



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.02.74 (P. 169106)

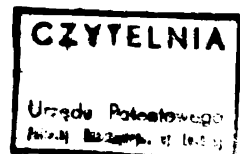
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.09.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C22c 19/00

Int. Cl.³ C22C 19/00



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Cabot Corporation, Boston (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Stop niklu

1

Przedmiotem wynalazku jest stop niklu o doskonałej odporności na korozję, zwłaszcza stop Ni-Cr-Mo. Stop według wynalazku ma dobrą stabilność strukturalną w podwyższonych temperaturach, a co za tym idzie lepszą odporność korozyjną i własności mechaniczne zarówno w warunkach spawania, jak i starzenia termicznego.

Aparaty do procesów chemicznych ze stopów nikiel-chrom-molibden budowane z elementów i spawane są bardzo ważne dla przemysłu chemicznego ze względu na występujące tam środowiska silnie korozyjne i wymagają z tego powodu dużą odporność na korozję. Stopy te należą do typu stopów (Hastelloy C) wytwarzane według opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 1836317. Po spawaniu lub nawet krótkotrwałym starzeniu stop wymaga wyżarzania ujednoladniającego w celu wyeliminowania szkodliwych faz metalurgicznych, które pogarszają własności mechaniczne i korozyjne. W ostatnich latach pojawiły się modyfikacje tej klasy stopów, np. opisane w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3203792 i kanadyjskim opisie patentowym nr 859062, które mają lepszą stabilność metalurgiczną dotyczącą wydzielania węglików i faz międzymetalurgicznych. Stopy dotychczas znane, nawet posiadające ulepszoną stabilność wydzielają zarówno węgliki jak i fazy międzymetaliczne w temperaturach 650—1090°C, co z kolei zmniejsza odporność na korozję i własności mechaniczne stopu.

Stopy należące do omawianej klasy znajdowały dotychczas szerokie zastosowanie w różnych środowiskach chemicznych lecz istnieją liczne przykłady, że zarówno roztwory o własnościach utleniających, jak i redukujących

2

powodują korozję międzyziarnową uczulonej mikrostruktury zawierającej wydzielone węgliki. Uczulone mikrostruktury mogą być wywołane działaniem temperatur uczulających 650—1090°C, podczas pracy aparatu w procesie wytwarzania chemikaliów, lub jako urządzenia do usuwania zanieczyszczeń, operacjami -przeróbki termomechanicznej, takiej jak formowanie na gorąco elementów aparatury, odprężanie lub normalizująca obróbka cieplna elementów złożonych z różnych materiałów wymagana ze względu na zawartość stali węglowej lub użycie nowych wysokosprawnych energetycznie i szybkich metod spawania, jak na przykład spawanie elektrodozłowe.

Stąd też wynikała potrzeba znalezienia stopów, które byłyby zadawalająco odporne na wydzielanie węglików i faz międzymetalicznych zachowując jednocześnie szeroki zakres odporności korozyjnej na działanie warunków zarówno utleniających, jak i redukujących, tak jak wskazują to obecne stopy nikiel-chrom-molibden w warunkach wyżarzania ujednoladniającego. Stop według wynalazku spełnia to zadanie w większym zakresie, niż jakikolwiek z dotychczas znanych stopów.

Przedmiotem wynalazku jest stop niklu o doskonałej odporności na korozję zarówno w środowisku utleniającym jak i redukującym, w warunkach wyżarzania, spawania starzenia termicznego. Stop ten nie tylko posiada doskonałą odporność na korozję, lecz również doskonałą stabilność termiczną i odporność na obniżenie własności mechanicznych w wyniku zmian strukturalnych podczas starzenia lub obróbki termomechanicznej.

Stopy niklu według wynalazku mają charakter roztwo-

rów stałych homogenicznych w stanie równowagi, które można łatwo wytwarzać i przerabiać.

Odpowiednie korzystne cechy i zalety stopu uzyskuje się przez staranne dobranie jego składu, który podany jest w tablicy 1.

Tablica 1

Składnik	Udział w procentach wagowych
Chrom	12—18
Molibden	10—18
Żelazo	0—3
Wolfram	0—7
Glin	poniżej 0,5
Węgiel	najwyżej 0,02
Krzem	najwyżej 0,08
Kobalt	poniżej 2
Mangan	poniżej 0,5
Tytan, cyrkon lub hafn	do 0,75
Wanad lub tantal	do 0,75
Nikiel i przypadkowe zanieczyszczenia reszta	do 100%

W celu uzyskania najkorzystniejszego stopu według wynalazku i zmniejszenia możliwości uchybienia zakresu jego składu, korzystnie jest utrzymywać skład stopu w nieco węższych granicach, podanych w tablicy 2.

Tablica 2

Składnik	Udział w procentach wagowych
Chrom	14—17
Molibden	14—16
Żelazo	poniżej 2
Wolfram	najwyżej 0,5
Glin	poniżej 0,5
Węgiel	najwyżej 0,01
Krzem	najwyżej 0,03
Kobalt	poniżej 1
Mangan	poniżej 0,5
Tytan, cyrkon lub hafn	do 0,5
Wanad lub tantal	do 0,5
Nikiel i przypadkowe zanieczyszczenia reszta	do 100%

Korzystny skład stopu według wynalazku podany jest w tablicy 3.

