37700T 形物 (tee) 和未经处理的比较。
- [0025] 图 4a 和 4b 为黄铜金属的经加硫处理的表面的近视图。
- [0026] 图 5 为显示了经处理的 C46400、硫化物基的层的表面显微组织的照片。
- [0027] 图 6 显示了脱锌测试后加硫处理的黄铜与脱锌测试后未处理的黄铜的比较。
- [0028] 图 7 为显示经如本文中所描述的加硫处理的黄铜样品的小于 5 微米的腐蚀渗透深度的照片。
- [0029] 图 8 为显示未经加硫处理的黄铜样品的超过 200 微米的腐蚀渗透深度的照片。
- [0030] 图 9 为显示含有 38% 的锌的经加硫处理的 C37700 黄铜 T 形物配件 (tee fitting) 的照片, 其没有展现在暴露于标准脱锌化学测试暴露之后的腐蚀影响的证据。
- [0031] 图 10 为显示经加硫处理的 C37700 黄铜当经受应力腐蚀开裂测试时没有展现任何开裂的照片。
- [0032] 图 11 为显示了未经处理的 C37700 黄铜当经受应力腐蚀开裂测试时产生应力腐蚀开裂的照片。
- [0033] 图 12 为在 C37700 黄铜柱上的硫化层的表面研究的俄歇电子谱照片。
- [0034] 图 13 为在 C37700 黄铜柱上的硫化层的俄歇电子谱深度曲线图。
- [0035] 图 14 为 C37700 黄铜柱上的硫化层的横截面的 1500X 背散射电子 (BSE) 图像。
- [0036] 图 15 为图 3 中的区域 1 的能谱 (EDS)。
- [0037] 图 16 为图 3 中的线 2 的能谱。
- [0038] 图 17 为具有黄铜部件的阀的横截面视图。
- [0039] 图 18 为具有黄铜配件的管组件的截面正视图。
- [0040] 图 19 为具有黄铜部件的龙头的透视图。
- [0041] 优选实施方案的描述
- [0042] 如本文中所使用的, 术语“黄铜”涵盖含有至少 50% 的铜和约 5%- 约 45% 的锌的合金。
- [0043] 术语“成品黄铜部件”意指例如通过铸造、挤压或锻造, 例如由黄铜制造的管道部件的制品。
- [0044] “富金属硫化物阻挡物”意指在成品黄铜部件表面处的材料层, 其具有金属硫化物含量, 该金属硫化物含量与该成品黄铜部件的下面块体或主体定性和 / 或定量地不同, 如通过俄歇电子谱、溅射深度分布图、带有能谱的扫描电子显微镜和 / 或背散射电子成像以本文中所描述的实施例一致的方式所确定的。
- [0045] 本文中所使用的术语“流体”意指可压缩的流体, 例如液体或气体。
- [0046] 术语“不稳定硫”指的是流体中的硫化合物, 其可在成品黄铜部件的表面处与金属反应以在例如本文中所公开的适合条件下制备抗腐蚀的部件。
- [0047] 表述“产生小于 200 微米深度的脱锌渗透的标准化测试”意指国际标准化组织的方法 ISO6509 (ISO1981)。
- [0048] 术语“压制连接管道部件”意指其中利用机械压制工具通过将部件推到一起以产

生足够的力使部件接合到管而获得与管的连接的管道部件。压配合技术依赖于压缩强度和压缩以形成管道连接。压制管道部件经常采用也被压缩来产生永久密封的密封环。

[0049] 术语“富硫气氛”意指含有充足的浓度或分压的含有不稳定硫的化合物的气态流体,所述化合物用于当在合适的条件,例如本文中公开的这些条件下,使该黄铜部件的表面与富硫气氛接触时,在黄铜部件的表面处产生富金属硫化物的阻挡物。

[0050] 一般来说,根据本发明所处理的黄铜部件为展现了优异的抗脱锌腐蚀和应力腐蚀开裂的廉价黄铜部件。因此,黄铜部件具有,且由具有相对高的锌含量,例如至少 15 重量%,或至少 33 重量%,或至少 40 重量%的合金制备。但是,可采用本发明的技术以获得使用具有较低的锌含量,例如 5 重量%-15 重量%的黄铜部件的有益结果。

[0051] 根据本发明的某些实施方案,可在不添加腐蚀抑制添加剂,例如砷、锡、锑和磷的情况下获得展现了优异的抗脱锌腐蚀和应力腐蚀开裂的廉价黄铜部件。不仅如此,在某些实施方案中,可根据本发明的处理有益地用在由含有有效量的腐蚀抑制添加剂例如砷、锡、锑和磷的合金所制备的黄铜部件上。

[0052] 该黄铜部件和用来制备本发明的黄铜部件的合金可任选地含有至多 0.25 重量%(例如 0.05 重量%-0.25 重量%)的量的铅。可以 0.5 重量%-1.5 重量%的量任选地纳入锡。可任选地以 0.05 重量%-0.15 重量%的量采用砷、锑和 / 或磷。

[0053] 可通过使成品黄铜部件的表面与含有不稳定硫的流体接触,制备在该部件的表面处具有金属硫化物阻挡物的黄铜部件。所产生的阻挡物使该部件抗脱锌氧化和 / 或应力腐蚀开裂。含有不稳定硫的合适的流体包括硫酸溶液和富硫气氛。

