

A4
C4

493013

申請日期	88.4.7
案 號	88105503
類 別	C23C16/46

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	不銹鋼或鎳合金鋼形成之構件上產生增強氧化物披覆的方法
	英 文	Method for Developing an Enhanced Oxide Coating on a Component Formed from Stainless Steel or Nickel Alloy Steel
二、發明 創作人	姓 名	1.雷蒙 W.沃勒特 2.亞瑟 H.屠西爾
	國 籍	1.2.美國
三、申請人	住、居所	1.美國.蒙大拿州 59922.湖邊市.它馬拉克林路 153 號 2.美國.維州 24060.布列克堡.湖田路 2903 號
	姓 名 (名稱)	薛米屠爾公司
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國.蒙大拿州 59901.卡利斯貝爾,西瑞色夫路 655 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	格利格里 L.柏京斯

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1998.04.07. 案號：09/056,287, ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝訂線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

本發明之背景

本發明係有關於一種形成氧化物披覆於某金屬上的方法，其中該氧化物披覆具有高度地抗腐蝕性及離子濾出性。更特別地是，本發明係有關於一種形成保護性披覆於沃斯田鐵不銹鋼或鎳合金鋼表面的方法。該氧化物披覆同時可抗腐蝕並可抗由鋼材進入與金屬接觸之材料中的分子濾出。

沃斯田鐵不銹鋼與鎳合金鋼係普遍地使用為管件、容器以及使用於加工之材料的純度為重要考量之製程中的設備。該鋼材亦使用於強溶劑或其他腐蝕性材料所出現的製程中。許多該製程係於高溫中執行。極純材料、強溶劑或腐蝕性材料的出現，使鋼材腐蝕的預防和／或來自鋼材之各種污染成分浸滲的控制變得困難，特別是在高溫的情況下。腐蝕的預防、浸滲的控制或二者皆為重要考量的製程範例，包含化學、食品、藥物及半導體加工。

用於該製程的構件通常有拋光，以消除離子可能會由此浸入加工中之材料的微小表面凸起，或此凸起可提供腐蝕可能會發生的位置。自然形成於沃斯田鐵不銹鋼及鎳合金鋼表面上的氧化物披覆，係無法避免腐蝕或由鋼材進入與鋼材接觸材料中的不能接受之離子濾出，特別是在構件不規則成形或包含熔接部份時。

自然形成於沃斯田鐵不銹鋼及鎳合金鋼表面上的氧化物披覆，包含鐵與氧化鐵以及鉻與氧化鉻。具有高比例之鉻對鐵的氧化膜，對於濾出的抗性，係較具有低鉻對鐵比

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 2 ）

例的膜更佳。用於增強氧化膜的現存方法，係無法可靠地形成氧化膜於沃斯田鐵不銹鋼及鎳合金鋼構件上，使該構件在困難的應用中具有可接受的性能及耐久性。當現存的方法應用於具有諸如銳角裂縫的不規則表面以及以焊接所形成的表面的構件時，此係特別為事實。

本發明之簡略說明

根據本發明，形成氧化膜於沃斯田鐵不銹鋼及鎳合金鋼上之現存製程以及為此製程所形成之氧化膜的不適用性之缺點已克服。所形成的氧化膜具有高含量的鉻，其包含有氧化鉻及氫氧化鉻。由於高鉻含量之故，該氧化膜具有高度的抗腐蝕性及抗離子滲出性。

一種於沃斯田鐵不銹鋼或鎳合金鋼所形成之構件表面上形成氧化物披覆的方法列出如下。該構件具有自然形成於表面上的氧化膜。該自然形成的氧化膜係經由包含至少二步驟的製程而增強。在第一道步驟中，該構件係在大約300℃的溫度而於循環的乾空氣中加熱第一段時間。在第二道步驟中，該構件係在高於第一道步驟的溫度，而於加壓的靜態乾空氣中加熱第二段時間。增強氧化物披覆的外圍部份係以氧化處理移除，因此具有高比例鉻對鐵的氧化物披覆係曝露於不銹鋼表面。

