

# 公告本

|      |                     |
|------|---------------------|
| 申請日期 | 91. 6. 28           |
| 案 號  | 91114334            |
| 類 別  | C22C19/05, C22F 1/0 |

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書 I224146 ~~新 型~~

|        |               |                                                                                                                                                                                                                                         |
|--------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明名稱 | 中 文           | 鎳-鉻-鉬(Ni-Cr-Mo)合金之二步驟老化處理                                                                                                                                                                                                               |
|        | 英 文           | TWO STEP AGING TREATMENT FOR Ni-Cr-Mo ALLOYS                                                                                                                                                                                            |
| 二、發明人  | 姓 名           | 1.李 M. 匹克 二世<br>LEE M. PIKE, JR<br>2.多明尼 L. 克雷史洛<br>DWAINE L. KLARSTROM<br>3.麥可 F. 羅斯曼<br>MICHAEL F. ROTHMAN                                                                                                                            |
|        | 國 籍           | 1.-3.均美國 U.S.A.                                                                                                                                                                                                                         |
| 三、申請人  | 住、居所          | 1.美國印地安那州科可摩市希爾斯戴爾路901號<br>901 HILLSDALE DRIVE, KOKOMO, INDIANA 46901, U.S.A.<br>2.美國印地安那州科可摩市布克街11300號<br>11300 BUNKER COURT, KOKOMO, INDIANA 46901, U.S.A.<br>3.美國印地安那州科可摩市糖果巷3500號<br>3500 CANDY LANE, KOKOMO, INDIANA 46902, U.S.A. |
|        | 姓 名<br>(名 稱)  | 美商海尼斯國際公司<br>HAYNES INTERNATIONAL, INC.                                                                                                                                                                                                 |
| 三、申請人  | 國 籍           | 美國 U.S.A.                                                                                                                                                                                                                               |
|        | 住、居所<br>(事務所) | 美國印地安那州科可摩市西公園大道1020號第9013號郵政信箱<br>1020 WEST PARK AVENUE, POST OFFICE BOX 9013, KOKOMO, INDIANA 46904-9013, U.S.A.                                                                                                                      |
| 三、申請人  | 代 表 人 姓 名     | 麥可 F. 羅斯曼<br>MICHAEL F. ROTHMAN                                                                                                                                                                                                         |

A6  
B6

| 國(地區) | 申請專利, 申請日期: | 案號:        | , <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權          |
|-------|-------------|------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 美國    | 2001年06月28日 | 09/894,179 | <input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權 |
| 美國    | 2002年06月07日 | 10/165,650 | <input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權 |

有關微生物已寄存於： \_\_\_\_\_ 寄存日期： \_\_\_\_\_ ，寄存號碼： \_\_\_\_\_

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 1 )

發明範圍

本發明係關於對鉻含量為12至23.5重量百分比之鎳-鉻-鉬合金的熱處理方法。

發明背景

已熟知鉻給予鎳基合金抗腐蝕性。因此，Ni-Cr-Mo合金特別是鉻含量為15至24%者使用在腐蝕環境如化學或石油化學工業遭遇之環境已十分普遍。

熟化硬化為冶金工業中用於給合金組合物高強度(以其降伏強度測量)、抗張強度(由典型上技藝界使用之凹槽應力破裂試驗測量)之方法。許多應用要求高抗張強度及低熱膨脹性質之結合。一種這樣之應用在太空工業中。另一應用為陸基汽油渦輪中使用之密封環。高抗張強度及延展性之結合對螺栓亦非常有用。因為在這些應用中對金屬產物要求操作條件及性能參數，已使用許多之熟化硬化法。一種普通技術為加熱合金至選定之高溫，維持合金在該溫度一段時間，之後冷卻合金至室溫。對一些合金組合物，合金可加熱至某一溫度，冷卻，再次加熱至第二個溫度並冷卻。這些方法之實例揭示在美國專利第3,871,928號中。用於熟化硬化合金之溫度及時間視合金組成而定。對所有可熟化硬化商業合金已建立變成工業中標準之使用時間及溫度，因為已知道產生其要求性質。對具高鉻含量之Ni-Cr-Mo合金(即鉻大於12%)，技藝界之一般觀點為為了改良機械性質在最初退火之外之熱處理將不實際，這由於較長之要求時間(幾百至幾千小時)且這樣之處理完全未做完。

## 五、發明說明( 2 )

固溶體強化鎳-鉻-鉬(Ni-Cr-Mo)合金及鎳-鉬(Ni-Mo)合金廣泛地用於例如化學工業之商業應用。一般，考慮單相材料，不計小量碳化物相之存在，如這些之合金通常不視為對熱處理有反應，因此使用退火條件。但有例外，一些特殊合金展現商業上可利用之熟化硬化反應。然而，在這些例子中觀察到之熟化硬化反應可歸因於其他元素(如鈮、鋁及鈦)存在合金組成中。此情況之例外為稍後討論之HAYNES® 242™合金。Ni-Cr-Mo及Ni-Mo合金非商業上之可熟化硬化之事實不意味其不展現在中間溫度對熱暴露之任何冶金反應。實際上，此形式之合金在約538°C至871°C之溫度範圍中暴露時可展現複合第二相反應。不幸地，其形成之相常對合金延展性之工作性能之其他狀況。這特別地以含約25至30%鉬之Ni-Mo合金觀察到。在這樣之材料中，暴露在約538°C至871°C之溫度可造成微結構中脆化Ni<sub>3</sub>Mo或Ni<sub>4</sub>Mo相快速形成。這可成為組分製造及組分性能之問題。

對具約16%鉬及16%鉻重量百分比含量之低鉬、高鉻含量的Ni-Cr-Mo合金，這些特別中間相之發生並非通常在短期熱暴露之後觀察到。以約538°C至649°C之溫度之長期暴露，有獨特不同之冶金反應。在約500至約1000小時後證明相Ni<sub>2</sub>(Mo, Cr)存在微結構中。長範圍有次序之相(結構與Pt<sub>2</sub>Mo相似)Ni<sub>2</sub>(Mo, Cr)相達到這些材料強度之明顯增加而沒有延展性劇烈之損失。一個主要之缺點為需要產生此相。