[0054] 用于处理成品黄铜部件以赋予抗腐蚀性的合适的条件包括于升高的温度下将该部件浸入高度浓缩的硫酸浴(例如水溶液中 40 重量%的硫酸)中持续合适的时间段。一般来说,较高的浓度和较高的温度需要较短的处理时间,而较低的浓度和 / 或较低的温度需要较长的处理时间。适合的处理温度为约 150 °F -210 °F,例如 170 °F -190 °F,170 °F -185 °F,或 179 °F -181 °F。取决于该酸浓度和浴温度,合适的处理段可为约 30 分钟 -24 小时。可使用的其它液体溶液包括溶解的硫化氢、碱金属硫化物和 / 或碱土金属硫化物。

[0055] 可在本发明的过程中采用的合适的富硫气氛包括通过硫酸氢钾和 / 或包含硫化氢的气态混合物的燃烧所产生的气态混合物。为了加速该处理过程,将黄铜部件的表面与富硫气氛在升高的温度下接触,且持续足够的时间以在该黄铜部件的表面处引起含硫化合物与金属之间的反应。合适的处理温度为约 500 °F - 约 1500 °F,例如 1100 °F -1400 °F,1150 °F -1350 °F,或 1275 °F -1325 °F。合适的处理时间可取决于气氛中的不稳定硫化合物的种类、一种或多种不稳定硫化合物的浓度、和处理温度。合适的处理时间可为约 15 分钟 -1 小时。富硫、无氧气氛,包括真空和惰性气体,似乎改善硫 - 金属反应,降低反应时间和温度,且提高了硫的吸收渗透。

[0056] 可将本发明的方法的黄铜部件的实施例有益地用于包括设计用作管道产品的不同部件上,包括:阀部件,例如把手 12、外壳 14、主轴 16 和 / 或阀 10(图 17)的关闭构件 18;管道配件,例如接头 20 和 / 或连接管部分 24、26、28(图 18)的弯管 22;和 / 或龙头部件,例如阀把手 32、本体 34、龙头 30(图 19)的喷管 36 和 / 或喷头 38。

[0057] 期望所公开的含有铅的铜合金的加硫处理提供具有关于最终使用的部件的铅浸出的益处。该益处对含铅合金或那些具有低铅含量但仍保持不期望水平的到可携带水中的

铅浸入的那些无铅合金是特别重要的。预期与产生抗腐蚀金属硫化物相关的益处对产生抗氧化的硫化铅部件来说是同等重要的。该更加稳定的硫化铅成分较不可能受侵蚀性的水影响。而且,合金的富锌和偏析 (segregate) 铅部件的抗腐蚀性的组合益处提供了降低到可携带水中的铅浸入的优异优点。

[0058] 通过考虑本发明以下的非限制性的说明实施例,可获得对本发明的更好的理解。

[0059] 材料比较:

[0060] 将挤压状态的 C46400 棒用于经处理的和未经处理的黄铜的基础材料的比较(参见表 1)。比较了经处理的和未经处理的棒的显微组织。然后进行脱锌测试以确定抗腐蚀性。

[0061] 也处理了 PEX C37700 配件用于比较。

[0062] 图 1 显示了未经处理的 C464400 显微组织的表面视图。

[0063] 图 2 显示了未经处理的 C464400 的整体显微组织(横截面视图)。

[0064] 图 3 显示了经处理的和未经处理的 PEX C37700T 形物的比较。

[0065] 图 4a 和 4b 为经加硫处理的表面的近视图。

[0066] 图 5 显示了经处理的 C46400、硫化物基层的表面显微组织视图。

[0067] 图 6 显示了在脱锌测试之后经处理的和未经处理的表面的比较。

[0068] 结果

[0069] 抗脱锌腐蚀性(DZR)测试显示了在试样运行中腐蚀渗透的一致性降低。用上述确定的浴处理的大多最近期的试样提供了小于 5 微米(图 7)的腐蚀渗透深度。未经处理的 C46400 试样一致地具有大于 200 微米(DZR 的最大允许的深度)的脱锌渗透(图 8)。

[0070] 为了证实抗腐蚀性,将含有 38% 锌的 C37700 黄铜的 PEX T 形物配件暴露于标准脱锌化学测试暴露中,没有腐蚀侵蚀的证据。该产品测试是在也显示了抗脱锌腐蚀(图 9)的较早的材料试样测试之后。

[0071] 然后,进行应力腐蚀开裂测试以比较经硫化的和未经硫化的 C37700 黄铜的抗腐蚀性。该结果表明经硫化处理的部件没有开裂而未经硫化的部件发生了应力腐蚀开裂(图 10-11)。

[0072] 对经炉硫化处理的一个 C37700 黄铜柱进行分析。要求对该柱的平坦端部上的黑化区域进行分析以确定硫化层的厚度、组成和组成分布。

[0073] 分析:

[0074] 使用锯手动将该柱的端部切成段。采用俄歇电子谱(AES)分析了该黑化的端部。AES 为能够探测除了 H 和 He 之外的所有元素的元素分析技术且具有 ~ 0.1 原子%的名义探测极限。光谱干扰(spectral interferences)可抑制相对低浓度的某些元素的探测。该测量的选样容积具有 ~ 10nm 的深度和直径 ~ 500 μ m 的分析面积。定量的方法假设该选样容积是均匀的,实际很少这样;因此,提供了相对元素组成的表作为比较相似的试样且鉴定污染物的方法,且并不意在提供精确的组成数据。通过使用与未知的试样具有类似组成的良好表征的参比材料,可获得准确的定量数据。通过将 AES 分析和具有 3.5keV 的 Ar⁺ 离子束的同时的溅射蚀刻组合获得了组成分布(也称为溅射深度分布(SDP))。深度范围是 SiO₂ 溅射速率的参照。报告了在该相对范围上的深度范围,因为所有的元素/化合物以不同的速率溅射。相对溅射速率对相似试样的比较是有用的。使用与未知试样组成相似的已知或

