[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C22C 19/05

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98802882.4

[43]公开日 2000年3月29日

[11]公开号 CN 1249010A

[22]申请日 1998.5.27 [21]申请号 98802882.4
[30]优先权
[32]1997.6.5 [33]DE [31]19723491.7
[86]国际申请 PCT/EP98/03117 1998.5.27
[87]国际公布 WO98/55661 德 1998.12.10
[85]进入国家阶段日期 1999.8.26
[71]申请人 克鲁普德国联合金属制造有限公司
地址 联邦德国韦尔多尔
[72]发明人 U·赫伯纳 M·科勒
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书2页 说明书15页 附图页数0页

[54]发明名称 镍－铬－钼合金

[57]摘要

本发明涉及一种可捏的、均匀的奥氏镍合金，它们不仅对氧化性 条件下的腐蚀性介质、而且对还原性条件下的腐蚀性介质具有高的耐 腐蚀性，在含酰氯的介质中具有极好的耐局部腐蚀性和在热应力下具 有高的结构稳定性。所述合金由下列组分组成(重量%)：铬 20.0－23.0%、钼 18.5－21.0%、铁最大 1.5%、锰最大 0.5%、硅最大 0.10 %、钴最大 0.3%、钨最大 0.3%、铜最大 0.3%、铝0.1－0.3%、镁0.001－0.015%、钙0.001－0.010%、碳最大 0.01%、氮 0.05 －0.15%、钒 0.1－0.3%，其余的是镍和熔化过程带入的其它杂质。所述的合金适合于作为耐化学侵蚀的材料和作为镍基材料的超合金焊 剂。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 对氧化性和还原性介质具有高耐腐蚀性的奥氏镍－铬－钼合金，由下列组分组成（重量%）：

铬:	20.0－23.0%
钼:	18.5－21.0%
铁:	最大 1.5%
锰:	最大 0.5%
硅:	最大 0.10%
钴:	最大 0.3%
钨:	最大 0.3%
铜:	最大 0.3%
铝:	0.1－0.3%
镁:	0.001－0.015%
钙:	0.001－0.010%
碳:	最大 0.01%
氮:	0.05－0.15%
钒:	0.1－0.3%

其余的是镍和熔化过程带入的其它杂质。

2. 根据权利要求 1 的镍－铬－钼合金，其特征在于，具有下列组成（重量%）：

铬:	20.5－21.5%
钼:	19.5－20.5%
铁:	最大 1.5%
锰:	最大 0.5%
硅:	最大 0.10%
钴:	最大 0.3%
钨:	最大 0.3%
铜:	最大 0.3%

铝: 0.1－0.3%

镁: 0.001－0.015%

钙: 0.001－0.010%

碳: 最大 0.01%

氮: 0.08－0.12%

其余的是镍和熔化过程带入的其它杂质。

3.根据权利要求 1 或 2 的镍－铬－钼合金，其特征在于，含有下列的其它杂质（重量%）：

硼: 最大 0.0030%

磷: 最大 0.020%

硫: 最大 0.010%

铌: 最大 0.20%

钽: 最大 0.02%。

4.根据权利要求 1－3 中任一项的镍合金，其铬与钼的比例按物质含量（原子%）计为 1.9－2.3。

5.根据权利要求 1－4 中任一项的镍合金的用途，用作化学设备中的结构件。

6.根据权利要求 1－4 中任一项的镍合金的用途，用作超合金焊接的高合金 NiCrMo 材料的焊剂或用作与该合金同种的无偏析焊剂。

96.09.26

说　　明　　书

镍－铬－钼合金

本发明涉及一种对氧化性和还原性介质的腐蚀性耐受性高的奥氏镍－铬－钼合金。

耐还原性介质例如盐酸能力极好的奥氏镍合金一般含有 26－30％钼。已知的镍－钼合金的实例是 B－2 合金（2.4617）和 B－4 合金（2.4600）。这种材料直至沸点都能耐盐酸腐蚀，条件是它们在酸中不能含有微量的氧化性组分例如 Fe^{3+}。但是，这种微量组分在运输酸期间易于作为杂质被带入。同样地，在有微量的 HNO_3 存在下，镍－钼合金的腐蚀速度迅速加快。因此，有试验表明，准二元镍－钼合金因组成改变而对氧化性杂质不敏感。

