

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014年8月7日 (07.08.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/117684 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 9/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/071362
- (22) 国际申请日: 2014年1月24日 (24.01.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310044722.2 2013年2月1日 (01.02.2013) CN
- (71) 申请人: 路达(厦门)工业有限公司 (XIAMEN LOTA INTERNATIONAL CO., LTD) [CN/CN]; 中国福建省厦门市集美区杏南路61号, Fujian 361022 (CN)。
- (72) 发明人: 许传凯 (XU, Chuankai); 中国福建省厦门市集美区杏南路61号, Fujian 361022 (CN)。 胡振青 (HU, Zhenqing); 中国福建省厦门市集美区杏南路61号, Fujian 361022 (CN)。 周年润 (ZHOU, Ni-anrun); 中国福建省厦门市集美区杏南路61号, Fujian 361022 (CN)。 章四琪 (ZHANG, Siqi); 中国福建省厦门市集美区杏南路61号, Fujian 361022 (CN)。 龙佳 (LONG, Jia); 中国福建省厦门市集美

区杏南路61号, Fujian 361022 (CN)。 张华威 (ZHANG, Huawei); 中国福建省厦门市集美区杏南路61号, Fujian 361022 (CN)。

(74) 代理人: 北京瑞恒信达知识产权代理事务所(普通合伙) (LEADING INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 中国北京市海淀区大柳树路17号富海中心2号楼9层909房间, Beijing 100081 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,

[见续页]

(54) Title: LEAD-FREE EASY-TO-CUT CORROSION-RESISTANT BRASS ALLOY WITH GOOD THERMOFORMING PERFORMANCE

(54) 发明名称: 一种热成型性能优异的无铅易切削耐蚀黄铜合金

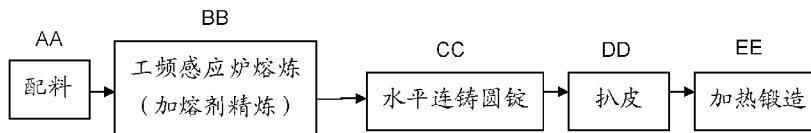


图 1 / FIG.1

- AA Prepare ingredients
- BB Smelt in a power frequency induction furnace (add flux for refining)
- CC Horizontally and continuously cast round ingots
- DD Peel
- EE Heat and forge

(57) Abstract: The present invention provides a lead-free easy-to-cut corrosion-resistant brass alloy with good thermoforming performance. The brass alloy contains: 74.5-76.5wt% of Cu, 3.0-3.5wt% of Si, 0.11-0.2wt% of Fe, 0.04-0.10wt% of P, Zn and inevitable impurities. The alloy provided by the present invention has good cold-working and hot-working forming performance, and good dezincification corrosion-resistant and stress corrosion-resistant performance, applies to parts that require cutting and grinding forming in water-heating sanitaryware, electronic appliances, automobiles and the like, and especially applies to production and assembling of complex forging products for which stress is inconvenient to eliminate, such as water taps, valves and the like.

(57) 摘要: 本发明提供一种热成型性能优异的无铅易切削耐蚀黄铜合金, 该黄铜合金含有: 74.5~76.5wt%的Cu、3.0~3.5wt%的Si、0.11~0.2wt%的Fe、0.04~0.10wt%的P, 其余为Zn和不可避免的杂质。本发明合金具有良好的冷加工和热加工成型性能、优异的抗脱锌腐蚀及抗应力腐蚀性能, 适用于需切削加工和磨削加工成型的水暖卫浴、电子电器、汽车等零部件, 尤其适用于生产装配应力不便消除的复杂锻件产品, 如水龙头和阀门等。



WO 2014/117684 A1

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种热成型性能优异的无铅易切削耐蚀黄铜合金

技术领域

本发明属于合金技术领域，具体涉及一种无铅易切削耐蚀黄铜合金，特别是涉及一种热成型性能优异的无铅易切削耐蚀黄铜合金。

背景技术

铅黄铜如 C36000、ZCuZn38Pb2，通过在合金中加入 1wt% ~ 4wt% 的铅，使其具有优异的切削性能、良好的耐腐蚀性能，同时成本低廉，已被作为一种重要的基础材料用于电气、机械、水暖等各个领域。然而，含铅黄铜在生产、使用过程中会对环境造成污染，危害人类的健康。美国、欧盟等发达国家和地区已先后制定标准和法令，如 NSF-ANSI372、AB-1953、RoHS 等，逐步禁止生产、销售和使用含铅产品。

目前，国内外已对黄铜的无铅化做了大量的研究工作，主要通过以铋代铅、以锑代铅、以硅代铅来实现黄铜合金的切削性能，并通过添加适量的其它元素以改善黄铜合金的综合性能。

然而，一方面，铋黄铜热加工成型性能差，在热成型过程中易产生缺陷，成型复杂产品困难，且铋黄铜焊接性能较差；另一方面，铋为稀贵金属，以铋替代铅在产业上无法大规模实施。另外对多家国内外铜材生产商提供的铋黄铜棒材锻造生产阀门本体，装配阀门后，因不便于退火消除装配应力，进行氨熏实验时大都出现不同程度的开裂。

近期国内开发了无铅易切削锑黄铜，但锑本身具有毒性，在使用过程中，锑黄铜中的锑极易溶出，其龙头、阀门等过水产品经 NSF 测试锑元素在水中的溶出量远超过标准规定的 0.6 μ g/L，存在环境污染和危害人类健康的隐患，不能应用于水暖零部件。

