

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5447864号
(P5447864)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl.	F 1
C 22 C 38/00	(2006.01) C 22 C 38/00 3 O 2 Z
C 22 C 38/54	(2006.01) C 22 C 38/54
C 22 C 19/05	(2006.01) C 22 C 19/05 J
H 05 B 3/12	(2006.01) H 05 B 3/12 A

請求項の数 21 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2010-513639 (P2010-513639)
(86) (22) 出願日	平成20年6月12日 (2008.6.12)
(65) 公表番号	特表2010-532425 (P2010-532425A)
(43) 公表日	平成22年10月7日 (2010.10.7)
(86) 国際出願番号	PCT/DE2008/000965
(87) 国際公開番号	W02009/000230
(87) 国際公開日	平成20年12月31日 (2008.12.31)
審査請求日	平成22年5月7日 (2010.5.7)
(31) 優先権主張番号	102007029400.1
(32) 優先日	平成19年6月26日 (2007.6.26)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(73) 特許権者	399009918 オウトクンプ ファオデーエム ゲゼルシ ヤフト ミット ベシュレンクテル ハフ ツング Outokumpu VDM GmbH ドイツ連邦共和国 ヴェルドール ブレッ テンベルガーシュトラーセ 2 Pleittenberger Stras se 2 D-58791 Werdo h Germany
(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】鉄ニッケル-クロム-ケイ素合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(質量%で) Niが25~34%、Crが12~26%、Siが1.5~2.5%であり、かつAlを0.1~0.7%、Mnを0.1~0.7%、Mgを0.001~0.05%、Cを0.04~0.1%、Nを0.02~0.1%、さらにCaを0.0005~0.05%、Pを0.005~0.020%、Sを最大0.005%、Bを最大0.003%有し、さらに酸素親和性の元素としてLaを0.02~0.2%の含分で有し、または、Laを0.02~0.2%の含分で有し、さらにCe、Y、Zr、Hf、Tiの1または1より多くをそれぞれ0.01~0.3%の含分で有し、この際、 $PWE = 1.43 \cdot X_{Ce} + 1.49 \cdot X_{La} + 2.25 \cdot X_Y + 2.19 \cdot X_{Zr} + 1.12 \cdot X_{Hf} + 4.18 \cdot X_{Ti}$ [式中、PWEは作用元素の電位に相当する] の和が0.38であり、残分は鉄及び不可避的不純物からなる、鉄-ニッケル-クロム-ケイ素合金。
10

【請求項 2】

Ni含分が25~28%である、請求項1に記載の合金。

【請求項 3】

Ni含分が28~31%である、請求項1に記載の合金。

【請求項 4】

Ni含分が31~34%である、請求項1に記載の合金。

【請求項 5】

Cr含分が14~18%である、請求項1から4のいずれか1項に記載の合金。

【請求項 6】

C r 含分が 18 ~ 21 %である、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の合金。

【請求項 7】

S i 含分が 1.5 ~ 2.0 %である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の合金。

【請求項 8】

L a 含分が 0.02 ~ 0.15 %である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の合金。

【請求項 9】

L a 含分が 0.04 ~ 0.15 %である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の合金。 10

【請求項 10】

N 含分が 0.03 ~ 0.09 %である、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の合金。

【請求項 11】

N 含分が 0.05 ~ 0.09 %である、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の合金。

【請求項 12】

C a 含分が 0.001 ~ 0.05 %である、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の合金。 20

【請求項 13】

1 または 1 より多くの元素 L a、C e、Y、Z r、H f、T i をそれぞれ、0.01 ~ 0.2 %で含み、この際

$$PWE = 1.43 \cdot X_{Ce} + 1.49 \cdot X_{La} + 2.25 \cdot X_Y + 2.19 \cdot X_{Zr} + 1.12 \cdot X_{Hf} + 4.18 \cdot X_{Ti}$$

[式中、PWE は作用元素の電位に相当する]

という和が 0.36 である、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の合金。

【請求項 14】

1 または 1 より多くの元素 L a、C e、Y、Z r、H f、T i をそれぞれ、0.02 ~ 0.15 %で含み、この際

$$PWE = 1.43 \cdot X_{Ce} + 1.49 \cdot X_{La} + 2.25 \cdot X_Y + 2.19 \cdot X_{Zr} + 1.12 \cdot X_{Hf} + 4.18 \cdot X_{Ti}$$

[式中、PWE は作用元素の電位に相当する]

という和が 0.36 である、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の合金。

【請求項 15】

さらに 1 または 1 より多くの元素 M o、W、V、N b、T a、C o をそれぞれ、0.01 ~ 1.0 %含む、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の合金。