因此，本發明之目的係提供一種形成氧化物披覆於沃斯田鐵不銹鋼及鎳合金鋼的方法，其較藉由已知的技術所形成的膜更能有效地避免鐵滲出而進入與鋼材相鄰接的材

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明（ ㄣ ）

料。

本發明的另一個目的係提供一種形成氧化膜於沃斯田鐵不銹鋼及鎳合金鋼表面上的方法，其較以已知的方法所形成的膜更具抗腐蝕性。

本發明的再另一個目的係提供一種形成氧化膜於沃斯田鐵不銹鋼及鎳合金鋼表面上的方法，其形成氧化膜於不規則表面上，可有效地避免離子滲出而進入鄰接該表面的材料。

本發明的又另一個目的係提供一種形成氧化膜於已焊接之沃斯田鐵不銹鋼及鎳合金鋼表面上的方法。

本發明之這些及其他目的與優點以及其較佳實施例的細節，將由下列說明與圖式而更完整地瞭解。

圖式之簡略說明

第 1 圖係舉例說明用於執行本發明方法的一實施例之步驟的流程圖。

第 2 圖係一沃斯田鐵不銹鋼基材金屬及自然形成於其表面上的氧化膜的橫截面圖。

第 3 圖係氧化膜表面已電解拋光後之第 2 圖的不銹鋼及氧化膜的橫截面圖。

第 4 圖係膜已進行第一道增強步驟後之第 3 圖的不銹鋼及氧化膜的橫截面圖。

第 5 圖係膜已進行根據本發明之氧化處理後之第 4 圖的不銹鋼及氧化膜的橫截面圖。

五、發明說明 (4)

第 6 圖係表示在曝露於試片後之去離子水中所發現的微量金屬的圖式。

第 7 圖係表示在曝露於試片後之溶劑中所發現的微量金屬的圖式。

第 8 圖係表示在曝露於試片後之溶劑中所發現的微量金屬的圖式。

本發明之細節說明

形成根據本發明之一實施例的沃斯田鐵不銹鋼及鎳合金鋼之增強氧化物披覆的方法的一般步驟，係以第 1 圖的流程圖做說明。這些步驟最好用於以傳統製造方法將沃斯田鐵不銹鋼及鎳合金鋼製造成所欲之尺寸與組態的構件。由沃斯田鐵不銹鋼所形成之構件的橫截面圖係舉例於第 2 圖中。

如第 2 圖所示，以 10 概略表示之構件，係由具有外置之自然氧化層 20 的底材金屬層 10 所組成。該底材金屬層 10 具有一般沃斯田鐵不銹鋼的化學組成。構件 10 製造完成後，氧化膜 20 係自然形成於沃斯田鐵不銹鋼上。自然氧化膜 20 的表面係不規則，且存在於膜中的材料係凌亂地散佈。

參考第 1 圖，構件 10 係首先施加以電解拋光步驟 25。在此步驟中，構件可以任何熟知的方法進行電解拋光，而使氧化膜 20 的外表面平坦化。第 3 圖係舉例說明電解拋光後之第 2 圖的不銹鋼及膜。如第 3 圖所示，該電解拋光

五、發明說明 (5)

步驟 25 將使出現在氧化層 20 中的微裂縫 30 平坦化。該微裂縫 30 通常在構件 10 進行冷加工時產生。

其次，在第 1 圖的步驟 35 中，清洗該構件以移除所有的表面污染物。根據清洗步驟 35 的一實施例，該清洗最好先在諸如 10%濃度檸檬酸的攪拌酸性浴中完成。構件 10 最好在此製程中進行大約 30 分鐘。其次，將構件 10 移出清洗浴，而藉由噴灑去離子水而中和構件上的酸並由構件上移除。其次，可以使用壓縮噴氣以將水分由裂縫與隱密區域移除。其次，該構件係以去離子水擦拭，以移除水痕，且隨後以甲醇擦拭。若有任何表面污染物仍留置於其上，則以電解拋光啓始的這些步驟將重複執行。

表面污染物的偵測可使用許多不同方法中的其中一種方法執行。例如，表面污染物可藉由比較輸入端的清洗水流阻值與輸出端的清洗水流阻值而偵測。當量測值實質相等時，便認為表面污染物已移除。相似地，在輸入端與輸出端的流體比重亦可用於該量測。

當所有的污染物以上述的方法移除後，甲醇殘留物係隨後以去離子水噴灑移除。其次，構件 10 將浸入 15 至 18 Megohm 的去離子水循環浴中大約 8 至 12 小時。所需的時間係依據構件的複雜性及表面的不規則性而定。具有較不規則表面的構件需要較多在循環浴中的時間。其次，構件 10 係由該循環浴移出，且壓縮噴氣可於隨後用以由裂縫及隱密區域移除水份。構件 10 係再次以去離子水擦拭，以移除水痕。

五、發明說明 (6)

在清洗步驟 35 後，該構件 10 將進行一或多道製程，以增強表面氧化層 20。根據本製程之一實施例，其係使用二道高溫氧化物增強步驟。這些步驟係舉例說明於第 1 圖的步驟 40 與 45。