W wyniku szerokich badań stwierdzono, że stopy nikiel-chrom-molibden muszą mieć starannie dobrany skład, aby posiadały optymalną stabilność i najmniejszą szybkość korozji. W wyniku starzenia wskutek pozostawiania w temperaturach 650—1090°C dotychczas znane stopy wydzielają wewnątrz krystaliczne i międzykrystaliczne węgliki oraz związki międzymetaliczne. Rentgenowska analiza dyfrakcyjna wykazała, że są to węgliki typu M_6C o parametrach siatki (a_0) = 10,8—11,2 Å. Jak stwierdzono, metaliczna część węglików zawiera chrom, molibden, żelazo, wolfram, krzem i nikiel. Wydzielające się związki międzymetaliczne zidentyfikowano jako twory o tej samej strukturze krystalicznej jak Fe_7Mo_6 , która jest strukturą

Tablica 3

Składnik	Udział w procentach wagowych
Chrom	około 16
Molibden	15
Żelazo	poniżej 2
Wolfram	najwyżej 0,5
Glin	poniżej 0,5
Węgiel	najwyżej 0,01
Krzem	najwyżej 0,03
Kobalt	poniżej 1
Mangan	poniżej 0,5
Tytan	do 0,5
Nikiel i przypadkowe zwykłe spotykane zanieczyszczenia reszta	do 100%

romboedryczno-heksagonalną typu $D8_3$, i należą do grupy przestrzennej $R3M$. Wzór chemiczny tworów międzymetalicznych sprowadzony do prostego związku można zapisać jako $(Ni, Fe, Co)_3(W, Mo, Cr)_2$. Pozostaje to w zgodności z opublikowaną informacją, że Fe_7Mo_6 jest związkiem o wzorze Fe_3Mo_2 .

Dlatego też wynioskowano, że faza międzymetaliczna jest fazą mu $(Ni, Fe, Co)_3 - (W, Mo, Cr)_2$, posiadającą zasadnicze parametry siatki $a_0 = 4,755$ Å i $c_0 = 25,664$ Å. Jak stwierdzono, tworzenie się związku limitowane jest szybkością dyfuzji reagujących tworów, ponieważ kinetyka jego tworzenia wykazuje zależność paraboliczną przy wartości energii aktywacji 62 kcal/mol, co pozostaje w zgodności z podawanymi w literaturze wartościami energii aktywacji dyfuzji w niklu. Dane te w powiązaniu z faktem, że kompleksowa faza mu nie występuje na trójskładnikowym (Ni-Cr-Mo) wykresie fazowym, wskazują, że wydzielanie się fazy międzymetalicznej w stopie jest zjawiskiem złożonym i uzyskanie odpowiednio wysokiej stabilności stopu wymaga starannego doboru wszystkich pierwiastków.

Trygonalna faza mu jest reprezentatywna dla klasy faz międzymetalicznych zwykle określanych jako fazy topologicznie gęsto upakowane (TCP). W pracy nad wynalazkiem stwierdzono, że przez odpowiedni dobór składu stopu można uniknąć tworzenia się szkodliwej fazy mu TCP, tak aby uzyskać względnie małą liczbę wakansów elektronowych przeliczonych na średni atom stopu, $\bar{N}_v$. Wartość $\bar{N}_v$ jaka jest wymagana dla stopu według wynalazku wynosi około 2,40, przy określaniu jej prostym rachunkiem przy użyciu poniższego równania:

$$\bar{N}_v = 0,61 (a_{Ni}) + 1,71 (a_{Co}) + 2,66 (a_{Fe}) + 3,66 (a_{Mn}) + 4,66 (a_{Cr}) + 5,66 (a_{Ta} + a_{Nb} + a_{V}) + 6,66 (a_{Zr} + a_{Ti} + a_{Si} + a_{Hf}) + 7,66 (a_{Al}) + 8,66 (a_{Mg}) + 9,66 (a_{W} + a_{Mo}) \quad (1)$$

w którym każde a oznacza rzeczywisty ułamek atomowy pierwiastków stopu wskazany przez indeks występujący przy a . Przy przeprowadzeniu takiego rachunku dla każdego z przykładowych stopów podanych w tablicy 4 uzyskuje się wyniki przedstawione w tablicy 5.

Krytyczny charakter wartości $\bar{N}_v$ można wykazać przez zbadanie wykresów przedstawionych na rysunkach fig. 1 i fig. 2, na których przedstawiono odporność na korozję w warunkach wyżarzania i starzenia w funkcji $\bar{N}_v$.