可测量的厚度的参比材料可确定更准确的溅射速率。溅射蚀刻可引起在多元素系统中的明显的组成改变。所有的元素具有不同的溅射速率,因此“差分溅射”可消耗一种或多种成分元素的膜。

[0075] 将该涂层放置在环氧树脂上,采用金刚石膜研磨,打磨,且抛光。将经打磨的横截面涂覆金(Au)的薄($\sim 12\text{nm}$)涂层以促进伴随有能谱的扫描电子显微镜(SEM/EDS)的分析。SEM图像描绘了该试样表面的形貌特征。在 25keV 下进行SEM成像。也采用了背散射电子(BSE)成像。BSE成像的对比度对原子数和密度是敏感的;因此,较重的元素和化合物似乎在图像中较轻的元素和化合物更明亮。

[0076] EDS为能够探测除了H、He、Li和Be之外的所有元素的元素分析技术,具有 $\sim 0.1\%$ 的探测极限。光谱干扰可阻碍相对低浓度的某些元素的探测。选样容积取决于SEM的加速电压,名义上的分析容积近似为在 20keV 时的 $\sim 1\mu\text{m}$ 直径的球。较低的加速电压产生了较小的选样容积。当选样容积为均匀的,且该化合物不含有碳或氮时,定量精度是良好的。通过沿着线在每一个点处获得光谱产生了EDS线扫描。

[0077] 表 2

[0078]

图	分析的说明
12	在 C37700 柱上的硫化层的 AES 表面分析
13	在 C37700 柱上的硫化层的 AES 溅射深度分布
14	在 C37700 柱上的硫化层的横截面的 1500X BSE 图像
15	图 3 中区域 1 的 EDS 谱
16	图 3 中线 2 的 EDS 线扫描

[0079] 结果与解释

[0080] 表 3:通过 AES 分析所确定的硫化层的相对元素的表面组成

[0081] 【原子%】

[0082]

C	N	O	F	Si	S	Cl	Ca	Cu	Zn	Pb
53	1.0	10	1.0	6.1	3.6	0.8	< 0.1	1.1	18	4.6

[0083] 表 4: 通过 EDS 分析所确定的硫化层的相对元素的组成

[0084]

组成类型	C	Al	Si	S	Cu	Zn	Au*
重量%	5.0	0.2	0.2	26	41	25	3.1
原子%	18	0.3	0.3	35	28	17	0.7

[0085] * 来自经抛光的横截面上的导电层

[0086] 整体观察:

[0087] 一层厚度为约 $9\mu\text{m}$ - $12\mu\text{m}$ (参见图3)不等。

[0088] 一 AES 溅射深度分布和 EDS 线扫描均表明该黄铜上的层为硫化锌(ZnS)。该组成似乎随着厚度有些变化。在 EDS 线扫描中,该硫似乎在某种程度上并不存在于黄铜块体中;但是,重要的是要记住有 $1\mu\text{m}$ 分析容积,其限制了采用 EDS 线扫描的空间分辨率。