【請求項 16】

さらに 1 または 1 より多くの元素 M o、W、V、N b、T a、C o をそれぞれ、0.01 ~ 0.2 %含む、請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項に記載の合金。 40

【請求項 17】

C u は最大 1.0 %、P b は最大 0.002 %、Z n は最大 0.002 %、S n は最大 0.002 %の含分に不純物が調整されている、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項に記載の合金。

【請求項 18】

電気式暖房器具での使用のための、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項に記載の合金の使用。

【請求項 19】

ヒートパイプ式暖房機での使用のための、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項に記載の合金の使用。 50

【請求項 20】

形態安定性が高いこと、もしくはサギングが僅かであることが必要となる電気式暖房器具での使用のための、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項に記載の合金の使用。

【請求項 21】

暖炉構造での使用のための、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項に記載の合金の使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、改善された寿命と形態安定性とを有する、鉄 - ニッケル - クロム - ケイ素合金に関する。 10

【0002】

様々なニッケル含分、クロム含分、ケイ素含分を有する、オーステナイト系の鉄 - ニッケル - クロム - ケイ素合金は以前から、電熱体として最大 1100 の温度範囲で利用される。電熱合金としての使用のためにこの合金群は、DIN 17470 (表 1)、および ASTM B 344 - 01 (表 2) で規格化されている。この基準に対しては商業的に利用可能な一連の合金があり、これらは表 3 にリスト化されている。

【0003】

近年のニッケル価格の激しい上昇により、可能な限りニッケル含分が低い電熱合金を使用する、もしくは使用する合金の寿命を明らかに向上させるという要望が発生している。 20 このことにより、製造者は暖房器具についてニッケル含分が低い合金に切り替えるか、または顧客にはより高い価格をより長い耐久性によって説明することができる。

【0004】

表 1 と 2 に記載された合金の寿命と適用温度は、ニッケル含分の増加に伴い上昇することが、一般的に見て取れる。これらすべての合金は酸化クロム層 (Cr_2O_3) を形成し、その下に多かれ少なかれ閉鎖された (geschlossen) SiO_2 層を有する。酸素と非常に親和性の元素、Ce、Zr、Th、Ca、Ta を僅かに添加することにより (Pfeiffer / Thomas, Zunderfeste Legierungen 2. Auflage, Springer Verlag 1963, p 258 と p 259)、寿命が高まり、この際引用した例ではそれぞれの酸素親和性元素の影響のみが調査されたが、このような元素の組合せ効果について記載はなかった。クロム含分は、電熱体の使用の過程で保護すべき層の構造に比してゆっくりと消費される。従って、より高いクロム含分により寿命が高まる。と言うのも、保護層を形成する元素であるクロムの含分を高めれば、Cr 含分が臨界範囲を下回る時点を延ばし、かつ Cr_2O_3 とは異なる酸化物 (例えば鉄含有酸化物) が形成されるからである。 30

【0005】

EP-A 0531775 により、以下の組成 (質量%) を有する耐熱性のある、熱で成形可能なオーステナイト系ニッケル合金は公知になっている:

C 0.05 ~ 0.15 %

Si 2.5 ~ 3.0 %

Mn 0.2 ~ 0.5 %

P 最大 0.015 %

S 最大 0.005 %

Cr 25 ~ 30 %

Fe 20 ~ 27 %

Al 0.05 ~ 0.15 %

Cr 0.001 ~ 0.005 %

SE 0.05 ~ 0.15 %

N 0.05 ~ 0.20 %

残分は Ni、および溶融条件による不純物。 50

【0006】

E P - A 0 3 8 6 7 3 0 には、非常に良好な耐酸化性と耐熱性とを有するニッケル - クロム - 鉄合金が記載されており、この合金は進歩的な電熱用途に望ましいものである。この合金は公知の電熱合金 N i C r 6 0 1 5 から出発するものであり、かつ相互に調整された組成の変性により、使用特性の著しい改善を達成することができた。この合金は公知の材料 N i C r 6 0 1 5 とは、希土類金属がイットリウムにより置き換えられていること、該金属がジルコニウムとチタンを付加的に含むこと、および窒素含分がジルコニウムとチタンの含分に特別な方法で調整されていることによってとりわけ区別される。

【0007】

W O - A 2 0 0 5 / 0 3 1 0 1 8 からは、高温範囲での適用のためのオーステナイト系の F e - C r - N i 合金を読み取ることができ、この合金は基本的に以下の化学組成を有する（質量%）：

