

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-516902

(P2010-516902A)

(43) 公表日 平成22年5月20日(2010.5.20)

(51) Int.Cl.  
C22C 30/06 (2006.01)F1  
C22C 30/06

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2009-547522 (P2009-547522)	(71) 出願人	399009918 ティッセンクルップ ファオ デー エム ゲゼルシャフト ミット ベシュレンク テル ハフツング ThyssenKrupp VDM Gm bH ドイツ連邦共和国 ヴェルドール プレッ テンベルガーシュトラッセ 2 Plettenberger Stras se 2 D-58791 Werdoh l Germany
(86) (22) 出願日	平成20年1月15日 (2008.1.15)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(85) 翻訳文提出日	平成21年9月30日 (2009.9.30)	(74) 代理人	100094798 弁理士 山崎 利臣
(86) 国際出願番号	PCT/DE2008/000060		
(87) 国際公開番号	W02008/092419		
(87) 国際公開日	平成20年8月7日 (2008.8.7)		
(31) 優先権主張番号	102007005605.4		
(32) 優先日	平成19年1月31日 (2007.1.31)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

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) 【要約】

(質量%で表して) ニッケル34~42%、クロム18~26%、ケイ素1.0~2.5を有し、Al0.05~1%、Mn0.01~1%、ランタン0.01~0.26%、マグネシウム0.0005~0.05%、炭素0.01~0.14%、窒素0.01~0.14%、硫黄最大0.01%、B最大0.005%の添加物、残り鉄及び通常の方法による不純物を有する鉄-ニッケル-クロム-ケイ素合金。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ニッケル 3.4 ~ 4.2 %、クロム 1.8 ~ 2.6 %、ケイ素 1.0 ~ 2.5 %を有し、Al 0.05 ~ 1 %、Mn 0.01 ~ 1 %、ランタン 0.01 ~ 0.26 %、マグネシウム 0.0005 ~ 0.05 %、炭素 0.01 ~ 0.14 %、窒素 0.01 ~ 0.14 %、硫黄最大 0.01 %、B 最大 0.005 %の添加物、残り鉄及び通常の方法による不純物（質量 %で表して）を有する鉄 - ニッケル - クロム - ケイ素合金。

## 【請求項 2】

3.4 ~ 3.9 %のニッケル含有量を有する、請求項 1 記載の合金。

## 【請求項 3】

3.4 ~ 3.8 %のニッケル含有量を有する、請求項 1 記載の合金。

## 【請求項 4】

ニッケル 3.4 ~ 3.7 %のニッケル含有量を有する、請求項 1 記載の合金。

## 【請求項 5】

3.7 ~ 3.8 %のニッケル含有量を有する、請求項 1 記載の合金。

## 【請求項 6】

2.0 ~ 2.4 %のクロム含有量を有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の合金

。

## 【請求項 7】

2.1 ~ 2.4 %のクロム含有量を有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の合金

。

## 【請求項 8】

1.5 ~ 2.5 %のケイ素含有量を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の合金。

## 【請求項 9】

1.0 ~ 1.5 %のケイ素含有量を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の合金。

## 【請求項 10】

1.5 ~ 2.0 %のケイ素含有量を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の合金。

## 【請求項 11】

1.7 ~ 2.5 %のケイ素含有量を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の合金。

## 【請求項 12】

1.2 ~ 1.7 %のケイ素含有量を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の合金。

## 【請求項 13】

1.7 ~ 2.2 %のケイ素含有量を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の合金。

## 【請求項 14】

2.0 ~ 2.5 %のケイ素含有量を有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の合金。

## 【請求項 15】

0.1 ~ 0.7 %のアルミニウム含有量を有する、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の合金。

## 【請求項 16】

0.1 ~ 0.7 %のマンガン含有量を有する、請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の合金。

## 【請求項 17】

0.01 ~ 0.2 %のランタン含有量を有する、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項

10

20

30

40

50

記載の合金。

【請求項 18】

0.02 ~ 0.15% のランタン含有量を有する、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 19】

0.04 ~ 0.15% のランタン含有量を有する、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 20】

窒素 0.02 ~ 0.10% の窒素含有量を有する、請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項記載の合金。

10

【請求項 21】

0.03 ~ 0.09% の窒素含有量を有する、請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 22】

0.04 ~ 0.14% の炭素含有量を有する、請求項 1 から 21 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 23】

0.04 ~ 0.10% の炭素含有量を有する、請求項 1 から 21 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 24】

0.001 ~ 0.05% のマグネシウム含有量を有する、請求項 1 から 23 までのいずれか 1 項記載の合金。

20

【請求項 25】

0.008 ~ 0.05% のマグネシウム含有量を有する、請求項 1 から 23 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 26】

硫黄最大 0.005% 及び B 最大 0.003% を有する、請求項 1 から 25 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 27】

更に、Ca 0.0005 ~ 0.07% を有する、請求項 1 から 26 までのいずれか 1 項記載の合金。

30

【請求項 28】

更に、Ca 0.001 ~ 0.05% を有する、請求項 1 から 26 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 29】

更に、Ca 0.01 ~ 0.05% を有する、請求項 1 から 26 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 30】