Ustalono szybkości korozji określano dla 28 stopów

Tablica 4
Skład badanych stopów

	Nr stopu	% wagowe											
		Cr	W	Fe	C	Si	Co	Ni	Mn	V	Mo	Al	Ti
Dotychczas znane stopy	1	16,11	3,66	6,46	0,014	0,03	0,92	55,94	0,46	0,09	16,01	—	
	2	15,50	3,74	5,92	0,008	0,01	1,83	57,70	0,49	0,04	15,78	—	
	3	16,38	3,70	5,98	0,004	0,01	1,08	55,83	0,34	0,21	16,25	0,22	
	4	16,10	3,65	6,15	0,011	0,06	0,85	56,30	0,42	0,11	16,00	—	
	5	16,00	3,45	5,50	0,007	0,01	0,62	58,70	0,50	0,24	15,85	0,19	
	6	15,78	0,10	4,93	0,006	0,03	1,14	60,90	0,34	0,21	16,39	0,16	
	7	15,70	1,74	4,90	0,006	0,02	1,15	59,49	0,32	0,25	16,26	0,16	
	8	14,94	5,68	4,65	0,006	0,01	0,98	57,17	0,40	0,19	15,82	0,15	
	9	15,07	3,74	0,13	0,010	0,01	1,00	62,02	0,35	0,20	17,22	0,21	
	10	15,66	3,63	3,28	0,003	0,01	1,14	59,05	0,34	0,23	16,52	0,13	
	11	15,34	1,18	5,00	0,011	0,01	1,10	60,53	0,32	0,21	16,13	0,16	
	12	18,04	0,25	0,18	0,006	0,02	0,01	64,80	0,42	0,07	15,94	0,26	
	13	15,39	2,51	—	0,001	0,01	0,05	64,10	0,43	0,21	15,88	0,22	
	14	17,16	0,02	1,31	0,004	0,03	0,65	63,94	0,31	0,03	15,30	0,15	
	15	13,84	2,78	3,20	0,007	0,02	0,05	65,05	0,36	0,01	14,53	—	
	16	15,88	0,11	0,07	0,006	0,02	1,06	64,80	0,44	0,24	16,13	—	
	17	16,69	0,35	0,01	0,001	0,01	0,04	65,80	0,44	0,21	15,80	0,22	
	18	15,20	3,31	0,01	0,001	0,01	0,04	67,10	0,41	0,18	12,93	0,21	
	19	15,09	6,60	0,01	0,001	0,01	0,05	67,50	0,42	0,17	10,05	0,22	
	20	16,29	0,27	0,30	0,020	0,08	1,20	65,10	0,42	0,24	16,13	—	
Stop według wynalazku	21	16,20	1,18	0,14	0,006	0,01	0,01	69,20	0,39	0,01	11,90	0,22	
	22	15,87	2,03	0,78	0,020	0,06	0,99	67,06	0,14	0,25	12,80	—	
	23	15,63	2,52	1,93	0,030	0,06	1,03	67,25	0,12	0,29	11,14	—	
	24	15,93	2,84	2,83	0,020	0,05	1,03	66,64	0,10	0,26	10,30	—	
	25	14,08	2,76	3,05	0,006	0,06	1,06	64,60	0,40	0,26	12,03	—	
	26	15,76	0,10	0,30	0,006	0,02	1,09	65,55	0,38	0,27	16,39	0,13	
	27	17,53	0,10	1,62	0,010	0,02	0,04	64,95	0,20	0,04	15,11	0,08	
	28	14,99	2,70	3,00	0,007	0,05	1,00	62,20	0,40	0,25	14,34	—	
	29	16,31	0,04	0,11	0,009	0,01	0,04	68,07	0,01	0,08	15,36	0,21	
	30	15,96	0,13	0,09	0,009	0,02	0,09	67,75	0,05	0,04	15,20	0,11	0,51

Tablica 5

Nr stopu	Nv	Nr stopu	Nv
1	2,634	16	2,349
2	2,590	17	2,389
3	2,659	18	2,255
4	2,632	19	2,203
5	2,623	20	2,388
6	2,485	21	2,139
7	2,542	22	2,225
8	2,645	23	2,161
9	2,565	24	2,144
10	2,602	25	2,183
11	2,489	26	2,365
12	2,454	27	2,367
13	2,428	28	2,369
14	2,410	29	2,311
15	2,310	30	2,313

znanych i stopów według wynalazku, których składy przedstawiono powyżej w tablicy 4. Szybkości korozji określano w następujący sposób: przygotowane próbki o rozmiarach około 25 na 50 mm, szlifowano wszystkie powierzchnie proszkiem o grubości 120 i odłuszczano w trójkloroetanie, mierzono dokładnie pole powierzchni (cm²) i ważono (g) każdą próbkę, wystawiono próbki na działanie wrzącego

roztworu albo 10% wagowo HCl albo 50% wagowo H₂SO₄ + 42 g/l Fe₂(SO₄)₃ z dodatkiem dwukrotnej ilości wody destylowanej na okres 24 godzin, powtórnie ważono każdą próbkę i przeliczano zmniejszenie wagi próbki w czasie działania roztworu na średni ubytek metalu wyrażony w mm/rok.

Szybkość korozji dla 22 materiałów wyżarzanych ujednoliciących w 10% wagowo roztworze HCl wykreślono na fig. 1 i stwierdzono zmniejszenie się szybkości ze wzrostem Nv. Prosta znaleziona metodą najmniejszych kwadratów ma ujemny współczynnik kierunkowy o wartości —369 i odcięty 1165 dla zakresu Nv 2,1—2,7. Wzrost Nv w stopie wydaje się pożądanym dla takiego układu redukcyjnego. Jednak jeśli wykreślić wyniki badań korozyjnych dla próbek utrzymywanych w temperaturze 900°C przez okres 100 godz przed poddaniem badaniom korozyjnym, wówczas obserwuje się znaczne zmniejszenie się odporności na korozję dla tych stopów, w których Nv przekracza około 2,44. To zmniejszenie odporności na korozję skorelowano z tworzeniem się węglików i faz międzymetalicznych, które zubożają osnowę w pierwiastki nadające stopowi odporność na korozję. Stwierdzono, że w takich roztworach redukujących wydzielone cząstki nie są atakowane przez korozję, lecz sąsiadujący z nimi materiał osnowy zubożony w molibden wykazał zwiększone atakowanie przez korozję. Jeśli wykreślić w zależności od Nv dane dla utleniającego

roztworu kwas siarkowy-siarczany żelazowy, określany dalej jako testowy roztwór siarczany żelazowy obserwuje się przeciwnie tendencje w szybkości korozji (fig. 2). W zakresie $\bar{N}_v$ 2,1—2,7 linia znaleziona metodą najmniejszych kwadratów ma dodatni współczynnik kierunkowy 286 i odcięta —526. W tym przypadku wręcz przeciwnie do danych dla roztworu redukującego największą odporność korozyjną obserwuje się dla stopów o małej wartości $\bar{N}_v$. Podobne, lecz bardziej drastyczne zmniejszenie własności antykorozyjnych obserwuje się dla stopów o $\bar{N}_v$ ponad 2,4 po obróbie na starzenie. Wykazano, że badanie w warunkach utleniających jest bardziej czułe na obecność wydzielonych faz węglkowych i międzymetalicznych, ponieważ fazy te są bezpośrednio i przede wszystkim atakowane przez roztwór.

