

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

※ 申請日期：

※IPC 分類：C12C 19/05

壹、發明名稱：(中文/英文)

抗濕式方法磷酸及抗由氯引起之局部侵蝕之鎳-鉻-鉬(Ni-Cr-Mo)合金
Ni-Cr-Mo ALLOYS RESISTANT TO WET PROCESS PHOSPHORIC
ACID AND CHLORIDE-INDUCED LOCALIZED ATTACK

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商海尼斯國際公司

HAYNES INTERNATIONAL, INC.

代表人：(中文/英文)

珍 C. 尼爾 JEAN C. NEEL

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國印地安那州科可摩西市公園大道 1020 號第 9013 號郵政信箱
1020 WEST PARK AVENUE, KOKOMO, INDIANA 46901, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

保羅 庫克 PAUL CROOK

住居所地址：(中文/英文)

美國印地安那州科可摩市綠亞庫斯大道 1409 號
1409 GREEN ACRES DRIVE, KOKOMO, INDIANA 46901, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

英國 UNITED KINGDOM.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002 年 05 月 15 日；10/146,343
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記

1. 美國；2002 年 05 月 15 日；10/146,343
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

格式請依：申請日；申請案號數 順序註記

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記

☐ 國外微生物 格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

[技術領域]

本發明大體上係關於非鐵金屬合金，且更明確地說，係關於可鍛造之鎳合金，其含有大量鉻及鉬與必要的微量元素，所以可成功地進行熔化及鍛造加工，且由於有計劃地添加氮，所以可增強該鎳合金之高抗濕式方法磷酸及高抗由氯引起之局部侵蝕(孔蝕及裂隙腐蝕)性。

[先前技術]

肥料製備之一項重要步驟為磷酸之製造及濃縮。一般而言，該酸之製法為使磷酸鈣石與硫酸反應，產生通常所謂的“濕式方法”磷酸。該所形成“濕式方法”磷酸含有微量硫酸及其得自該磷酸鈣石之其它雜質(例如，氯化物)，這些雜質可增加其腐蝕性。

為了專心於該“濕式方法”磷酸，必需採用幾種蒸發階段。通常自沃斯田鐵系不銹鋼或鎳-鐵合金製造蒸發器管，該合金之鉻含量範圍為約28至30重量%，例如，G-30合金(美國專利第4,410,489號)，合金31(美國專利第4,876,065號)及合金28。在這些合金中，銅為必要成份。用於全部蒸發階段時，這些商用材質對於“濕式方法”磷酸或由氯引起之局部侵蝕具有不合適之抗性，因此，不得不使用非金屬材質，導致堅固性的犧牲。

由於知道有益於該沃斯田鐵系不銹鋼及鎳-鐵合金之“濕式方法”磷酸抗性，所以可涵蓋具高鉻含量之材質。然而，熱安定性已成為一種限制因素。簡言之，最好在此種材質

內維持該面心立方原子結構，且在鍛造加工或焊接時，過度合金會導致有害第二相之形成，其會損害延性及抗蝕性。因此，迄今，在計劃用於“濕式方法”磷酸之鍛造合金內，並不適用高鉻含量，所以有必要包含可增強局部抗蝕性之非鉻之合金元素。

就熱安定性而言，熟知，例如，鉻及鉬元素(其可強烈影響抗“濕式方法”磷酸及抗由氯引起之局部侵蝕性)在鎳中比在沃斯田鐵系不銹鋼中更容易溶解。若鐵含量低時，鎳合金內當然可以有較高合金含量。因此，某些低-鐵鎳合金(其鉻含量超過30重量%，並添加大量鉬)之存在並不令人驚訝。

美國專利第5,424,029號揭示此種合金系，儘管這些合金需要添加鎢，其添加量在1至4重量%範圍內。美國專利第5,424,029號陳述此種合金具有優異的抗各種介質性，然而並未講述其抗“濕式方法”磷酸性。尤其，其陳述不含鎢會導致腐蝕速率明顯增快。該專利並未稱呼氮為添加物。

揭示具有鉻含量超過30重量%之抗蝕鎳合金之另一項參考資料為美國專利第5,529,642號，然而該較佳鉻含量為17至22重量%，且全部組合物需要1.1至8重量%鉬。美國專利第5,529,642號要求添加介於0.0001與0.1重量%之間之氮。

雖然全部這些先前技藝合金為有用的抗蝕合金，但是該銅，鎢或鉬之含量會減少熱安定性，因此，會使鍛造加工及焊接變複雜。然而，該先前技藝認為這些元素為最佳抗蝕性所必需。事實上，銅被視為G-30合金，合金31及合金28之必要成份。

