

申請日期	SP.5.4
案號	8F102130
類別	C22B26/22

A4  
C4

500805

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	覆蓋氣體
	英文	
二、發明人 創作	姓名  國籍  住、居所	<p>1. 尼吉 傑佛利 瑞奇 Nigel Jeffrie RICKETTS</p> <p>2. 馬可林 提姆收 佛瑞德 Malcolm Timothy FROST</p> <p>3. 西蒙 保羅 卡西翁 Simon Paul CASHION</p> <p>4. 克萊吉 約翰 柯恩 Craig John KORN</p> <p>5. 菲利普 威爾蒙 貝克 Phillip Wilmott BAKER</p> <p style="text-align: left;">澳洲</p> <p>1. 澳洲昆士蘭 4078 森林湖別克鎮 7 號</p> <p>2. 澳洲昆士蘭 4069 肯摩山克利西街 104 號</p> <p>3. 澳洲昆士蘭 4067 聖露西亞貝絲街 41 號</p> <p>4. 澳洲昆士蘭 4300 春田阿夸瑪瑞街 10 號</p> <p>5. 澳洲昆士蘭 4068 印朵露皮利卡瑞頓路 23 號</p>
三、申請人	姓名 (名稱)  國籍  住、居所 (事務所)  代表人 姓名	<p>卡斯特中央私人有限公司</p> <p>CAST CENTRE PTY LTD</p> <p style="text-align: left;">澳洲</p> <p>澳洲聖露西亞 QLD 4067 古柏路</p> <p>高登 當陸普</p>

裝 訂 線

## 五、發明說明 ( )

### 發明領域

本發明是有關組合物作為保護熔融鎂/鎂合金有用的覆蓋氣體。本發明同時是有關保護熔融鎂/鎂合金的方法以及消滅鎂/鎂合金火的方法。

### 發明背景

鎂是一高度活性以及熱力學上不穩定的元素。熔融鎂是容易於空氣中氧化並且劇烈地氧化，以大約 2820 °C 火焰溫度燃燒。有三種途徑用來避免劇烈氧化過程。鹽覆蓋熔劑可噴灑熔融金屬；可由與熔融金屬接觸排除氧經由以一熔融金屬覆蓋一惰性氣體諸如氮，氦或 氬；或可使用一保護性覆蓋氣體組合物以覆蓋熔融金屬。保護性覆蓋氣體組合物典型地包含空氣及/或二氧化碳以及於熔融金屬表面一小量的抑制試劑其與熔融金屬反應/交互作用於熔融金屬表面形成一膜層其保護它使免於氧化。到目前為止，抑制試劑保護熔融性反應金屬的機構並不完全清楚。

美國專利號 1,972,317 關於抑制可氧化金屬的氧化，包括鎂及其合金。該發明顯示於 1932 年申請時，無數的溶液被建議用於氧化的問題包括以一氣體諸如氮氣二氧化碳或二氧化硫置換與金屬接觸的空氣。美國專利號 1,972,317 教導氧化的抑制經由維持與熔融金屬相接觸一抑制氣體包含氟，其為元素型態或混合型態。參考許多含氟化合物以固體硼氟銨，矽氟銨，二氟銨以及磷酸氟銨或衍生的氣體。雖然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

美國專利號 1,972,317 於 1939 年公開，一直到 1970 年代中期發現業上作為於覆蓋氣體的抑制試劑用途之一種含氟化合物。

在大約 1970 年代中期以前，二氧化硫(SO<sub>2</sub>)被廣泛地使用來作為於一鎂覆蓋氣體組合物之抑制試劑。其形成工業上的標準。典型地，基於 SF<sub>6</sub> 之覆蓋氣體組合物包含 0.2 – 1 % 體積 SF<sub>6</sub>，以及一載氣諸如空氣，二氧化碳，氬 或氮氣。SF<sub>6</sub> 具有一優點其為它是無色無臭無毒氣體其可用以作為保護熔融鎂/鎂合金以及用以生產明亮鑄鐵以形成相對低的渣。然而，SF<sub>6</sub> 具以下許多缺點。它的基於硫的高溫分解產物是相當地毒。它是昂貴的，供應量有限，並且是一百年來全球溫室潛能(Global Warming Potential, GWP)對二氧化碳比值為 23900:1 為全球最差溫室氣體之一。

同時亦已知的是鎂一旦起火燃燒，產生的火不能被澆熄，即便是在高濃度的 SF<sub>6</sub>。以此方面來說，SO<sub>2</sub> 更糟，因為它會加速鎂火。唯一已知作為消滅鎂火的方法是三氟化硼(BF<sub>3</sub>)其是非常地貴及毒。