N i 3 8 ~ 4 8 %

C r 1 8 ~ 2 4 %

S i 1 . 0 ~ 1 . 9 %

C < 0 . 1 %

F e 残分。

【0008】

吊り下げ式の（ f r e i h a e n g e n d ）暖房器具では、長い寿命に対する要求の他に、適用温度下での良好な形態安定性に対する要求もある。稼働の間のコイル線の激しいたるみ（サギング）は、不均一な温度分布を有するコイルの不均一な間隔につながり、このことにより寿命が短くなる。これを解消するために、加熱コイルのためにより多くの支持点が必要となり、このことがコストを上昇させていた。これはつまり、電熱材料が充分に良好な形態安定性、もしくはクリープ耐性を有していかなければならないということである。

【0009】

適用温度の範囲で形態安定性を損なうクリープメカニズム（転位クリープ、粒界すべり、または拡散クリープ）は、転位クリープは除いてすべて、大きな粒径によってより大きなクリープ耐性の方向へと影響を受ける。転位クリープは、粒径に左右されることはない。大きな粒径を有する鋼線の製造によりクリープ耐性が、ひいては形態安定性が向上する。従ってすべての考察においては、粒径もまた重要な影響要因として考慮すべきだろう。

【0010】

暖房器具にとってさらに重要なのは、可能な限り高い比電気抵抗であり、温度によって熱抵抗 / 常温抵抗の比（温度係数 c t ）ができる限り変化しないことである。

【0011】

本発明が基礎におく課題は、ニッケル含分、クロム含分、および S i 含分については表 1 と表 2 にある従来技術による合金に似ているが、しかしながら

a) 明らかに改善された耐酸化性と、これに付随して現れる長い寿命

b) 適用温度下で明らかに改善された形態安定性

c) 温度によって熱抵抗 / 常温抵抗の比（温度係数 c t ）ができる限り変化しないことと結びついた高い比電気抵抗を有する、

合金を構想化することである。

【0012】

この課題は、（質量%で）ニッケルが 1 9 ~ 3 4 % もしくは 4 2 ~ 8 7 % 、クロムが 1 2 ~ 2 6 % 、ケイ素が 0 . 7 5 ~ 2 . 5 % であり、かつ A l を 0 . 0 5 ~ 1 % 、 M n を 0 . 0 1 ~ 1 % 、ランタンを 0 . 0 1 ~ 0 . 2 6 % 、マグネシウムを 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 5 % 、炭素を 0 . 0 4 ~ 0 . 1 4 % 、窒素を 0 . 0 2 ~ 0 . 1 4 % 添加し、さらに C a を 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 7 % 、 P を 0 . 0 0 2 ~ 0 . 0 2 0 % 、硫黄を最大 0 . 0 1 % 、 B を最大 0 . 0 0 5 % 、残分は鉄と通常の製造条件による不純物を含む、鉄 - ニッケル - クロム - ケイ素合金により解決される。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

本発明の対象のさらに有利な構成は、これに従属する従属請求項から読み取ることができる。

【 0 0 1 4 】

この合金は特別な組成によって、比較可能なニッケル含分とクロム含分を有する従来技術による合金よりも寿命が長い。付加的に、従来技術による合金よりも高められた形態安定性、もしくはより僅かなサギングを達成することができる。

【 0 0 1 5 】

ニッケル元素に対する展開範囲は、19～34%、または42～87%であり、この際ニッケル含分は適用事例次第で、以下のように加えられていることができ、かつ適用事例次第で合金中において調整されていてよい。

【 0 0 1 6 】

好ましいNi範囲は19～34%であり、以下のように記載される：

19～25%、
19～22%、
23～25%、
25～34%、
25～28%、
28～31%、
31～34%。

10

20

【 0 0 1 7 】

好ましいNi範囲は42～87%であり、以下のように記載される：

42～44%、
44～52%、
44～48%、
48～52%、
52～57%、
57～65%、
57～61%、
61～65%、
65～75%、
65～70%、
70～75%、
75～83%、
75～79%、
79～83%。

30

【 0 0 1 8 】

クロム含分は12～26%であり、この際またここで合金の適用範囲に従って、クロム含分は以下のように加えられていることができる：

14～26%、
14～18%、
18～21%、
20～26%、
21～24%、
20～23%、
23～26%。

40

【 0 0 1 9 】

ケイ素含分は0.75～2.5%であり、この際適用領域次第で、定義された含分を展開範囲の中で調整することができる：

1.0～2.5%、

50

1 . 5 ~ 2 . 5 %、
 1 . 0 ~ 1 . 5 %、
 1 . 5 ~ 2 . 0 %、
 1 . 7 ~ 2 . 5 %、
 1 . 2 ~ 1 . 7 %、
 1 . 7 ~ 2 . 2 %、
 2 . 0 ~ 2 . 5 %。

