

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：92115979

※申請日期：92.6.12

※IPC 分類：C22C19/05, 1/02

壹、發明名稱：(中文/英文)

抗硫酸及抗濕法磷酸之 Ni-Cr-Mo-Cu 合金

Ni-Cr-Mo-Cu ALLOYS RESISTANT TO SULFURIC ACID AND WET
PROCESS PHOSPHORIC ACID

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市西公園大道 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 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1.保羅 庫克

PAUL CROOK

2.馬汀 L. 卡路梭

MARTIN L. CARUSO

住居所地址：(中文/英文)

1.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.

2.美國路易斯安那州盧斯頓市歐林司大道 905 號

905 ORLEANS DRIVE, RUSTON, LOUISIANA 71270, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.英國 UNITED KINGDOM

2.美國 U.S.A.

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 06 月 13 日；10/170,945

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 06 月 13 日；10/170,945

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：

[發明所屬之技術領域]

本發明主要係有關於非鐵金屬合金(non-ferrous metal alloy)之組合物，更具體地為Ni-Cr-Mo-Cu合金，其係可提供一有用之組成以抗硫酸及抗濕法磷酸。

[先前技術]

於肥料製造過程中，其中之一步驟涉及一磷灰石與硫酸之反應，以製造"濕法"磷酸。於此反應步驟中，材料須具備抵抗硫酸及"濕法"磷酸之能力。於此類應用上，目前所考慮的合金包括沃斯田不鏽鋼(austenitic stainless steels)及含有高量鉻之鎳鐵合金，其中鉻含量約28至30 wt%。此類合金有G-30合金(美國專利申請案第4,410,489號)、合金31(美國專利申請案第4,876,065號)及合金28。然而，尚須尋找對於此兩種酸具更高抵抗力之合金。

習知中，鉻有利於鐵鎳及鎳鐵合金對"濕法"磷酸之抗蝕性。其次，銅於此類相同合金系統中亦有利於其對硫酸的抗蝕性；而鉬則普遍有利於鎳合金之抗蝕性。然而，使用此類合金添加物時卻受限於熱穩定性之考量。換言之，當此類元素之溶解度顯著過量時，很難排除有害之金屬中間體相(intermetallic phase)於微結構(microstructure)中沉澱出。此現象將影響加工物之製造，且會損害熔接物(weldment)之性質。

考量鉻、鉬及銅皆較鐵亦溶於鎳中，於含低量鐵之鎳合金中，可含有高量之此類元素。因此可預期的是，具高鉻

含量之摻鉬鎳合金可存在。美國專利申請案第5,424,029號揭示此一系之合金，雖然需添加1至4%之鎢，但不需銅。美國專利申請案第5,424,029號陳述此類合金對於多種媒介具優越之抗蝕性，雖然其既不曾於硫酸中，亦不曾於"濕法"磷酸中測試。特別是，美國專利申請案第5,424,029號陳述了缺少鎢將導致一顯著之高腐蝕速率。此外，其亦陳述了當銅之含量為1.5%或更高時，抗蝕性將顯著降低。

另一專利申請案為美國專利申請案第5,529,642號，其揭示具抗蝕性且含高量鉻之摻鉬鎳合金，雖然較佳之鉻含量為17至22 wt%，且所有組成皆須添加1.1至8 wt%之鉍。於美國專利申請案第5,529,642號中，銅視情況而定，至多為4 wt%。

另兩個美國專利申請案，第4,778,576及4,789,449中揭示了用於電化學電池中之陽極，且含有含量範圍廣之鉻(5至30 wt%)及鉬(3至25 wt%)的鎳合金。兩個專利申請案中，專利申請範圍中宣告之較佳的陽極係製作自C-276合金，其中含有16 wt%之鉻及16 wt%之鉬，但不含銅。

[發明內容]