在步驟 40 的較佳實施例中，構件 10 係置於加熱至例如 250-300℃的爐中。藉由循環進入爐內的潔淨乾燥空氣清洩爐內，將水氣由爐內的氣氛中移除，而其循環速度係依據以立方英尺為單位的爐體容積或體積而定。例如，若爐體具有 50 立方英尺的容積，則該流速應實質設定於每小時 50 立方英尺。在所揭示的實施例中，該流體係用以在製程開始時排出或清洩爐內的所有空氣。潔淨乾燥空氣意指露點不高於約 100°F 的空氣。在諸如一小時的預定時間後，終止潔淨乾燥空氣循環，且構件 10 將於第 1 圖的步驟 45 進行氧化層增強。在步驟 45 中，爐溫係上升至高於步驟 40 所使用的溫度。在一較佳實施例中，爐溫係增加至諸如約 425℃。已發現 425℃ 的溫度可避免焊接的不銹鋼構件的焊接熱影響區中的鉻損失。爐內的潔淨乾燥空氣壓力最好維持在大約 1.5 英吋水柱高。該構件係於在該溫度與該壓力下的爐內，維持諸如大約二小時的預定時間。其次，冷卻爐體與構件 10。

第 4 圖係舉例說明在氧化層增強步驟後之構件 10 的層組成。如所示，氧化層 20 通常由一具有高鐵含量與低鉻含量的外層區域 60 以及一具有高鉻含量的內層區域 65 所組成。所產生的層係以此雙重增強製程增強，即使在具有裂

五、發明說明 (7)

縫及焊接的構件區亦然。

雖然構件係於乾燥氣氛中加熱，但自然形成於製造構件之沃斯田鐵不銹鋼或鎳合金鋼的氧化膜 20 將變厚。除了變厚以外，氧化膜中的鐵及氧化鐵將聚集於膜的外表面附近，形成層 60，而使膜具有淡金黃色外觀。膜層 65 較鄰接膜外表面的膜 60 部份具有更高比例的鉻與鉻化合物對鐵與氧化鐵。

在將構件冷卻後，其將進行第 1 圖之步驟 70 的氧化處理。該氧化處理係用以移除含有累積鐵之氧化膜 20 的外圍部份 60。根據氧化處理之一實施例，構件 10 係潛浸於高溫的循環氧化劑浴。例如，可使用溫度範圍一般為 38 至 43℃ 的 10% 磷酸(H₃PO₄)溶液。已發現有效的氧化劑包括 50 ppm 的氯、硝酸、H₂O₂、過錳酸鉀及氫氯酸。構件 10 最好留置於循環浴中，直至構件表面上的淡金黃色看不見為止。

第 5 圖係舉例說明第 4 圖之膜經氧化處理的結果。如所示，氧化層 20 主要由包含鉻的層 65 所組成。該含鉻層將提供構件 15 必要的保護。

其次，該構件係由氧化浴移出，並於第 1 圖的步驟 80 中清洗。在清洗步驟 80 中，以去離子水噴灑中和用於氧化處理的材料並由構件移除。其次，壓縮噴氣可用以由裂縫及隱密區域移除水份。其次，以去離子水擦拭該構件而移除水痕。

藉由避免沃斯田鐵不銹鋼之滲出及腐蝕的本方法所形

五、發明說明 (8)

成的膜的效果，係於三個條件下測試。316L 不銹鋼試片係以電解拋光製備，而其他試片則根據本發明而製備。該試片係由平坦的 316L 不銹鋼片裁剪而來，並具有 2" × 0.750" × 0.060" 的尺寸。

第一個試驗係將試片潛浸於維持在 80℃ 的 18 megohm 去離子水 168 小時。分析各試片所潛浸的水，以獲得來自試片的微量金屬。測試各試片的水中所偵測到的鉻、鐵、鎳與錳的量係表列如下（以十億分之一為單位）。

	電解拋光試片	根據本發明所製備之試片
鉻	80	19
鐵	600	92
鎳	30	無法偵測
錳	9	3

這些結果係以第 6 圖的長條圖做說明，其中以 90 標示的各長條係對應於未經處理的構件，而以 95 標示的各長條係對應於以前述之方法處理的構件。該標示亦使用於第 7 圖及第 8 圖中。

第二個試驗係將試片潛浸於維持在 80℃ 之 Ashland Chemical 公司所供應之標示為 ACT 935 的溶劑 168 小時。該溶劑係標示為溶劑剝除劑，用以在半導體晶圓製造中移除正光阻層。分析各試片所潛浸的溶劑，以獲得來自試片的微量金屬。測試各試片的溶劑中所偵測到的鉻、鐵、鎳

五、發明說明 (q)