不受抑制的黄铜 (C46400) - 挤压状态的表面显微组织

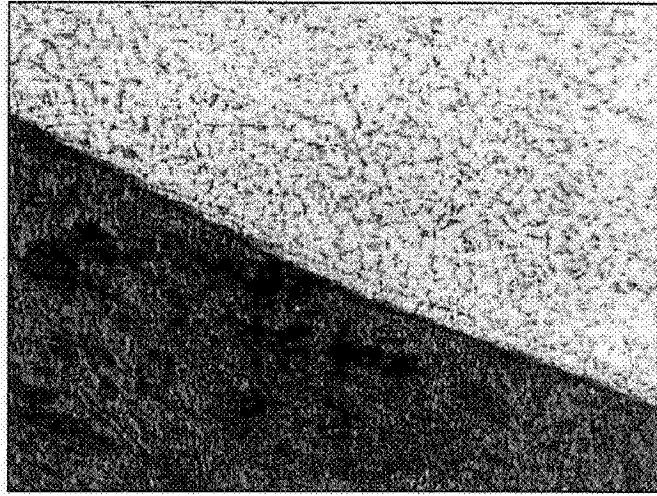


图 1

C46400黄铜-不同合金相的显微组织的近视图

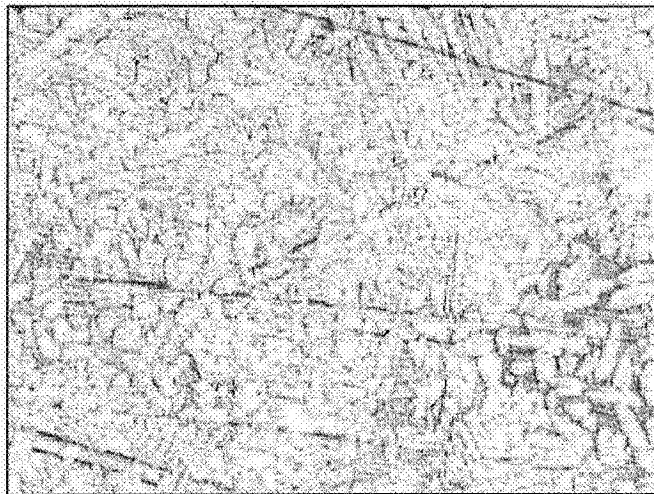


图 2

PEX C37700加铅黄铜

左：经加硫处理的 右：未经处理的

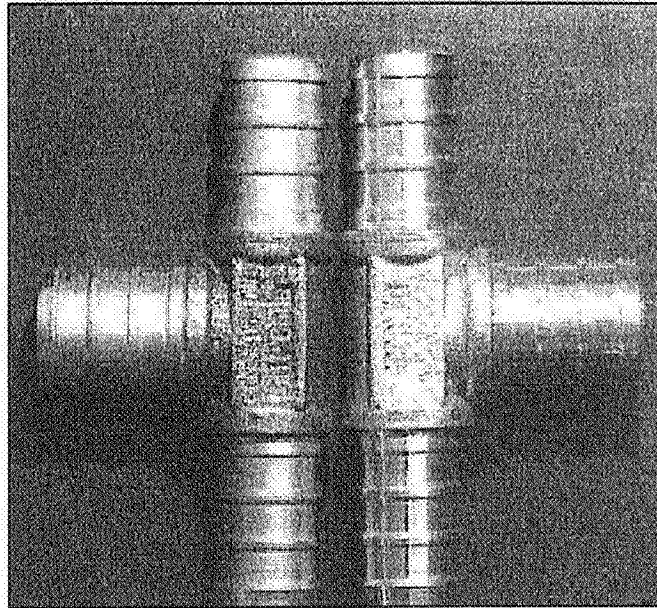


图 3

经锡-硫表面处理的C46400-表面视图