有幾個美國專利揭示Ni-Cr-Mo合金。美國專利第4,818,486號揭示一種含5%至12%鉻及10%至30%鉬之低膨脹鎳基合金。此

## 五、發明說明 ( 3 )

專利教導得到要求硬度而不對大部分 Ni-Mo-Cr 合金在經 1000 小時 649°C 至 816°C 之溫度反形成有害相。然而，硬化揭示在 '486 專利之合金組合物要求之時效時間在 649°C 少至 24 小時。此專利合金在商標 242 合金及 HAYNES 242 合金下已進入市場。HAYNES 242 合金出售用在要求高抗張強度及低熱膨脹係數之應用中。242 合金之其他有利性質包括良好之熱安定性、良好之抗低循環疲勞性及由於抗張強度及延展性之極佳抑制的能力。HAYNES 242 合金由約 8% (重量百分比) 之鉻、約 20-30% 之鉬、約 0.35% 至最高約 0.5% 之鋁、最高 0.03% 之碳、最高約 0.8% 之錳、最高約 0.8% 之矽、最高約 2% 之鐵、最高約 1% 之鈷、最高約 0.006% 之硼及其餘重量百分比之鎳所組成。

對具比美國專利第 4,818,486 號中發現避免有害  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  及  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  相以及 muphase 發生者更高 Cr 水平 (> 12% Cr) 之 Ni-Mo-Cr 合金之較短商業可利用的熱化硬化方法有需求。

頒予 Crum 等人之美國專利第 5,019,184 號中揭示另一 Ni-Cr-Mo 合金。這樣之合金含有 19% 至 23% 之鉻及 14 至 17% 之鉬。此專利揭示在溫度範圍為 1149°C 至 1260°C 均勻熱處理 5 至 50 小時。此處理之目的除了強化合金外產生具要求微結構之抗腐蝕合金。此專利未提供任何這些樣品之抗強強度。此專利合金以在商標 INCONEL® 合金 686 下商品化。

頒予 Heubner 等人之美國專利第 4,906,437 號中揭示另一抗腐蝕 Ni-Cr-Mo 合金。此合金含有 22% 至 24% 之鉻及 15% 至 16.5% 之鉬。未揭示任何此合金之熱處理或熱化硬化。此專利揭示之合金已在商標 VDM NICROFER 923 h Mo 或合金 59 下商品化。

## 五、發明說明( 6 )

板、HASTELLOY C-4板、合金 59板及 INCONEL 合金 686板。表 1 之記號「n.m.」指示未測到某元素之存在。表 1 亦列出每一合金之 P 值。

試驗合金之鉻含量的範圍由 H 合金之 11.56% 至 P 合金之 26.06%。鉬之範圍由合金 G 中之 9.91% 至合金 S 中之 23.89%。所有合金含相似量之鉻、鈷、鐵及錳。鎢存量在 0.11% 至 0.34% 之範圍內。合金亦含小量硼、碳、鈾、銅、鎂、磷、硫、矽及鈮。試驗合金在熱軋成 12.7 毫米之板後在退火溫度範圍為 1038°C 至 1093°C 下退火三十分鐘。由可由製造者得到之薄板及厚板切割商業合金。薄板厚 3.2 毫米而厚板厚 9.5 毫米。在第一試驗系列中所有合金以二步驟老化處理，其中第一老化在 704°C 進行 16 小時。最後，樣品以空氣冷卻至室溫。