其它覆蓋氣體組合物是被期望。

### 發明總結

於第一方面，本發明提供一覆蓋氣體組合物作為保護熔融鎂/鎂合金，該組合物包括一含氟抑制試劑以及一載氣，組合物中的每一成份有一全球溫室潛能值(參考到於 100 年的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

時間二氧化碳的絕對 GWP)少於 5000。

較佳地，抑制試劑具最小臭氧去除潛能，更加偏好的是抑制試劑無臭氧去除潛能。

較佳地，抑制試劑是無毒的。以此而論，化合物啓動限值-時間重量平均(TLV-TWA)(時間重量平均濃度係相對於正常的每天工作 8 小時以及每週工作 40 小時，每一工人個別地被重複暴露，一天又一天，無副作用)。由美國政府工業衛生會議所評定之化合物的量少於 100ppm 被視為是有毒的。由此而言，BF<sub>3</sub>，四氟化矽烷(SiF<sub>4</sub>)，三氟化氮(NF<sub>3</sub>) 以及硫醯二氟(SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)揭露於美國專利號 1972317 是有毒的。

這組合物可能包括抑制試劑的混合(每一抑制試劑具有 GWP 少於 5000)以及較佳地包括一小量的抑制試劑以及大量的載氣。較佳地，組合物包括少於 1%體積的抑制試劑以及平衡載氣。更佳地，該組合物包含少於 0.5%體積(最佳地少於 0.1%體積)的抑制試劑。

較佳地，每一組合物的成份具有 GWP 少於 3000。更佳地，少於 1500。

合適的載氣包括空氣，二氧化碳，氬氣及其混合物。

抑制試劑可能選自包括氫氟碳(hydrofluorocarbons, HFCs)，氫氟醚(hydrofluoroethers, HFEs)及其混合物。較佳地，抑制試劑有一小於 100 °C 的沸點，更佳地少於 80 °C。當抑制試劑於大氣溫度下是氣態時，於所需之濃度載氣可以擴散。當抑制試劑於大氣溫度下是液態時，它可經由將一束

## 五、發明說明 ( )

載氣通過抑制試劑被載氣補捉到一所需之濃度。合適的氫氟碳及氫氟醚列於以下表 1 其中包括它們的沸點 BP 以及它們的 GWP。(參考二氧化碳的絕對 GWP 於 100 年的時間)其來自 IPCC1996。

表 1

化學名稱	工業名稱	化學式	GWP	BP
二氟甲烷	HFC-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	580	-52 <sup>0</sup> C
五氟乙烷	HFC-125	C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub>	3,200	-49 <sup>0</sup> C
1,1,1,2- 四 氟乙烷	HFC-134a, R134a	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1,300	-26 <sup>0</sup> C
二氟乙烷	HFC-152a, R152a	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	140	-27 <sup>0</sup> C
七氟丙烷	HFC-227ea	C <sub>3</sub> HF <sub>7</sub>	2,900	-17 <sup>0</sup> C
甲氧基九 氟丁烷	HFE-7100	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> O CH <sub>3</sub>	480	61 <sup>0</sup> C
乙氧基九 氟丁烷	HFE-7200	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	78 <sup>0</sup> C
二氫十氟 戊烷	HFC-43-10- mee	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	1,300	54 <sup>0</sup> C

較佳之覆蓋氣體組合物包括 1,1,1,2-四氟乙烷及乾空氣。實驗室工作顯示出該氣體組合物提供保護最起碼等於基於 SF<sub>6</sub> 組合物並且可以在較低濃度的抑制試劑被利用。SF<sub>6</sub>

## 五、發明說明 ( )

具有 GWP 其量超過 18 倍 1,1,1,2-四氟乙烷的 GWP 量並且呈現超過 2.5 倍 1,1,1,2-四氟乙烷的花費。

於第二方面，本發明提供一保護熔融鎂/鎂合金的方法，該方法包括依據本發明的第一方面以一氣體組合物覆蓋熔融鎂/鎂合金。

依據本發明的第二方面的方法適用在保護一鑄造罐的熔融鎂/鎂合金諸如一熔礦爐且用在鑄造。

於第三方面，本發明提供使用抑制劑以本發明的第一方面而論作為避免或降低熔融鎂/鎂合金之氧化。舉例而論，本發明的抑制試劑可用於在沙鑄造時避免或降低熔融鎂/鎂合金之氧化。當抑制試劑在外界溫度時為氣態，在熔融金屬澆灌之前沙模可能以抑制試劑洗滌。當抑制試劑在外界溫度時為液態，沙模可以從一壓縮瓶或類似物於澆灌熔融金屬之前噴灑抑制試劑。其它用以避免或降低熔融鎂/鎂合金之氧化使用本發明的抑制試劑的方法，對於那些精熟於鑄造工廠操作的人為顯而易見的。