更に、必要な場合に添加物として Ce、Y、Zr、Hf、Ti の元素の少なくとも 1 種を 0.01 ~ 0.3% の含有量で含有する、請求項 1 から 29 までのいずれか 1 項記載の合金。

40

【請求項 31】

La、Ce、Y、Zr、Hf、Ti の元素の 1 種又は数種をそれぞれ 0.01 ~ 0.3% 有し、合計  $PwE = 1.43 \cdot X_{Ce} + 1.49 \cdot X_{La} + 2.25 \cdot X_Y + 2.19 \cdot X_{Zr} + 1.12 \cdot X_{Hf} + 4.18 \cdot X_{Ti}$  は、0.38 以下であり、その際、PwE は有効元素のポテンシャルに相当する、請求項 1 から 30 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 32】

La、Ce、Y、Zr、Hf、Ti の元素の 1 種又は数種をそれぞれ 0.01 ~ 0.2% 有し、合計  $PwE = 1.43 \cdot X_{Ce} + 1.49 \cdot X_{La} + 2.25 \cdot X_Y + 2.19 \cdot X_{Zr} + 1.12 \cdot X_{Hf} + 4.18 \cdot X_{Ti}$  は、0.36 以下であり、その際、PwE は有効元

50

素のポテンシャルに相当する、請求項 1 から 30 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 33】

La、Ce、Y、Zr、Hf、Ti の元素の 1 種又は数種をそれぞれ 0.02 ~ 0.15 % 有し、合計  $PwE = 1.43 \cdot X_{Ce} + 1.49 \cdot X_{La} + 2.25 \cdot X_Y + 2.19 \cdot X_{Zr} + 1.12 \cdot X_{Hf} + 4.18 \cdot X_{Ti}$  は、0.36 以下であり、その際、PwE は有効元素のポテンシャルに相当する、請求項 1 から 30 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 34】

0.001 ~ 0.020 % のリン含有量を有する、請求項 1 から 33 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 35】

0.005 ~ 0.020 % のリン含有量を有する、請求項 1 から 33 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 36】

更に、Mo、W、V、Nb、Ta、Co の元素の 1 種又は数種をそれぞれ 0.01 ~ 1.0 % を含有する、請求項 1 から 35 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 37】

更に、Mo、W、V、Nb、Ta、Co の元素の 1 種又は数種をそれぞれ 0.01 ~ 0.2 % を含有する、請求項 1 から 35 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 38】

更に、Mo、W、V、Nb、Ta、Co の元素の 1 種又は数種をそれぞれ 0.01 ~ 0.06 % を含有する、請求項 1 から 35 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 39】

不純物は Cu 最大 1.0 %、Pb 最大 0.002 %、Zn 最大 0.002 %、Sn 最大 0.002 % の含有量に調節されている、請求項 1 から 38 までのいずれか 1 項記載の合金。

【請求項 40】

電氣的ヒートエレメントにおいて使用するための、請求項 1 から 39 までのいずれか 1 項記載の合金の使用。

【請求項 41】

高い形状安定性又はわずかなたるみを必要とする電氣的ヒートエレメントにおいて使用するための、請求項 1 から 39 までのいずれか 1 項記載の合金の使用。

【請求項 42】

炉製造において使用するための、請求項 1 から 39 までのいずれか 1 項記載の合金の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改善された寿命及び形状安定性を有する鉄 - ニッケル - クロム - ケイ素合金に関する。

【0002】

多様なニッケル含有量、クロム含有量及びケイ素含有量を有するオーステナイトの鉄 - ニッケル - クロム - ケイ素合金は、以前から 1100 までの温度範囲でのヒートコンダクタとして利用されている。ヒートコンダクタ合金としての使用のために、前記合金グループは DIN 17470 (表 1) 及び ASTM B344 - 83 (表 2) において規格化されている。この規格に対して一連の市場で入手可能な合金が存在し、前記合金は表 3 に列挙されている。

【0003】

ここ数年でのニッケル価格の著しい上昇は、できる限り低いニッケル含有量を有するヒートコンダクタ合金を使用するという要望を起こさせる。この場合、特に前記の要望は、特に有利な特性を特徴とする高ニッケル含有量のバリエーション NiCr8020、NiCr7030 及び NiCr6015 (表 1) を、前記材料の性能をあまりにも大きく損な

10

20

30

40

50

うことを受け入れる必要がなく、低下されたニッケル含有量を有する材料に置き換えることである。

【0004】

一般に、表1及び2に記載の合金の寿命及び使用温度はニッケル含有量が増加すると共に上昇することに気づくことができる。これらの全ての合金は酸化クロム層( $Cr_2O_3$ )を形成し、その下に程度に差はあるが閉じた $SiO_2$ 層を有する。著しい酸素親和性元素、例えばCe、Zr、Th、Ca、Ta (Pfeifer/Thomas著, Zunderfeste Legierungen 第2版, Springer Verlag 1963, 第258頁及び第259頁)のわずかな添加は前記寿命を高め、その際、この引用された事例では、単に個々の酸素親和性元素の影響が調査されているだけで、この種の元素の組合せの作用についての記載はなされていなかった。クロム含有量は、ヒートコンダクタの使用の経過において、保護層の構築のためにゆっくりと消費される。従って、より高いクロム含有量によって前記寿命は高められる、それというのも保護層を形成する元素であるクロムのより高い含有量が、Cr含有量が臨界限度を下回りかつ $Cr_2O_3$ とは異なる酸化物(これは例えば鉄を含有する酸化物である)が形成される時点を延期するためである。