表1  
試驗樣品之組成

| 组成          |      |        |       |         |      |       |       |      |        |      |       |      |    |        |        |       |       |      |      |
|-------------|------|--------|-------|---------|------|-------|-------|------|--------|------|-------|------|----|--------|--------|-------|-------|------|------|
| 合金          | Al   | B      | C     | Ce      | Co   | Cr    | Cu    | Fe   | Mg     | Mn   | Mo    | Nb   | Ni | P(磷)   | S      | Si    | V     | W    | "P值" |
| A           | 0.15 | 0.002  | 0.003 | 0.008   | 0.05 | 12.79 | 0.04  | 1.11 | <0.002 | 0.33 | 21.58 | n.m. | 其餘 | <0.004 | 0.001  | <0.01 | 0.01  | 0.19 | 33.3 |
| B           | 0.15 | 0.002  | 0.002 | 0.007   | 0.04 | 15.26 | 0.01  | 1.13 | <0.002 | 0.34 | 19.92 | n.m. | 其餘 | <0.004 | 0.002  | <0.01 | 0.02  | 0.34 | 33.8 |
| C           | 0.12 | 0.003  | 0.006 | 0.008   | 0.05 | 14.99 | 0.03  | 1.05 | <0.002 | 0.32 | 18.78 | n.m. | 其餘 | 0.002  | 0.001  | 0.01  | <0.01 | 0.15 | 32.2 |
| D           | 0.12 | 0.005  | 0.002 | <0.005  | 0.08 | 17.36 | 0.03  | 1.08 | 0.003  | 0.32 | 17.21 | n.m. | 其餘 | 0.003  | 0.001  | 0.02  | <0.01 | 0.14 | 32.7 |
| E           | 0.17 | 0.003  | 0.002 | <0.005  | 0.06 | 19.88 | 0.02  | 1.05 | <0.002 | 0.32 | 15.40 | n.m. | 其餘 | 0.005  | 0.001  | 0.03  | <0.01 | 0.14 | 33.1 |
| F           | 0.14 | 0.002  | 0.003 | 0.007   | 0.06 | 22.18 | 0.02  | 1.09 | <0.002 | 0.31 | 13.32 | n.m. | 其餘 | 0.002  | 0.001  | 0.01  | <0.01 | 0.14 | 32.8 |
| G           | 0.13 | 0.005  | 0.002 | 0.005   | 0.07 | 25.48 | 0.02  | 1.12 | 0.003  | 0.32 | 9.91  | n.m. | 其餘 | 0.002  | 0.001  | 0.02  | <0.01 | 0.18 | 32.2 |
| H           | 0.15 | <0.002 | 0.003 | 0.007   | 0.05 | 11.56 | 0.06  | 1.17 | 0.003  | 0.34 | 19.75 | n.m. | 其餘 | <0.004 | 0.001  | 0.15  | 0.02  | 0.15 | 30.8 |
| I           | 0.14 | 0.002  | 0.004 | 0.005   | 0.06 | 16.57 | 0.04  | 1.08 | 0.004  | 0.31 | 15.60 | n.m. | 其餘 | <0.002 | 0.003  | 0.07  | 0.02  | 0.15 | 30.6 |
| J           | 0.14 | 0.002  | 0.005 | 0.004   | 0.06 | 21.28 | 0.04  | 1.07 | <0.002 | 0.31 | 11.79 | n.m. | 其餘 | <0.002 | 0.004  | 0.07  | 0.02  | 0.14 | 30.7 |
| K           | 0.16 | 0.002  | 0.004 | 0.009   | 0.06 | 12.58 | 0.04  | 1.17 | 0.003  | 0.30 | 22.48 | n.m. | 其餘 | <0.004 | <0.001 | 0.15  | 0.02  | 0.22 | 34.4 |
| L           | 0.13 | 0.002  | 0.003 | 0.004   | 0.06 | 17.53 | 0.04  | 1.11 | 0.002  | 0.31 | 18.63 | n.m. | 其餘 | <0.004 | 0.003  | 0.11  | 0.02  | 0.15 | 34.5 |
| M           | 0.17 | 0.002  | 0.006 | 0.005   | 0.06 | 22.28 | 0.01  | 1.17 | 0.002  | 0.30 | 14.73 | n.m. | 其餘 | 0.005  | 0.001  | 0.16  | 0.02  | 0.18 | 34.7 |
| N           | 0.14 | <0.002 | 0.007 | 0.004   | 0.05 | 19.92 | 0.01  | 0.98 | <0.002 | 0.29 | 17.38 | 0.03 | 其餘 | <0.002 | 0.001  | 0.05  | 0.03  | 0.13 | 35.1 |
| O           | 0.13 | <0.002 | 0.007 | 0.003   | 0.06 | 21.13 | 0.01  | 1.00 | <0.002 | 0.30 | 15.62 | 0.03 | 其餘 | <0.002 | 0.002  | 0.04  | 0.03  | 0.13 | 34.3 |
| P           | 0.13 | <0.002 | 0.006 | 0.003   | 0.07 | 26.06 | <0.01 | 1.02 | <0.002 | 0.29 | 11.82 | 0.03 | 其餘 | 0.003  | 0.001  | 0.06  | 0.04  | 0.13 | 34.6 |
| Q           | 0.13 | <0.002 | 0.009 | 0.002   | 0.07 | 23.03 | <0.01 | 1.02 | <0.002 | 0.28 | 16.66 | 0.03 | 其餘 | 0.003  | 0.001  | 0.05  | 0.03  | 0.13 | 36.9 |
| R           | 0.13 | <0.002 | 0.007 | 0.005   | 0.06 | 17.92 | 0.01  | 1.04 | 0.002  | 0.27 | 20.08 | 0.03 | 其餘 | 0.005  | 0.001  | 0.04  | 0.03  | 0.14 | 36.1 |
| S           | 0.14 | <0.002 | 0.006 | 0.006   | 0.06 | 13.45 | <0.01 | 1.00 | 0.002  | 0.27 | 23.89 | 0.03 | 其餘 | 0.002  | 0.001  | 0.04  | 0.03  | 0.15 | 36.2 |
| T           | 0.14 | <0.002 | 0.009 | 0.002   | 0.06 | 23.97 | <0.01 | 0.99 | <0.002 | 0.30 | 13.60 | 0.03 | 其餘 | 0.003  | 0.001  | 0.06  | 0.04  | 0.11 | 34.7 |
| Hastelloy S | 0.22 | 0.008  | 0.010 | n.m.    | 0.09 | 15.35 | n.m.  | 1.12 | 0.03   | 0.59 | 14.80 | n.m. | 其餘 | n.m.   | 0.005  | 0.48  |       | 0.23 | 30.0 |
| C-276       | 0.30 | n.m.   | 0.003 | n.m.    | 0.76 | 15.76 | 0.06  | 5.48 | 0.05   | 0.51 | 15.43 | 0.09 | 其餘 | 0.007  | 0.002  | n.m.  | 0.12  | 3.39 | 33.3 |
| C-4         | 0.34 | n.m.   | 0.002 | Ti 0.23 | n.m. | 15.54 | 0.02  | 1.01 | 0.05   | 0.18 | 15.41 | n.m. | 其餘 | n.m.   | n.m.   | 0.04  | 0.02  | n.m. | 30.1 |
| 59          | 0.30 | n.m.   | 0.002 | n.m.    | 0.08 | 22.75 | 0.01  | 0.65 | n.m.   | 0.17 | 15.45 | n.m. | 其餘 | 0.002  | 0.002  | 0.05  | n.m.  | n.m. | 35.6 |
| 686         | n.m. | n.m.   | 0.005 | Ti 0.07 | n.m. | 20.17 | n.m.  | 0.21 | n.m.   | 0.23 | 16.08 | n.m. | 其餘 | 0.002  | 0.001  | 0.01  | n.m.  | 3.94 | 34.7 |