【 0 0 2 0 】

アルミニウム元素は添加物と考えられ、厳密には 0 . 0 5 ~ 1 % の含分である。好ましくは、これを以下のように合金中で調整することができる：

10
0 . 1 ~ 0 . 7 %。

【 0 0 2 1 】

同じことがマンガン元素についても当てはまり、0 . 0 1 ~ 1 % で合金に添加する。代替的にはまた、以下の展開範囲が考えられる：

0 . 1 ~ 0 . 7 %。

【 0 0 2 2 】

本発明の対象は好ましくは、実施例で記載した材料特性を、基本的に 0 . 0 1 ~ 0 . 2 6 % の含分のランタン元素を添加することにより調整することから出発する。この際適用領域に従って、ここで定義された値を合金中で調整することもできる：

0 . 0 2 ~ 0 . 2 6 %、
 0 . 0 2 ~ 0 . 2 0 %、
 0 . 0 2 ~ 0 . 1 5 %、
 0 . 0 4 ~ 0 . 1 5 %。

【 0 0 2 3 】

このことは同じやり方で窒素元素にも当てはまり、窒素元素は 0 . 0 2 ~ 0 . 1 4 % の含分で添加する。定義された含分は、以下のように加えられていることができる：

0 . 0 2 ~ 0 . 1 0 %、
 0 . 0 3 ~ 0 . 0 9 %、
 0 . 0 5 ~ 0 . 0 9 %。

【 0 0 2 4 】

炭素を同じやり方で合金に添加することができ、厳密には 0 . 0 4 % ~ 0 . 1 4 % の含分で添加する。具体的には、以下のような含分を合金中で調整することができる：

0 . 0 4 ~ 0 . 1 0 %。

【 0 0 2 5 】

マグネシウムもまた、0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 5 % の含分で添加元素に該当する。具体的には、この元素を以下のように合金中で調整する可能性がある：

0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 %、
 0 . 0 0 8 ~ 0 . 0 5 %。

【 0 0 2 6 】

この合金はさらにカルシウムを 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 7 %、とりわけ 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 %、または 0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 % の含分で含むことができる。

【 0 0 2 7 】

この合金はさらにリンを、0 . 0 0 2 ~ 0 . 0 2 0 %、とりわけ 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 2 % の含分で含んでいることができる。

【 0 0 2 8 】

硫黄元素とホウ素元素は、合金中で以下のように加えられていることができる：

硫黄 最大 0 . 0 0 5 %、
 ホウ素 最大 0 . 0 0 3 %。

【 0 0 2 9 】

反応性元素であるランタンの作用が単独では充分でないような場合、課題設定で述べた

10

20

30

40

50

材料特性を生じさせるために、合金はさらに少なくとも1つの元素Ce、Y、Zr、Hf、Ti、を0.01~0.3%の含分で含むことができ、この際これらの元素は、必要に応じてまた定義された添加物であってよい。

【0030】

酸素親和性の元素、例えば好ましくはLa、および必要に応じてCe、Y、Zr、Hf、Tiの添加は、寿命を改善させる。このことは、これらの元素が酸化層に組み込まれ、そしてそこで粒界において酸素の拡散ルートをブロックすることにより行われる。従ってこのメカニズムに利用可能な元素の量は、異なる元素の量を相互に比較することができるよう、原子量に基づいて規定しなければならない。

【0031】

従って作用元素の電位(PWE)は、

$$PWE = 200 \cdot (X_E / E \text{の原子量})$$

[式中、Eは当該元素であり、かつ X_E は%での当該元素の含分である]と定義される。

【0032】

先に述べたように、合金は0.01~0.3%、1または1より多くの元素La、Ce、Y、Zr、Hf、Tiをそれぞれ含むことができ、この際

$$PWE = 1.43 \cdot X_{Ce} + 1.49 \cdot X_{La} + 2.25 \cdot X_Y + 2.19 \cdot X_{Zr} + 1.12 \cdot X_{Hf} + 4.18 \cdot X_{Ti}$$

[式中、PWEは作用元素の電位に相当する]