例如由 EP0723029A1 已知一种镍－钼－铬－铁合金，它们对酸性、缺氧介质具有突出的耐腐蚀性。其耐腐蚀性是通过使合金中加入的钼含量平均减至 23％，而作为对换，在合金材料中平均加入大约 8％的铬实现。

另一方面，作为合金主要组分的耐腐蚀的含铬和钼作为主要成分的镍合金是已知的，所述合金含有 14－26％铬和 3－18％钼或 20－24％铬、12－17％钼、2－4％钨和 2－8％铁。

EP0334410B1 公开了一种含 22－24％铬和 15－16.5％钼的合金，这种合金在化学工艺技术和环境保护技术的加工条件下使用是有利的。根据实际组成来看，这种材料具有极好的耐磨蚀性腐蚀的性能以及耐孔腐蚀和裂纹腐蚀的性能。可是，由于所述合金的铬含量高，它们在还原条件下的稳定性不如在氧化性介质中的好。为了弥补这种缺陷，人们进行了试验，向该合金中加入约 19－23％铬和约 14－17％钼，还加入约 2－4％钨。

但是，这类合金组成所存在的缺点是，需要进行特定的均匀化－退火处理，例如在欧洲专利申请 EP0392484A1 中分别介绍的。此外，

这种合金的热稳定性差，这对于其进行加工例如焊接是不利的。根据下列按照 ASTM G 28A 在对晶间腐蚀进行的标准试验中以毫米/年计的腐蚀损耗结果可以看出，这种现象尤为显著，其中对 EP0392484A1 的典型合金组成进行了一次固溶退火和一次在 870℃下 1 小时热应力的试验。结果表明腐蚀损耗在一种情况下为 2.63 毫米/年，而在另一种情况下为 22.14 毫米/年。由此人们可以看出其耐热应力的稳定性较差，在 EP0392484A1 合金的情况下，在根据 ASTM G－28A 的标准试验中，在 870℃，1 小时的老化使得腐蚀性损耗增大 8 倍。

另外，欧洲专利申请 EP0693565A2 公开了一种镍－铬－钼合金，所述合金除了含有 22.0－24.5％铬和 14.0－18.0％钼外，还含有 1.0－3.5％铜。这种复合材料还含有至多达 0.15％，优选不高于 0.06％的增强性元素氮，因为按照 EP0693565A2 的教导，这种含有铜的合金复合材料中的氮对耐典型的还原性介质盐酸的腐蚀性是有害的。添加铜通常也会降低热稳定性，这对于其加工，例如通过焊接进行的加工是不利的。根据下列按照 ASTM G－28A 再次对晶间腐蚀进行的标准试验中以毫米/年计的腐蚀损耗结果可以看出，这种现象尤为显著，其中对 EP0693565A2 的典型合金组成进行了一次固溶退火和一次在 870℃的老化状态下 1 小时的试验。结果表明，腐蚀性损耗在一种情况下为 0.68 毫米/年，而在另一种情况下为 2.90 毫米/年。

由此人们可以看出其热稳定性较差，在 870℃，1 小时的老化使得腐蚀性损耗增大 4 倍。这种热稳定性较差的合金在进行一次固溶退火和另一次根据 ASTM G－28B 对晶间腐蚀进行的标准试验中进行一次在 870℃的老化状态下 1 小时的试验时，还要进行模压。在这种情况下，测定的腐蚀损耗为 0.11－57.8 毫米/年，经 1 小时的老化，该值增大 500 倍以上，在老化状态下，晶界的侵蚀程度如此严重，使得在试验中整个晶粒从材料中掉下来。

此外，一种用作热交换管以回收矿物湿法发电厂烟气中热量的含有 20％铬、20％钼和 2％钽的镍－铬－钼合金是已知的。根据 CORROSION 96，文件号 413 的合金尤为合适，这种合金耐受在这种情

况下出现的硫酸的露点腐蚀。但是，根据该合金组成，其热稳定性没有上述的 EP0392484A1 和 EP0693565A2 的两种合金的好。

因此，本发明的目的是提供一种镍－铬－钼合金，它们能够定量并且不仅在氧化性介质中而且在还原性介质中的耐腐蚀性要比现有技术中的优越，一方面不存在需进行特定的均匀化－退火处理的缺点，再另一方面也不存在热稳定性差的问题。