硅黄铜是当今无铅易切削黄铜研究的重点，目前已有相当数量的专利。例如中国专利申请 200810163930.3 公开了一种易切削硅黄铜合金及其制造方法，该硅黄铜合金的化学成份为：铜 59.2 ~ 63.5wt%，硅 0.35 ~ 0.9wt%，铅 0.04 ~ 0.25wt%，磷 0.22 ~ 0.38wt%，其他元素：0.005 ~ 1.1wt%，余量为锌和杂质，其具有优良的热成型性能、切削性能，但其耐蚀性能特别是抗应力腐蚀性能较差，无法满足生产检验需求，生产的阀门经氨熏测试时均出现开裂。中国专利申请 200580046460.7 公开了一种含有极少量铅的易切削铜合

金，该合金包括：71.5~78.5wt%Cu，2.0~4.5wt%Si，0.005~0.02wt%Pb，余量为Zn，该合金连铸态组织较为粗大且不均匀，因而热加工性能较差，不能应用于成型复杂产品，实际生产中通常需要进行热挤压以改善铸态组织，势必产生成本的增加和能源的浪费，难以实现技术推广。中国专利ZL200580019413.3公开了一种晶粒细化了的铜基合金铸件，该合金由以下成分组成：Cu：69~88wt%，Si：2~5wt%，Zr：0.0005~0.4wt%，P：0.01~0.25wt%，余量为锌，该合金通过添加元素锆细化晶粒来改善合金铸件的性能，但金属锆资源稀少且价格昂贵，另一方面，锆在合金的熔炼过程极易与氧、硫等氧化介质结合转化为炉渣而失去作用，故在熔炼废料时造成锆的大量损耗，合金的可循环利用性差。

发明内容

为了克服现有技术的缺陷，本发明提供一种热成型性能优异的无铅易切削耐蚀黄铜合金。本发明黄铜合金的综合性能优良，可用于生产水龙头、阀门、管道接头、电子电器、汽车、机械等零部件。

本发明的目的是通过以下技术方案来实现的。

一种热成型性能优异的无铅易切削耐蚀黄铜合金，该黄铜合金含有：74.5~76.5wt%的Cu、3.0~3.5wt%的Si、0.11~0.2wt%的Fe、0.04~0.10wt%的P，其余为Zn和不可避免的杂质。

优选地，所述黄铜合金中Cu的含量为：75-76wt%。

优选地，所述黄铜合金中Si的含量为：3.1-3.4wt%。

优选地，所述黄铜合金中P的含量为：0.04~0.08wt%。

优选地，所述黄铜合金还含有0.001~0.01wt%选自B、Ag、Ti和RE中的至少一种元素。

优选地，所述黄铜合金中B、Ag、Ti和RE的含量为：0.001~0.005wt%。

优选地，所述黄铜合金还含有选自Pb、Bi、Se和Te中的至少一种元素，其中Pb的含量为0.01~0.25wt%，Bi的含量为0.01~0.4wt%，Se的含量为0.005~0.4wt%，Te的含量为0.005~0.4wt%。

优选地，所述黄铜合金还含有0.05~0.2wt%选自Mn、Al、Sn和Ni中的至少一种元素。

优选地，所述黄铜合金还含有0.03~0.15wt%选自As和Sb中的至少一种元素。

本发明将铜含量控制为74.5~76.5wt%以较好地解决黄铜的耐蚀问题。

铜含量超过 76.5wt%会导致制品的原材料成本过高，锻造性能开始降低；铜含量低于 74.5wt%合金的力学性能特别是延伸率不理想。本发明合金中加入一定量的硅，可以形成硬脆的富 Si 相，在切削时可起断屑作用，改善黄铜的切削性能。硅含量大于 3.5wt%时，合金的塑性降低，硅以不超过 3.5wt%为宜；硅含量低于 3.0wt%时，切削性能、锻造性能不理想，因此硅含量不低于 3.0wt%。

在本发明合金中同时添加铁和磷。铁与硅可形成熔点较高的铁硅化合物，该化合物以颗粒状均匀分布于基体，使富 Si 相更弥散均匀分布，提升合金的切削性能和热成型性能；另一方面，铁硅化合物能阻止热加工时晶粒的再结晶迅速长大，合金的热成型性能进一步改善。磷也能改善合金中富 Si 相的分布状况，提升热成型性能。本发明同时添加铁和磷对热成型性能的改善作用优于单独添加铁和磷，铁和磷的存在使合金组织细密均匀，强度提高，连铸后不进行热挤压，即可满足应用要求。铁的含量应控制在 0.11 ~ 0.2wt%范围内，磷的含量应控制在 0.04 ~ 0.10 wt%范围内。若低于控制含量下限，其热成型性能的改善作用不明显；若超过控制含量上限，则降低合金的成型性能和力学性能。

选择性添加 B、Ag、Ti 和 RE 中的一种是为了脱氧并细化晶粒，进一步改善热加工性能。加入量以不超过 0.01wt%为宜，含量过高会降低合金熔体流动性。

加入 Pb、Bi、Se 和 Te 是考虑到市场上常见易切削黄铜废料的回收利用而提供的方案，其中 Pb 的含量为 0.01 ~ 0.25 wt%，Bi 的含量为 0.01 ~ 0.4 wt%，Se 的含量为 0.005 ~ 0.4 wt%，Te 的含量为 0.005 ~ 0.4 wt%

Mn 和 Ni 与硅形成金属间化合物可提高合金的耐磨性，铝也可提高合金的强度和耐磨性。添加 Sn 和 Al 的作用是为了提高合金的强度和耐蚀性。另外添加这些合金元素对抗应力腐蚀性能也有利。这些合金元素添加量为 0.05 ~ 0.2 wt%，若含量过低则提高耐磨性的效果不明显，若含量过高对力学性能不利。