於第四方面，本發明提供一消滅鎂/鎂合金火的方法，該方法包括將火暴露到抑制試劑的空氣如同定義在本發明之第一方面。舉例而言，可將該火暴露出來，射入抑制試劑的流中或者將其浸入包含抑制試劑的容器內。

### 實施例

所列舉之非比較實施例為本發明較佳實施例之闡明並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

且其意並非用以作為限制本發明之範圍。

### 實施例 1

一包含 100 克熔融純鎂的十字形坩鍋在 680 °C 時以一包括體積百分比 0.02% 1,1,1,2-四氟乙烷以及平衡乾空氣之氣體組合物。觀察到好的熔融鎂保護，形成一薄保護性表面膜。表面膜的審慎破裂並不導致熔融鎂樣品的燃燒。

### 比較實施例 1

比較實施例 1 與實施例 1 相等，除了 1,1,1,2-四氟乙烷以 SF<sub>6</sub> 取代。並未觀察到好的熔融鎂保護，且鎂樣品快速地燃燒。只有當氣體組合物包括體積百分比 0.05% 之 SF<sub>6</sub> 以及平衡乾空氣時達成熔融鎂樣品合適的保護，於這 SF<sub>6</sub> 之濃度表面膜的審慎破裂導致熔融鎂樣品的區域化燃燒。

實施例 1 以及比較實施例 1 顯示創新之覆蓋氣體組合物提供在一較低濃度的熔融鎂之好的保護優於基於 SF<sub>6</sub> 之組合物。

### 實施例 2

一系列的純鎂以及鎂-鋁合金之鑄模 AZ91 被以一可控制之空氣腔澆灌到一 8 公斤之鑄模。熔融金屬在真空下抽真空進入腔室以填充鑄模。當鑄模已滿，關閉真空，腔室內充滿覆蓋氣體組合物，並且允許熔融金屬固化。以 AZ91 合金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

之情形覆蓋氣體組合物包括 0.04%體積的 1,1,1,2-四氟乙烷以及平衡乾空氣。以純鎂澆灌之情形覆蓋氣體組合物包括 0.1%體積的 1,1,1,2-四氟乙烷以及平衡乾空氣。

單獨的鎂以及 AZ91 合金的鑄鐵使免於燃燒並具明亮的閃閃發亮的表面。非常低量的碎屑以及對於硝化硼模表面塗覆無反應。

### 比較實施例 2

比較實施例 2 與實施例 2 相等其例外為 1,1,1,2-四氟乙烷以  $\text{SF}_6$  取代其使用相同的濃度，意即，對於 AZ91 合金乾空氣中有體積百分比 0.04%之  $\text{SF}_6$ ，對於純鎂乾空氣中有體積百分比 0.1%之  $\text{SF}_6$ 。

於實施例 2 所產生的鐵塊具低濃度的碎屑並且有比起比較實施例 2 所產生的鐵塊更吸引人的表面處理。

### 實施例 3

連續地注射一小流量的 1,1,1,2-四氟乙烷入容器內其用以收集熔融鎂碎屑。於碎屑自爐到容器的運輸過程中，碎屑接觸空氣並且著火。於碎屑置入容器內時，燃燒迅速停止。

### 比較實施例 3

比較實施例 3 與實施例 3 相等其例外為 1,1,1,2-四氟乙烷以  $\text{SF}_6$  取代。於這情形，碎屑在被置入容器之後持續燃燒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

實施例 3 和比較實施例 3 顯示本發明的抑制試劑能夠壓制鎂金屬碎屑的燃燒。這使得於工作環境鎂火最小化並且預防於碎屑中鎂金屬量之氧化。這可以使得碎屑操作處理以回收有價值之鎂金屬含量。

### 實施例 4

純鎂的鑄塊，澆注 8 公斤到鑄模在工業上尺寸鑄鐵澆注機器具備一可控制的大氣腔室。操作澆注機器澆注速率每小時 3 噸的澆注金屬每分鐘 330 升乾空氣以及每分鐘 3.3 升 1,1,1,2-四氟乙烷引入腔室內。鑄塊使免於燃燒，具明亮的表面處理，低劑量的碎屑以及與硝化硼鑄模表面塗覆無反應。