與錳的量係表列如下（以十億分之一為單位）。

	電解拋光試片	根據本發明所製備之試片
鉻	275	59
鐵	1064	244
鎳	137	7
錳	34	無法偵測

這些結果係以第 7 圖的長條圖做說明。

第三個試驗係將試片潛浸於維持在 95℃ 之 Ashland Chemical 公司所供應之標示為 ACT 690C 的溶劑 168 小時。該溶劑係標示為溶劑剝除劑，並用以在半導體晶圓製造中移除蝕刻殘留高分子。分析各試片所潛浸的溶劑，以獲得來自試片的微量金屬。測試各試片的溶劑中所偵測到的鉻、鐵、鎳與錳的量係表列如下（以十億分之一為單位）。

	電解拋光試片	根據本發明所製備之試片
鉻	35196	26
鐵	122516	70
鎳	17018	8
錳	3671	無法偵測

這些結果係以第 8 圖的長條圖做說明。

這些試驗顯現出：在各種應用中形成於沃斯田鐵不銹

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

五、發明說明 (10)

鋼或鎳合金鋼與該鋼所接觸之溶液間提供更有效阻障的膜之本發明的效果。

數個改良可在未悖離前述系統的基本教義下進行。雖然本發明已參考一個或多個特殊實施例而詳細地說明，但熟習本技藝之人士應可瞭解地是：若干改變可於未悖離如列於所附申請專利範圍之本發明的範疇及精神下爲之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

不銹鋼或鎳合金鋼形成之構件上產生增強氧化物披覆的方法

列出一種於不銹鋼或鎳合金鋼形成之構件上產生氧化物披覆的方法。該構件具有自然形成於表面上的氧化膜。該自然形成的氧化膜係經由包含至少二步驟的製程而增強。在第一道步驟中，該構件係在大約 300℃ 的溫度而於循環的乾空氣中加熱第一段時間。在第二道步驟中，該構件係在高於第一道步驟的溫度而於加壓的靜態乾空氣中加熱第二段時間。增強氧化物披覆的外圍部份係以氧化處理移除，因此具有高比例鉻對鐵的氧化物披覆係曝露於不銹鋼表面。

英文發明摘要 (發明之名稱： Method for Developing an Enhanced Oxide Coating on a Component Formed from Stainless Steel or Nickel Alloy Steel

A method for creating an oxide coating on the surface of a component formed from austenitic stainless steel or nickel alloy steel is set forth. The component has a naturally formed oxide film at the surface. The naturally formed oxide is enhanced through a process comprising at least two steps. In the first step, the component is heated in the presence of circulating dry air for a first period of time at a temperature of approximately 300 degrees centigrade. In the second step, the component is heated in the presence of static dry air at an elevated pressure for a second period of time at a temperature that is higher than the temperature during the first period. The exterior portion of the enhanced oxide coating is removed with an oxidizing treatment whereby an oxide coating having a high ratio of chromium to iron is exposed at the surface of the stainless steel.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1.一種於沃斯田不銹鋼或鎳合金鋼形成之構件之表面上產生氧化物披覆的方法，該構件具有自然形成於表面上的氧化膜，該方法所包含的步驟有：

藉由下列方式增強自然形成於表面上的氧化膜

該表面係在 250 至 300℃ 的第一溫度下而於乾空氣中加熱一小時的第一段時間；

在第一段時間之後，該表面係在 425℃ 的第二溫度下而於加壓的乾空氣中加熱二小時的第二段時間；以及

該增強氧化物披覆的外圍部份以氧化處理而移除，該氧化處理包括以氧化劑與增強氧化物披覆相接觸，因此具有高的鉻對鐵比例之氧化物披覆係曝露於表面。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該加壓係 1.5 英吋水柱高。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氧化處理包含將表面潛浸於 10% 的磷酸溶液中。

4.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中氧化處理包含將表面潛浸於 10% 的磷酸溶液中。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在第一段時間內，加熱表面之乾空氣為靜態乾空氣，且在第二段時間內循環乾空氣。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在第一段時間內，於 300℃ 下加熱表面。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氧化處理包含將表面潛浸於氯、硝酸、過氧化氫、過錳酸鉀或氫氯酸的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

溶液中。

8.一種於沃斯田不銹鋼或鎳合金鋼形成之構件之表面上產生氧化物披覆的方法，該構件具有自然形成於表面上的氧化膜，該方法所包含的步驟有：

藉由下列方式增強自然形成於表面上的氧化膜，使其變厚，並將鐵及氧化鐵聚集於氧化膜的外表面附近：

該表面係在 250 至 300℃ 的溫度而於乾空氣中加熱第一段時間；

在第一段時間之後，該表面係在高於第一段時間內之第一溫度的第二溫度下而於加壓的乾空氣中加熱第二段時間；以及

該增強氧化物披覆的外圍部份以氧化處理而移除，該氧化處理包括以氧化劑與增強氧化物披覆相接觸，因此具有高的鉻對鐵比例之氧化物披覆係曝露於表面。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中第一段時間為一小時。