10

【0005】

EP-A 0 531 775により、次の組成(質量%で表す)の耐熱性の熱変形可能なオーステナイトのニッケル合金は公知である:

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 %  
 残りNi及び製錬による不純物。

20

30

【0006】

EP-A 0 386 730には、極めて良好な耐酸化性及び耐熱性を有するニッケル-クロム-鉄合金が記載されていて、これは先進のヒートコンダクタの適用のために望ましく、前記合金は公知のヒートコンダクタ合金のNiCr6015から出発し、その際、前記組成の相互に調整された変更によって使用特性の著しい改善を達成することができた。前記合金は、公知の材料のNiCr6015とは、特に希土類金属がイットリウムに置き換えられ、付加的にジルコニウム及びチタンを含有し、かつ窒素含有量が特にジルコニウム及びチタンの含有量に合わせられていることにより異なっている。

【0007】

WO-A 2005/031018には、高温領域で使用するためのオーステナイトのFe-Cr-Ni合金が記載されていて、前記合金は主に次の化学組成(質量%で表す)を有する:

40

Ni 38 ~ 48 %  
 Cr 18 ~ 24 %  
 Si 1.0 ~ 1.9 %  
 C < 0.1 %

残りFe。

【0008】

懸吊されたヒートエレメントの場合には、高い寿命の必要性の他に、適用温度での良好な形状安定性の必要性も生じる。前記の運転の間の前記コイルの強すぎるたるみ(Sagging)は、不均一な温度分布を有するコイルの不規則な間隔を生じさせ、それにより前記の寿

50

命は短縮される。これを補償するために、前記加熱コイルのためのより多くの支持点が必要であり、コスト高となる。つまり、前記ヒートコンダクタ材料は十分に良好な形状安定性又は耐クリープ性を有しなければならない。

【0009】

適用温度の範囲内で形状安定性を損なわないクリープメカニズム（転位クリープ、粒界すべり又は拡散クリープ）は、転位クリープを除いて全てに大きな結晶粒度によって耐クリープ性を高める方向に影響を及ぼす。前記転位クリープは、結晶粒度とは無関係である。大きな結晶粒度を有するワイヤを作製することは、耐クリープ性及びそれにより形状安定性を高める。従って、全ての考察において、前記結晶粒度も重要な影響要因として考慮することが好ましい。

10

【0010】

更に、ヒートコンダクタ材料にとって重要なのは、できる限り高い抵抗率及び温度（温度係数  $c_t$ ）での熱抵抗 / 冷間抵抗（Warmwiderstand/Kaltwiderstand）の比のできる限り低い変化である。

【0011】

低いニッケル含有量を有するパリエーションの NiCr3020 又は 35Ni, 20Cr（表1又は表2）は、明らかに低コストによって優れているが、特に寿命に関する要求を十分に満たしているとはいえない。

【0012】

この課題は、

a) 高い耐酸化性及びそれに伴って高い寿命を有し、

b) 適用温度で十分に良好な形状安定性を有し、

c) 前記温度（温度係数  $c_t$ ）での熱抵抗 / 冷間抵抗の比のできる限りわずかな変化との関連での高い抵抗率を有する

NiCr6015 よりも明らかに低いニッケル含有量で、従って著しく低コストの合金を見出すことにある。

20

【0013】

前記課題は、（質量%で表して）ニッケル 34 ~ 42%、クロム 18 ~ 26%、ケイ素 1.0 ~ 2.5% を有し、Al 0.05 ~ 1%、Mn 0.01 ~ 1%、ランタン 0.01 ~ 0.26%、マグネシウム 0.0005 ~ 0.05%、炭素 0.01 ~ 0.14%、窒素 0.01 ~ 0.14%、硫黄最大 0.01%、B 最大 0.005%、残り鉄及び通常の方法による不純物の添加物を有する鉄 - ニッケル - クロム - ケイ素合金により解決される。

30

【0014】

この本発明の主題の有利な実施態様は、所属する引用形式請求項に記載されている。

【0015】

前記合金は、その特別な組成により、同じニッケル含有量及びクロム含有量を有する先行技術による合金よりも高い寿命を有する。更に、炭素 0.04 ~ 0.10% を有する従来技術による合金よりも、高い形状安定性又はわずかなたるみを達成することができる。

【0016】

ニッケル元素について拡張範囲は 34 ~ 42% であり、その際、使用ケースに依存してニッケル含有量は次のようであってもよい：

- 34 - 39%

- 34 - 38%

- 34 - 37%

- 37 - 38%。

40

【0017】

クロム含有量は 18 ~ 26% であり、その際、ここでも、合金の使用範囲に応じて、クロム含有量は次のようであってもよい：

- 20 - 24%

50

- 2.1 - 2.4 %。

【0018】

ケイ素含有量は1.0～2.5%であり、その際、適用範囲に依存して、定義された含有量は前記拡張範囲内で次のように調節することができる：

- 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 %。

10

【0019】

アルミニウム元素は添加物として存在し、0.05～1%の含有量である。有利に、合金中で次のように調節することもできる：

- 0.1 - 0.7 %。

【0020】

同様のことが、マンガン元素についても当てはまり、これは合金の0.01～1%で添加される。これとは別に次の拡張範囲も考えられる：

- 0.1 - 0.7 %。

【0021】

本発明の主題は、有利に、実施例に記載された材料特性が主に0.01～0.26%の含有量でのランタン元素の添加によって調節されることから出発される。適用範囲に応じて、合金中のここに定義された値も調節することができる：