根据本发明，本发明的目的通过具有下列组成的镍－铬－钼合金实现（％重量）：

铬:	20.0－23.0％
钼:	18.5－21.0％
铁:	最大 1.5％
锰:	最大 0.5％
硅:	最大 0.10％
钴:	最大 0.3％
钨:	最大 0.3％
铜:	最大 0.3％
铝:	0.1－0.3％
镁:	0.001－0.015％
钙:	0.001－0.010％
碳:	最大 0.01％
氮:	0.05－0.15％
钒:	0.1－0.3％

其余的是镍和熔化过程带入的其它杂质。

一种优选的镍－铬－钼合金含有下列组成（％重量）：

铬:	20.5－21.5％
钼:	19.5－20.5％
铁:	最大 1.5％
锰:	最大 0.5％
硅:	最大 0.10％

钴: 最大 0.3%

钨: 最大 0.3%

铜: 最大 0.3%

铝: 0.1-0.3%

镁: 0.001-0.015%

钙: 0.001-0.010%

碳: 最大 0.01%

氮: 0.08-0.12%

其余的是镍和熔化过程带入的其它杂质。

根据本发明的构思，另外一种或几种镍-铬-钼合金中还可含有制备过程中带入的下列杂质（%重量）：

硼: 最大 0.0030%

磷: 最大 0.020%

硫: 最大 0.010%

铌: 最大 0.20%

钽: 最大 0.02%。

由此可见，本发明主题的一个优选应用领域是镍-铬-钼合金用作化学设备中的结构件，这种结构件同时应具有高的耐氧化性和还原性介质的能力。

同样地，本发明的合金用作超合金焊接的高合金 NiCrMo 材料的焊剂或用作与该合金同种的无偏析焊剂。

通常特别适用的合金是其铬与钼比例为 1.9-2.3（按基于 原子%的物质量计）的合金，理想地是铬与钼的比例为约 2.0。

令人惊奇的是试验表明，在例如平均含约 21% 铬和 20% 钼的这种合金组成中，在此处向以近似方式存在的三种物质体系镍-铬-钼的奥氏体区域中加入 0.1% 氮，一方面可使该材料无需进行特定的均匀化-退火处理，另一方面又不损害对还原性介质例如盐酸的耐腐蚀性，正如人们在这种情况下按照上述现有技术已经预料到的。

下面借助于实施例，将本发明与现有技术公开的镍合金进行比较

来说明本发明。

表 1 给出了用 1、2 和 3 标记的本发明合金的实施例。这三个实施例是按一般方法在感应电炉中熔化、并且在遵守镍基材料的标准化生产方式下，对 5 和 12 毫米厚的板进行处理。如表 1 所示，现有技术中相应的对比材料中的氮含量均明显低于 0.04%。

表 2 是本发明三个实施例的合金以及对比材料在两种不同浓度的氧化性试验溶液(ASTM G 28A 和 B)以及两种还原性试验介质(SEP 1877 III 和 DuPont SW 800 M) 的试验结果。按照人们所期待的，在 Mo 含量高的方案中，合金 B－2/B－4 和 B－10 在这种氧化性条件下不具有耐腐蚀性。在 ASTM G 28 B 试验的起弱氧化作用的溶液中，这些材料也仍然具有严重的 IK 侵蚀性并且失去活性。对此，本发明实施例的合金不仅在氧化性介质中，而且在还原性介质中都具有 IK 稳定性，并且在这两种介质中总重量损失速度降低。Cr/Mo 比稍低于 2 的本发明实施例 2 的合金在观测时的腐蚀速度特别低。

表 3 说明了本发明合金和对比材料在根据表 2 的氧化性和还原性条件下、在试验中测定的腐蚀损耗累计值的试验结果。合金 1 的钼含量为 18.6%，略高于本发明的值，但是其特性已经比现有技术中的合金 C－2000 的好。因此，这种合金已经按适当的方式投入某些使用中。

由表 4 可以看出，在其它的试验步骤中，测定了该材料在 2% 沸腾盐酸中的特性。在该条件下，本发明三个实施例的合金的腐蚀速度达到了例如镍－钼合金材料类－－被发现的所谓 B 合金的水平，并且明显地低于现有技术中相应的其它对比材料。对于合金 NiCr20Mo20Ta（Corrosion 96，文件号 413）来说，该值增加。

一种处于氧化性和还原性条件之间的试验介质是在 90% 的硫酸中进行试验。根据表 5 所示，在这种条件下，本发明实施例 1－3 的合金具有耐腐蚀性。尤其是 Cr/Mo 比略低于 2 的第 2 号合金方案在 B 合金的情况下具有耐腐蚀性。