## 五、發明說明 ( 8 )

試驗所有樣品以測定其抗張性質。試驗測定降伏強度、極限抗張強度及伸長百分率，其依據這類合金之標準ASTM E-8試驗步驟。第一試驗系列之結果列在表2中。

表2

室溫之抗張性質

| 合 金                | 0.2%降伏強度 |       | 極限抗張強度 |       | 伸長百分率 |
|--------------------|----------|-------|--------|-------|-------|
|                    | MPa      | ksi   | MPa    | ksi   |       |
| A                  | 816      | 118.3 | 1306   | 189.4 | 40.1  |
| B                  | 823      | 119.3 | 1300   | 188.5 | 40.7  |
| C                  | 723      | 104.8 | 1229   | 178.3 | 43.4  |
| D                  | 709      | 102.9 | 1222   | 177.3 | 43.5  |
| E                  | 690      | 100.0 | 1198   | 173.7 | 44.1  |
| F                  | 508      | 73.7  | 962    | 139.5 | 47.6  |
| G                  | 324      | 47.0  | 738    | 107.1 | 61.8  |
| H                  | 359      | 52.0  | 841    | 122.0 | 65.1  |
| I                  | 341      | 49.5  | 806    | 116.9 | 64.3  |
| J                  | 304      | 44.1  | 743    | 107.8 | 64.1  |
| K                  | 822      | 119.2 | 1338   | 194.0 | 41.1  |
| L                  | 659      | 95.6  | 1170   | 169.7 | 47.9  |
| M                  | 663      | 96.1  | 1166   | 169.1 | 45.8  |
| N                  | 644      | 93.4  | 1158   | 168.0 | 47.3  |
| O                  | 629      | 91.2  | 1145   | 166.1 | 47.3  |
| P                  | 343      | 49.8  | 761    | 110.4 | 60.7  |
| Q                  | 747      | 108.4 | 1227   | 177.9 | 34.5  |
| R                  | 809      | 117.4 | 1305   | 189.3 | 32.4  |
| S                  | 962      | 139.5 | 1473   | 213.6 | 28.0  |
| T                  | 409      | 59.3  | 825    | 119.7 | 57.8  |
| HASTELLOY S        | 465      | 67.5  | 918    | 133.1 | 47.1  |
| C-276              | 369      | 53.5  | 803    | 116.4 | 56.7  |
| C-4                | 497      | 72.1  | 947    | 137.4 | 47.6  |
| 合 金 59             | 594      | 86.2  | 1066   | 154.6 | 47.3  |
| INCONEL<br>合 金 686 | 682      | 98.9  | 1169   | 169.6 | 45.0  |



## 五、發明說明 ( 9 )

只有試驗合金A至F及K至O及商業合金INCONEL合金686與合金59具有可接受之抗張性質。合金G、H、I、J、P及T以及除了INCONEL合金686與合金59之外之所有商業合金具不可接受之低降伏強度。可接受合金之伸長率值大於40百分比且降伏強度大於500 MPa。合金Q、R及S由伸長百分率測量不具有足夠之抗張延展性。微結構分析確認這由於存在不適當沈澱不明之相。因為商業合金及合金H、I、J、Q及R之鉻含量及鉬含量在可接受合金之鉻含量及鉬含量之範圍內，在此等級合金中鉻或鉬含量皆不是可接受抗張性質之僅有預測劑為清楚的。我們的結構為其是幾乎所有這類性質預測劑之合金元素的交互作用。實際上，我們發現當合金P值在31.2至35.9之範圍內以此二步驟老化方法得到可接受之抗張性質。對此行為之例外在HASTELLOYS C-276合金中發現，其P值在合適之範圍內但不具足夠之降伏強度。然而，合金中5.48%之Fe量足以最好稱為Ni-Cr-Mo-Fe合金。因此，我們建議需要約3% Fe之限制以維持上面之關係。

圖1為試驗合金以合金之P值及鉻含量之圖形。具可接受抗張性質之每一合金以點繪在圖中。X用於繪製受二步驟老化處理後抗張性質不可接受之那些合金。繞可接受合金劃出一箱形區。由圖1非常明顯的可接受合金之鉻含量為12%至23.5%且P值在31.2至35.9之範圍內。

熟諳此藝者將認定儘管鉻及鉬必須存在在試驗樣品包圍之範圍內，其他合金元素不必如此受限。實際上，這些元素可以商業上可得之Ni-Cr-Mo合金之UNS敘述中陳述之範圍內

## 五、發明說明 ( 10 )

之量存在，此類合金包括在此試驗者及如 C-2000® 合金、C-22® 合金、SM 2060 Mo 合金及 MAT-21 合金。更特別地可有最高 0.05% 之鋁、0.015% 之硼、0.02% 之碳、2.5% 之鈷、2.0% 之銅、3.0% 之鐵、1.5% 之錳、1.25% 之鈮、0.04% 之磷、0.03% 之硫、0.75% 之矽、2.2% 之鉭、0.7% 鈦、0.35% 釩及 4.5% 之鎢與 0.1% 之烯土元素。

現在已定義可由二步驟熟化硬化法受益之合金，我們考慮對每一步驟什麼時間及溫度範圍為可接受的。對合金 M 做一系列之老化處理。在老化處理後測量硬度決定是否樣品已熟化硬化。結果列在表 3。若樣品之 Rockwell C (Rc) 硬度值大於 20.0 認定其已熟化硬化。在未老化條件下之樣品確定材料以小於 20.0 之硬度起始。合金 M 之試驗結果指出第一步驟應在溫度範圍為約 691°C 至約 760°C 至少約 8 小時長，同時第二步驟應在溫度範圍為約 538°C 至約 691°C 至少約 24 小時長。數據亦指出當第一步驟使用較高溫度時則第二步驟可使用較低溫度。儘管發現最高 927°C 之第一步驟溫度在熟化硬化合金中有用，微結構檢驗透露不適當之晶粒邊界析出在第一步驟溫度為 760°C 或更高時發生。這析出預期降低抗腐蝕性。

如技藝界所熟知， $\text{Ni}_2$  (Mo, Cr) 熟化硬化短範圍之整理隨後創造給予硬化性質之析出物。在連續加熱下將達到溶線溫度，析出物在此溫度將回到溶液中。此短範圍整理亦與時間及溫度相關。短範圍整理及溶線溫度隨一種合金組成至另一種而變化。為提供熟化硬化任何二步驟老化處理必須包括選定時間和溫度在第一步驟中提供必要之短範圍整理或