加入 As 和 Sb 是为了进一步提升耐脱锌腐蚀性能。As 和 Sb 添加量为 0.03 ~ 0.15 wt%，若含量超出上限会导致金属析出超标，不能用于饮用水系统零部件。

本发明合金的制造方法包括：配料、熔炼、水平连铸棒、扒皮和加热锻造产品，其中所述水平连铸的温度为 990~1060℃，所述加热锻造的温度为 650~760℃。本发明制造上述黄铜合金的工艺流程图如图 1 所示。

现有的无铅易切削黄铜通过在铜-锌二元体系中添加硅、铝、镍、锰、

锡、磷等元素，改善合金的切削性能及耐蚀性能。本发明的无铅环保黄铜以 Si、Fe、P 为主要添加元素，Fe 与 Si 可形成熔点较高的铁硅化合物，该化合物以颗粒状均匀分布于基体，使富 Si 相更弥散均匀分布，提升合金的切削性能和热成型性能，同时，铁硅化合物能阻止热加工时晶粒的再结晶迅速长大，合金的热成型性能进一步改善。添加 P 也能改善合金中富 Si 相的分布状况，提升热成型性能。本发明同时添加 Fe 和 P 对热成型性能的改善作用优于单独添加 Fe 和 P，合金的热成型性能得到显著提升，同时使合金具有优异的力学性能、切削性能及耐蚀性能。其次，本发明合金在添加 Si、Fe、P 的基础上选择性添加了 B、Ag、Ti、RE 进一步细化组织以最大化提升合金的热加工性能；选择性添加了 Mn、Al、Sn、Ni，实现了一种热成型性能优异、高强度、高耐磨的无铅耐蚀合金；在此基础上选择性添加 Pb、Bi、Se、Te，实现了一种热成型性能、切削性能优异的便于废料回收利用的无铅合金；选择性添加 Sb、As，实现了一种热成型性能、耐脱锌腐蚀性能优异的高强耐磨的无铅合金。

具体而言，本发明的黄铜合金与现有技术相比，至少具有以下有益效果：

本发明同时添加铁与磷元素，得到的合金具有优异的热成型性能，特别适于成型复杂产品。不需进行挤压，采用水平连铸锭直接热锻产品，降低了生产成本和简化了工艺。

本发明的黄铜合金不添加铅、镉等毒性元素，同时使合金元素在水中的析出量符合 NSF/ANSI61-2008 标准，是无铅环保型合金。同时允许合金中微量 Pb 的存在，较好地解决了废料回收利用问题。

本发明的黄铜合金具有优良的使用性能（如耐蚀性能、耐磨性能、力学性能等）和工艺性能（如成型性能、切削性能、焊接性能等），可用于生产水龙头、阀门、管道接头、电子电器、汽车等零部件，尤其适合于铸造、锻造和挤压生产饮用水供给系统零部件，如水龙头产品和各类阀门。

本发明合金的热成型性能优于铸态的硅黄铜 C69300、铋黄铜及传统铅黄铜 C36000，可成型形状复杂的产品，不实施热挤压即可满足需求，从而具有市场竞争优势。

本发明合金的抗应力腐蚀及抗脱锌腐蚀性能明显优于铋黄铜、铅黄铜 C36000 及其它黄铜合金。

本发明合金的耐磨性能明显优于铸态的硅黄铜 C69300、铋黄铜及传统铅黄铜 C36000。

本发明合金的综合性能优异，其切屑形貌、切削性能与硅黄铜 C69300、铋黄铜、铅黄铜 C36000 相当，而力学性能（包括抗拉强度与延伸率）略高

于常规铋黄铜及铅黄铜 C36000。同时，本发明合金的水中有毒金属元素析出量符合 NSF 检测标准的要求，属于环境友好型材料。因此本发明合金具有更广泛的市场应用前景。

附图说明

图 1 是制造本发明的黄铜合金的工艺流程图。

具体实施方式

以下通过具体的实施例进一步说明本发明的技术方案。

实施例

本发明合金的实施例成分如表 1~4 所示，其中发明合金一具体实施例为表 1 的合金 A01~A05，发明合金二具体实施例为表 2 的合金 B01~B05，发明合金三具体实施例为表 3 的合金 C01~C04，发明合金四具体实施例为表 4 的合金 D01~D04，表 5 为对比合金 1~11 的成分，其中对比合金 1 的成分与日本三宝 C69300 成分一致，对比合金 11 为 C36000 合金成分。

本发明合金和对比合金均按图 1 所示工艺经熔炼后铸成规格相同的圆形棒坯。具体制备工艺为：配料、熔炼、水平连铸棒、扒皮和加热锻造，其中所述水平连铸的温度为 990~1060℃，所述加热锻造的温度为 680~760℃。

以下将对上述实施例与对比合金进行性能检测，具体性能检测项目及依据如下：

1. 力学性能

依据 GB/T228-2010 对合金的力学性能进行测试，将发明合金与对比合金加工成直径为 10mm 的标准试样，在室温下进行拉伸试验，测试各合金的力学性能。结果如表 6~10 所示。

2. 切削性能

将发明合金与对比合金加工成直径 34 的棒坯后，每种成分合金截取 3 根长度分别为 200mm 的平行试样，对所有的合金采用相同的刀具、相同的切削速度和相同的进刀量。刀具型号：VCGT160404-AK H01，转速：570r/min，进给：0.2mm/r，背吃刀量：单边 2mm。采用北京航空航天大学研制的“车、铣、钻、磨通用切削力测试仪”分别测量发明合金和对比合金的切削阻力，并采集切屑。