10.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中在第二段時間的溫度為 425℃。

11.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中第二段時間為二小時。

12.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該加壓係 1.5 英吋水柱高。

13.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中氧化處理包含將表面潛浸於 10% 的磷酸溶液中。

六、申請專利範圍

14.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中在第一段時間內，加熱表面之乾空氣為靜態乾空氣，且在第二段時間內循環乾空氣。

15.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中氧化處理包含將表面潛浸於氨、硝酸、過氧化氫、過錳酸鉀或氫氯酸的溶液中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

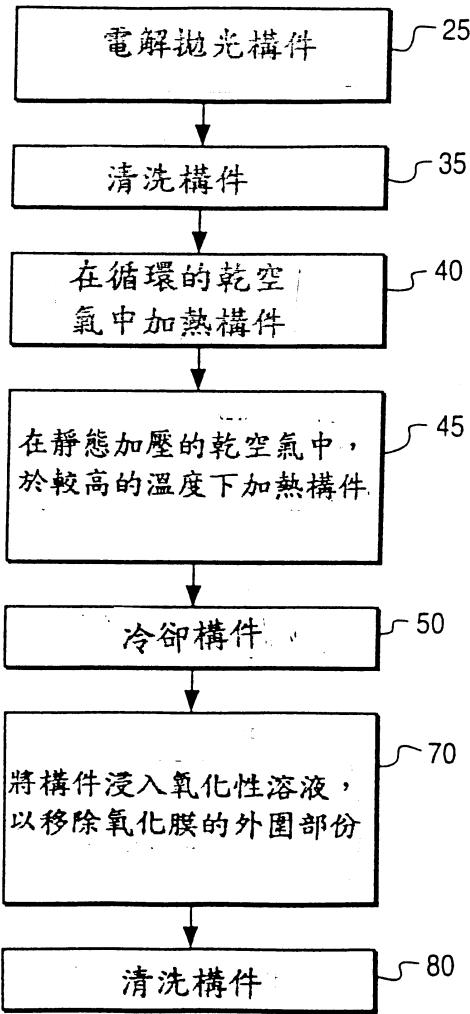
訂