## 五、發明說明 ( 11 )

硬化相之最初析出並避免在第二步驟時溶解。這可在表3合金M中之數據看到。當第一步驟為704°C或732°C 16小時，足夠之短範圍整理不發生以支持538°C之第二步驟，同時溶解在621°C達到。當第一步驟為760°C 16小時時，足夠之短範圍整理發生以支持538°C之第二步驟，同時溶解在621°C再次達到。

在再觀察合金M之數據後，我們使用704°C 16小時之老化作第一步驟，隨後在593°C、621°C或649°C做第二次老化。我們亦使用在760°C 8或16小時、在732°C 16或32小時或在704°C 16小時之第一老化處理及在593°C至621°C間8、12、16或32小時之第二步驟處理合金K。此試驗工作之處理及結果列於表4中。對合金N及O硬化在593°C或621°C之第二步驟老化處理發生，但在649°C則否。合金N及O可在621°C成功硬化而合金M不在此溫度硬化之事實可歸因於在合金N及O比合金M中較高之鉬及較低之鉻。

合金K具比合金M、N及O較高之鉬及較低之鉻。合金K在704°C、732°C及760°C 8、16及32小時(如表4所示)試驗。數據顯示當第二步驟在704°C或718°C但不是732°C下進行40小時時第一處理可在760°C 8小時。當第一步驟在732°C進行32小時時第二步驟可在704°C跑8小時。由此數據我們的結論為具高鉬及低鉻之合金在第二步驟可使用較高之溫度。此外，當一步驟為32至40小時時另一步驟可短至8小時。

對其他鎳-鉻-鉬合金我們可預期看到相似之結果，雖然溫度組合可能不同。此外，工作組合與合金中鉻及鉬水平相關。對含鉻含量為12%至23.5%且P值在31.2至35.9之範圍內之合

## 五、發明說明( )

12

金，當第一步驟在溫度範圍為約691°C至約760°C下至少約8小時長且第二步驟在約538°C至約718°C之溫度下至少約8小時時可達到可接受之熟化硬化反應。

表3

不同老化處理對合金M硬度之效應

| 第1步驟溫度       | 第1步驟時間<br>(h) | 第2步驟溫度       | 第2步驟時間<br>(h) | 硬度(Rc) |
|--------------|---------------|--------------|---------------|--------|
| 老化           | ---           | ---          | ---           | <20.0  |
| 649°C/1200°F | 16            | 538°C/1000°F | 32            | <20.0  |
| 649°C/1200°F | 16            | 566°C/1050°F | 32            | <20.0  |
| 649°C/1200°F | 16            | 593°C/1100°F | 32            | <20.0  |
| 649°C/1200°F | 16            | 621°C/1150°F | 32            | <20.0  |
| 649°C/1200°F | 16            | 649°C/1200°F | 32            | <20.0  |
| 677°C/1250°F | 16            | 538°C/1000°F | 32            | <20.0  |
| 677°C/1250°F | 16            | 566°C/1050°F | 32            | <20.0  |
| 677°C/1250°F | 16            | 593°C/1100°F | 32            | <20.0  |
| 677°C/1250°F | 16            | 621°C/1150°F | 32            | <20.0  |
| 677°C/1250°F | 16            | 649°C/1200°F | 32            | <20.0  |
| 704°C/1300°F | 16            | 538°C/1000°F | 32            | <20.0  |
| 704°C/1300°F | 16            | 566°C/1050°F | 32            | 20.7   |
| 704°C/1300°F | 16            | 593°C/1100°F | 32            | 28.6   |
| 704°C/1300°F | 16            | 621°C/1150°F | 32            | <20.0  |
| 704°C/1300°F | 16            | 649°C/1200°F | 32            | <20.0  |
| 732°C/1350°F | 16            | 538°C/1000°F | 32            | <20.0  |
| 732°C/1350°F | 16            | 566°C/1050°F | 32            | 27.4   |
| 732°C/1350°F | 16            | 593°C/1100°F | 32            | 31.2   |
| 732°C/1350°F | 16            | 621°C/1150°F | 32            | <20.0  |
| 732°C/1350°F | 16            | 649°C/1200°F | 32            | <20.0  |
| 760°C/1400°F | 16            | 538°C/1000°F | 32            | 24.9   |
| 760°C/1400°F | 16            | 566°C/1050°F | 32            | 26.6   |
| 760°C/1400°F | 16            | 593°C/1100°F | 32            | 28.4   |
| 760°C/1400°F | 16            | 621°C/1150°F | 32            | <20.0  |
| 760°C/1400°F | 16            | 649°C/1200°F | 32            | <20.0  |

## 五、發明說明 ( 13 )

|              |    |              |    |       |
|--------------|----|--------------|----|-------|
| 816°C/1500°F | 16 | 593°C/1100°F | 32 | 31.0  |
| 871°C/1600°F | 16 | 593°C/1100°F | 32 | 30.4  |
| 927°C/1700°F | 16 | 593°C/1100°F | 32 | 27.8  |
| 704°C/1300°F | 4  | 593°C/1100°F | 4  | <20.0 |
| 704°C/1300°F | 4  | 593°C/1100°F | 8  | <20.0 |
| 704°C/1300°F | 4  | 593°C/1100°F | 16 | <20.0 |
| 704°C/1300°F | 4  | 593°C/1100°F | 44 | <20.0 |
| 704°C/1300°F | 8  | 593°C/1100°F | 4  | <20.0 |
| 704°C/1300°F | 8  | 593°C/1100°F | 8  | <20.0 |
| 704°C/1300°F | 8  | 593°C/1100°F | 16 | <20.0 |
| 704°C/1300°F | 8  | 593°C/1100°F | 32 | 20.1  |
| 704°C/1300°F | 8  | 593°C/1100°F | 40 | 29.4  |
| 704°C/1300°F | 16 | 593°C/1100°F | 4  | <20.0 |
| 704°C/1300°F | 16 | 593°C/1100°F | 8  | <20.0 |
| 704°C/1300°F | 16 | 593°C/1100°F | 16 | <20.0 |
| 704°C/1300°F | 16 | 593°C/1100°F | 24 | 20.4  |