依据 GB/T 16461-1996 对每种合金的切屑进行评价，其中“⊙”代表以针形切屑和单元切屑为主，“○”代表以弧形切削为主但不出现锥形切屑，“△”

代表出现短锥形螺旋切屑，“×”代表出现长锥形螺旋切屑。

切削性能评定的依据为切削力数值大小，以公认切削性能优异的 C36000 为标准，即根据公式：

$$X = (\text{C36000 的切削力} / \text{实验合金的切削力}) \times 100\%$$

若比值“X”≥85%，认为实验合金的切削性能为优异，用“⊙”表示；若 85% > “X” ≥ 75%，认为实验合金的切削性能为中等，用“○”表示；若 75% > “X” ≥ 65%，认为实验合金的切削性能为一般，用“△”表示；若比值“X” < 65%，认为实验合金的切削性能为较差，用“×”表示，具体结果如表 6-10 所示。

3. 抗脱锌腐蚀性能

脱锌试验按照 GB/T 10119-2008 进行，从发明合金与对比合金制得棒坯上的不同部位切割 3 件平行试样，截面尺寸为 10mm×10mm。经镶嵌好的试样置于氯化铜溶液中恒温腐蚀 24 小时，再将实验切片制成金相试样，在电子金相显微镜下观察并标定脱锌层的平均深度。结果如表 6~10 所示。

4. 抗应力腐蚀性能

试验材料：发明合金和对比合金加工成的棒坯，经锻造成型的产品：1/2 英寸角阀。

外部加载方式：进出水口用管接头加载，扭矩 90Nm；

组装产品不经过退火消除装配应力

试验环境：14%浓度的氨水

试验时间：8h

判定方法：用 15 倍的放大观察氨熏试样表面

试样经 8h 氨熏后，取出试样，先用水冲洗干净，然后于室温下用 5%的硫酸溶液清洗试样表面的腐蚀产物，再用水冲洗并吹干，最后用 15 倍的放大观察氨熏试样表面是否有裂纹。若试样表面无裂纹且腐蚀层不明显，颜色较光亮，用“⊙”表示；若表面无明显裂纹，但有明显的腐蚀层，用“○”表示；若表面有微小裂纹，用“△”表示；若表面有明显裂纹，用“×”表示。结果如表 6~10 所示。

5. 热加工性能

从直径 29mm 的水平连铸棒上切取长度（高度）40mm 的试样，在 680℃、750℃两个温度下热锻轴向压缩变形，并采用下述的镦粗率，观察产生裂纹的情况，对表 1-4 中的部分合金及对比合金 1~8 的热锻造性能进行评价。

镦粗率（%）= $[(40-h)/40] \times 100\%$ (h 为热镦粗后试样的高度)

锻造试样表面光洁且无裂纹，则为优，用“○”表示；试样表面有较粗糙

但无明显裂纹,则为良,用“Δ”表示;试样表面有肉眼可视裂纹则为差,用“x”表示。结果如表 11-15 所示。

6. 水中金属析出量

发明合金与对比合金的水中金属析出量测定按 NSF/ANSI 61-2008 标准执行,实验样品为将棒坯锻造成型的阀门,检测仪器为:电感耦合等离子质谱仪 (Varian 820-MS Icp.Mass Spectrometer),时间为 19 天,检验结果见表 16。

7. 耐磨性能测试

合金的耐磨性实验参考 GB/T12444.1-1990 (金属磨损试验方法)进行,上试样采用 45#钢,将表 1-5 中的合金制成直径为 30mm,中心孔直径 16mm 的环形试样 (下试样),长度 (高度)为 10mm。试样统一用普通机械润滑油进行润滑,在施加 90N 的实验力下进行磨损实验,转速稳定在 180r/min 左右,当磨损时间达到 30min 时停止实验,取下试样,清洗干燥后称重,对比磨损前后试样重量的变化,见表 17-18,磨损后重量损失越少则说明合金的耐磨性能越好。

表 1 本发明合金一的成分 (wt%)

| 合金 | Cu | Si | Fe | P | B | Ag | Ti | RE | Zn |
|-----|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|----|
| A01 | 75.15 | 3.23 | 0.15 | 0.07 | | | | | 余量 |
| A02 | 74.69 | 3.21 | 0.19 | 0.07 | 0.002 | | | | 余量 |
| A03 | 75.18 | 3.09 | 0.12 | 0.10 | 0.001 | 0.001 | | | 余量 |
| A04 | 76.43 | 3.42 | 0.17 | 0.09 | | | | 0.01 | 余量 |
| A05 | 75.62 | 3.48 | 0.11 | 0.04 | | | 0.01 | | 余量 |

表 2 本发明合金二的成分 (wt%)

| 合金 | Cu | Si | Fe | P | Pb | Bi | Se | Te | B | Zn |
|-----|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|----|
| B01 | 74.58 | 3.29 | 0.18 | 0.08 | 0.14 | | | | | 余量 |
| B02 | 76.03 | 3.44 | 0.13 | 0.03 | | | | 0.29 | | 余量 |
| B03 | 76.47 | 3.05 | 0.11 | 0.06 | | | 0.07 | | | 余量 |
| B04 | 75.55 | 3.29 | 0.14 | 0.07 | 0.08 | | | | 0.003 | 余量 |
| B05 | 74.87 | 3.38 | 0.15 | 0.09 | 0.11 | 0.10 | | | 0.002 | 余量 |