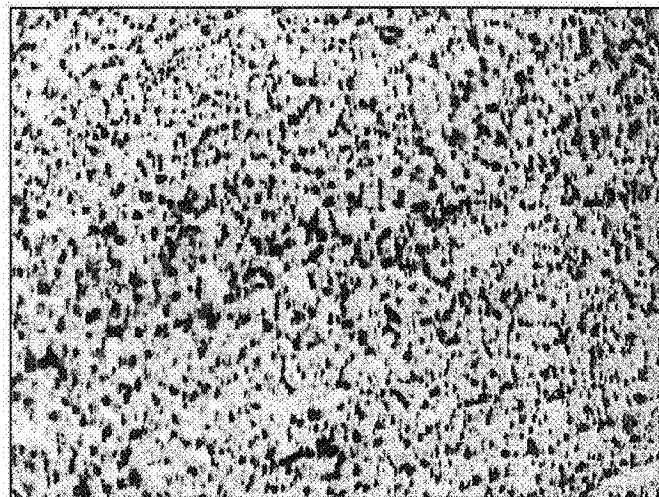


图 4A

经锡-硫表面处理的C46400-表面的近视图

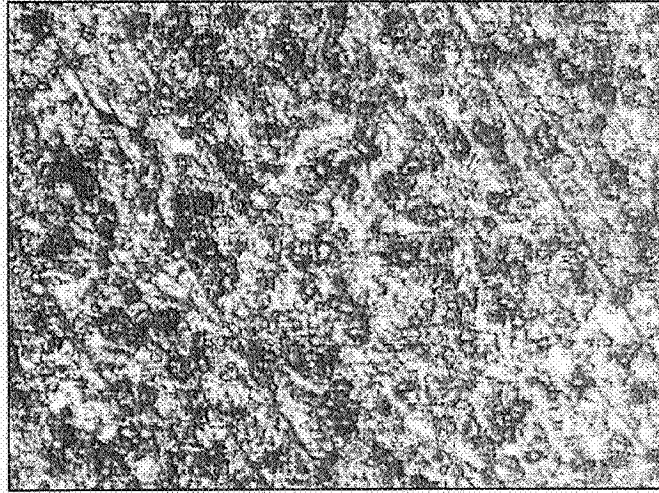


图 4B

后处理的表面硫化物层

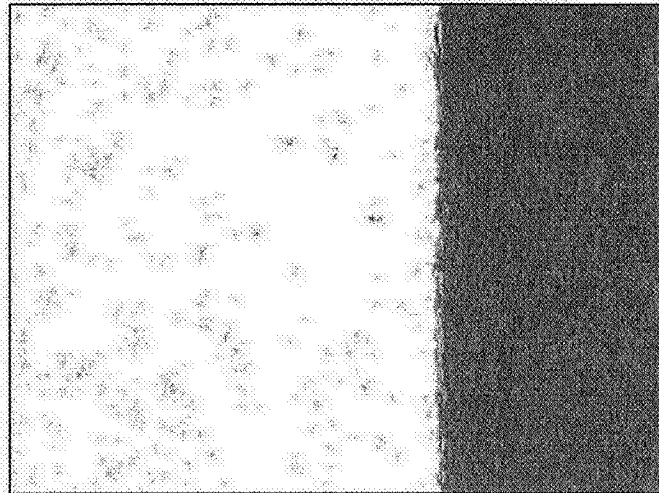


图 5

脱锌测试后的表面条件比较

左：未表面处理 右：硫基表面处理

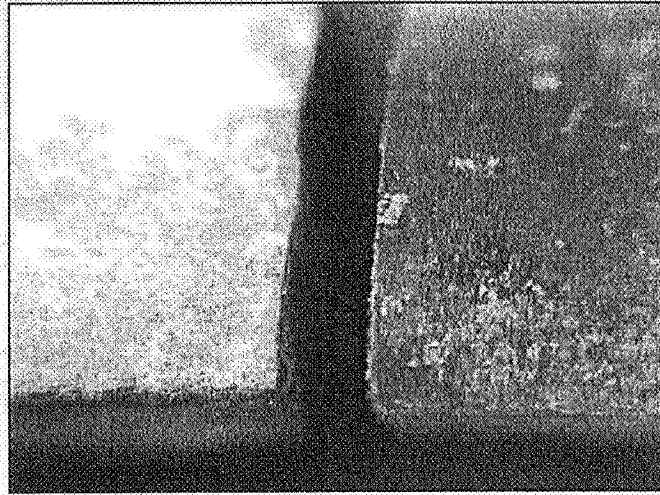


图 6

暴露于脱锌测试溶液的经