は0.38、とりわけ0.36(すべての元素の0.01~0.2%)である。

【0033】

代替的には、元素La、Ce、Y、Zr、Hf、Tiのうち少なくとも1つが0.02~0.10%の含分で存在する場合、

$$PWE = 1.43 \cdot X_{Ce} + 1.49 \cdot X_{La} + 2.25 \cdot X_Y + 2.19 \cdot X_{Zr} + 1.12 \cdot X_{Hf} + 4.18 \cdot X_{Ti}$$

[式中、PWEは作用元素の電位に相当する]

という和が0.36以下であるという可能性が存在する。

【0034】

さらには合金が0.01~1.0%、1または1より多い元素Mo、W、V、Nb、Ta、Coをそれぞれ含むことができ、これらの元素はとりわけ以下のようにさらに限定することができる:

$$\begin{aligned} &0.01 \sim 0.06\%, \\ &0.01 \sim 0.2\%. \end{aligned}$$

【0035】

最後に、不純物に加えてさらに、元素の銅、黒鉛、亜鉛、およびスズは以下のようない含分で加えられていることができる:

Cu 最大1.0%、
Nb 最大0.002%、
Zn 最大0.002%、
Sn 最大0.002%。

【0036】

本発明による合金は好ましくは、電気式暖房器具での、とりわけ高い形態安定性とサギングが僅かであることが要求される電気式暖房器具での適用のために用いるのが望ましい。

【0037】

しかしながら、ヒートパイプ式暖房機での適用も、同様に考えられる。

【0038】

本発明による合金のためのさらなる具体的な適用事例は、暖炉構造での適用である。

【0039】

10

20

30

40

50

以下の実施例を用いて、本発明の対象をより詳しく説明する。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】相対的な燃焼時間(Brenndauer)tbの、La含分に対するグラフであり、この際Ni、Cr、Si含分は多重線形回帰分析により算出した。

【図2】サギング(コイルのたるみ)のN含分への従属関係であり、この際Ni、Cr、Si、およびC含分は多重線形回帰分析により算出した。サギングはN含分の上昇により著しく低減することが示されている。とりわけ、0.03～0.09%のN含分が有利である。

【図3】サギング(コイルのたるみ)のC含分への従属関係であり、この際Ni、Cr、Si、およびN含分は多重線形回帰分析により算出した。サギングはN含分の上昇により著しく低減することが示されている。とりわけ、0.04～0.10%のN含分が有利である。10

【0041】

実施例

表1～3は、冒頭で述べたように従来技術を反映するものである。

【0042】

以下の実施例では大規模工業により溶融された合金のために、大規模工業的な製造から、任意の完成された、および熱処理された軟鋼製の、直径1.29mmの型を取り出した。寿命試験のために、比較的少量の鋼線を実験室的な規模でそれぞれ0.4mmまで引き延ばした。20

【0043】

暖房器具、とりわけ鋼線の形の電熱体に対して加速寿命試験は、材料を例えば以下の条件のものと相互に比較することで可能であり、それが普通である。

【0044】

電熱体の寿命試験は、直径0.40mmの鋼線を用いて行う。この鋼線を2つの給電装置の間に150mmの間隔で張り、電圧装置により最大1150で加熱する。1150での加熱はその都度2分間行い、その後給電を15秒間、中断する。寿命の終わりに、残りの断面が完全に溶けることによって鋼線は駄目になる。燃焼時間は、鋼線の寿命の間の「オン」時間の合計である。相対的な燃焼時間tbは、基準バッチ量の燃焼時間に対する%での記載である。30

【0045】

形態安定性の試験のために、適用温度においてサギング試験で加熱コイルのたるみ法(サギング)を試験する。この際、加熱コイルについてコイルのたるみを水平面から一定時間後に測定する。たるみが少なければ少ないほど、材料の形態安定性もしくはクリープ耐性が高い。

【0046】

この試験のために、直径1.29mmの熱処理された軟鋼線を、内径14mmで螺旋状に巻取る。全部で、あらゆる装入に対してそれぞれ31回巻きの加熱コイルを6個製造した。すべての加熱コイルは、試験開始時点で1000という単一の出発温度に調整する。この温度は、高温計で測定する。この試験は、30秒間の「オン」/30秒間の「オフ」という切り替えサイクルで、一定の電圧で行う。4時間後に試験を終了する。加熱コイルの冷却後、それぞれのコイルのたるみ(サギング)を水平面から測定し、6つの加熱コイルの平均値を得る。40