其它兩項美國專利第4,778,576號及第4,789,449號揭示可作為電化學電池之陽極之鎳合金，其具廣範圍的鉻(5至30重量%)及鉬(3至25重量%)含量。這兩種專利較佳主張自C-276合金(其含有16重量%鉻及16重量%鉬)製成之陽極之專利。這些專利中並未強調氮含量。這些專利報告自該合金製成之電極在含氯根離子之水性鹼介質中及在濃鹽酸溶液中具抗蝕性。但是，美國專利第4,410,489號所報告之資料顯示在磷酸內，該合金之抗蝕性並不能令人滿意。

[發明內容]

本發明之主要目的為提供比先前合金更高合併抗“濕式方法”磷酸及抗由氯引起之局部侵蝕之新合金，其不需要故意添加會減少熱安定性之鎢，鉍或銅。

頃發現可藉由添加鉻，鉬及必要的微量元素至鎳內(其添加量在某固定較佳範圍內)達成上述目的。雖然已預期在空氣熔化時，氮會被吸收至該合金內，但是氮亦為較佳添加物。明確地說，較佳添加量範圍為31.0至34.5重量%鉻，7.0至10.0重量%鉬，多至0.2重量%氮，多至3.0重量%鐵，多至1.0重量%錳，多至0.4重量%鋁，多至0.75重量%矽，多至0.1重量%碳，最佳範圍為32.5至34.0重量%鉻，7.5至8.6重量%鉬，多至0.15重量%氮，多至1.5重量%鐵，0.1至0.4重量%錳，0.2至0.4重量%鋁，多至0.5重量%矽，多至0.02重量%碳。

亦頃發現這些合金對於可能自其它抗蝕性鎳合金熔化時所產生之雜質(特別為銅，多至0.3重量%)及鎢(多至0.65

重量%)具耐受性。可使用多至5重量%鈷以配代鎳。已預期少量其它雜質(例如, 鈮, 鈳, 鈦)對於這些材質之一般特性幾乎沒有影響。

[實施方式]

上述界定的組成範圍之發現包括幾個階段。首先, 熔化並測試具有各種鉻, 鉬, 銅含量之幾種實驗用含銅合金。其結果顯示就抗“濕式方法”磷酸而言, 鉻為最佳元素, 且在該環境下改良該現有材質之性能所必需之鉻含量超過30重量%。

在第二階段內, 熔化並測試不含銅之合金。令人驚訝的是, 該試驗結果顯示於約33重量%鉻含量下, 不需要銅即可具高抗“濕式方法”磷酸性。而且, 已發現在不需要添加銅且只含約1重量%鐵之情況下, 可添加約8重量%鉬, 仍能維持良好熱安定性。此可產生高抗由氯引起之局部侵蝕。在第三階段內, 進行實驗以確定該合金系之上限及下限, 並研究氮及已預料雜質之影響。咸信由於氮之天然溶解性, 若該合金在空氣中熔化, 則會出現氮。在使用以熔化各種合金之爐中常見來自雜質之污染。

與本發明有關的各該實驗合金之組成分析(以重量%表示)以鉻含量增加之順序示於表1中。鉻, 鉬及氮被視為主要合金元素。鐵, 錳, 鋁, 矽, 碳被視為必要元素(為該熔化及再熔化操所必需, 但非絕對必要)。銅及鎢被視為雜質。

EN2201表示本發明基本組成, 熔化EN5301以調查該鉻範圍之低限, 熔化EN2101以調查該鉬範圍之低限, 並熔化

EN7101以調查該範圍之上限。熔化EN5601以研究氮對於該基本組成之影響。熔化EN5501以研究高鐵含量及潛在雜質，銅及鎢之存在對於該基本組成之影響。熔化EN5401以研究不含較高含量必要元素及雜質，該高鉻及鉬含量之影響。未添加銅或鎢至EN5301，EN2201，EN5601，EN2101或EN5401內，所以所偵測各該含量為雜質含量。