本發明之主要目的係提供新型且相較於先前合金而言，對硫酸及"濕法"磷酸具較高合併抗蝕性之陽極合金。習知，上述目的可經由熔化時，在鎳中添加某個較佳範圍內之鉻、鉬及銅，以及含有控制硫及氧所需之元素及不可避免之不純物而達成。特定言之，較佳之重量百分比為30.0至35.0鉻，5.0至7.6鉍及1.6至2.9銅。最佳重量百分比為

32.3至35.0鉻，5.0至6.6鉬及1.6至2.9銅。

為控制硫及氧，於氬-氧脫碳 (argon-oxygen decarburization) 程序中，較佳的為至多1.0 wt%之錳，及至多0.4 wt%之鋁。對於此目的之最佳考量為，0.22至0.29錳及0.20至0.32鋁。於氬-氧脫碳程序中，矽及碳亦是必要之成分，其較佳之含量至多分別為0.6 wt%及0.06 wt%。氮及鐵為非必須但可有之次要添加物。較佳之氮含量為至多0.13 wt%；較佳之鐵含量為至多5.1 wt%。考量可能之不純物，可容忍至多0.6 wt%之鎢。至多5 wt%之鈷可用以取代鎳。可預期的是，少量之其他不純物如鈮、釩及鈦，將對於此類材料之一般性質造成小量或無任何影響。

[實施方式]

發現上述定義之組成範圍涉及廣泛之組成探討，諸如改變鉻、鉬及銅之含量。此類組成如表1所示，除表末高鉬含量之EN7101合金外，以增加鉻含量之順序排列。為比較之需要，該表亦包括一無銅合金EN2101。結果顯示，鉬含量為5.0至7.6 wt%及鉻含量超過29.9 wt%為改善於"濕法"磷酸中之現有最佳之合金所必須。令人驚訝的是，當鉻含量為32.3 wt%或更高時，其影響幾乎可忽略。該結果亦顯示，添加1.6 wt%之銅足以改善於硫酸中之現有最佳之合金，其中含鉻量為32.3 wt%或更高；鉬含量之範圍為5.0至7.3 wt%。於硫酸中，可被接受之抗蝕性可由7.6 wt%之鉬獲得。令人驚訝的是，添加更多銅之效應幾可忽略。

表 1

	Ni	Cr	Mo	Fe	Mn	Al	Si	C	N	Cu	W	Co
EN4200	BAL	27.5	5.1	1.1	0.28	0.26	0.06	0.02	N/A	3	N/A	N/A
EN4300	BAL	27.6	7.3	1.1	0.28	0.26	0.06	0.01	N/A	3.1	N/A	N/A
EN6800	BAL	29.9	5.2	1.1	0.29	0.29	0.06	0.02	N/A	1.72	N/A	N/A
EN295*	BAL	32.3	6.4	1.2	0.23	0.26	0.05	<0.0 1	<0.0 1	2.9	0.06	0.05
EN7000*	BAL	32.5	5	1.2	0.25	0.32	0.2	0.02	N/A	1.6	N/A	N/A
EN2101	BAL	32.9	5.1	1	0.28	0.26	0.33	0.04	N/A	<0.0 1	N/A	N/A
EN495*	BAL	33.2	6.5	5	0.28	0.24	0.05	0.01	<0.0 1	2	0.01	<0.0 1
EN7001*	BAL	34.5	7.6	1.1	0.27	0.24	0.25	0.03	<0.0 1	1.72	0.04	N/A
EN395*	BAL	34.7	6.5	1	0.29	0.23	0.06	<0.0 1	<0.0 1	2.1	0.02	<0.0 1
EN502*	BAL	34.8	6.6	1.1	0.26	0.21	0.29	0.03	<0.0 1	2	0.09	N/A
EN595*	BAL	35	6.6	5.1	0.28	0.24	0.06	<0.0 1	<0.0 1	1.9	0.02	<0.0 1
EN1402*	BAL	35	6.6	1	0.22	0.2	0.3	0.03	0.06	1.8	N/A	N/A
EN602	BAL	35.3	8.2	1.6	2.2	0.4	0.65	0.07	0.15	2.5	0.76	2
EN7101	BAL	34.7	10.2	3	1.1	0.43	0.81	0.14	0.22	1.2	1.17	-