線



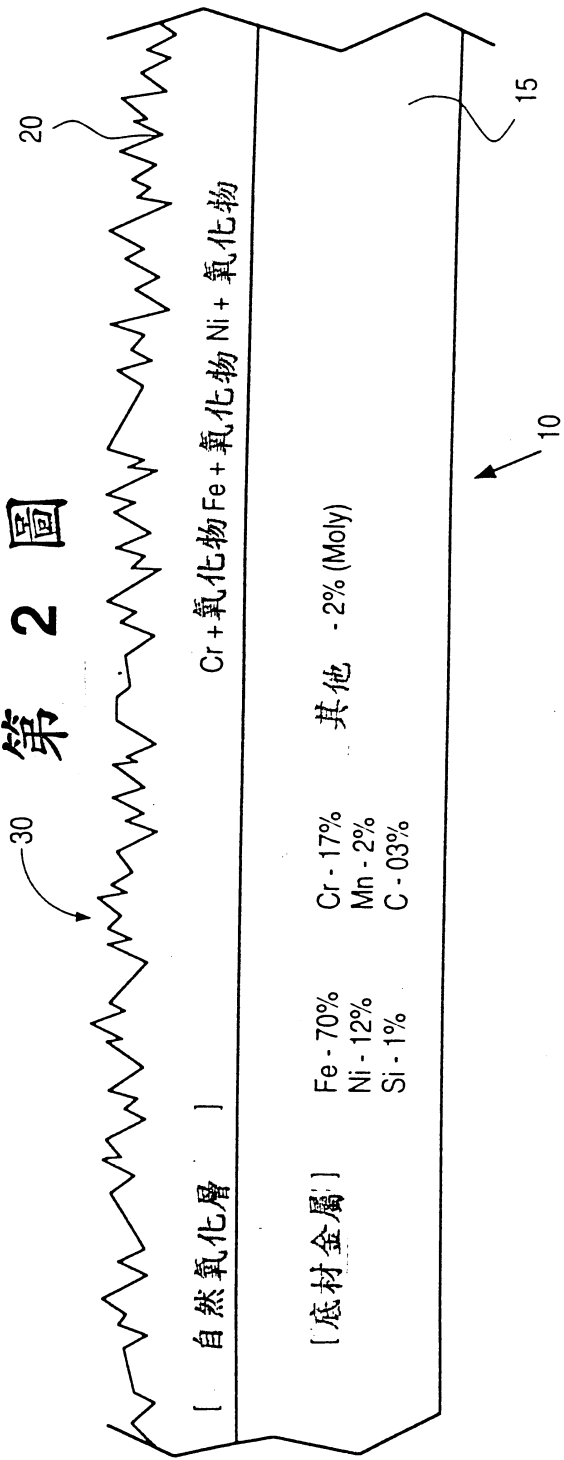
修正 88.11.04
本 年 月 日
補充
1/5

第 1 圖

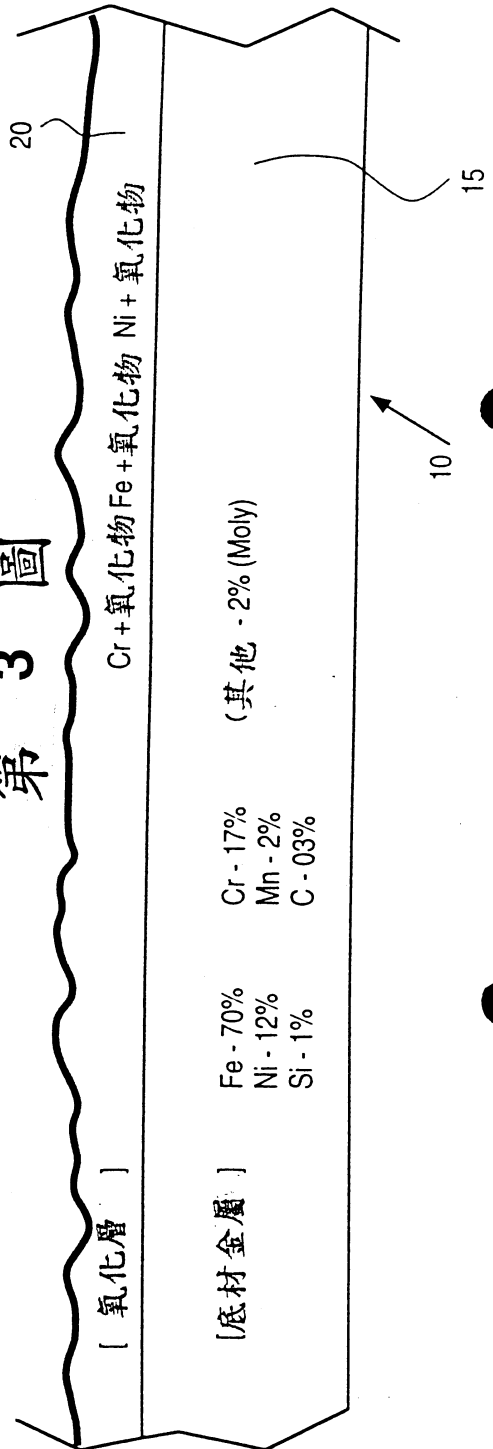


修正 88.11.11
本 年 月 日
2/5

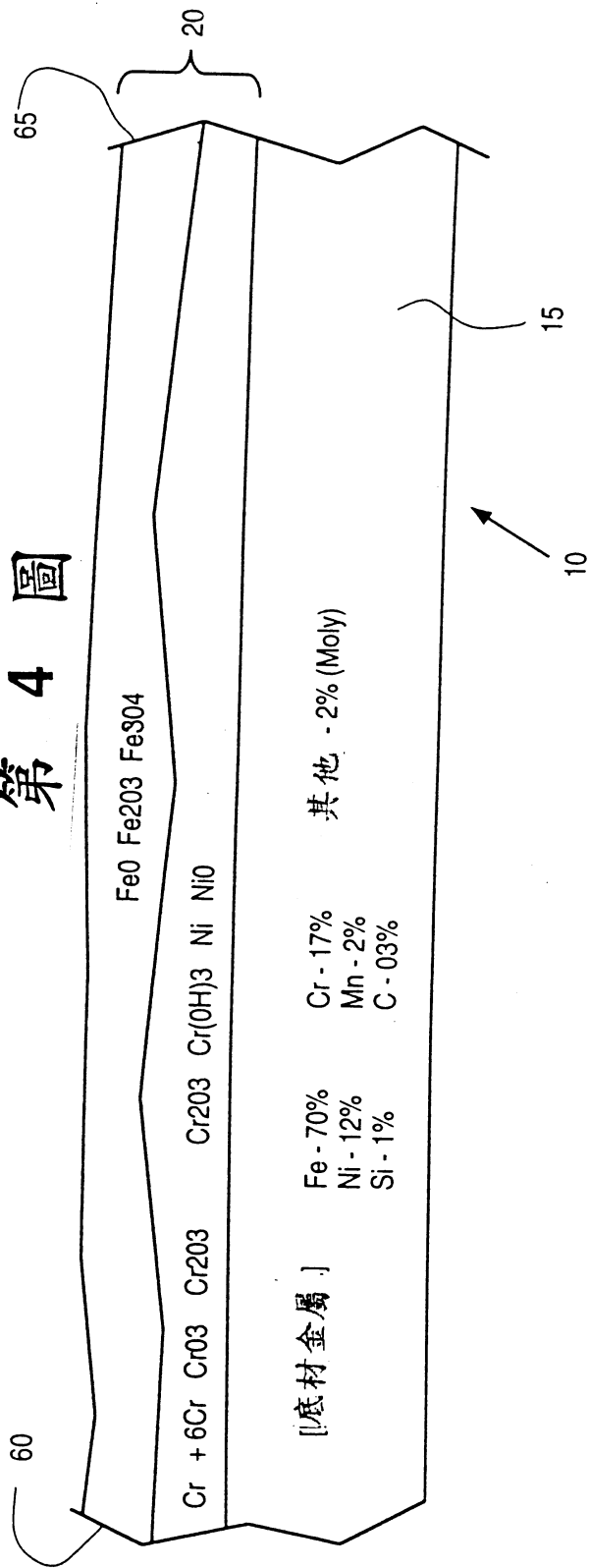
第 2 圖



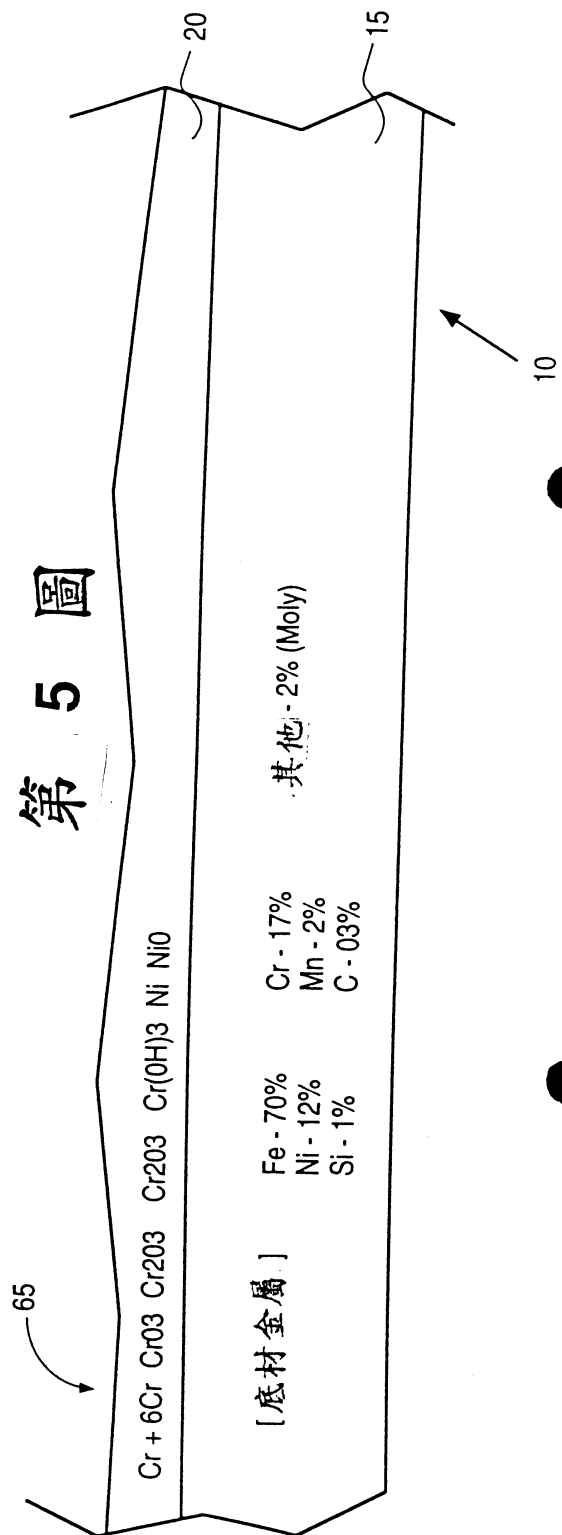
第 3 圖



第 4 圖



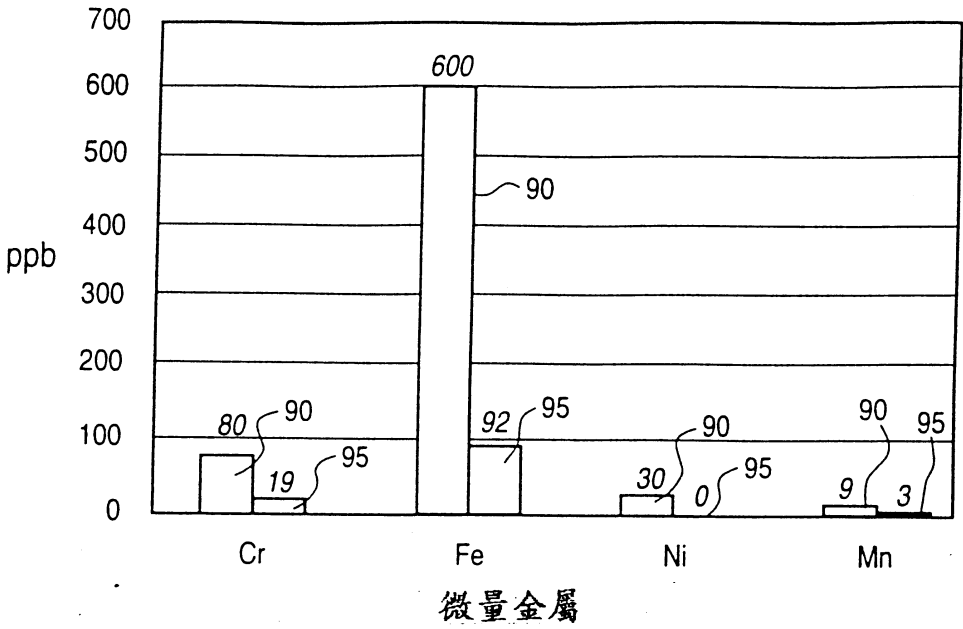