Na przykład dla stopu 14, w którym ilościowe badania metalograficzne wykazały 2—3% objętościowych faz wydzielonych w teście przy użyciu wrzącego kwasu solnego szybkości korozji wynosiły 6,8 i 7,0 mm/rok odpowiednio dla próbek wyżarzanych i poddawanych starzeniu czyli zaobserwowano wzrost 3%. W teście z roztworem siarczany żelazowy szybkości korozji wynosiły 2,28 i 2,90 mm/rok, odpowiednio dla próbki wyżarzonej i poddawanej starzeniu, co oznacza wzrost 27%. Skrajne w porównaniu z powyższymi wyniki uzyskano dla stopu 2, który zawierał w przybliżeniu 10% objętościowych faz wydzielonych. We wrzącym HCl szybkości korozji dla próbek wyżarzanych i poddawanych starzeniu wynosiły odpowiednio 6,0 i 14,6 mm/rok, czyli wzrost wyniósł 144%. W roztworze testowym siarczany magnezu szybkości korozji próbek wyżarzanych i poddawanych starzeniu wynosiły odpowiednio 8,9 i 90 mm/rok, czyli wzrost wyniósł 1000%. Krytyczna wartość $\bar{N}_v$ określana metalograficznie i w badaniach korozyjnych wynosi więc, jak stwierdzono około 2,4; dlatego też stopy od 1—13 w tablicy 4 nie wchodzą w zakres wynalazku.

W związku ze specyficznym charakterem obliczenia $\bar{N}_v$ wiele stopów występuje w zidentyfikowanym zakresie trwałości 2,1—2,39 przy zmieniającej się w szerokim zakresie odporności na korozję. Dobierając ilości takich pierwiastków jak Cr, Mo W i Fe, aby uzyskać maksymalną odporność na korozję w połączeniu ze stabilnością metalurgiczną konieczne są informacje o wpływie tych pierwiastków na odporność korozyjną jednofazowych stopów typu roztworów stałych. Podawane już na fig. 1 i 2 dane dotyczące korozji stopów wyżarzanych ujednoliciwszy poddano analizie regresyjnej uzyskując następujące zależności:

Korozja w kwasie solnym

$$\begin{aligned} \text{Szybkość korozji (cal } 10^{-3}/\text{rok)} &= 1170 - 13,3 (\% \text{ Cr}) - \\ &- 7,3 (\% \text{ W}) + 2,4 (\% \text{ Fe}) - 45,1 (\% \text{ Mo}) \quad (2) \\ \text{Szybkość korozji (mm/rok)} &= 29,7 - 0,338 (\% \text{ Cr}) - \\ &- 0,1855 (\% \text{ W}) + 0,061 (\% \text{ Fe}) - 1,145 (\% \text{ Mo}) \end{aligned}$$

Korozja w testowym roztworze siarczany żelazowy

$$\begin{aligned} \text{Szybkość korozji (cal } 10^{-3}/\text{rok)} &= 142 - 23,9 (\% \text{ Cr}) + \\ &+ 26,7 (\% \text{ W}) + 3,96 (\% \text{ Fe}) + 22,6 (\% \text{ Mo}) \quad (3) \\ \text{Szybkość korozji (mm/rok)} &= 3,61 - 0,607 (\% \text{ Cr}) + \\ &+ 0,679 (\% \text{ W}) + 0,101 (\% \text{ Fe}) + 0,574 (\% \text{ Mo}) \end{aligned}$$

Skład stopów wchodzących w zakres wynalazku określić można przez maksymalizację wartości $\bar{N}_v$ w równaniu (1) w zakresie 2,1—2,39, przy jednoczesnym minimalizowaniu wartości szybkości korozji z równań (2) i (3). Rozważmy na przykład stopy 26, 27 i 28, które posiadają wartości $\bar{N}_v$ odpowiednio 2,365, 2,367 i 2,369. Szybkość korozji tych

stopów w kwasie solnym zawiera się w granicach 4,95—8,9 mm/rok, zaś w testowym roztworze siarczany żelazowy 1,9—3,81 mm/rok. Tak więc, skład stopu trzeba dobierać bardzo starannie, ponieważ z równań (2) i (3) wynika, że wpływ ilości molibdenu na korozję w obu roztworach jest odwrotny.

Jako dalszy przykład uzyskiwanego stopnia stabilności oraz optymalizacji odporności korozyjnej uzyskiwanej w wyniku zastosowania wynalazku wykonano badania korozyjne czterech stopów poddanych uprzednio starzeniu, jak przedstawiono to na fig. 3 i 4. Stopy 1 i 2 reprezentujące stopy dotychczas znane wykazały znaczne zmniejszenie odporności korozyjnej na skutek starzenia w temperaturze starzenia 700, 800, 900 i 1000°C, zarówno w kwasie solnym, jak i w testowym roztworze siarczany żelazowy. Stopy 16 i 19 według wynalazku miały mniej więcej jednakową szybkość korozji we wszystkich warunkach starzenia i w obu roztworach.

Zdolność stopu do zapobiegania wydzielaniu węglków podczas starzenia przez krótki czas w niskiej temperaturze jest, jak to wykazano w literaturze, funkcją całkowitej zawartości pierwiastków międzywęzłowych. Ponieważ na skutek ograniczeń praktycznych w operacji stapiania niemożliwe jest usunięcie wszystkich pierwiastków międzywęzłowych, więc stopy według wynalazku mogą wydzielać węgliki w czasie starzenia przez krótki okres w temperaturach 650—1090°C. Obecność tych węglków może zmniejszać nieco odporność korozyjną, jak przedstawiono to na fig. 5 i 6. Przez wyeliminowanie wydzielania się faz międzymetalicznych znacznie zmniejsza się wzrost szybkości korozji powodowany starzeniem. Oczywiście obecność węglków ma wpływ szkodliwy. Niewielka ilość węglków obecna w stopach 14 i 29 wytworzonych w postaci około 4500 kg wytopów powoduje pewne obniżenie odporności w roztworze kwasu solnego.