- 0.01 - 0.2 %
- 0.02 - 0.15 %
- 0.04 - 0.15 %。

20

【0022】

このことは同様に窒素元素についても通用し、前記窒素元素は0.01～0.14%で添加される。定義された含有量は次に用に添加することができる：

- 0.02 - 0.10 %
- 0.03 - 0.09 %。

30

【0023】

炭素は同様に、0.01～0.14%の含有量で合金に添加することができる。具体的に前記合金中で次のような含有量を調節することができる：

- 0.04 - 0.14 %
- 0.04 - 0.10 %。

【0024】

マグネシウムも、添加元素に数えられ、0.0005～0.05%の含有量である。具体的に前記元素は前記合金中で次のように調節することができる：

- 0.001 - 0.05 %
- 0.008 - 0.05 %。

40

【0025】

硫黄元素及びホウ素元素は、前記合金中で次のように添加することができる：

硫黄 最大0.005 %  
 ホウ素 最大0.003 %。

【0026】

前記合金は、更にカルシウムを0.0005～0.07%、特に0.001～0.05%又は0.01～0.05%の含有量で含有することができる。

【0027】

課題設定において説明された材料特性を生じさせるために、反応性の元素であるランタ

50

ン単独の作用が十分ではない場合、前記合金は更にCe、Y、Zr、Hf、Ti元素の少なくとも1種を0.01~0.3%の含有量で含有することができ、これは必要な場合に定義された添加物であることができる。

【0028】

酸素親和性元素、例えばLa、Ce、Y、Zr、Hf、Tiの添加は寿命を改善する。前記寿命は、前記元素が酸化物層中に一緒に組み込まれ、そこで粒界上で酸素の拡散経路を遮断することにより改善される。前記のメカニズムを提供する元素の量は、従って、異なる元素の量を相互に比較するために原子質量に関して基準化しなければならない。

【0029】

有効な元素のポテンシャル(PwE)は、従って

$$PwE = 200 \cdot (X_E / E \text{の原子質量})$$

で定義され、その際、Eは該当する元素であり、 $X_E$ はパーセントで表す該当する元素の含有率である。

【0030】

既に言及されたように、前記合金は、La、Ce、Y、Zr、Hf、Ti元素の1種以上をそれぞれ0.01~0.3%含有することができ、その際、

$$PwE = 1.43 \cdot X_{Ce} + 1.49 \cdot X_{La} + 2.25 \cdot X_Y + 2.19 \cdot X_{Zr} + 1.12 \cdot X_{Hf} + 4.18 \cdot X_{Ti} \leq 0.38、特に \leq 0.36 \text{ (全体の元素の} 0.01 \sim 0.2\% \text{で) であり、その際、} PwE \text{は有効な元素のポテンシャルに相当する。}$$

【0031】

それとは別に、La、Ce、Y、Zr、Hf、Ti元素の少なくとも1つが0.02~0.10%の含有量で存在する場合に、合計 $PwE = 1.43 \cdot X_{Ce} + 1.49 \cdot X_{La} + 2.25 \cdot X_Y + 2.19 \cdot X_{Zr} + 1.12 \cdot X_{Hf} + 4.18 \cdot X_{Ti}$ は0.36以下であることができ、その際、PwEは有効な元素のポテンシャルに相当する。

【0032】

前記合金は、更に、0.01~0.20%、特に0.005~0.020%のリン含有量を有することができる。

【0033】

更に、前記合金は、Mo、W、V、Nb、Ta、Co元素の1つ以上をそれぞれ0.01~1.0%含有することができ、前記元素は、更に次のように制限することもできる：

- 0.01~0.2%
- 0.01~0.06%。

【0034】

最終的に、不純物について、銅、鉛、亜鉛及びスズ元素は次のような含有量であることができる：

- Cu 最大1.0%
- Pb 最大0.002%
- Zn 最大0.002%
- Sn 最大0.002%。

【0035】

本発明による合金は、電氣的ヒートエレメントでの使用のために、特に高い形状安定性及びわずかなたるみが必要である電氣的ヒートエレメントでの使用のために使用される。

【0036】

本発明による合金のための具体的な適用ケースは、炉製造(Ofenbau)の場合の使用である。

【0037】

次の実施例を用いて、本発明の主題を詳細に説明する。

【0038】

実施例：

表1~3は、既に前記したように、先行技術を反映する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 9 】

表 4 a 及び 4 b では、大規模工業的に製錬された先行技術 T 1 ~ T 7 による鉄 - ニッケル - クロム - ケイ素合金、先行技術 T 8 による実験室規模で製錬された合金、及び実験室規模で製錬された本発明による複数の試験合金 V 7 7 1 ~ V 7 7 7、V 1 0 7 0 ~ V 1 0 7 6、V 1 0 9 0 ~ V 1 0 9 3 が、前記合金組成物の最適化のために製造される。