### 比較實施例 4

比較實施例 4 與實施例 4 相等其例外為 1,1,1,2-四氟乙烷以 SF<sub>6</sub> 取代。其於乾空氣中濃度及流率與 1,1,1,2-四氟乙烷相同。比較實施例 4 所產生之鑄塊顯示與實施例 4 所產生類似的性質。

實施例 4 和比較實施例 4 顯示本發明的創新氣體可以成功地取代 SF<sub>6</sub> 作為工業上規模之鎂鑄塊連續式生產。

### 實施例 5

一系列純鎂的單鑄塊被澆灌到一可控制空氣腔之 8 公斤

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

鑄模。融熔金屬於真空下吸取進入管腔以填充鑄模。當鑄模已滿，關閉真空，腔室內充滿覆蓋氣體組合物。並且允許熔融金屬固化。所產生的覆蓋氣體組合物經由每分鐘 0.5 升的乾空氣通過 50 毫升的氫氟醚 HFE 液體甲氧基-壬氟丁烷。所產生的氣態混物流到單鑄鐵鑄造器具。所產生的鑄鐵使免於燃燒，具明亮的表面處理，非常低劑量的碎屑以及與硝化硼鑄模表面塗覆無反應。

### 實施例 6

一系列純鎂的單鑄塊被澆灌到一可控制空氣腔之 8 公斤鑄模。融熔金屬於真空下吸取進入管腔以填充鑄模。當鑄模已滿，關閉真空，腔室內充滿覆蓋氣體組合物。並且允許熔融金屬固化。所產生的覆蓋氣體組合物經由每分鐘 0.5 升的乾空氣通過 50 毫升的氫氟醚 HFE 氫氟醚液體二氫十氟戊烷。所產生的氣態混物流到單鑄鐵鑄造器具。所產生的鑄鐵使免於燃燒，具明亮的表面處理，非常低劑量的碎屑及與硝化硼鑄模表面塗覆無反應。

### 實施例 7

一包含 20 公斤的熔融純鎂的坩鍋在 700 °C 時覆蓋以覆蓋氣體組合物。這覆蓋氣體組合物由每分鐘 0.6 升的乾空氣通過 50 毫升的 HFE 氫氟醚液體甲氧基-壬氟丁烷。所產生的氣態混物流經坩鍋。觀察到好的熔融鎂保護，以形成一薄

## 五、發明說明 ( )

保護性表面膜。表面膜的審慎破裂並不導致熔融鎂樣品的燃燒。

### 實施例 8

一包含 20 公斤的熔融純鎂的坩鍋在 700 °C 時覆蓋以覆蓋氣體組合物。這覆蓋氣體組合物由每分鐘 0.9 升的乾空氣通過 50 毫升的 HFE 氫氟醚液體乙氧基-壬氟丁烷。所產生的氣態混合物流經坩鍋。觀察到好的熔融鎂保護，以形成一薄保護性表面膜。表面膜的審慎破裂並不導致熔融鎂樣品的燃燒。

### 實施例 9

一包含 20 公斤的熔融純鎂的坩鍋在 700 °C 時覆蓋以覆蓋氣體組合物。這覆蓋氣體組合物由每分鐘 0.9 升的乾空氣通過 50 毫升的 HFE 氫氟醚液態二氫十氟戊烷。所產生的氣態混合物流經坩鍋。觀察到好的熔融鎂保護，以形成一薄保護性表面膜。表面膜的審慎破裂並不導致熔融鎂樣品的燃燒。

### 實施例 10

一包含 20 公斤的熔融純鎂的坩鍋在 700 °C 時覆蓋以覆蓋氣體組合物。這覆蓋氣體組合物由 0.4% 體積雙氟乙烷及平衡的乾空氣組成。觀察到好的熔融鎂保護，以形成一薄保護

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

性表面膜。表面膜的審慎破裂並不導致熔融鎂樣品的燃燒。

### 比較實施例 10

比較實施例 10 與實施例 10 相等其例外為雙氟乙烷以濃度相同  $SF_6$  取代。觀察到好的熔融鎂保護。

實施例 10 和比較實施例 10 顯示本發明的抑制試劑提供比起  $SF_6$  相同的熔融鎂保護。

### 實施例 11

經由手-澆熔融鎂進入垂直射入澆鑄機器的噴射套管而產生鎂壓縮澆灌。在澆灌熔融鎂進入噴射套管之前，引進小量體積的 1,1,1,2-四氟乙烷進入噴射套管。這保護於噴射套管之內的熔融鎂並且預防在填充模具時熔融鎂燃燒。