表 3 本发明合金三的成分 (wt%)

| 合金 | Cu | Si | Fe | P | Mn | Al | Sn | Ni | B | Ag | RE | Zn |
|----|----|----|----|---|----|----|----|----|---|----|----|----|
|----|----|----|----|---|----|----|----|----|---|----|----|----|

| | | | | | | | | | | | |
|-----|-------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|----|
| C01 | 74.98 | 3.19 | 0.15 | 0.09 | 0.15 | | 0.12 | | | | 余量 |
| C02 | 75.06 | 3.07 | 0.18 | 0.10 | | | 0.16 | 0.002 | | | 余量 |
| C03 | 75.55 | 3.42 | 0.12 | 0.08 | 0.06 | | 0.11 | | | 0.01 | 余量 |
| C04 | 74.69 | 3.19 | 0.17 | 0.10 | | 0.07 | | 0.001 | 0.001 | | 余量 |

表4 本发明合金四的成分 (wt%)

| 合金 | Cu | Si | Fe | P | Mn | Al | B | Ag | As | Sb | Zn |
|-----|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|----|
| D01 | 75.82 | 3.28 | 0.13 | 0.03 | 0.19 | | | | 0.12 | | 余量 |
| D02 | 74.96 | 3.37 | 0.16 | 0.06 | 0.18 | 0.09 | | | | 0.03 | 余量 |
| D03 | 74.79 | 3.36 | 0.12 | 0.05 | | | | | | 0.05 | 余量 |
| D04 | 74.52 | 3.12 | 0.17 | 0.08 | | | 0.001 | 0.001 | 0.04 | | 余量 |

表5 本发明对比合金成分 (wt%)

| 对比合金 | Cu | Si | Fe | P | Mn | Al | Sn | B | Pb | Bi | Zn |
|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|----|
| 1 | 75.51 | 3.17 | 0.03 | 0.05 | | | | | | | 余量 |
| 2 | 77.84 | 3.39 | 0.02 | 0.09 | | | | | | | 余量 |
| 3 | 74.02 | 3.32 | 0.02 | 0.07 | | | | | | | 余量 |
| 4 | 74.97 | 3.63 | 0.14 | 0.06 | | | | | | | 余量 |
| 5 | 75.49 | 2.90 | 0.16 | 0.07 | | | | | | | 余量 |
| 6 | 75.82 | 3.47 | 0.30 | 0.04 | | | | | | 0.31 | 余量 |
| 7 | 74.82 | 3.51 | 0.17 | 0.06 | | | 0.30 | | | | 余量 |
| 8 | 76.34 | 3.23 | 0.12 | 0.10 | | 0.25 | | 0.001 | | | 余量 |
| 9 | 75.85 | 3.34 | 0.15 | 0.09 | 0.28 | | | | | | 余量 |
| 10 | 63.58 | | 0.83 | | 0.84 | 0.55 | 0.98 | 0.001 | | 0.75 | 余量 |
| 11 | 61.25 | | | | | | | | 2.75 | | 余量 |

表6 发明合金一的抗脱锌腐蚀性能、力学性能、切削性能及抗应力腐蚀性能

| 合金编号 | 平均脱锌层深度/ μm | 力学性能 | | 切屑形貌 | 切削性能 | 抗应力腐蚀性能 |
|------|------------------------|----------|-------|------|------|---------|
| | | 抗拉强度/MPa | 延伸率/% | | | |
| A01 | <50 | 450 | 26 | ⊙ | ○ | ○ |

| | | | | | | |
|-----|-----|-----|----|---|---|---|
| A02 | <50 | 473 | 24 | ⊙ | ○ | ○ |
| A03 | <30 | 431 | 28 | ○ | △ | ○ |
| A04 | <10 | 472 | 31 | ⊙ | ○ | ⊙ |
| A05 | <20 | 484 | 29 | ⊙ | ○ | ⊙ |

表 7 发明合金二的抗脱锌腐蚀性能、力学性能、切削性能
及抗应力腐蚀性能

| 合金编号 | 平均脱锌层深度/ μm | 力学性能 | | 切屑形貌 | 切削性能 | 抗应力腐蚀性能 |
|------|------------------------|-----------|--------|------|------|---------|
| | | 抗拉强度 /MPa | 延伸率 /% | | | |
| B01 | <50 | 483 | 22 | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| B02 | <20 | 471 | 27 | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| B03 | <10 | 440 | 32 | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| B04 | <20 | 452 | 28 | ⊙ | ○ | ⊙ |
| B05 | <50 | 475 | 24 | ⊙ | ⊙ | ○ |

表 8 发明合金三的抗脱锌腐蚀性能、力学性能、切削性能
及抗应力腐蚀性能

| 合金编号 | 平均脱锌层深度/ μm | 力学性能 | | 切屑形貌 | 切削性能 | 抗应力腐蚀性能 |
|------|------------------------|-----------|--------|------|------|---------|
| | | 抗拉强度 /MPa | 延伸率 /% | | | |
| C01 | <150 | 511 | 19 | ⊙ | ○ | ○ |
| C02 | <20 | 436 | 18 | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| C03 | <30 | 458 | 23 | ⊙ | ⊙ | ○ |
| C04 | <30 | 441 | 26 | ○ | ○ | ○ |