## 【 0 0 4 0 】

実験室規模で製錬された合金 T 8、V 7 7 1 ~ V 7 7 7、V 1 0 7 0 ~ V 1 0 7 6、V 1 0 9 0 ~ V 1 0 9 3 の場合に、インゴットの形にキャストされた材料から、熱間圧延、冷間引き抜き及び適切な中間加熱又は最終加熱を用いて、直径 1 . 2 9 mm の軟化焼き鈍しワイヤ (weich gegluether Draht) が製造された。

10

## 【 0 0 4 1 】

大規模工業的に製錬された合金 T 1 ~ T 7 の場合に、大規模工業的製造から、営業的に製造されかつ直径 1 . 2 9 mm の軟化焼き鈍しした試料を取り出した。寿命試験のために、前記ワイヤの小さな部分をそれぞれ実験室規模で 0 . 4 mm まで取り出した。

## 【 0 0 4 2 】

ワイヤの形のヒートコンダクタについて、例えば次の条件で相互に材料の比較のために促進寿命試験が可能であり、かつ通常である：

ヒートコンダクタ寿命試験は、直径 0 . 4 0 mm のワイヤについて実施する。前記ワイヤは、1 5 0 mm の間隔の 2 つの電流供給部の間に挟み付け、電圧を印加することで 1 1 5 0 まで加熱した。1 1 5 0 までの加熱は、それぞれ 2 分間行い、次いで電流供給を 1 5 秒間中断した。寿命の終わりの時点で、前記ワイヤは残りの断面が溶断されることにより故障した。前記燃焼期間は、前記ワイヤの寿命の間の「オン」時間の合計である。比燃焼期間 t b は、参照パッチの燃焼期間に対する % で示す数値である。

20

## 【 0 0 4 3 】

形状安定性の試験のために、適応温度での加熱コイルのたるみ挙動 (Sagging) をたるみ試験で試験する。この場合、加熱コイルに関して、所定の時間後の水平方向の前記コイルのたるみを検知する。たるみがわずかであればそれだけ、材料の形状安定性又は耐クリープ性は大きくなる。

## 【 0 0 4 4 】

この試験について、直径 1 . 2 9 mm の軟化焼き鈍ししたワイヤを、内径 1 4 mm の螺旋に巻く。全体で、それぞれパッチについて、それぞれ 3 1 の巻数の 6 本の加熱コイルを製造する。全ての加熱コイルは試験開始時に 1 0 0 0 の一貫した出発温度に調節される。前記温度を高温計で測定する。前記試験は、一定の電圧で「オン」3 0 s / 「オフ」3 0 s の切替周期で実施される。4 時間後に前記試験を完了する。加熱コイルの冷却後に、水平方向からの個々のコイルのたるみを測定し、6 つの値の平均値を取る。前記値 (mm) は表 4 b 中に記入されている。

30

## 【 0 0 4 5 】

表 4 a 及び 4 b において、先行技術の合金 T 1 ~ T 7 の実施例が列挙されている。T 1 及び T 2 は、ニッケル約 3 0 %、Cr 約 2 0 % 及び Si 約 2 % を有する合金である。前記合金は、このセリウムミッシュメタルの場合に希土類 (SE) の添加物を含有し、これは SE が Ce 約 6 0 %、La 約 3 5 % 及び残り Pr 及び Nd からなることを意味する。この比燃焼期間は 2 4 % 又は 3 5 % である。

40

## 【 0 0 4 6 】

実施例 T 3 は、ニッケル約 4 0 %、Cr 約 2 0 % 及び Si 約 1 . 3 % を有する合金である。前記合金は、このセリウムミッシュメタルの場合に希土類 (SE) の添加物を含有し、これは SE が Ce 約 6 0 %、La 約 3 5 % 及び残り Pr 及び Nd であることを意味する。この比燃焼期間は 7 2 % である。

## 【 0 0 4 7 】

実施例 T 4 ~ T 7 は、ニッケル約 6 0 %、Cr 約 1 6 % 及び Si 約 1 . 2 ~ 1 . 5 % を有する合金である。前記合金は、このセリウムミッシュメタルの場合に希土類 (SE) の

50

添加物を含有し、これはS EがC e約60%、L a約35%及び残りP r及びN dであることを意味する。これらの比燃焼期間は約100~130%の範囲内である。

【0048】

更に、表T a及び4 bは、一連の実験室規模で製錬された合金を含有する。実験室規模で製錬された先行技術による前記合金T 8は、ニッケル36.2%、C r20.8%及びS i1.87%を有する合金である。前記合金は、大規模工業的製造された合金T 1~T 7のように、セリウムミッシュメタルの形で希土類(S E)の添加物を含有し、これはS EがC e約60%、L a約35%及び残りP r及びN dであり、N i含有量、C r含有量及びS i含有量を除いて、大規模工業的パッチと同様の規定により製錬された。先行技術T 1~T 8によるパッチは、従って直接比較可能である。T 8の比燃焼期間は53%である。