【0047】

Niが30～34%もしくは50～60%、Crが16～22%、Siが1.3～2.2%、および添加物としてAlが0.2～0.5%、Mnが0.3～0.5%、Laが0.01～0.09%、Mgが0.005～0.014%、Cが0.01～0.065%、Nが0.03～0.065%、さらにCaが0.001～0.04%、Pが0.005～0.013%、Sが0.0005～0.002%、Bが最大0.003%、Moが0.0

50

1 ~ 0 . 0 8 %、 C o が 0 . 0 1 ~ 0 . 1 %、 N b が 0 . 0 2 ~ 0 . 0 8 %、 V が 0 . 0 1 ~ 0 . 0 6 %、 W が 0 . 0 1 ~ 0 . 0 2 %、 C u が 0 . 0 1 ~ 0 . 1 %、 残分は鉄であり、かつ P w E 値が 0 . 0 9 ~ 0 . 1 9 である、ニッケル含分を有する様々な模範的な合金を大規模工業的に製造し、先に記載したように試験した。

【0048】

その結果は、多重線形回帰を用いて評価した。

【0049】

図 1 には、相対的な燃焼時間の L a 含分への従属関係が示されており、この際 N i 含分、 C r 含分、 S i 含分の影響を算出した。相対的な燃焼時間は、 L a 含分の上昇により、著しく向上することが示されている。とりわけ、 0 . 0 4 ~ 0 . 1 5 % の L a 含分が特に有利である。10

【0050】

サギング（コイルのたるみ）の評価は、粒径が 2 0 ~ 2 5 μm の試料のみで取り入れられ、その結果このパラメータに従って回帰を行う必要はなかった。

【0051】

図 2 には、サギングの N 含分への従属関係が示されており、この際、 N i 含分、 C r 含分、 S i 含分、および C 含分の影響を算出した。サギングは N 含分の上昇により著しく減少することが示されている。とりわけ、 0 . 0 5 ~ 0 . 0 9 % の N 含分が有利である。10

【0052】

図 3 には、サギングの C 含分への従属関係が示されており、この際、 N i 含分、 C r 含分、 S i 含分、および N 含分の影響を算出した。サギングは C 含分の上昇により著しく減少することが示されている。とりわけ、 0 . 0 4 ~ 0 . 1 0 % の C 含分が有利である。20

【0053】

ニッケル含分がより低い合金（変法 1 ）は、特にコスト的に有利である。従って、ニッケル含分がより多い合金と比較して温度係数が劣り、かつ比電気抵抗がより少ないとはいえ、 N i が 1 9 % ~ 3 4 % の範囲の合金が非常に興味深い。ニッケルが 1 9 % 以下では、シグマ相形成の危険性がますます高まり、これにより合金が脆くなる。従って、 1 9 % がニッケル含分の下限である。

【0054】

合金のためのコストは、ニッケル含分とともに上昇する。従って 3 4 % が、低ニッケル含分合金（変法 1 ）の上限となる。30

【0055】

N i が 4 2 % 以上では、温度係数がいっそう改善する。比電気抵抗もまた、より高くなる。しかも約 8 0 % の高ニッケル含分合金と比べて、ニッケル含分はそれでも比較的低い。従って 4 2 % が、ニッケル含分がより多い合金（変法 2 ）に対する重要な下限である。

【0056】

8 7 % 以上がニッケルの合金はもはや、充分に耐酸化性であるための充分な C r と S i を充分に含まない。従って、 8 7 % がニッケル含分の上限である。

【0057】

少なすぎる C r 含分は、 C r 濃度が非常に早く臨界域以下に低下することを意味する。従って C r 1 2 % が、クロムに対する下限である。高すぎるクロム含分は、合金の加工性を悪化させる。従って、 C r 2 6 % を上限と判断することができる。40

【0058】

酸化クロム層の下にある酸化ケイ素層の形成は、酸化速度を低減させる。0 . 7 5 % 以下では、その作用を発揮するには酸化ケイ素層が不完全すぎる。 S i 含分が高すぎると、合金の加工性を損なう。従って、 S i 含分は 2 . 5 % が上限である。

【0059】

先に述べたように、酸素親和性元素の添加は寿命を改善させる。これは、これらの元素が酸化層に組み込まれ、そこで粒界において酸素の拡散ルートをブロックすることにより行われる。従ってこのメカニズムに利用可能な元素の量は、異なる元素の量を相互に比較50