表面处理C46400的横截面

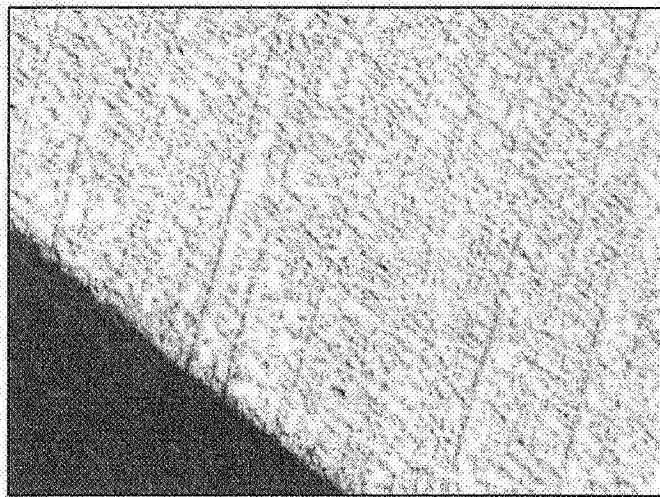


图 7

暴露于脱锌测试溶液的未经
表面处理的C46400横截面

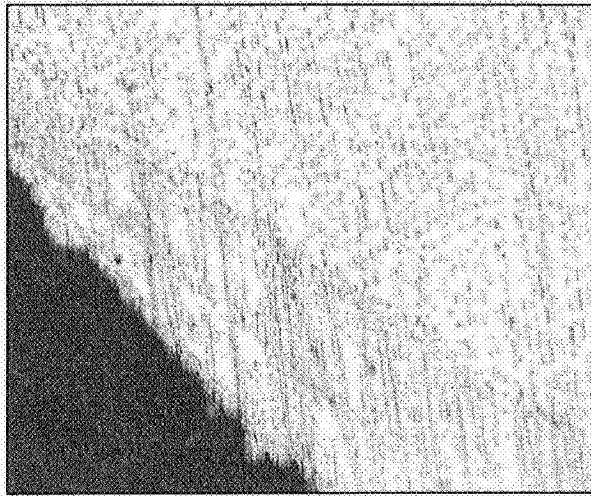


图 8

D2R测试后显示了保护性
吸收的硫层的显微组织视图

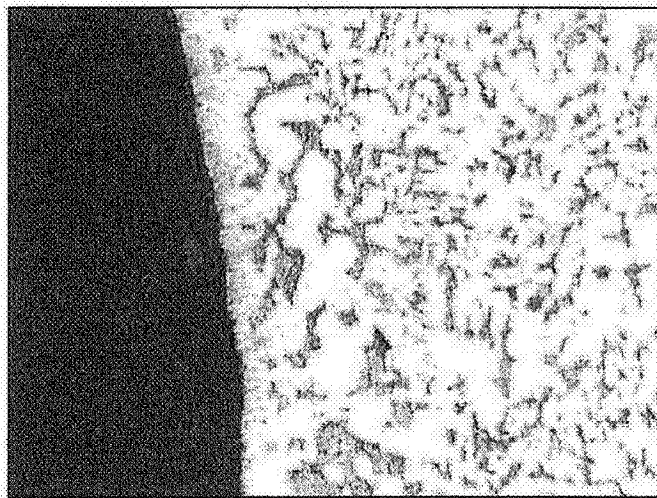


图 9

在配件的差的表面上的未处理的C3770PEX T形物后测试的应力腐蚀开裂