表 1

	Ni	Cr	Mo	Fe	Mn	Al	Si	C	N	Cu	W
EN5301*	BAL	31.7	7.6	1.1	0.2	0.24	0.27	0.04	<0.01	0.02	0.04
EN2201*	BAL	32.7	8.1	1	0.29	0.24	0.34	0.04	<0.01	<0.01	N/A
EN5601*	BAL	32.8	8.1	1	0.24	0.21	0.29	0.04	0.18	0.02	0.04
EN2101	BAL	32.9	5.1	1	0.28	0.26	0.33	0.04	N/A	<0.01	N/A
EN5501*	BAL	32.9	8.1	2	0.22	0.23	0.3	0.04	<0.01	0.34	0.65
EN5401*	BAL	33.9	8.5	1.1	0.25	0.24	0.26	0.04	<0.01	0.02	0.04
EN7101	BAL	34.7	10.2	3	1.1	0.43	0.81	0.14	0.22	1.2	1.17

N/A = 未經分析

*本發明合金

為了比較起見，亦測試G-30合金，合金31，合金28及C-276合金。若必要，亦熔化並測試美國專利第5,424,029號之較佳合金(合金A)及第5,529,642號之較佳合金(合金13)與美國專利第5,529,642號之最密集合金(合金37)。這些先前技藝合金之組成示於表2中。

表 2

	Ni	Cr	Mo	Fe	Mn	Al	Si	C	N	Cu	其它
G-30	BAL	29.9	4.9	14	1.1	0.16	0.32	0.01	-	1.5	Co:0.6 W:2.7 Nb:0.8
31	32	27	6.5	BAL	1.5	-	0.09	<0.01	0.19	1.3	-
28	30.7	26.8	3.5	BAL	1.5	-	0.3	0.01	-	1.2	-
C-276	BAL	15.6	15.4	6	0.5	0.23	0.04	<0.01	0.02	0.07	Co:1.5 W:4 V:0.15
A	BAL	31	10.1	0.1	<0.01	0.25	0.02	0.03	<0.01	0.01	W:2.3 Nb:0.44 Ti:0.28
13	BAL	20.5	22.1	0.07	0.52	0.02	0.11	0.02	<0.01	<0.01	Ta:19
37	BAL	34.8	8.3	0.1	0.73	0.02	0.21	0.03	<0.01	<0.01	Ta:4.9 W:3.9

以 50 磅加熱大小，使各該實驗合金，美國專利第 5,424,029 號及第 5,529,642 號之先前技藝合金先後經真空感應熔化及電渣熔化。浸泡如此製成之鑄錠，然後於 1204℃ 下使其經鍛造並軋製。於鍛造及軋製時，美國專利第 5,529,642 號之合金 13 及 37 碎裂的情形很嚴重，因此必須分別被刮去 2 英寸及 1.2 英寸厚度。同樣，於鍛造時，EN7101 碎裂的情形很嚴重，因此必須被刮去 2 英寸厚度。使已成功軋製成具所要試驗厚度(0.125 英寸)之此等合金進行退火試驗以決定最適合的退火處理方法。在全部情況中，於 1149℃ 下進行 15 分鐘，繼而經水淬火。於該製造者所主張的條件(所謂“研磨退火”條件)下測試 G-30 合金，合金 31，合金 28 及 C-276 合金。

測試該實驗及先前技藝合金前，已確定於 135℃ 下，54 重量%為“濕式方法”磷酸(P_2O_5)之顯著腐蝕濃度。因此，可

以於該環境中測試所有已成功軋製成0.125英寸厚度薄片之合金及類似之商業合金薄片。不中斷地在壓熱器中進行該試驗，費時96小時，就由氯引起之局部侵蝕而言，使用ASTM標準G 48-00方法C所定義之方法，其步驟包含於不同溫度下在6重量%氯化鐵(FeCl_3)及1重量%鹽酸(HCl)中進行測試以決定該臨界孔蝕溫度，於該最低臨界孔蝕溫度下，以72小時發生孔蝕現象。測試前，以手磨碎全部試樣表面以使任何研磨潤飾作用失效。

測試之結果連同熱安定性之量度(亦即，電子空位數， N_v)示於表3中，基本上，本發明合金可提供高抗“濕式方法”磷酸性(亦即於 135°C 下，在54重量% P_2O_5 中，腐蝕率為0.35毫米/碼或更小)，高抗由氯引起之局部侵蝕性(亦即，當使用ASTM標準方法G 48-00方法(測試時，其臨界孔蝕溫度大於 65°C)及容易鍛造加工之充份熱安定性(亦即， N_v 值等於或小於2.7)。除了合金A外，全部先前技藝合金在濕式方法磷酸中具較高腐蝕率。但是合金A含有2.3%鎢，如同該2.76 N_v 值所示，其會使該合金更難作用。而且，美國專利第5,424,029號表示在此種合金中，鎢含量必需為1至4%才能得到令人滿意的抗蝕性。然而，令人驚訝的是，本發明該合金不需要鎢即能得到良好抗蝕性結果。而且，合金EN5501證明可耐受多至0.65鎢，且不會不利地影響其可加工性。如表3所述，於 116°C 下在46% P_2O_5 中，本發明各該合金之腐蝕率亦明顯低於美國專利第4,410,489號所述之C-276腐蝕率(0.44毫米/碼)。