10

【0049】

実験室規模で製錬された本発明による試験合金V 771~V 777、V 1070~V 1076、V 1090~V 1093の場合に、N i含有量は約36%、C r含有量は約20%、及びS i含有量は約1.8%である。C e、L a、Y、Z r、H f、T i、A l、C a、M g、C、Nの添加物を変えられた。前記パッチは、従って、最適化のための参照合金として用いられる先行技術による合金T 8と直接比較できる。

【0050】

V 771~V 777、V 1070、V 1071及びV 1076中でのC e及びL aの添加は、セリウムミッシュメタルの添加により行われる。前記パッチは、C e及びL aの他になお少量のP r及びN dを含有するが、これらはわずかな量割合のために表4 a中に明確に記載されていない。

20

【0051】

既に述べたように、酸素親和性元素の添加は寿命を改善する。前記寿命は、前記元素が酸化物層中に一緒に組み込まれ、そこで粒界上で酸素の拡散経路を遮断することにより改善される。前記のメカニズムを提供する元素の量は、従って、異なる元素の量を相互に比較するために原子質量に関して基準化しなければならない。

【0052】

有効な元素のポテンシャルP w Eは、従って

$$P w E = 200 \cdot \text{合計} (X_E / E \text{の原子質量})$$

で定義され、その際、Eは該当する元素であり、 $X_E$ は%で表す該当する元素の含有率である。

30

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】表4 a及び4 b中に示された多様な合金の比燃焼期間t b及びポテンシャルP w Eをグラフで示す図を表す。

【図2】ニッケル含有量に依存する従来技術による合金T 1~T 8の比燃焼期間を表す。

【図3】ニッケル含有量に依存する従来技術による合金のたるみを表す。

【図4】炭素含有量に依存する従来技術による合金及び試験合金のたるみを表す。

【図5】窒素含有量に依存する従来技術による合金及び試験合金のたるみを表す。

40

【図6】C + N合計に依存する従来技術による合金及び試験合金のたるみを表す。

【0054】

図1は、表4 a及び4 b中に示された多様な合金の比燃焼期間t b及びポテンシャルP w Eをグラフで示す図を表す。領域A：有効な元素の通常の含有量、領域B：有効な元素の可能な含有量、領域C：有効な元素の高すぎる含有量。

【0055】

T 6とT 7とを比較した場合に、S Eの含有量は同じであり、T 7は、わずかに大きな寿命にもかかわらず、C a及びM gの少ない含有量を有する。S E又はC e又はL aの存在の場合に、C a及びM gはもはや有効な元素に所属しないと考えられる。S E又はC e又はL aなしでの実験規模製錬物中ではC a又はM gは常に0.001%以下であるた

50



E = 0.19) が示すように、Ce、La、Zr 及び Hf の組合せにも通用する。V1076 において Ce、La、Zr 及び Hf の組合せについて PwE を 1.7 倍の 0.32 に高めることは、比燃焼期間を 1.15 倍延長するだけであり、このことは、高すぎる PwE はもはや有効でないことを示す。このことは、V1071 と V777 とを比較した場合でも再度明らかである。V1071 は、Ce、La、Zr について V777 と同じ含有量を有するが、明らかに高い Ti 含有量を示し、これは 0.44 の PwE を示し、V777 と比較して 49% の明らかに低下した燃焼期間を示す。Ce 0.07% 及び La 0.03%、Y 0.05% 及び Hf 0.03% で、0.30 の PwE を有する V775 は、46% の比燃焼期間を示し、このことは、Y 及び Zr の Ce 及び La への付加的な添加が有効でないことを示す。

10

#### 【0060】

図 2 は、前記の記載を明らかにするために比燃焼期間及び PwE をグラフで示す。図 2 は、ニッケル含有量に依存する従来技術による合金 T1 ~ T8 の比燃焼期間を示す。この直線は比燃焼期間における変動範囲を限定し、先行技術による合金はニッケルに依存して前記変動範囲中に入る。更に、最も良好に作用する元素 La の添加物を有する試験合金 V1075 が記入されている。その寿命は、前記変動範囲を明らかに上回る。

#### 【0061】

表 4b には、たるみが前記ワイヤの結晶粒度と一緒にまとめられている。先行技術 T1 ~ T8 による合金は、20 ~ 25  $\mu\text{m}$  の比較可能な結晶粒度の場合に 4.5 ~ 6.2 mm のたるみを示す。

20

#### 【0062】

図 3 は、ニッケル含有量に関するプロットを示す。これは、たるみにとって決定的ではないと考えられる。

#### 【0063】

図 4 は、C 含有量に関する合金 T1 ~ T8 及び試験合金のプロットを示す。この試験合金は異なる粒度を有するため、2つの種類に分けられた：19 ~ 26  $\mu\text{m}$  の結晶粒度及び 11 ~ 16  $\mu\text{m}$  の結晶粒度。同等の結晶粒度を有する 19  $\mu\text{m}$  ~ 26  $\mu\text{m}$  の結晶粒度を有する前記合金 T1 ~ T8 及び試験合金は、全て 4.5 ~ 6.2 mm の範囲内の類似のたるみを示す。11 ~ 16  $\mu\text{m}$  の結晶粒度を有し、かつ 0.042% よりも低い炭素含有量を有する試験合金は、比較的小さな結晶粒度に基づき期待される約 8 mm の比較的大きなたるみを示す。11 ~ 16  $\mu\text{m}$  の結晶粒度及び 0.044% よりも大きな炭素含有量を有する試験合金は、意外にも 2.8 ~ 5 mm のわずかなたるみを示す。