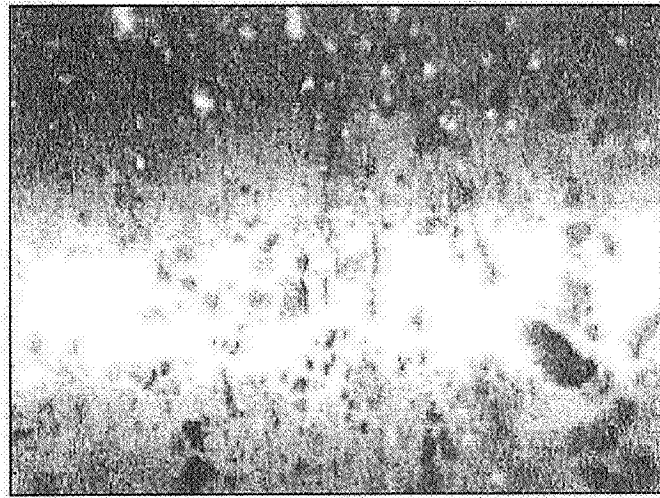


图 10

加硫处理的C37700 PEX T形物-后测试-无应力腐蚀开裂

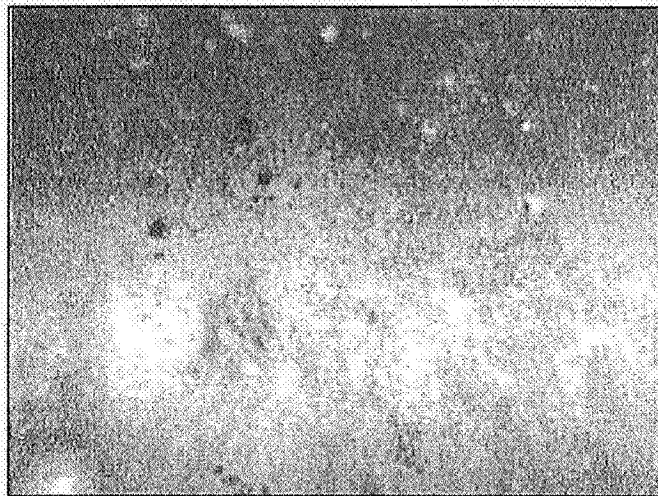


图 11

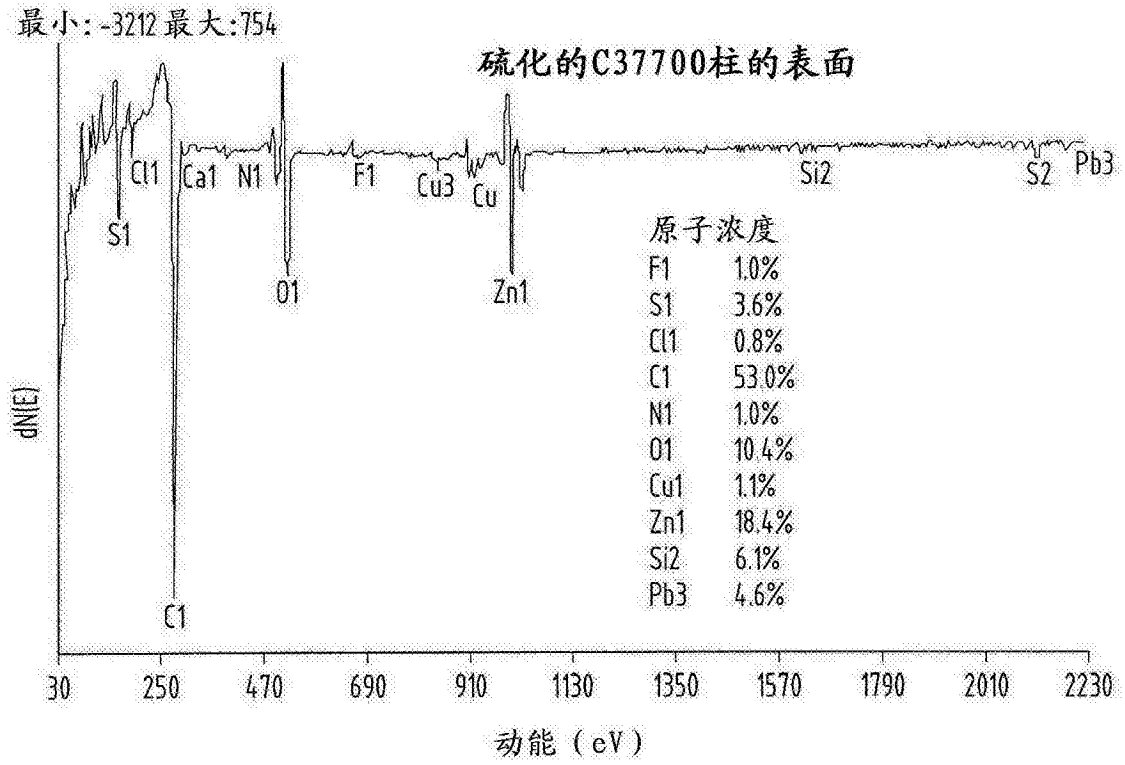


图 12

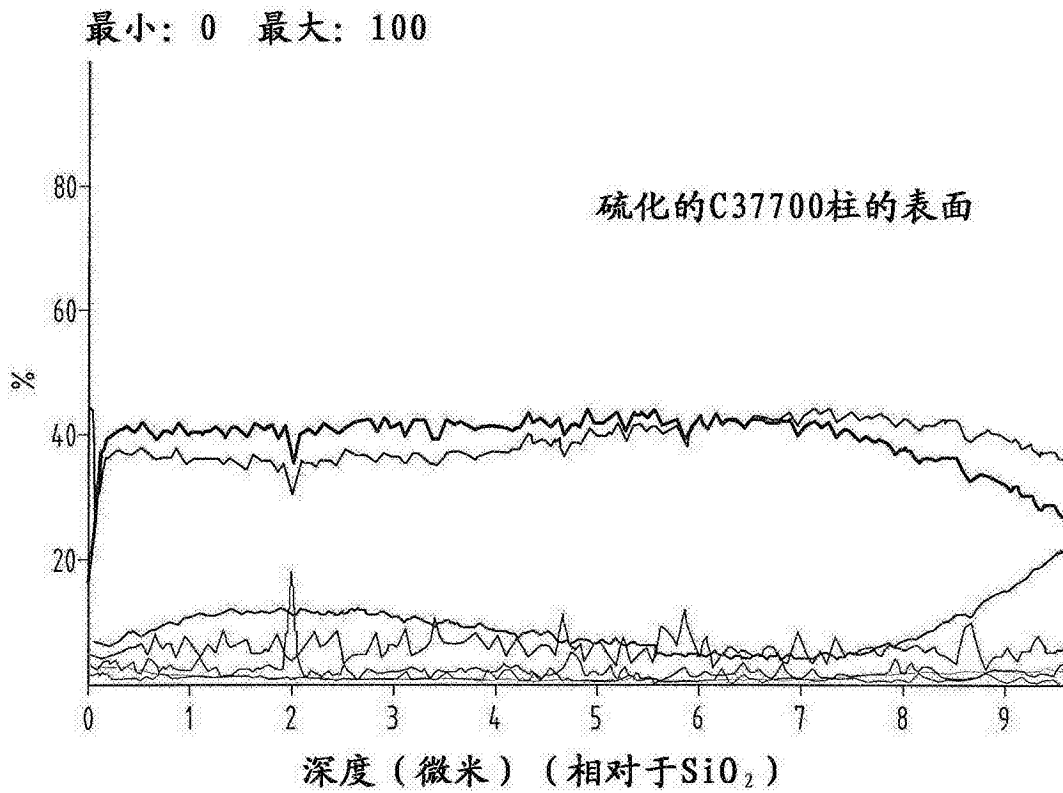


图 13

C7700柱的横截面表面BSE图像

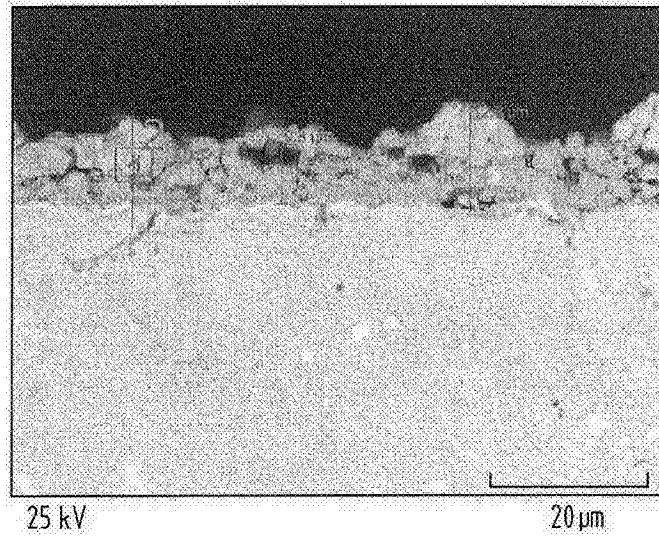