表 3

	於135°C 下在54% P ₂ O ₅ 內之腐蝕率 (毫米/碼)	在6%FeCl ₃ +1%HCl內 之臨界孔蝕溫度(°C)	Nv
EN5301*	0.35	75	2.55
EN2201*	0.29	75	2.63
EN5601*	0.28	>95	2.63
EN2101	.028	45	2.45
EN5501*	0.33	85	2.7
EN5401*	0.3	85	2.7
EN7101	不能加工		3.13
G-30	0.43	60	2.85
31	0.53	75	2.98
28	0.64	45	2.88
C-276	1.53	>95	2.63
A(專利5,424,029)	0.34	>95	2.76
13(專利5,529,642)	不能加工		3.01
37(專利5,529,642)	不能加工		3.02

*本發明各該合金

就該合金元素之一般作用的幾種觀測報告如下：

鉻(Cr)為主要合金元素。其可提供高抗“濕式方法”磷酸性。該較佳鉻含量範圍為31.0至34.5重量%。在31.0重量%以下，該合金之抗“濕式方法”磷酸性不足；超過34.5重量%，則危害該合金之熱安定性。最佳鉻含量範圍為32.5至34.0重量%。

鉬(Mo)亦為主要合金元素。其可提供高抗由氯引起之局部侵蝕性，例如，裂隙腐蝕及孔蝕。該較佳鉬含量範圍為7.0至10.0重量%。在7.0重量%以下，該合金之抗由氯引起之局部侵蝕性不足；超過10.0重量%，則產生熱安定性問題。最佳鉬含量範圍為7.5至8.6重量%。

氮(N)雖非絕對必要，但亦為主要合金元素，其可強烈地增加抗由氮引起之局部侵蝕性。在空氣熔化加熱中，已預期會吸收至少0.03重量%。在較佳含量範圍內可添加額外數量，多至0.2重量%，或在更佳含量範圍內，可添加多至0.15重量%。使用真空熔化時，可得到很好的無氮合金，實際上其係為漸漸引導至本發明之技術。在0.2重量%以下，氮為鍛造困難之主因。

鐵(Fe)為必要元素，其含量較佳多至3.0重量%，且更佳多至2.0重量%。其係為可重複使用的經濟材質，其大部份含有殘餘量之鐵。使用新的爐襯及高純度填充材質可製成無鐵合金。於超過3.0重量%之含量下，鐵會引起熱不安定性。

錳(Mn)亦為必要元素，其可用以控制硫，其含量較佳多至1.0重量%，且更佳(使用電弧熔接，繼而進行氫-氧脫碳作用)在0.1至0.4重量%範圍內。超過1.0重量%之含量，錳會引起熱不安定性。使用真空熔化，可製成具很低錳含量之適合合金。

鋁(Al)為必要元素，於氫-氧脫碳作用時，其可用以控制氧，熔化浴溫及鉻含量。該較佳含量範圍多至0.4重量%，且更佳(使用電弧熔接，繼而進行氫-氧脫碳作用)為0.2至0.4重量%。超過0.4重量%，鋁會引起熱安定性問題。使用真空熔化，可製成具很低鋁含量之適合合金。

矽(Si)亦為必要元素，其可用以控制氧及鉻含量。該較佳含量範圍多至0.75重量%，且最佳含量範圍多至0.5重量

%。矽含量超過0.75重量%時，由於熱不安定性，預期會產生鍛造上的問題。使用真空熔化可製成具很低矽含量之適合合金。

雖然於氫-氧脫碳作用時，碳含量會儘可能減少，但是，該電弧熔接方法必需使用碳(C)。該較佳碳含量範圍多至0.1重量%，超過該含量，則由於該微結構中碳化物之增加，會造成熱不安定性。更佳含量範圍多至0.02重量%。使用真空熔化及高純度填充材質可製成具很低碳含量之適合合金。