本发明实施例 1－3 的合金在酸性含氯介质中突出的耐局部腐蚀性可通过在介质“Gruner Tod”中进行试验而得到证明。根据表 6，

现有技术的材料合金 59 具有突出的耐局部腐蚀性。在试验介质“Gruner Tod”中，在 125℃时处于临界点状腐蚀。与此相反，本发明合金试样在该试验条件下，在 135℃时的点状腐蚀还仍未被检测到。由 B 材料组成的合金在该试验介质中是不稳定的。本发明三个实施例的新型合金在这里的性能是最好的。

尽管高合金组分具有试验合金的组织稳定性，但是比对比材料更具优势。正如表 7 中所说明的，使试样在 870℃下敏感化 1－3 小时，接着根据 ASTM G 28B 进行试验。对比材料 C－276、C－22、686 和 C－2000 在热应力后的腐蚀速度不仅急剧增加，而且还存在晶间腐蚀，其腐蚀程度使得单个的颗粒脱落。与此相反，本发明的材料不会出现这种点状腐蚀现象，并且其重量损失速度特别低。只有合金 59 在该试验中尽管呈现出良好的性能，但是在试验条件“Gruner Tod”（表 6）以及在 90％硫酸（表 5）和 2％盐酸（表 4）以及根据表 3 的综述中的耐腐蚀性则较差。

表 8 概括了本发明三个实施例的合金机械特性的试验结果，并与尺寸大小相同的对比材料的典型值进行了对比。可以看出，与属于现有技术的合金相比，前者的机械特性未受到不利的影响。

表 9 示出了铬和钼上下限值的对比。所示结果分别按重量％和原子％计。在根据权利要求 1 给出的上下限中，给出的 Cr/Mo 比（按原子％计）为 1.99－2.02。

表 1: 与现有技术镍合金进行对比的本发明实施例 1－3 的合金

合金	分析，％重量										
	Ni	Cr	Mo	Fe	Mn	Si	W	Cu	N	C	其它
1	57.2	22.8	18.6	0.97	0.22	0.02	<0.01	0.09	0.10	0.004	0.16V
2	57.0	21.0	20.2	0.96	0.22	0.02	<0.01	0.09	0.097	0.003	0.16V
3	56.0	22.0	20.2	0.99	0.22	0.02	<0.01	0.09	0.095	0.005	0.16V
C－4	67.9	15.4	15.7	0.73	0.08	0.01	0.01	0.02	0.013	0.006	
C－276	56.3	15.9	16.2	6.19	0.39	0.04	3.46	0.12	0.017	0.005	0.19V
C－22	59.6	20.9	13.9	2.11	0.18	0.05	2.86	0.02	0.016	0.003	
59	60.3	22.6	15.5	0.99	0.17	0.03	0.02	0.03	0.015	0.006	0.13V
686	57.5	20.6	16.5	1.05	0.22	0.05	3.92	0.01	0.006	0.003	
C－2000	58.2	23.2	16.0	0.24	0.21	0.02	0.04	1.8	0.03	0.006	
B－2	70.1	0.64	26.7	1.67	0.55	0.02	0.01	0.01	0.002	0.002	
B－4	68.0	1.16	26.9	2.90	0.54	0.02	0.16	0.01	0.005	0.002	
B－10	62.0	7.75	23.5	5.90	0.16	0.02	0.07	0.07	0.012	0.005	0.16V

表 2: 本发明实施例 1－3 的合金和现有技术的对比材料在氧化和还原试验条件下晶间腐蚀的试验结果

测定了平均腐蚀损耗 V_K 和晶间腐蚀的渗入深度 IK

合金	ASTM G 28 A V_K，毫米/年	ASTM G 28 A IK，微米	ASTM G 28 B V_K，毫米/年	ASTM G 28 B IK，微米	SEP 1877 III V_K，毫米/年	SEP 1877 III IK，微米	DuPont SW800M V_K，毫米/年
FH998=1	1.46	<10	0.09	<10	6.0	<10	7.6
FH999=2	2.01	<10	0.24	<10	3.4	<10	5.5
FH1000=3	1.55	<10	0.26	<10	4.2	<10	7.0
C-4	3.0	<25	35	<25	6.4	点状腐蚀	7.0
C-276	6.03	<50	0.86	<25	6.5	<25	7.0
C-22	0.91	<10	0.18	<10	9.9	<25	k.A.
59	0.59	<10	0.09	<10	7.0	<25	9.3
686	2.63	<10	0.26	<10	7.1	<25	6.8
C-2000	0.68	<10	0.11	<10	7.6	<25	7.5
B-2	64.3	n.b.	65.1	<n.b.	0.25	<25	0.5
B-4	58.3	n.b.	72.4	<n.b.	0.25	<25	0.5
B-10	37	n.b.	64.1	<n.b.	0.6	<25	1.8