### 實施例 12

使用投資澆灌技術生產不同的鎂成份。在以熔融鎂填充投資澆灌殼之前，以 1,1,1,2-四氟乙烷洗滌殼。這使得當美在殼內固化時避免鎂的燃燒。冷卻後，移除殼體。鎂澆灌表現良好表面處理。

### 實施例 13

使用砂澆灌技術生產不同的鎂成份。在以熔融鎂填充砂模之前，以 1,1,1,2-四氟乙烷洗滌砂模。這使得當鎂在殼內固化時避免鎂的燃燒。冷卻後，移除殼體。鎂澆灌表現良好表

## 五、發明說明 ( )

面處理。

### 實施例 14

一熔融坩鍋具備直徑 1.6 米及包括 4 噸的熔融純鎂以每分鐘 60 升的乾空氣及每分鐘 0.6 升的 1,1,1,2-四氟乙烷加以覆蓋。觀察到好的熔融鎂保護，及形成一薄保護性表面膜。

### 比較實施例 14

比較實施例 14 與實施例 14 相等其例外為 1,1,1,2-四氟乙烷以不同流速的 SF<sub>6</sub> 取代。乾空氣的流速維持每分鐘 60 升。只有在 SF<sub>6</sub> 的流速每分鐘達 2 升時達成好的熔融鎂保護。

實施例 14 及比較實施例 14 顯示新穎的覆蓋氣體組合物提供熔融鎂在較低濃度低於 SF<sub>6</sub> 之組成濃度時的工業上規模的保護。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: )

覆蓋氣體

一種作為保護熔融鎂/鎂合金的覆蓋氣體組合物包括一包含氟的抑制試劑及一載氣。組合物中每一成份有一全球溫室潛能(Global Warming Potential, GWP) (參考二氧化碳於100 年的時間的絕對 GWP)其小於 5000。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱: Cover Gases )

A cover gas composition for protecting molten magnesium/magnesium alloy includes a fluorine containing inhibiting agent and a carrier gas. Each component of the composition has a Global Warming Potential (GWP) (referenced to the absolute GWP for carbon dioxide at a time horizon of 100 years) of less than 5000.

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 公告本

六、申請專利範圍

A( ) 20

民國 91 年 3 月修正本

1. 一種作為保護熔融鎂/鎂合金的覆蓋氣體組合物，該組合物包括含氟抑制試劑及一載氣，該組合物由 0.01-10%或 0.01- 49.99%體積的抑制試劑及 50.01- 99.99%體積的載氣組成，其中組合物的每一成份具有一全球溫室潛能 GWP(參考在 100 年時間範圍的二氧化碳絕對 GWP)少於 5000，該載氣包含空氣，或二氧化碳，或氫，或氮，或其混合物，或任何其它氣體，該抑制試劑是選自以下的族群：氫氟碳，氫氟醚及其混合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該抑制試劑無臭氧消除潛能。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中組合物的每一成份之 GWP 小於 3000。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該抑制試劑具備小於 100 °C 的沸點。
5. 一種作為保護熔融鎂/鎂合金的覆蓋氣體組合物，該組合物包括含氟抑制試劑及一載氣，該組合物由 0.01-10%或 0.01- 49.99%體積的抑制試劑及 50.01- 99.99%體積的載氣組成，其中組合物的每一成份具有一全球溫室潛能 GWP(參考在 100 年時間範圍的二氧化碳絕對 GWP)少於 5000，該載氣包含空氣，或二氧化碳，或氫，或氮，或其混合物，或任何其它氣體，該抑制試劑是選自以下的族群：二氟甲烷，五氟乙烷，1,1,1,2-四氟乙烷，二氟乙烷，七

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 六、申請專利範圍

- 氟丙烷，甲氧基-九氟丁烷，乙氧基-九氟丁烷，二氧十氟戊烷以及其混合物。
6. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中組合物的每一成份之 GWP 小於 1500。
  7. 一種作為保護熔融鎂/鎂合金的覆蓋氣體組合物，該組合物包括含氟抑制試劑及一載氣，該組合物由 0.01-10%或 0.01- 49.99%體積的抑制試劑及 50.01- 99.99 %體積的載氣組成，其中組合物的每一成份具有一全球溫室潛能 GWP(參考在 100 年時間範圍的二氧化碳絕對 GWP)少於 5000，該抑制試劑是 1,1,1,2-四氟乙烷並且該載氣是乾空氣。
  8. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，包含體積百分比小於 1 %的抑制試劑。
  9. 如申請專利範圍第 8 項之組合物，包含體積百分比小於 0.5%的抑制試劑。
  10. 如申請專利範圍第 9 項之組合物，包含體積百分比小於 0.1%的抑制試劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