N/A = 未分析 *本發明中之合金

為比較之需，G-30合金、合金31、合金28及C-276合金亦被測試。美國專利申請案第5,424,029號中較佳的合金(合金A)、5,529,642(合金13)及與美國專利申請案第5,529,642號最接近之合金(合金37)亦經過熔煉並被測試。此類先前技藝中合金之組成列於表2。

表 2

	Ni	Cr	Mo	Fe	Mn	Al	Si	C	N	Cu	OTHER
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:1.9
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

實驗中之合金以及美國專利申請案第 5,424,029 及第 5,529,642 號專利之先前技藝中的合金係以真空誘導熔煉法製備，之後輔以電渣重熔精煉，其加熱大小為 50 磅。將上述製程所產生的鑄塊浸漬後，隨即於 1204℃ 下鍛造及熱軋。令人驚訝的是，美國專利申請案第 5,529,642 號中之合金 13 及 37 於鍛造 (forge) 及熱軋 (roll) 時嚴重斷裂而必須廢棄 (厚度分別為 2 及 1.2 英吋)；EN602 及 EN7101 亦於鍛造時嚴重斷裂而必須廢棄 (厚度分別為 1 及 2 英吋)。熱軋成功至所需之 0.125 英吋厚度的合金則進行回火測試 (annealing trial)，以決定最恰當之回火處理。所有案件中，此係於 1149℃ 下處理 15 分鐘，之後以水淬火 (quenching)。G-30 合金、合金

31、合金28及C-276合金皆以廠商提供之測試條件，即所謂"研磨回火"條件。

測試實驗組及先前技藝中之合金之前，於135℃下，54%係具體之"濕法"磷酸(P_2O_5)腐蝕濃度。因此，所有成功熱軋至厚度為0.125英吋之合金薄板係於此環境下測試，並與商品化合金所成之薄板比較。該測試係於高壓鍋(autoclave)中執行，為期96小時且不中斷。為評估合金對於硫酸之耐受性，使用50wt%且於93℃下執行，為期96小時且不中斷。所有樣品於測試前皆經人工研磨以消滅任何研磨完成效應。

測試結果如表3所示。本質上，本發明之合金具有類似或較高之硫酸耐受性相較於大部分先前技藝之材料，如C-276合金，且亦具有較高之"濕法"磷酸耐受性相較於大部分先前技藝之材料，如美國專利申請案第5,424,029號之合金A。由於C-276合金對於"濕法"磷酸之耐受性相對而言較差，亦由於合金A對硫酸之耐受性相對而言較差，此合併之性質於本發明合金中係為一重大且令人驚異之改善。此外，此合併性質之達成並未使用鎢及鉭，此係分別為美國專利申請案第5,424,029及第5,529,642號中之添加物。亦於美國專利申請案第5,424,029號所宣稱之銅含量下達成而不利於抗腐蝕性。雖然，鉬係習知有利於鎳合金對一般腐蝕之耐受性，結果顯示於此系統中，針對硫酸的耐受性隨著鉬含量之增加(自6.6至7.6 wt%)而降低。合金中超過8%之鉬則無法進行。

許多本發明中之合金具有電子空隙數目超過2.7，即暗示

其無法經得起熱捆(hot banding)。而熱捆係一熱軋程序，其可製造出0.25英吋之厚線圈降低冷軋之成本。然而，於實驗工作程序中顯示，本發明之合金可經得起傳統之熱鍛造及熱軋，而不同於美國專利申請案第5,529,642號中之合金13及37。