表 3: 本发明实施例 1－3 的合金和对比材料在根据表 2 的氧化性和还原性条件下、在试验中测定的腐蚀损耗的累计值的试验结果

合金	根据表 2 腐蚀性损耗的累计值，毫米/年
FH998=1	15.15
FH999=2	11.15
FH1000=3	13.01
C-4	51.40
C-276	20.39
C-22	20.89
59	16.98
686	16.79
C-2000	15.89
B-2	130.15
B-4	131.45
B-10	103.50

$$\sum V_k = V_{K(ASTM\text{-}G28A)} + V_{K(ASTM\text{-}G28B)} + V_{K(SEP\ 1877\ III)} + V_{K(DuPont\ SW\ 800\ M)}$$

表 4: 本发明实施例 1－3 的合金和对比材料在沸腾的 2% 盐酸中 168 小时的试验结果

按平均腐蚀性损耗 V_K 计

合金	V_K，毫米/年
1	0.02
2	0.02
3	0.01
C－4	1.23
C－276	0.61
C－22	1.26
59	0.08
686	0.15
C－2000	0.07
B－2	0.01
B－4	0.01
B－10	0.01

表 5: 在 90% 高纯硫酸（p. a. 等级）中，经 3×7 天，在 90℃下的试验结果

按平均腐蚀性损耗测定（毫米/年）

合金	毫米/年
1	0.83
2	0.04
3	0.20
C－276	1.17
59	2.63
B－4	0.05
B－10	0.06

表 6: 本发明实施例 1－3 的合金和对比材料在介质“Gruner Tod”（7 体积％硫酸＋3 体积％盐酸＋1％氯化铜＋1％三氯化铁）中临界点状腐蚀温度 CPT 的试验结果

合金	CPT，℃
1	>135
2	>135
3	>135
C－4	100
C－276	115
C－22	120
59	125
686	130
C－2000	120

表 7: 本发明实施例 1－3 的合金和对比材料在按 ASTM G 28 B 进行试验时，在 870℃下敏感化 1－3 小时后的热稳定性

按平均腐蚀性损耗（毫米/年）计

合金	固熔退火的	在 870℃下老化	
		1 小时	3 小时
FH998=1	0.09	0.57	2.99
FH999=2	0.24	0.67	2.06
FH1000=3	0.26	0.65	n.b.
C-276	0.86	>25.4*	>25.4*
C-22	0.18	8.61*	7.95*
59	0.09	0.10	0.10
686	0.26	0.80*	10.0*
C-2000	0.11	57.8*	54.9*

*试样的晶间侵蚀很严重，使得单个颗粒脱落。

表 8: 本发明实施例 1－3 的合金和对比材料在室温下的机械工艺值

	$Rp_{0.2}$ (N/mm²)	$Rp_{1.0}$ (N/mm²)	R_m (N/mm²)	A_5 (%)
1	405	450	757	66
2	392	426	770	67
3	416	445	781	68
C－4	360	406	738	46
C－276	349	–	737	62
C－22	397	–	750	64
59	386	457	764	72
686	369	–	737	66
C－2000	377	424	770	66
B－4	383	428	854	60
B－10	406	447	809	63

表 9: 受试物质含量的 Cr/Mo 上下限值的对比,按重量%和原子%计

		Ni	Cr	Mo	Fe	Mn	Si	Co	W	Cu	Al	Mg	Ca	C	N	V	Cr/Mo
下限	重量%	61.248	20	18.5							0.1	0.001	0.001		0.05	0.1	
	原子%	64.01	23.59	11.83							0.23	0.002	0.002		0.22	0.12	1.99
上限	重量%	52.265	23	21	1.5	0.5	0.05	0.3	0.3	0.3	0.3	0.015	0.010	0.01	0.15	0.3	
	原子%	54.62	27.13	13.43	1.65	0.56	0.11	0.31	0.10	0.29	0.68	0.038	0.015	0.05	0.66	0.36	2.02