图 14

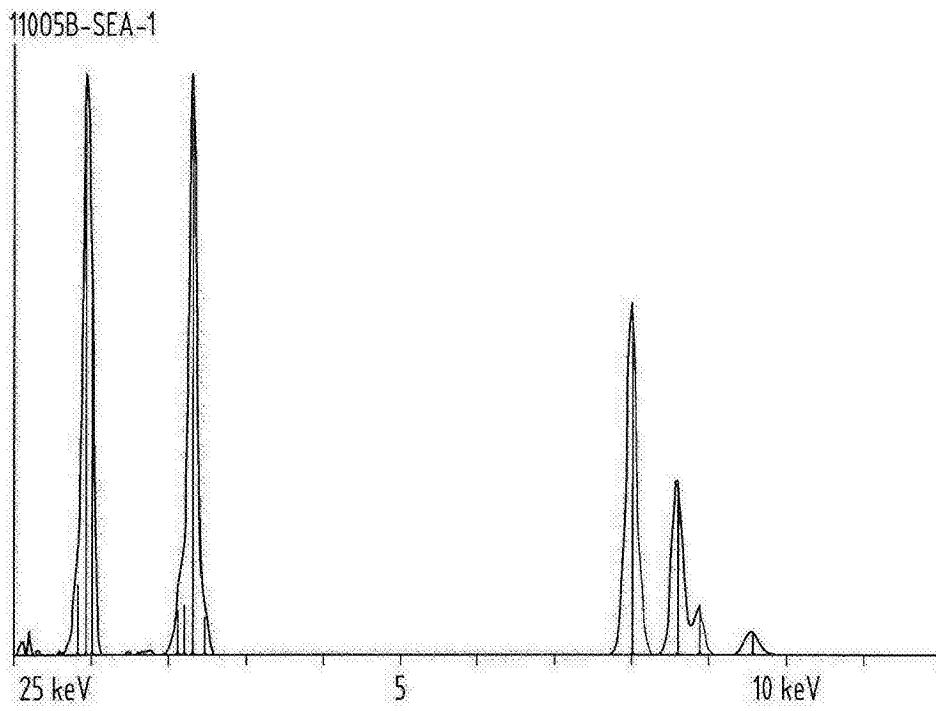


图 15

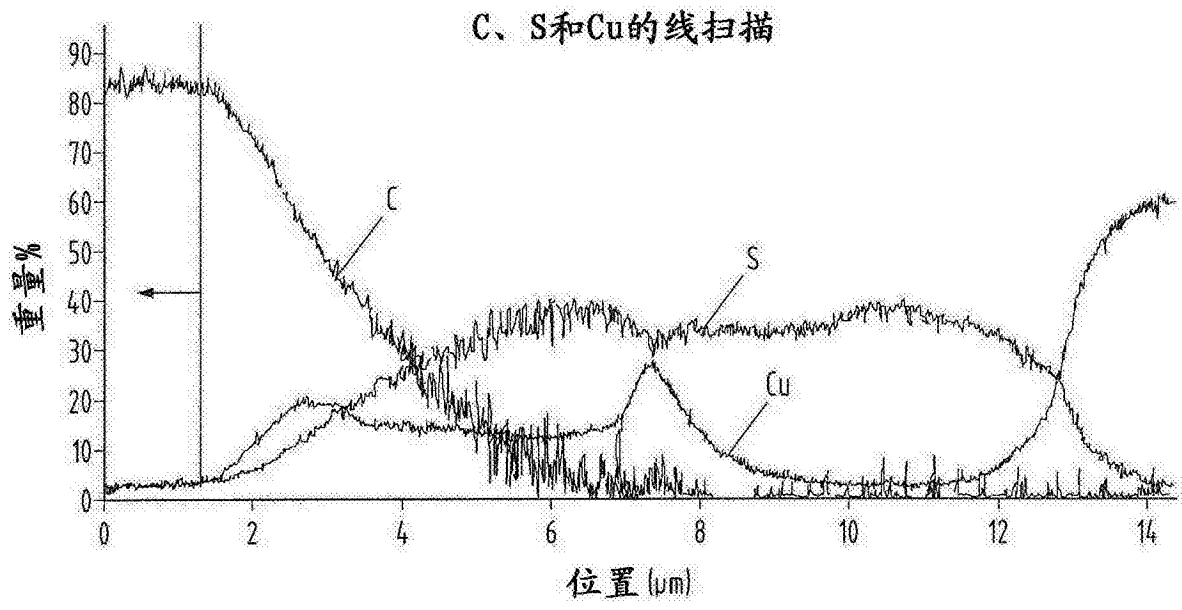


图 16

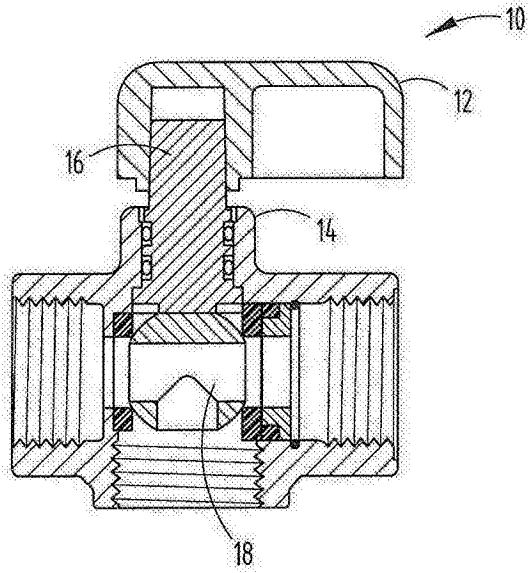


图 17

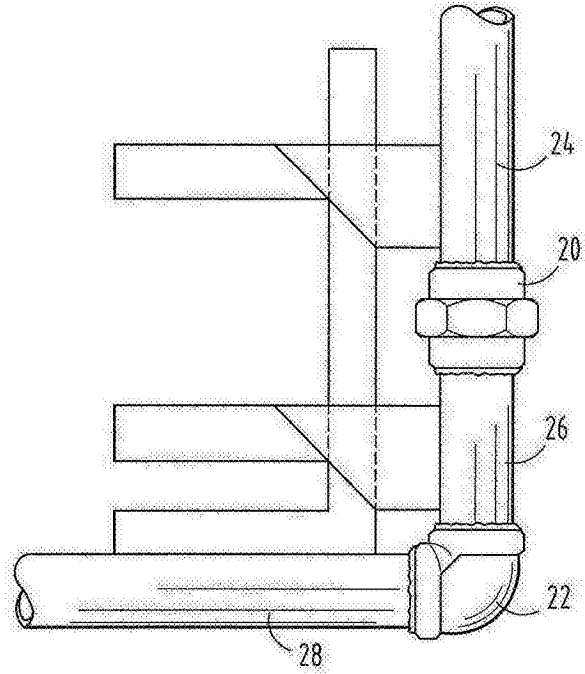


图 18

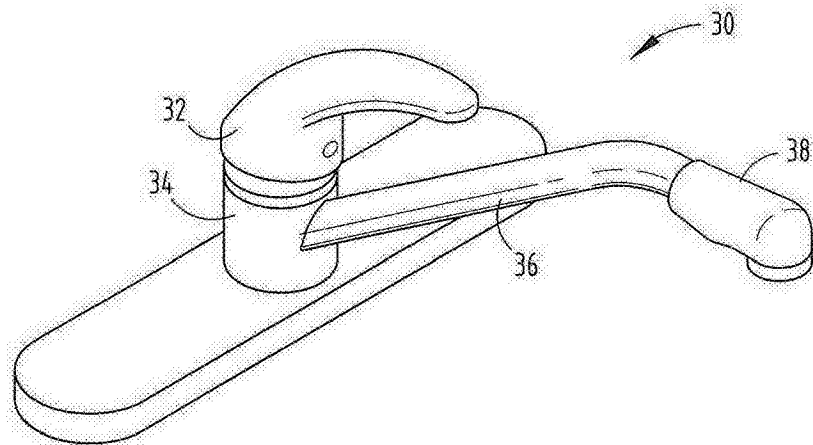


图 19