30

#### 【0064】

図 5 は、N 含有量に関する合金 T1 ~ T8 及び試験製錬物のプロットを示す。全ての同等の結晶粒度を有する 19  $\mu\text{m}$  ~ 26  $\mu\text{m}$  の結晶粒度を有する前記合金 T1 ~ T8 及び試験合金は、N 含有量の上昇と共にたるみの低下を示す。11 ~ 16  $\mu\text{m}$  の結晶粒度及び 0.010% より小さい N 含有量を有する試験合金は、結晶粒度に基づき期待されるように、19 ~ 26  $\mu\text{m}$  の結晶粒度を有する全ての合金よりも大きなたるみを示す。11 ~ 16  $\mu\text{m}$  の結晶粒度及び 0.044% よりも大きい炭素含有量を有し、同時に 0.045% よりも大きな窒素含有量を有する試験合金は、意外にも、19 ~ 26  $\mu\text{m}$  の結晶粒度を有する全ての合金と同じか又はよりわずかなたるみを示す。

40

#### 【0065】

図 6 は、C + N の合計に関するプロットを示す。これは、C + N と同様にまた前記たるみが明らかに低下することを示す。全ての同等の結晶粒度を有する 19  $\mu\text{m}$  ~ 26  $\mu\text{m}$  の結晶粒度を有する前記合金 T1 ~ T8 及び試験合金は、C + N 含有量の上昇と共にたるみの低下を示す。11 ~ 16  $\mu\text{m}$  の結晶粒度及び 0.060% より小さい C + N 含有量を有する試験合金は、結晶粒度に基づき期待されるように、19 ~ 26  $\mu\text{m}$  の結晶粒度を有する全ての合金よりも大きなたるみを示す。11 ~ 16  $\mu\text{m}$  の結晶粒度及び 0.09% よりも大きい C + N 含有量を有し、0.044% よりも大きな炭素含有量及び同時に 0.045% よりも大きな窒素含有量を有する試験合金は、意外にも、19 ~ 26  $\mu\text{m}$  の結晶粒度

50

を有する全ての合金と同じか又はよりわずかなたるみを示す。

【0066】

比較的高いC含有量又はN含有量は、より小さな結晶粒度のたるみを高める効果が完全に相殺しないほどにたるみを低下させる。前記試験合金は、全ての標準熱処理にさらすことができる。

【0067】

表4bに示すように、特に0.04%より高いC含有量の場合により小さな結晶粒度が生じることを示す。標準熱処理を、より大きな結晶粒度が生じるわずかに高めた温度に変更した場合、0.04%より大きなC含有量を有する前記合金においてたるみの更なる低下を達成することができる。

【0068】

合金V777は、全ての合金の中で最もわずかなたるみを示す。この合金は最も高いC含有量を有し、かつ上3分の1のN含有量を有する。比較的高いC含有量は、従って、たるみの低下の場合に特に有効であると考えられる。

【0069】

34%を下回るニッケル含有量は、寿命（比燃焼期間）、抵抗率及びct値を極めて悪化させる。従って、34%はニッケル含有量についての下限である。高すぎるニッケル含有量は、高価なニッケル価格の理由によりより高いコストの原因となる。従って、42%はニッケル含有量についての上限である。

【0070】

低すぎるCr含有量は、このCr濃度が前記臨界限度より下に低下するのが早すぎることを意味する。従って、Cr18%はクロムについての下限である。高すぎるCr含有量は、前記合金の加工性を損なう。従ってCr26%が上限である。

【0071】

酸化クロム層の下側での酸化ケイ素層の形成は、酸化速度を低下させる。1%未満ではこの酸化ケイ素層はその作用を完全に発揮するためには不完全である。高すぎるSi含有量は、前記合金の加工性を損なう。従って、2.5%のSi含有量が上限である。

【0072】

耐酸化性を向上させるLaの効果を維持するために、La0.01%の最低含有量が必要である。この上限は0.26%であり、これは0.38のPwEに相当する。実施例中で説明したようにPwEのより大きな値は重要でない。

【0073】

Alは合金の加工性の改善のために必要である。従って、これは0.05%の最低含有量が必要である。高すぎる含有量はまた加工性を損なう。従って、Al含有量は1%に制限される。

【0074】

C0.01%の最低含有量は、良好な形状安定性のために又は低いたるみのために必要である。Cは0.14%に制限される、それというのもこの元素は耐酸化性及び加工性を低下させるためである。

【0075】

N0.01%の最低含有量は、良好な形状安定性のために又は低いたるみのために必要である。Nは0.14%に制限される、それというのもこの元素は耐酸化性及び加工性を低下させるためである。

【0076】

Mgについて、0.001%の最低含有量が必要である、それというのもそれにより材料の加工性が改善されるためである。この限界値は、この元素の有利な効果を弱めないために、0.05%に定められる。

【0077】

硫黄及びホウ素の含有量はできる限り低く維持するのが好ましい、それというのも前記の界面活性元素は耐酸化性を損なうためである。従ってS最大0.01%及びB最大0.