することができるよう原子量に基づき規定される。

【0060】

従って作用元素の電位 PWE は

$$PWE = 200 \cdot (X_E / E \text{ の原子量})$$

[式中、Eは当該元素であり、かつ当該元素の含分 X_E は質量%である] と定義される。

【0061】

LaもしくはCe、またはSEが存在する場合、CaとMgは作用元素に属さないよう思える。

【0062】

従って作用元素の電位 PWE のための足し算は、La、Ce、Y、Zr、Hf、およびTiにより行われている。LaとCeに対する記載がなく、Ce r 混合金属の添加が原因でSEは合算的な数値のみが足されており、従ってPWEの計算に対して Ce = 0.6 SE、および La = 0.35 SE が考えられる。

【0063】

$$PWE = 1.49 \cdot X_{La} + 1.43 \cdot X_{Ce} + 2.25 \cdot X_Y + 2.19 \cdot X_{Zr} + 1.12 \cdot X_{Hf} + 4.18 \cdot X_{Ti}$$

Laの耐酸化性向上作用を得るには、0.01%というLaの最低含分が必要である。上限は0.26%であり、これはPWE 0.38に相当する。これより大きなPWE値は、ここでは重要ではない。

【0064】

合金の加工性改善のためには、Alが必要となる。従って0.05%という最低含分が必要である。高すぎる含分は、かえって加工性を損なう。従って、Al含分は1%に限定されている。

【0065】

0.04%というCの最低含分は、良好な形態安定性、もしくは僅かなサギングのために必要である。Cは耐酸化性と加工性を低減させるので、この元素は0.14%に限定される。

【0066】

0.02%というNの最低含分は、良好な形態安定性、もしくは僅かなサギングのために必要である。Nは耐酸化性と加工性を低減させるので、この元素は0.14%に限定される。

【0067】

Mgについては0.0005%の最低含分が必要であり、このことにより材料の加工性が改善する。Mgの量が多すぎると悪影響があると証明されているので、極限値は0.05%に設定される。

【0068】

Caについては0.0005%の最低含分が必要である。と言うのも、このことにより材料の加工性が改善されるからである。Caの量が多すぎると悪影響があると証明されているので、極限値は0.07%に設定される。

【0069】

硫黄含分とホウ素含分は、可能な限り低く調整するべきである。と言うのも、これらの界面活性元素は、耐酸化性を損なうからである。従って、Sは最大0.01%、そしてBは最大0.005%と設定される。

【0070】

銅は耐酸化性を低減させるため、この元素は最大1%に限定される。

【0071】

Pbは耐酸化性を低減させるため、この元素は最大0.002%に限定される。同じことが、Snにもあてはまる。

【0072】

10

20

30

40

50

Mn 0.01% という最低含分は、加工性の改善に必要である。マンガンは同様に耐酸化性を低減させるので、この元素は 1% に限定される。

【表 1】

表 1 : DIN17470、および 17742 準拠の合金 (NiCr8020、NiCr7030、NiCr6015 という組成) すべての記載は質量 %

	W-Nr.	Cr	Ni+Co *)	Fe	Al	Si	Mn	C	Cu	P	S	ρ ($\mu\Omega m$) 20°C	ρ ($\mu\Omega m$) 900°C
NiCr8020	2.4869	19-21	>75	<1,0	<0,3	0,5-2,0	<1,0	<0,15	<0,5	<0,020	<0,015	1,12 (1,08)	1,14
NiCr7030	2.4658	29-32	>60	<5,0	<0,3	0,5-2,0	<1,0	<0,10	<0,5	<0,020	<0,015	1,19 (1,16)	1,24
NiCr6015	2.4867	14-19	>59	18-25	<0,3	0,5-2,0	<2,0	<0,15	<0,5	<0,020	<0,015	1,13 (1,11)	1,23
NiCr3020	1.4860	20-22	28,0-31,0	残分		2,0-3,0	<1,5	<0,2		<0,045	<0,03	1,02	1,28
NiCr2520	1.4843	22-25	19,0-22,0	残分		1,5-2,5	<2,0	<0,2		<0,045	<0,03	0,95	1,24