W celu zmniejszenia tego wpływu do stopu 30 dodano niewielką ilość tytanu w celu związania azotu i węgla, które mogły występować w stopie w roztworze. Tytan jest szczególnie efektywny ze względu na jego niski ciężar atomowy, lecz te same ilości dowolnych pierwiastków odpornych na temperaturę, takich jak cyrkon lub hafn mogą, jak się przypuszcza, spełniać tę samą rolę o ile będą one spełniały warunki narzucone $\bar{N}_v$. Podobnie w stopie występować może wanad i tantal nadając znane korzystne własności, o ile ich ilości będą odpowiadały założonemu $\bar{N}_v$. Jak wynika z fig. 5 i 6 dodatek tytanu zmniejsza do minimum obniżenie się własności stopu. Poprawienie własności wykazane przez stop 30 w porównaniu z dotychczas znanymi stopami wykazano najwyraźniej w testach korozyjnych powtarzanych w okresach 24 godzinnych. Dane uzyskane dla stopów 5, 20 i 30 w roztworze testowym siarczany żelazowy i w kwasie solnym przedstawiono w tablicy 6. Dane te wykazują, że chociaż mamy do czynienia z małym obniżeniem własności korozyjnych, to szybkość korozji w stopach według wynalazku pozostaje bardziej stała w czasie.

W przypadku operacji stapiania i rafinowania umożliwiających jednorodne stapianie stopów według wynalazku dające bardzo małą całkowitą zawartość pierwiastków międzywęzłowych, możliwe jest zmniejszenie zawartości tytanu lub całkowite jego usunięcie.

Stabilność metalurgiczna stopów według wynalazku wiąże się również z poprawionymi własnościami mechanicznymi w warunkach starzenia. Przeprowadzono próby

Tablica 6
Wpływ starzenia na szybkość korozji

Próbka poddawa- na starze- niu w cią- gu 1 godz w temp.	Stop nr 5 (znany)					Stop nr 20 (wg wynalazku)					Stop nr 30 (wg wynalazku)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
	szybkość korozji w testowym roztworze siarczanu żelazowego (mm/rok) a)														
538°C	5,44	6,10	6,88	7,04	7,11	3,63	3,25	3,25	3,28	3,30	2,59	2,26	2,16	2,46	2,46
649°C	5,64	7,48	7,59	7,75	8,38	4,62	6,15	7,29	6,86	7,62	2,64	2,24	2,16	2,44	2,44
760°C	52,45	73,58	nb (b)	nb	nb	8,59	27,15	nb	nb	nb	2,90	2,69	3,00	3,43	3,56
871°C	64,80	88,19	nb	nb	nb	52,83	126,11	nb	nb	nb	4,55	9,73	13,61	16,36	16,43
982°C	24,41	37,54	nb	nb	nb	20,32	53,85	nb	nb	nb	2,92	2,34	2,59	3,17	3,35
1093°C	10,11	17,91	20,27	19,20	19,84	4,75	6,91	7,80	13,16	16,00	3,00	2,39	2,29	2,54	2,59
	szybkość korozji w kwasie solnym (mm/rok)														
538°C	6,65	6,10	6,30	6,10	6,27	5,13	4,83	4,88	4,98	5,13	6,38	5,61	5,59	5,66	5,77
649°C	7,80	8,74	9,73	9,78	9,52	6,15	6,78	8,61	9,60	9,55	6,38	5,70	5,77	5,89	5,84
760°C	26,70	40,59	nb	nb	nb	11,51	19,48	nb	nb	nb	6,73	6,07	6,66	6,63	7,11
871°C	15,14	18,52	nb	nb	nb	11,79	26,37	nb	nb	nb	7,16	7,21	8,03	8,00	8,64
982°C	16,54	20,83	nb	nb	nb	11,68	27,38	nb	nb	nb	6,22	5,77	6,20	6,40	6,58
1093°C	14,22	21,18	21,62	22,10	22,63	6,17	7,21	10,49	11,33	12,95	6,20	5,61	5,64	5,79	5,71

a) każda liczba jest średnicą z dwóch próbek

b) nie określone z powodu nadmiernego zniszczenia próbki

wytrzymałościowe w różnych temperaturach w sposób standardowy przy użyciu zarówno próbek wyżarzanych, które przechodziły obróbkę cieplną ujednoladniającą przez okres 30 min w temperaturze 1121°C, a następnie gwałtownie schłodzonych na powietrzu oraz próbek poddawanych starzeniu w temperaturze 900°C przez okres 100 godz. i chłodzonych na powietrzu. Wyniki tych badań przedstawiono na fig. 7. Dane te wskazują, że typowy stop według wynalazku ma odpowiednią dla celów konstrukcyjnych wytrzymałość w temperaturach poniżej 760°C i jest porównywalny z dotychczas znanymi stopami, jak na przykład stop 5. Wyżniejsze jest, że dane dla próbek starzonych przez 100 godz w temperaturze 900°C wykazują, że ciągliwość stopu 5 gwałtownie spada w tym samym zakresie temperatur testów, podczas gdy stop według wynalazku nie wykazuje zmniejszenia ciągliwości.