第 5 圖



修正 本 年 月 日
補充

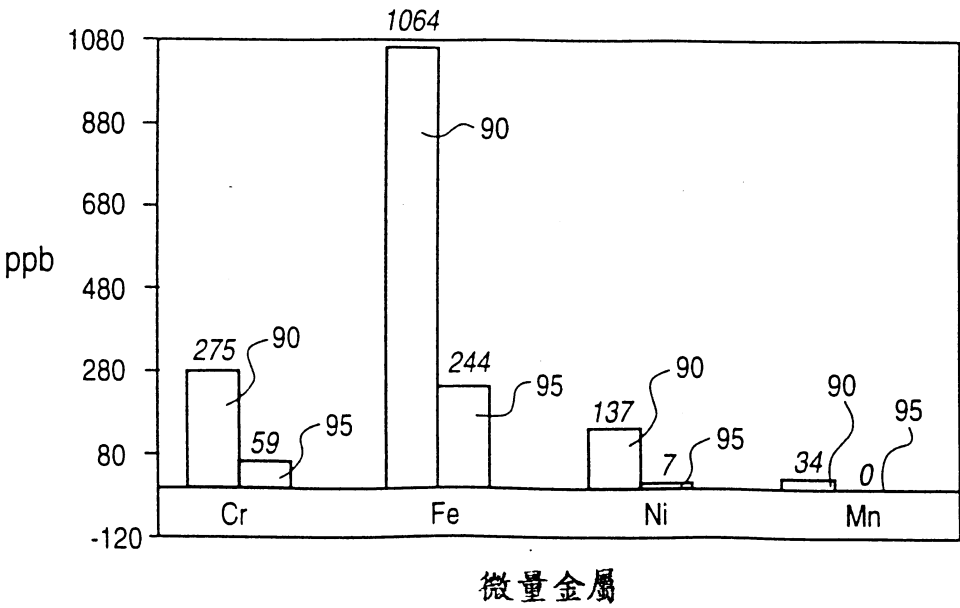
第 6 圖

在 80°C 的 18 megohm 去離子水中潛浸 168 小時的微量金屬釋出(ppb)
在超高純度水中釋出的微量金屬



第 7 圖

在 80°C 的 ACT 935 中潛浸 168 小時的微量金屬釋出(ppb)
在 ACT 935 中的微量金屬釋出



中華民國 80 年 5 月 11 日
開元

第 8 圖

在 95°C 的 ACT 690C 中潛浸 168 小時的微量金屬釋出 (ppb)

在 ACT 690C 中的微量金屬釋出