表 3

	於54% P ₂ O ₅ 及135°C下 之腐蝕速率 (mm/y)	於50% H ₂ SO ₄ 及93°C下 之腐蝕速率 (mm/y)
EN4200	0.43	0.25
EN4300	0.4	0.27
EN6800	0.34	0.29
EN295*	0.26	0.3
EN7000*	0.26	0.31
EN2101	0.28	113.7
EN495*	0.25	0.34
EN7001*	0.29	0.46
EN395*	0.22	0.38
En502*	0.29	0.32
En595*	0.24	0.41
En1402	0.27	0.32
EN602	無法加工	
EN7101	無法加工	
G-30	0.43	0.45
31	0.53	2.51
28	0.64	0.67
C-276	1.53	0.42
A (專利5,424,029)	0.34	1.91
13 (專利5,529,642)	無法加工	
37 (專利5,529,642)	無法加工	

*本發明中之合金

考量一般易於合金元素之效應，數種觀察結果如下：

鉻(Cr)係一主要之易於合金元素，其具有對"濕法"磷酸之高度耐受性。較佳之鉻含量範圍為30.0至35.0 wt%。當低於30.0 wt%時，該合金並不足以抵抗"濕法"磷酸；高於35wt%時，該合金無法以傳統方式被熱鍛造及熱軋成加工品。最佳之鉻含量範圍為32.3至35.0 wt%。

鉬(Mo)亦為一主要之易於合金元素。其可增加鎳合金中之腐蝕耐受性。較佳之鉬含量範圍為5.0至7.6 wt%。低於5.0 wt%時，該合金並不足以抵抗一般性腐蝕；高於7.6 wt%時，該合金不足以抵抗硫酸。最佳鉬含量範圍為5.0至6.6 wt%。

銅(Cu)亦為一主要之易於合金元素。其可大幅增加該合金對硫酸之耐受性。較佳之銅含量範圍為1.6至2.9 wt%。低於1.6 wt%時，該合金並不足以抵抗硫酸；高於2.9 wt%時，該合金會造成熱不穩定性，因此限制了加工品製造，且消滅焊接物之性質。

錳(Mn)係用以控制硫。其較佳之含量為至多1.0 wt%；更佳的是，經由電弧熔煉再續以氬-氧脫碳後，其範圍為0.22至0.29 %。高於1.0 wt%時，錳會造成熱不穩定。可接受之含及低量錳的合金可能可以用於真空熔煉。

鋁(Al)係於氬-氧脫碳中用以控制氧、熔煉浴溫度以及鉻含量。其較佳之含量為至多0.4 wt%；更佳的是，經由電弧熔煉再續以氬-氧脫碳後，其範圍為0.20至0.32 %。高於0.4 wt%時，鋁會造成熱不穩定。可接受之含及低量鋁的合金可

能可以用於真空熔煉。

矽(Si)係於氫-氧脫碳中元素控制所必須。其較佳之含量為至多 0.6 wt%。當矽含量超過 0.6 wt% 時，因熱不穩定性所衍生之鍛造問題係可預期。可接受之含及低量矽的合金可能可以用於真空熔煉。

碳(C)亦為於氫-氧脫碳中元素控制所必須，雖然其量越少越好。其較佳之含量為至多 0.06 wt%，超過此含量時，藉由微結構中碳化物之促進，將造成熱不穩定性。可接受之含及低量碳的合金可能可以用於真空熔煉及高純度帶電物質。

氮(N)為非必要但可期望之次要添加物。正常情況下，由於其於高鉻合金中具有高溶解度，因而其係存在於空氣熔煉物質中。其較佳之含量為至多 0.13 wt%。超過此含量時，將造成熱不穩定性。

鐵(Fe)為非必要但可期望之次要添加物。由於其存在可以提供物質回收之經濟用途，大部分皆含有殘量之鐵。本發明中合金中鐵含量可容忍範圍至多 5.1 wt%；高於此含量時可造成熱不穩定性。一種可被接受且為無鐵之合金是可能的，使用新的鎔爐襯裡及高純度帶電物質，特別是用於真空熔煉技術。