Powyższy opis i rysunki przedstawiają korzystne warianty i praktyczne aspekty wynalazku. Zrozumiałe jest, że wynalazek może odbiegać od podanych tu przykładów i jego zakres określają tylko zastrzeżenia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Stop niklu o doskonałej odporności na korozję zarówno w środowisku utleniającym jak i redukującym w warunkach wyżarzania, spawania i starzenia termicznego, **znamienny tym**, że zawiera 12—18% wagowych chromu, 10—18% wagowych molibdenu, 0—3% wagowych żelaza, 0—7% wagowych wolframu, poniżej 0,5% wagowych glinu, najwyżej 0,02% wagowych węgla, najwyżej 0,08% wagowych krzemu, poniżej 2% wagowych kobaltu, do 0,75% wagowych tytanu, cyrkonu lub hafnu do 0,75% wagowych wanadu lub tantalum, a resztę stanowi nikiel ze zwykłymi zanieczyszczeniami w zwykłych ilościach.

2. Stop niklu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

30 zawiera liczoną średnio na atom liczbę wakansów elektronowych N_v w granicach 2,1—2,4.

3. Stop niklu według zastrz. 2, **znamienny tym**, że zawiera taką ilość chromu, molibdenu, żelaza i wolframu aby odporność na korozję w warunkach wyżarzania wynosiła 5,08—7,62 mm/rok w kwasie solnym i 1,9—3,81 mm/rok w testowym roztworze siarczanu żelazowego.

4. Stop niklu według zastrz. 2, **znamienny tym**, że zawiera taką ilość chromu, molibdenu, żelaza i wolframu, aby odporność na korozję w warunkach wyżarzania wynosiła 5,08—7,62 mm/rok w kwasie solnym.

5. Stop niklu według zastrz. 2, **znamienny tym**, że zawiera taką ilość chromu, molibdenu, żelaza i wolframu, aby odporność na korozję w warunkach wyżarzania wynosiła 1,9—3,81 mm/rok w testowym roztworze siarczanu żelazowego.

6. Stop niklu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 14—17% wagowych chromu, 14—16% wagowych molibdenu, poniżej 0,5% wagowych glinu, poniżej 2% wagowych żelaza, najwyżej 0,5% wagowych wolframu, najwyżej 0,01% wagowych węgla, najwyżej 0,03% wagowych krzemu, poniżej 1% wagowego kobaltu, poniżej 0,5% wagowych manganu, do 5% wagowych tytanu, oraz niklu i przypadkowych zanieczyszczeń w ilości uzupełniającej do 100%.

7. Stop niklu według zastrz. 6, **znamienny tym**, że zawiera liczoną średnio na atom liczbę wakansów elektronowych N_v w granicach 2,1—2,4.

8. Stop niklu według zastrz. 7, **znamienny tym**, że zawiera taką ilość chromu, molibdenu, żelaza i wolframu, aby odporność na korozję w warunkach wyżarzania wynosiła 5,08—7,62 mm/rok w kwasie solnym i 1,9—3,81 mm/rok w testowym roztworze siarczanu żelazowego.

9. Stop niklu według zastrz. 7, **znamienny tym**, że, zawiera taką ilość chromu, molibdenu, żelaza i wolframu,

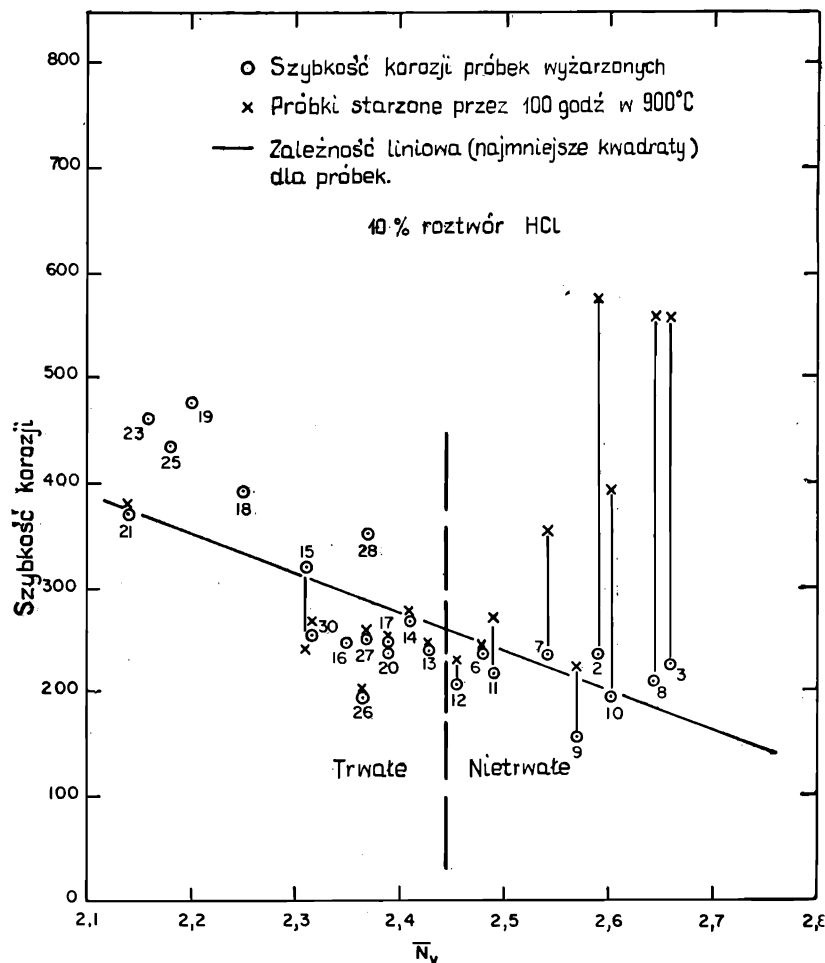
aby odporność na korozję w warunkach wyżarzania wynosiła 5,08—7,62 mm/rok w kwasie solnym.

10. Stop niklu według zastrz. 7, **znamienny tym**, że zawiera taką ilość chromu, molibdenu, żelaza i wolframu, aby odporność na korozję w warunkach wyżarzania wynosiła 1,9—3,81 mm/rok w testowym roztworze siarczanu żelazowego.