表 4

不同老化處理對合金N及O硬度之效應

| 合金 | 第1步驟溫度       | 第1步驟時間(h) | 第2步驟溫度       | 第2步驟時間(h) | 硬度(Rc) |
|----|--------------|-----------|--------------|-----------|--------|
| K  | 未老化          | ---       | ---          | ---       | <20    |
| K  | 740°C/1300°F | 16        | 593°C/1100°F | 32        | 36.7   |
| K  | 740°C/1300°F | 16        | 649°C/1200°F | 32        | 40.3   |
| K  | 732°C/1350°F | 16        | 677°C/1250°F | 16        | 37.0   |
| K  | 732°C/1350°F | 32        | 704°C/1300°F | 8         | 37.0   |
| K  | 732°C/1350°F | 16        | 704°C/1300°F | 12        | 36.9   |
| K  | 760°C/1400°F | 16        | 704°C/1300°F | 32        | 37.9   |
| K  | 760°C/1400°F | 8         | 704°C/1300°F | 40        | 36.9   |
| K  | 760°C/1400°F | 16        | 718°C/1325°F | 32        | <20    |
| K  | 760°C/1400°F | 8         | 718°C/1325°F | 40        | 30.7   |
| K  | 760°C/1400°F | 16        | 732°C/1350°F | 32        | <20    |
| K  | 760°C/1400°F | 8         | 732°C/1350°F | 40        | <20    |
| N  | 未老化          | ---       | ---          | ---       | <20    |
| N  | 704°C/1300°F | 16        | 593°C/1100°F | 32        | 30.7   |

## 五、發明說明 ( 14 )

|   |              |     |              |     |      |
|---|--------------|-----|--------------|-----|------|
| N | 704°C/1300°F | 16  | 621°C/1150°F | 32  | 32.7 |
| N | 704°C/1300°F | 16  | 649°C/1200°F | 32  | <20  |
| O | 未老化          | --- | ---          | --- | <20  |
| O | 704°C/1300°F | 16  | 593°C/1100°F | 32  | 30.2 |
| O | 704°C/1300°F | 16  | 621°C/1150°F | 32  | 23.9 |
| O | 704°C/1300°F | 16  | 649°C/1200°F | 32  | <20  |

此方法代表明顯之進展。在本發明之前具大於12%鉻之Ni-Cr-Mo合金無法在熟化硬化條件下生產，因為要求之老化時間太久。因為關於如此長處理之能量成本，高鉻、熟化硬化合金之估計成本視為太高而沒有這類合金在商業中存在。此處揭示之第二步驟熟化硬化處理可在總時間小於100小時而以小於50小時較佳下完成。實際上，我們偏好在40至48小時完成此方法。藉使用熱處理總時數小於100小時(以不超過50小時較佳)，其可產生具要求抗張性質之低成本、高鉻之Ni-Cr-Mo合金。儘管此處揭示之方法當總老化時間超過100小時時亦有效，關於這類處理之能量成本使此方法較不合適且商業上不實用。

雖然我們已敘述我們之合金及生產此合金方法的某些較佳具體實施例，無疑地應了解我們之發明不限於此，但可為在下面申請專利範圍之範圍內以不同之方式具體化。

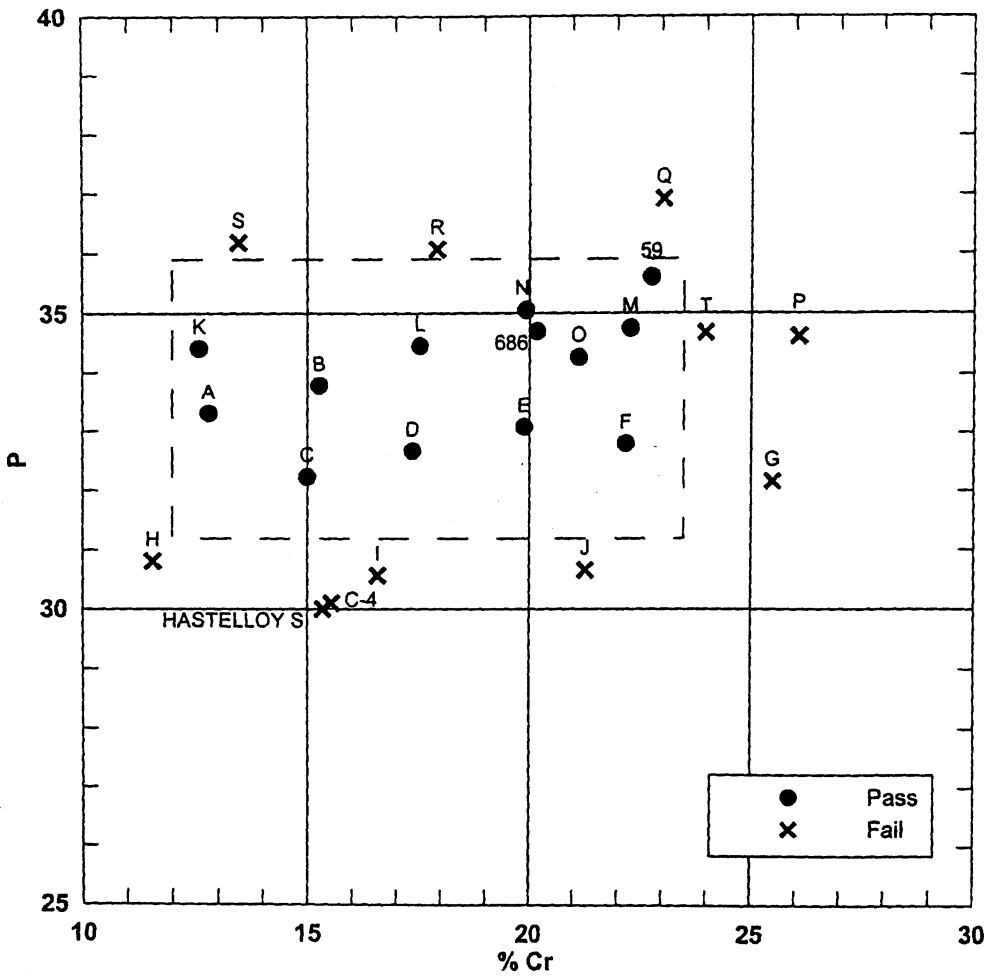
## 四、中文發明摘要 (發明之名稱: 鎳-鉻-鉬(Ni-Cr-Mo)合金之二步驟老化處理 )