已證明可耐受普通雜質。更詳細地說，已證明可耐受多至0.3重量%銅，並可耐受多至0.65重量%鎢。另一方面，應該保持會促使氮化物及其它第二相形成之元素(例如，鈮，鈦，鈮，鉭)於低含量，例如，少於0.2重量%。可以以低含量存在之其它雜質包括硫(多至0.015重量%)，磷(多至0.03重量%)，氧(多至0.05重量%)，鎂(多至0.05重量%)，鈣(多至0.05重量%)。其中最後兩種與去氧作用有關。可慎重地添加少量鈷至本發明各該合金內以取代鎳，且不會明顯改變其性質，因為鈷對於鎳合金之熱安定性只有很小的影響，且並不瞭解其對降低抗蝕性之影響。因此，鈷之存在量可多至5重量%。

雖然所測試各該試樣全部為鍛造薄片。呈其它鍛造型式(例如，片狀物，棒狀物，管狀物及線狀物)及呈鑄造與粉末冶金型式之各該合金應該亦具有類似性質。因此，本發明包含該合金組合物之全部型式。

雖然已揭示本發明該合金之較佳具體實施例，但是應該清楚瞭解本發明並不受其限制，而且在以下申請專利範圍內可以有多種具體實施例。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種具熱安定性且抗濕式方法磷酸及抗由氯引起之局部侵蝕之鎳-鉻-鉬合金，其包含31.0至34.5重量%鉻，7.0至10.0重量%鉬，高至0.2重量%氮，高至3.0重量%鐵，高至1.0重量%錳，高至0.4重量%鋁，高至0.75重量%矽，高至0.1重量%碳，其餘為鎳及雜質。

陸、英文發明摘要：

A nickel-chromium-molybdenum alloy that is thermally stable and resistant to wet process phosphoric acid and chloride induced localized attack contains in weight percent 31.0 to 34.5% chromium, 7.0 to 10.0% molybdenum, up to 0.2% nitrogen, up to 3.0% iron, up to 1.0% manganese, up to 0.4% aluminum, up to 0.75% silicon, up to 0.1% carbon with the balance nickel plus impurities.

拾、申請專利範圍：

1. 一種抗濕式方法磷酸及抗由氯引起之局部侵蝕之鎳-鉻-

鉬合金，其基本上由以下組成：

31.0至34.5重量%	鉻
7.0至10.0重量%	鉬
多至0.2重量%	氮
多至3.0重量%	鐵
多至1.0重量%	錳
多至0.4重量%	鋁
多至0.75重量%	矽
多至0.1重量%	碳

其差額為鎳及雜質。

2. 根據申請專利範圍第1項之鎳-鉻-鉬合金，其基本上由以

下組成：

32.5至34.0重量%	鉻
7.5至8.6重量%	鉬
多至0.15重量%	氮
多至1.5重量%	鐵
0.1至0.4重量%	錳
0.2至0.4重量%	鋁
多至0.5重量%	矽
多至0.02重量%	碳

其差額為鎳及雜質。

3. 根據申請專利範圍第1項之鎳-鉻-鉬合金，其中該雜質含

有多至0.3重量%銅及多至0.65重量%鎢。

4. 根據申請專利範圍第1項之鎳-鉻-鉬合金，其中該雜質含有至少一種鈮，鈦，釩，鉭，硫，磷，氧，鎂，鈣。
5. 根據申請專利範圍第1項之鎳-鉻-鉬合金，其中係使用多至5重量%鈷以取代鎳。
6. 根據申請專利範圍第1項之鎳-鉻-鉬合金，其中該合金係呈選自由薄片，片狀物，棒狀物，線狀物，管狀物及鍛件所組成之群組之鍛造型式。
7. 根據申請專利範圍第1項之鎳-鉻-鉬合金，其中該合金係呈鑄造型式。
8. 根據申請專利範圍第1項之鎳-鉻-鉬合金，其中該合金係呈粉末冶金型式。
9. 根據申請專利範圍第1項之合金，其基本上由以下組成：

31.7至33.9重量%	鉻
8.1至8.5重量%	鉬
多至0.18重量%	氮
1.0至1.1重量%	鐵
0.24多至0.29重量%	錳
0.21多至0.24重量%	鋁
0.26多至0.34重量%	矽
0.04重量%	碳
多至0.02重量%	銅
多至0.04重量%	鎢

其差額為鎳及雜質。

10. 根據申請專利範圍第1項之合金，其基本上由以下組成：

31.7至32.8重量%	鉻
8.1重量%	鉬
多至0.18重量%	氮
1.0重量%	鐵
0.24多至0.29重量%	錳
0.21多至0.24重量%	鋁
0.29多至0.34重量%	矽
0.04重量%	碳
多至0.02重量%	銅
多至0.04重量%	鎢

其差額為鎳及雜質。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：