一般之不純物是可以容忍的，特別是鎢可被容忍至至多 0.6 wt%。至多 5 wt% 之估可用以取代鎳，但較佳之含量為至多 1.75 wt%。元素如鈮、鈦、及鉭，可促進氮化物及其他第二相之生成，而其需保持於低含量，如少於 0.2 wt%。

其他可能性之低含量不純物包括硫、磷、氧、鎂及鈣(最後兩者係參與去氧化)。

雖然所測試之試樣皆為加工薄片，該合金須於其他加工形式(如平板、棒狀、管狀及線狀)及以澆鑄及粉體冶金形式顯示出可比較之性質。之後，本發明即包含所有形式之合金組成。

雖然本發明揭示某些較佳之合金的具體實施例，仍需清晰地了解本發明並不限定於上述之實施例但可有許多具體論述含概於下述之專利申請範圍中。

伍、中文發明摘要：

一種抗硫酸及抗濕法磷酸之Ni-Cr-Mo-Cu合金，其係含有30.0至35.0%之鉻；5.0至7.6%之鉬；1.6至2.9%之銅；至多1.0%之錳；至多0.4%之鋁；至多0.6%之矽；至多0.06%之碳；至多0.13%之氮；至多5.1%之鐵；至多5.0%之鈷；以及其餘為鎳與不純物。

陸、英文發明摘要：

A nickel-chromium-molybdenum-copper alloy that is resistant to sulfuric acid and wet process phosphoric acid contains in weight percent 30.0 to 35.0 % chromium, 5.0 to 7.6 % molybdenum, 1.6 to 2.9 % copper, up to 1.0 % manganese, up to 0.4 % aluminum, up to 0.6 % silicon, up to 0.06% carbon, up to 0.13 % nitrogen, up to 5.1 % iron, up to 5.0% cobalt, with the balance nickel plus impurities.

拾、申請專利範圍：

1. 一種 Ni-Cr-Mo-Cu 合金，其係可抵抗硫酸及"濕法"磷酸，

主要包含：

30.0至35.0 wt%之鉻

5.0至7.6 wt%之鉬

1.6至2.9 wt%之銅

至多1.0 wt%之錳

至多0.4 wt%之鋁

至多0.6 wt%之矽

至多0.06 wt%之碳

至多0.13 wt%之氮

至多5.1 wt%之鐵

至多5.0 wt%之鈷

及其餘為鎳及不純物。

2. 如申請專利範圍第1項之 Ni-Cr-Mo-Cu 合金，包含：

32.3至35.0 wt%之鉻

5.0至6.6 wt%之鉬

1.6至2.9 wt%之銅

0.22至0.29 wt%之錳

0.20至0.32 wt%之鋁

至多0.6 wt%之矽

至多0.06 wt%之碳

至多0.13 wt%之氮

至多5.1 wt%之鐵

及其餘為鎳及不純物。

3. 如申請專利範圍第1項之Ni-Cr-Mo-Cu合金，其中鈷係至多1.75 wt%。
4. 如申請專利範圍第1項之Ni-Cr-Mo-Cu合金，其中該不純物包含至多0.6 wt%之鎢。
5. 如申請專利範圍第1項之Ni-Cr-Mo-Cu合金，其中該不純物包含鈮、鈦、鈮、鉭、硫、磷、氧、鎂及鈣至少其中之一。
6. 如申請專利範圍第1項之Ni-Cr-Mo-Cu合金，其中該合金為加工形式，其係選自由薄片、板狀、棒狀、線狀、管狀、長管及鍛造物組成之群組中。
7. 如申請專利範圍第1項之Ni-Cr-Mo-Cu合金，其中該合金為澆鑄形式。
8. 如申請專利範圍第1項之Ni-Cr-Mo-Cu合金，其中該合金為粉體冶金形式。

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：