表 9 发明合金四的抗脱锌腐蚀性能、力学性能、切削性能
及抗应力腐蚀性能

| 合金编号 | 平均脱锌层深度/ μm | 力学性能 | | 切屑形貌 | 切削性能 | 抗应力腐蚀性能 |
|------|------------------------|-----------|--------|------|------|---------|
| | | 抗拉强度 /MPa | 延伸率 /% | | | |
| D01 | <10 | 458 | 29 | ○ | ○ | ○ |
| D02 | <10 | 521 | 22 | ○ | ○ | ○ |

| | | | | | | |
|-----|-----|-----|----|---|---|---|
| D03 | <10 | 495 | 23 | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| D04 | <10 | 507 | 29 | ○ | △ | ⊙ |

表 10 对比合金的抗脱锌腐蚀性能、力学性能、切削性能及抗应力腐蚀性能

| 对比合金 | 平均脱锌层深度/ μm | 力学性能 | | 切屑形貌 | 切削性能 | 抗应力腐蚀性能 |
|------|------------------------|----------|-------|------|------|---------|
| | | 抗拉强度/MPa | 延伸率/% | | | |
| 1 | <50 | 465 | 30 | ○ | ○ | ○ |
| 2 | <10 | 358 | 35 | ○ | △ | ⊙ |
| 3 | <100 | 454 | 12 | ⊙ | ○ | △ |
| 4 | <100 | 471 | 15 | ⊙ | ○ | ○ |
| 5 | <100 | 322 | 38 | △ | △ | △ |
| 6 | <100 | 552 | 16 | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| 7 | <20 | 460 | 11 | ⊙ | ○ | ○ |
| 8 | 100-200 | 430 | 12 | ○ | △ | ○ |
| 9 | 200-300 | 448 | 27 | ○ | ○ | ○ |
| 10 | >300 | 335 | 20 | ○ | ○ | × |
| 11 | >400 | 416 | 28 | ⊙ | ⊙ | × |

由以上结果可知,发明合金一、二、三的平均脱锌层深度均小于 $100\mu\text{m}$,明显优于对比合金 8-11,与对比合金 1 相当。发明合金四的耐脱锌腐蚀性能非常优异,其平均脱锌层深度均在 $10\mu\text{m}$ 以内,可以认为不发生脱锌腐蚀,该合金特别适用于水质呈弱酸性或氯化物盐类含量较高的环境。

本发明合金的抗拉强度均高于对比合金 2、5、10,延伸率高于对比合金 3、4、6、7、8;本发明合金的切屑形貌、切削性能与对比合金 1 相当,优于对比合金 5;抗应力腐蚀性能明显优于对比合金 10、11;综合可知,本发明合金的力学性能、切削性能、抗脱锌腐蚀及抗应力腐蚀性能均很优异,可更好的满足应用需求。

表 11 发明合金一的热锻造性能测试结果

| 合金一 | 热锻造性能 | | | | | | | |
|-----|--------------------------------|----|----|----|--------------------------------|----|----|----|
| | 锻粗率 (%), 680°C | | | | 锻粗率 (%), 750°C | | | |
| | 60 | 70 | 80 | 90 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| A01 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A02 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ |
| A03 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |

| | | | | | | | | |
|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A04 | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ | ○ | △ |
| A05 | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |

表 12 发明合金二的热锻造性能测试结果

| 合金二 | 热锻造性能 | | | | | | | |
|-----|---------------|----|----|----|---------------|----|----|----|
| | 锻粗率 (%), 680℃ | | | | 锻粗率 (%), 750℃ | | | |
| | 60 | 70 | 80 | 90 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| B01 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ |
| B02 | ○ | ○ | △ | × | ○ | ○ | △ | × |
| B03 | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ | △ | △ |
| B04 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ |
| B05 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ |

表 13 发明合金三的热锻造性能测试结果

| 合金三 | 热锻造性能 | | | | | | | |
|-----|---------------|----|----|----|---------------|----|----|----|
| | 锻粗率 (%), 680℃ | | | | 锻粗率 (%), 750℃ | | | |
| | 60 | 70 | 80 | 90 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| C01 | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ | ○ | △ |
| C02 | ○ | ○ | △ | × | ○ | ○ | △ | △ |
| C03 | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ | ○ | △ |
| C04 | ○ | ○ | △ | × | ○ | ○ | △ | △ |

表 14 发明合金四的热锻造性能测试结果

| 合金四 | 热锻造性能 | | | | | | | |
|-----|---------------|----|----|----|---------------|----|----|----|
| | 锻粗率 (%), 680℃ | | | | 锻粗率 (%), 750℃ | | | |
| | 60 | 70 | 80 | 90 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| D01 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ |
| D02 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ |
| D03 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| D04 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |

表 15 对比合金的热锻造性能测试结果

| | | | | | | | | |
|------|-------|--|--|--|--|--|--|--|
| 对比合金 | 热锻造性能 | | | | | | | |
|------|-------|--|--|--|--|--|--|--|

| | 锻粗率 (%), 680°C | | | | 锻粗率 (%), 750°C | | | |
|----|----------------|----|----|----|----------------|----|----|----|
| | 60 | 70 | 80 | 90 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| 1 | ○ | ○ | △ | × | ○ | △ | × | × |
| 2 | ○ | △ | △ | × | ○ | △ | × | × |
| 3 | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | △ | × |
| 4 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | △ | △ | × |
| 5 | ○ | × | × | × | ○ | × | × | × |
| 6 | △ | × | × | × | ○ | △ | × | × |
| 7 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | △ | × | × |
| 8 | ○ | ○ | △ | × | ○ | ○ | × | × |
| 9 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | △ | × |
| 10 | △ | × | × | × | × | × | × | × |
| 11 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | △ | △ |

数据显示,在同一锻造温度下,本发明合金的锻粗率均明显高于对比合金 1~8 和 10,不低于有铅铜对比合金 11。可见本发明合金较对比合金而言,其热锻造性能更优异,更适用于成型形状复杂的产品,具有很大的市场竞争优势。