一種含 12%至 23.5%鉻之 Ni-Cr-Mo合金的二步驟熱處理提供比根據目前實行之熟化硬化的相似合金中觀察到者更高之降伏強度、高抗張強度及相當之其他機械性質。此處理在不超過 50小時之總時數下完成。然而，此處理只對那些存在合金元素之量根據在此揭示之方程式的合金有用。

## 英文發明摘要 (發明之名稱: TWO STEP AGING TREATMENT FOR Ni-Cr-Mo ALLOYS )

A two step heat treatment for Ni-Cr-Mo alloys containing from 12% to 23.5% chromium provides higher yield strength, high tensile strength and other mechanical properties comparable to those observed in similar alloys age-hardened according to current practices. This treatment is done over a total time of not more than 50 hours. However, the treatment works for only those alloys having alloying elements present in amounts according to an equation here disclosed.

Ni-Cr-Mo 基底合金-熟化 @704°C/16h/FC 至 593°C/32h/AC  
(1300°F/16h/FC 至 1100°F/32h/AC)



$$P = 2.64 \text{ Al} + 0.19 \text{ Co} + 0.83 \text{ Cr} - 0.16 \text{ Cu} + 0.39 \text{ Fe} + 0.59 \text{ Mn} + 1.0 \text{ Mo} + 0.81 \text{ Zr} + 2.15 \text{ Si} + 1.06 \text{ V} + 0.39 \text{ W} + 0.68 \text{ Nb} + 0.52 \text{ Hf} + 0.45 \text{ Ta} + 1.35 \text{ Ti}$$

Box Limits:  $12.0 < \text{Cr} < 23.5$  and  $31.2 < P < 35.9$

圖 1



## 五、發明說明 ( 4 )

頒予 Matthews 等人之美國專利第 4,129,464 號揭示一種高降伏強度 Ni-Cr-Mo 合金。此合金含 13% 至 18% 之鉻及 13% 至 18% 之鉬。此專利說合金可使用在 482°C 至 593°C 至少 50 小時之單一步驟時效處理老化，但所有樣品時效 168 小時或更多。要求至少 50 小時之陳述為由 168 小時時效處理得到之結果之外插。此專利列出三種合金之數據以 1, 2 及 3 編號。合金 1 可由商標 HASTELLOY C-276 合金下商業上購得。合金 2 可由 HASTELLOY C-4 合金商業上購得。合金 3 以 HASTELLOY S 合金商業上購得。

發明概要

我們提供對含 12% 至 23.5% 之鉻的特定鉻鉬合金之改良二步驟熟化硬化法，其產生高降伏強度、高抗張強度及技藝界目前使用熟化硬化法所觀察到相當之其他機械性質，這些性質藉室溫下之降伏強度、抗張強度及抗張延展性試驗測量。此法只對其中其他合金元素存在之量使組成之 P 值在 31.2 至 35.9 之範圍內之那些合金有用，其中 P 以下式定義：

$$\begin{aligned} P = & 2.64 \text{ Al} + 0.19 \text{ Co} + 0.83 \text{ Cr} - 0.16 \text{ Cu} + 0.39 \text{ Fe} + 0.59 \text{ Mn} \\ & + 1.0 \text{ Mo} + 0.81 \text{ Zr} + 2.15 \text{ Si} + 1.06 \text{ V} + 0.39 \text{ W} + 0.68 \text{ Nb} \\ & + 0.52 \text{ Hf} + 0.45 \text{ Ta} + 1.35 \text{ Ti} \end{aligned}$$

改良之熟化硬化法需要具此 P 值之合金，其已經在約 704°C 熟化硬化處理至少 8 小時而以約 12 至 20 小時較佳、爐冷至約 538°C 至約 718°C 之溫度並維持材料在此溫度至少 8 小時且以約 28 至 36 小時，隨後空氣冷卻至室溫。具 12% 至 23.5% 之鉻及與此二步驟熟處理或熟化硬化方法處理之 Ni-Cr-Mo 合金顯示比在使用標準老化方法之低鉻水平 242 合金改良或相當之抗張強

## 五、發明說明 ( 5 )

度。因為高降伏強度及延展性之結合，此合金及二步驟老化方法明顯增加此合金對要求這類性質應用之提供能力。

最近我們觀察到二階段熱處理在總時間為10至20小時下執行給提供可接受之機械性質。然而，當以具高鉻含量之Ni-Cr-Mo合金試相似之二步驟方法時，一些合金具可接受之性質同時其他合金則否。較高鉻含量對打算作為化學加工工業之抗腐蝕合金之合金為合適的。結果，我們具到對決定是否存當受較短二步驟時效方法時展現可接受機械性質之可限定等級高鉻含量合金之需要。

圖式敘述

圖1為試驗合金以合金之P值及鉻含量為基礎之圖形。

較佳具體實施例之敘述

我們提供含12%至23.5%鉻之Ni-Cr-Mo合金之二步驟老化處理以產生要求抗腐蝕性、高抗張強度及極佳抗張延展性應用之合金。此熟化硬化方法包括在約691°C至760°C時效合金8至20小時。冷卻合金至約538°C至718°C之溫度，維持合金在此溫度範圍至少8小時而以24至36小時較佳及冷卻合金至室溫。然而我們已發現此方法只對含合金元素之量使P值為31.2至35.9之那些合金提供可接受之機械性質，P定義為：

$$\begin{aligned} P = & 2.64 \text{ Al} + 0.19 \text{ Co} + 0.83 \text{ Cr} - 0.16 \text{ Cu} + 0.39 \text{ Fe} + 0.59 \text{ Mn} \\ & + 1.0 \text{ Mo} + 0.81 \text{ Zr} + 2.15 \text{ Si} + 1.06 \text{ V} + 0.39 \text{ W} + 0.68 \text{ Nb} \\ & + 0.52 \text{ Hf} + 0.45 \text{ Ta} + 1.35 \text{ Ti} \end{aligned}$$