11. Stop niklu według zastrz. 1, **znamiennym tym**, że zawiera około 16% wagowych chromu, około 15% wagowych molibdenu, poniżej 2% wagowych żelaza, najwy-

żej 0,5% wagowych wolframu, poniżej 0,5% wagowych glinu, najwyżej 0,01% wagowych węgla, najwyżej 0,03% wagowych krzemu, poniżej 1% wagowego kobaltu, poniżej 0,5% wagowych manganu, do 0,5% wagowych tytanu, oraz niklu ze zwykle spotykanymi zanieczyszczeniami w ilości uzupełniającej do 100%.

12. Stop niklu według zastrz. 13, **znamienny tym**, że zawiera taką ilość chromu, molibdenu, żelaza i wolframu, aby odporność na korozję wynosiła 5,08—7,62 mm/rok w kwasie solnym i 1,9—3,81 mm/rok w testowym roztworze siarczanu żelazowego.



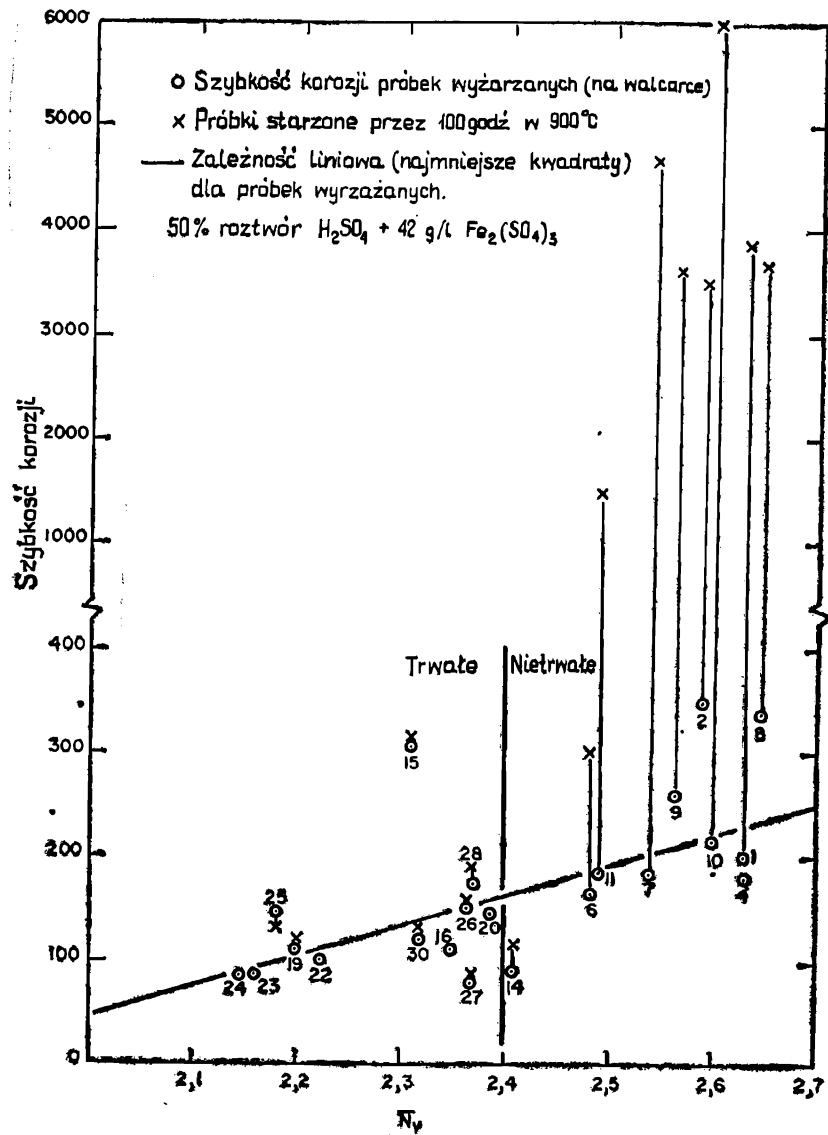


Fig. 2.

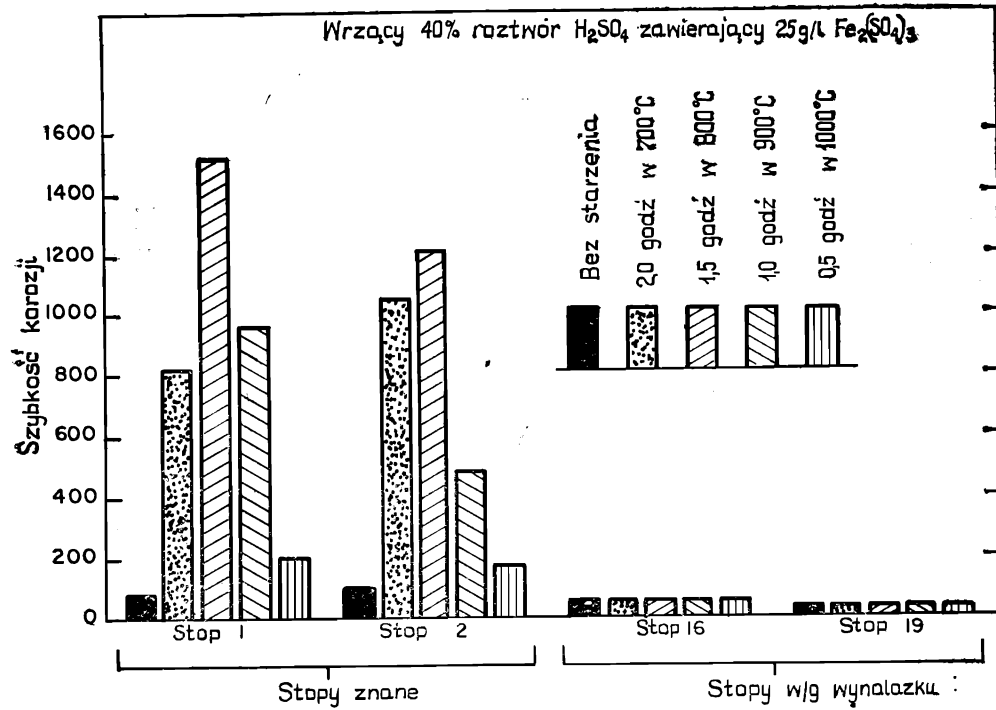


Fig.3.