表 16 试验合金在水中金属析出量测试结果

| 分析 元素 合金 | Pb(μg/L) | Sb(μg/L) | Mn(μg/L) | Cu(μg/L) | Zn(μg/L) | 其它(μg/L) |
|------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| | | | | | | Sn、Se、Te、Tl、As、 Cd、Hg |
| A03 | 0.056 | 0.030 | 0.063 | 45.38 | 47.14 | 均合格 |
| B02 | 0.098 | 0.056 | 0.121 | 38.25 | 35.16 | |
| C01 | 0.452 | 0.056 | 8.36 | 45.18 | 58.11 | |
| D01 | 0.054 | 0.057 | 4.01 | 31.62 | 54.65 | |
| D03 | 0.061 | 0.52 | 0.093 | 56.21 | 60.02 | |
| 对比合金 1 (C69300) | 0.033 | 0.041 | 0.056 | 45.84 | 36.32 | |
| 对比合金 11 (C36000) | 17.8 | 0.001 | 0.025 | 60.24 | 37.55 | |
| NSF 61 标 准 (μg/L) | ≤5.0 | ≤0.6 | ≤30.0 | ≤130.0 | ≤300.0 | Sn≤790, Se≤5.0, Tl≤0.2, As≤1.0, Cd≤0.5, Hg≤0.2 |

以上数据表明，本发明合金的 Pb 在水中的金属析出量远低于 C36000 合金在水中金属的析出量，其它元素在水中的析出量亦符合 NSF/ANSI 61-2008 饮用水标准的要求，适用于制造饮用水系统零部件，而合金 C36000 在水中的铅析出量远高于 NSF/ANSI 61-2008 饮用水标准，不适合用于制造饮用水系统零部件。

表 17 发明合金的磨损试验统计结果

| 合金 | 磨损 30min 后减重 (mg) | 合金 | 磨损 30min 转后减重 (mg) |
|-----|----------------------|-----|-----------------------|
| A01 | 15.5 | B05 | 16.3 |
| A02 | 14.5 | C01 | 12.9 |
| A03 | 18.9 | C02 | 14.7 |
| A04 | 14.1 | C03 | 14.1 |
| A05 | 16.6 | C04 | 15.5 |
| B01 | 17.9 | D01 | 12.8 |
| B02 | 18.3 | D02 | 11.7 |
| B03 | 23.9 | D03 | 15.9 |
| B04 | 18.0 | D04 | 16.6 |

表 18 对比合金的磨损试验统计结果

| 对比合金 | 磨损 30min 后减重 (mg) | 对比合金 | 磨损 30min 后减重 (mg) |
|------|----------------------|------|----------------------|
| 1 | 36.7 | 5 | 40 |
| 2 | 40.9 | 10 | 104 |
| 3 | 37.4 | 11 | 162 |

表 17-18 的统计结果用于评价发明合金与 C69300、传统的铍青铜、铅青铜 C36000 的耐磨性。结果表明，本发明合金的耐磨性明显优于对比合金 10（常规铍青铜）、合金 11（即 C36000），与对比合金 1（即 C69300）相比，本发明合金在耐磨性上也更具优势。

综合以上性能检测结果可知：本发明合金综合性能优异，其切屑形貌、切削性能与铅青铜 C36000、硅青铜 C69300 相当，而耐蚀性能明显优于常规铍青铜及铅青铜 C36000，不低于硅青铜 C69300；本发明合金与常规铍青铜、铅青铜 C36000、硅青铜 C69300 相比，在热加工成型性能及耐磨性能上有较大的提高；同时，本发明合金的水中有毒金属元素析出量符合 NSF 检测标

准的要求，属于环境友好型材料。因此，本发明合金具有更广泛的市场应用前景。

上述实施例用于解释本发明，而不是对本发明进行限制，在本发明的精神和权利要求保护范围内，对本发明作出的任何修改和改变，都落入本发明的保护范围。

权 利 要 求

1、一种热成型性能优异的无铅易切削耐蚀黄铜合金，该黄铜合金含有：74.5~76.5wt%的 Cu、3.0~3.5wt%的 Si、0.11~0.2 wt%的 Fe、0.04~0.10 wt%的 P，其余为 Zn 和不可避免的杂质。

2、根据权利要求 1 所述的黄铜合金，其特征在于，所述黄铜合金中 Cu 的含量为：75-76wt%。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的黄铜合金，其特征在于，所述黄铜合金中 Si 的含量为：3.1-3.4wt%。

4、根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的黄铜合金，其特征在于，所述黄铜合金中 P 的含量为：0.04~0.08wt%。

5、根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的黄铜合金，其特征在于，所述黄铜合金还含有 0.001~0.01wt%选自 B、Ag、Ti 和 RE 中的至少一种元素。

6、根据权利要求 5 所述的黄铜合金，其特征在于，所述黄铜合金中 B、Ag、Ti 和 RE 的含量为：0.001~0.005wt%。

7、根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的黄铜合金，其特征在于，所述黄铜合金还含有选自 Pb、Bi、Se 和 Te 中的至少一种元素，其中 Pb 的含量为 0.01~0.25 wt%，Bi 的含量为 0.01~0.4 wt%，Se 的含量为 0.005~0.4 wt%，Te 的含量为 0.005~0.4 wt%。

8、根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的黄铜合金，其特征在于，所述黄铜合金还含有 0.05~0.2 wt%选自 Mn、Al、Sn 和 Ni 中的至少一种元素。