我們試驗20種鎳基試驗合金及5種Ni-Cr-Mo商業合金，其組成列在表1。商業合金為HASTELLOY S板、HASTELLOY C-276

## 六、申請專利範圍

1. 一種鎳-鉻-鉬合金，其由

12%至 23.5%之鉻；

13%至 23%之鉬；

最高 3%之鐵；

至少一種選自下列元素之合金元素：鋁、硼、碳、鈷、銅、鉛、鐵、錳、鈮、矽、鉭、鎢、鈳及銨；及

其餘之鎳加雜質所組成；

其中該合金之P值為 31.2至 35.9，P定義為：

$$P = 2.64 \text{ Al} + 0.19 \text{ Co} + 0.83 \text{ Cr} - 0.16 \text{ Cu} + 0.39 \text{ Fe} + 0.59 \text{ Mn} \\ + 1.0 \text{ Mo} + 0.81 \text{ Zr} + 2.15 \text{ Si} + 1.06 \text{ V} + 0.39 \text{ W} + 0.68 \text{ Nb} \\ + 0.52 \text{ Hf} + 0.45 \text{ Ta} + 1.35 \text{ Ti}$$

且該合金以二步驟熱處理加工由：

在 691°C至 760°C老化該合金至少 8小時；

冷卻該合金至 538°C至 718°C之溫度；

維持該合金在此溫度範圍至少 8小時；及

冷卻該合金至室溫組成。

2. 如申請專利範圍第1項之合金，其中該二步驟熱處理由：

在 704°C至 760°C老化該合金 16小時；

冷卻該合金至 593°C至 621°C之溫度；

維持該合金在此溫度 32小時；及

冷卻該合金至室溫組成。

3. 如申請專利範圍第1項之合金，其亦包括：

最高 0.1%之一種稀土元素；

最高 2.0%之銅；

## 六、申請專利範圍

最高 1.25%之 鈮 ；

最高 0.04%之 磷 ；

最高 0.75%之 矽 ；

最高 0.03%之 硫 ；

最高 2.2%之 鉭 ；

最高 0.7%之 鈦 ；及

最高 0.35%之 鈳 。

4. 如申請專利範圍第1項之合金，其含 鈐 或 鉭 。

5. 如申請專利範圍第1項之合金，其中該合金由：

12%至 23.5%之 鉻 ；

13%至 23%之 鉬 ；

0.12%至 0.2%之 鋁 ；

0.002%至 0.006%之 碳 ；

0.30%至 0.34%之 錳 ；

1.0%至 1.7%之 鐵 ；

0.05%至 0.8%之 鈷 ；

0.10%至 0.34%之 鎢 ；及

0.002%至 0.005%之 硼 組成 。

6. 如申請專利範圍第5項之合金，其亦包括：

0.005%至 0.009%之 鈾 ；

0.01%至 0.06%之 銅 ；

0.001%至 0.004%之 錳 ；

0.002%至 0.005%之 磷 ；

0.001%至 0.004%之 硫 ；及

## 六、申請專利範圍

0.01%至0.02%之釩。

7.如申請專利範圍第1項之合金，其中該合金元素由：

最高0.5%之鋁；

最高0.02%之碳；

最高1.5%之錳；

最高3%之鐵；

最高2.5%之鈷；

最高4.5%之鎢；及

最高0.015%之硼組成。

8. 如申請專利範圍第1項之合金，其亦包括最高1.25%之鈮及最高0.015%之硼。

9. 如前述申請專利範圍中任一項之合金，其中冷卻該合金至538°C至718°C之溫度，係以冷卻該合金至室溫之後加熱該合金至538°C至718°C之溫度完成。

10. 如申請專利範圍第1項之合金，其中該二步驟熱處理在不超過50小時內完成。

11. 一種處理合金之方法，該合金由12%至23.5%之鉻、13%至23%之鉬、最高0.5%之鋁、最高0.02%之碳、最高1.5%之錳、最高3%之鐵、最高2.5%之鈷、最高4.5%之鎢、最高0.015%之硼、最高1.25%之鈮、最高0.75%之矽、最高2.2%之鉭、最高0.7%之鈦及其餘之鎳加雜質所組成，其中合金之P值為31.2至35.9，P定義為：

$$P = 2.64 \text{ Al} + 0.19 \text{ Co} + 0.83 \text{ Cr} - 0.16 \text{ Cu} + 0.39 \text{ Fe} + 0.59 \text{ Mn} \\ + 1.0 \text{ Mo} + 0.81 \text{ Zr} + 2.15 \text{ Si} + 1.06 \text{ V} + 0.39 \text{ W} + 0.68 \text{ Nb}$$

## 六、申請專利範圍

+0.52 Hf+0.45 Ta+1.35 Ti

此方法由：

在 691°C 至 760°C 老化該合金及至少 8 小時；

冷卻該合金至 538°C 至 718°C 之溫度；

維持該合金在此溫度範圍內至少 8 小時；及

冷卻該合金至室溫組成。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該二步驟熱處理在不超過 50 小時內完成。

13. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該合金在 704°C 至 760°C 老化 16 小時、冷卻至 593°C 至 621°C 之溫度、維持在此溫度 32 小時及冷卻至室溫。

14. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該合金爐冷至 538°C 至 718°C 之溫度。

15. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中冷卻該合金至至少 538°C 之溫度，係藉冷卻該合金至室溫之後加熱合金至 538°C 至 718°C 之溫度完成。

16. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該合金尚包括最高 1.25% 之鈮及最高 0.015% 之硼。