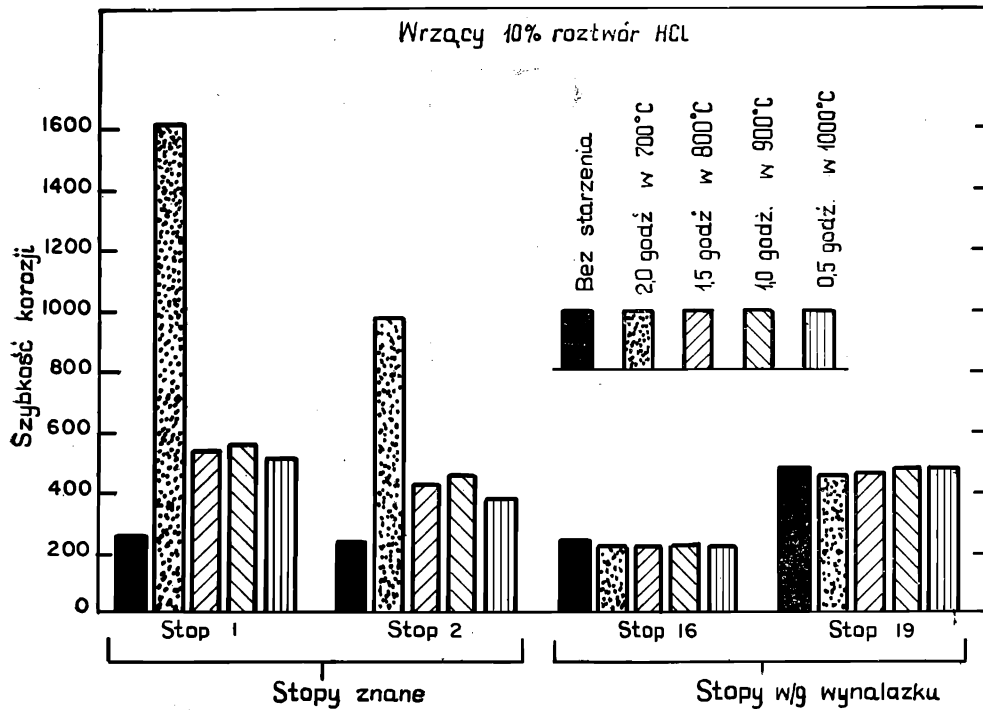


Fig.4.

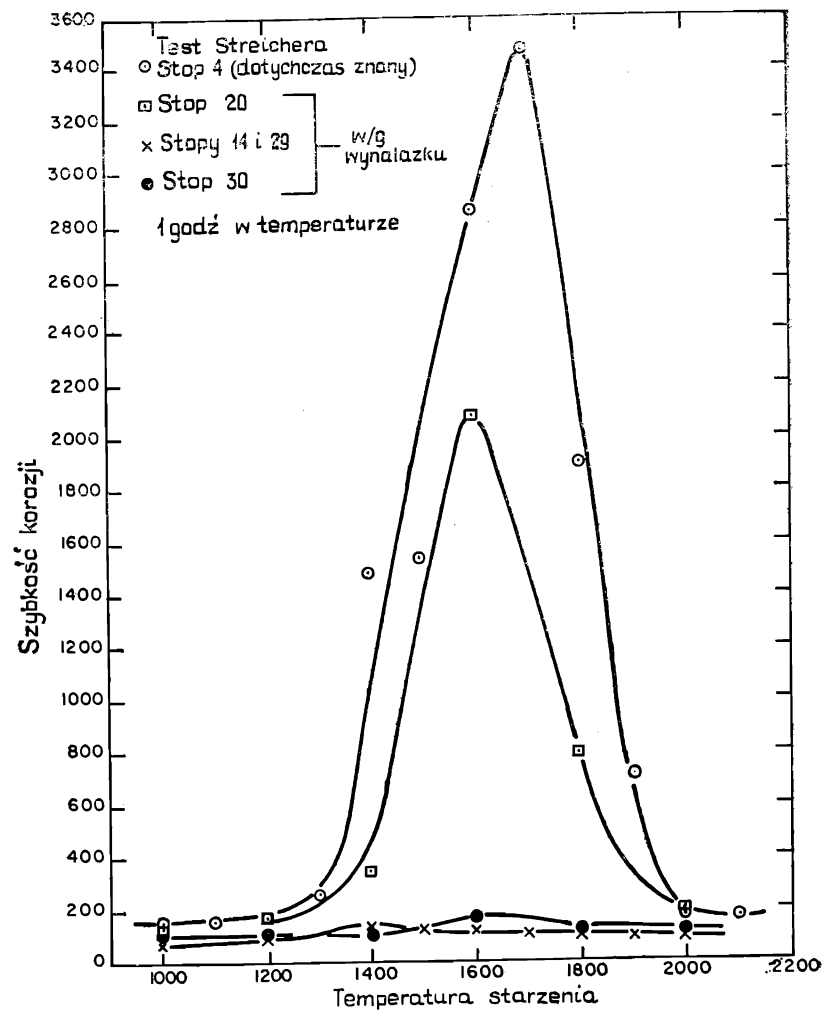


Fig.5.