9、根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的黄铜合金，其特征在于，所述黄铜合金还含有 0.03~0.15 wt%选自 As 和 Sb 中的至少一种元素。

1/1

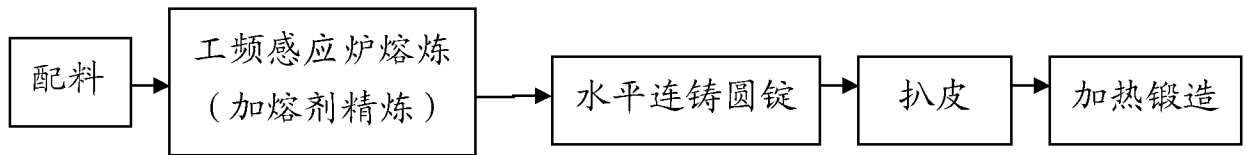


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/071362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 9/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C22C 9

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CN-PAT, CNKI: CU, ZN, SI, FE, P, copper, cuprum, zinc, zincum, silicon, iron, phosphor, phosphorus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| PX | CN 103114220 A (XIAMEN LOTA INTERNATIONAL CO., LTD.), 22 May 2013 (22.05.2013), claims 1-9 | 1-9 |
| X | CN 1524970 A (WIELAND-WERKE AG), 01 September 2004 (01.09.2004), claims 3 and 6 | 1-9 |
| X | CN 1570164 A (MA, Jianwu), 26 January 2005 (26.01.2005), claims 1-5 | 1-9 |
| A | JP 2002180165 A (DOWA METALTECH CO., LTD.), 26 June 2002 (26.06.2002), the whole document | 1-9 |
| A | CN 101386931 A (CHINALCO LUOYANG COPPER CO., LTD.), 18 March 2009 (18.03.2009), the whole document | 1-9 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|---|---|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> |
|---|---|

Date of the actual completion of the international search

13 February 2014 (13.02.2014)

Date of mailing of the international search report

20 March 2014 (20.03.2014)

Name and mailing address of the ISA/CN:
 State Intellectual Property Office of the P. R. China
 No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
 Haidian District, Beijing 100088, China
 Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer

WU, Chenchen

Telephone No.: (86-10) **62084743**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/071362

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|--|------------------|-------------------|------------------|
| CN 103114220 A | 22.05.2013 | None | |
| CN 1524970 A | 01.09.2004 | DE 10308778 B3 | 12.08.2004 |
| | | EP 1452613 A2 | 01.09.2004 |
| | | CA 2458723 A1 | 28.08.2004 |
| | | JP 2004263301 A | 24.09.2004 |
| | | US 2004234411 A1 | 25.11.2004 |
| | | AU 2004200784 A1 | 16.09.2004 |
| | | EP 1452613 B1 | 05.12.2007 |
| | | DE 502004005634 G | 17.01.2008 |
| | | US 7354489 B2 | 08.04.2008 |
| | | CN 100430498 C | 05.11.2008 |
| | | AU 2004200784 B2 | 20.08.2009 |
| | | CA 2458723 C | 06.10.2009 |
| | | JP 4537728 B2 | 08.09.2010 |
| | | AT 380258 T | 15.12.2007 |
| | | DK 1452613 T3 | 14.04.2008 |
| CN 1570164 A | 26.01.2005 | None | |
| JP 2002180165 A | 26.06.2002 | US 2002108685 A1 | 15.08.2002 |
| | | CN 1458292 A | 26.11.2003 |
| | | US 6699337 B2 | 02.03.2004 |
| | | CN 1327016 C | 18.07.2007 |
| | | JP 2009068114 A | 02.04.2009 |
| | | JP 4729680 B2 | 20.07.2011 |
| | | JP 5261691 B2 | 14.08.2013 |
| CN 101386931 A | 18.03.2009 | CN 101386931 B | 08.12.2010 |

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2014/071362

| 检索报告中引用的 专利文件 | 公布日期 | 同族专利 | 公布日期 |
|------------------|------------|-------------------|------------|
| CN 103114220 A | 22.05.2013 | 无 | |
| CN 1524970 A | 01.09.2004 | DE 10308778 B3 | 12.08.2004 |
| | | EP 1452613 A2 | 01.09.2004 |
| | | CA 2458723 A1 | 28.08.2004 |
| | | JP 2004263301 A | 24.09.2004 |
| | | US 2004234411 A1 | 25.11.2004 |
| | | AU 2004200784 A1 | 16.09.2004 |
| | | EP 1452613 B1 | 05.12.2007 |
| | | DE 502004005634 G | 17.01.2008 |
| | | US 7354489 B2 | 08.04.2008 |
| | | CN 100430498 C | 05.11.2008 |
| | | AU 2004200784 B2 | 20.08.2009 |
| | | CA 2458723 C | 06.10.2009 |
| | | JP 4537728 B2 | 08.09.2010 |
| | | AT 380258 T | 15.12.2007 |
| | | DK 1452613 T3 | 14.04.2008 |
| CN 1570164 A | 26.01.2005 | 无 | |
| JP 2002180165 A | 26.06.2002 | US 2002108685 A1 | 15.08.2002 |
| | | CN 1458292 A | 26.11.2003 |
| | | US 6699337 B2 | 02.03.2004 |
| | | CN 1327016 C | 18.07.2007 |
| | | JP 2009068114 A | 02.04.2009 |
| | | JP 4729680 B2 | 20.07.2011 |
| | | JP 5261691 B2 | 14.08.2013 |
| CN 101386931 A | 18.03.2009 | CN 101386931 B | 08.12.2010 |