*) 最大 Co 1,5%

表 2 : ASTM B 344-01 準拠の合金 すべての記載は質量 %

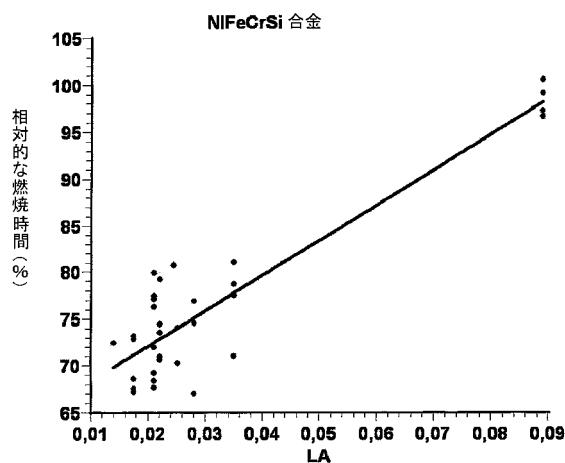
	Cr	Ni + Co *)	Fe	Si	Mn	C	S	ρ ($\mu\Omega m$) ct (871°C で)	
80Ni, 20Cr	19-21	残分	<1,0	0,75-1,75	<1,0	<0,15	<0,01	1,081	1,008
60Ni, 16Cr	14-18	>57		0,75-1,75	<1,0	<0,15	<0,01	1,122	1,073
35Ni, 20Cr	18-21	34 - 37	残分	1,0-3,0	<1,0	<0,15	<0,01	1,014	1,214

【表2】

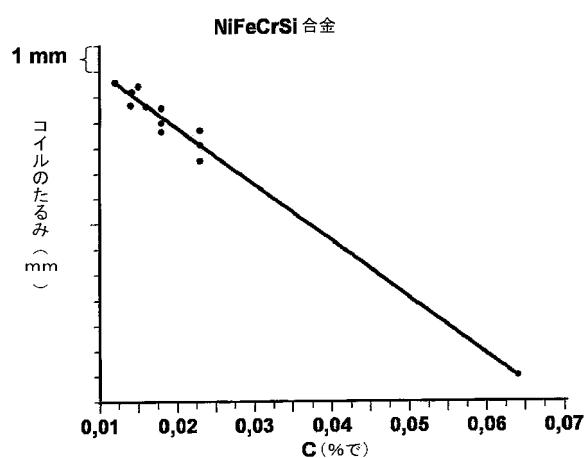
表3：市販で利用可能な合金　すべての記載は質量%でのもの

	14862	14862	14862	14862	24889		
	353Ma	Alloy330-DB-Nicrofer3718-B	Monel330	Bright Alloy	Nicrofer 45TM	Nicrofer 40	WO2005/031018 A9
Ni	35	33-37	34-37	34-37	35-39	35-39	35-39
Cr	25	15-17	17-20	18-21	17-19	19-2-19,8	19,5-21,5
Si	1,3	1-2	0,75-1,5	1,0-3,0	1,9-2,6	1,9-2,5	1,0-1,5
Al		最大 2	最大 1				
Mn	最大 2		0,8-1,5	0,8-1,5	1,5	最大 1,0	最大 1
Nb					0,9		
Cu			最大 0,5	最大 0,5			最大 0,3
Ti	最大 0,2		最大 0,2	最大 0,2	1,5		
SE			有り		0,03	最大 0,10	
Ce	有り				0,04	最大 0,04	0,01-0,04
N	0,17					0,17	最大 0,15
C	0,05	最大 0,15	最大 0,08	最大 0,10	最大 0,10	最大 0,01	最大 0,10
S	0,015	最大 0,03	最大 0,15	最大 0,03		最大 0,01	最大 0,15
P	0,045	最大 0,03	0,01	最大 0,03		最大 0,015	
B							
Fe	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分

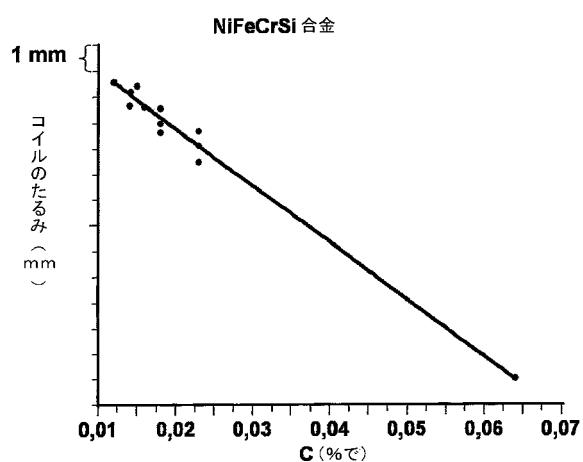
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(74)代理人 100112793
弁理士 高橋 佳大
(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
(72)発明者 ハイケ ハッテンドルフ
ドイツ連邦共和国 ヴェルドール フリートホフシュトラーセ 49
(72)発明者 ユルゲン ヴェベルジープ
ドイツ連邦共和国 ヴィッテン ヘルフカンプ 51

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開昭60-243991(JP,A)
特開昭61-060868(JP,A)
特開2003-073763(JP,A)
特開昭52-143913(JP,A)
特開2000-178696(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 38/00
H05B 3/12