10

20

30

40

50

0.05%が定められる。

【0078】

銅は最大1%に制限される、それというのもこの元素は耐酸化性を低下させるためである。

【0079】

Pbは最大0.002%に制限される、それというのもこの元素は耐酸化性を低下させるためである。同様のことがSnにも該当する。

【0080】

加工性の改善のために、Mn 0.01%の最低含有量が必要である。マンガンは1%に制限される、それというのもこの元素は耐酸化性を低下させるためである。

【表 1】

表1 DIN17470及び17742による合金 (NiCr8020, NiCr7030, NiCr6015の組成物) 全て質量%で示す

W-番号	Cr	Ni+Co*)	Fe	Al	Si	Mn	C	Cu	P	S	$\rho$ ( $\mu\Omega\text{m}$ ) 20°C	$\rho$ ( $\mu\Omega\text{m}$ ) 900°C
NiCr8020	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	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	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	20- 22	28,0- 31,0	残り		2,0- 3,0	<1, 5	<0,2		<0,04 5	<0,03	1,02	1,28
NiCr2520	22- 25	19,0- 22,0	残り		1,5- 2,5	<2, 0	<0,2		<0,04 5	<0,03	0,95	1,24

\*) max. Co 1,5%

【表 2】

表2:ASTM B 344-83による合金 全て質量%で示す

	Cr	Ni + Co *	Fe	Si	Mn	C	S	$\rho$ ( $\mu\Omega\text{m}$ )	ct (bei 871°C)
80Ni, 20Cr	19-21	Rest	<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	残り	1,0-3,0	<1,0	<0,15	<0,01	1,014	1,214

10

20

30



【表 4】

表4a: 比燃焼期間tb及び試験バッチ(Vで始まるバッチ番号)及び先行技術によるバッチ(T1~T8)。全て質量%で表示。  
 SE=合計(Ce, La, Pr, Nd)。Ce又はLaについて記載がないが、sEについて記載がある場合、Ceの代わりに、0,6 \*sE 及び  
 0,35\* sEが設定される。Chg = バッチ。

バリエーション	Chg	Tb	%	Ni	Cr	Si	Al	Mn	sE	Ce	La	Zr	Y	Hf	Ti	Ca	Mg	PwE
Cronifer III	T1	24	30,7	20,3	2,05	0,05	0,34	0,10				<0,01			<0,01	0,001	<0,01	0,14
Cronifer III	T2	35	31,0	21,0	2,13	0,06	0,37	0,08				<0,01			<0,01	<0,001	<0,01	0,11
Ni40Cr20Si	T3	72	41,6	20,7	1,36	0,31	0,46	0,06				<0,01			0,01	0,024	0,005	0,13
Cronifer II	T4	97	59,2	16,2	1,23	0,30	0,30	0,08				<0,01			0,01	0,043	0,014	0,11
Cronifer II	T5	106	59,5	16,1	1,5	0,22	0,25	0,05				0,01			0,01	0,026	0,01	0,14
Cronifer II	T6	122	59,1	16,2	1,41	0,28	0,26	0,06				0,01			0,01	0,033	0,011	0,15
Cronifer II	T7	128	59,4	16,1	1,26	0,30	0,29	0,06				0,01			0,01	0,027	0,006	0,15
Ni36Cr20Si	T8	53	36,2	20,8	1,87	0,03	0,43	0,08		0,06	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,006	0,0004	0,12
Ni36Cr20SISE	V771	56	35,2	20,6	1,79	0,05	0,45			0,12	0,04		<0,01	<0,01		0,0003	0,0004	0,23
Ni36Cr20SISE	V772	61	34,0	20,3	1,82	0,15	0,48			0,25	0,12		<0,01	<0,01		0,0001		0,53
Ni36Cr20SISE	V773	58	35,4	20,3	1,82	0,13	0,47			0,17	0,08		<0,01	<0,01		0,0001		0,36
Ni36Cr20SISEY	V774	59	35,8	19,3	1,76	0,08	0,35			0,09	0,04		0,04	<0,01		0,0001		0,28
Ni36Cr20SISEYHf	V775	46	34,7	19,4	1,81	0,06	0,36			0,07	0,03		0,05	0,03	<0,01	0,0001		0,30
Ni36Cr20SISEZr	V776	59	35,9	20,7	1,76	0,08	0,37			0,06	0,02		<0,01	<0,01		0,0016	0,0003	0,22
Ni36Cr20SISETiZr	V777	68	37,2	20,6	1,77	0,09	0,39			0,06	0,02		<0,01	<0,01		0,0001		0,36
Ni36Cr20SISEZrHf	V1070	50	36,1	20,7	1,82	0,05	0,42			0,05	0,02		<0,01	0,02	<0,01	0,0022	0,0004	0,19
Ni36Cr20SiY	V1071	49	36,1	20,9	1,85	0,04	0,43			0,06	0,02		<0,01	<0,01		0,0022	0,0003	0,44
Ni36Cr20SiYHf	V1072	37	34,8	22,1	1,78	0,04	0,43			<0,01	<0,01		0,08	<0,01	<0,01	0,0002	0,0001	0,18
Ni36Cr20SiYZrHf	V1073	51	35,2	20,8	1,76	0,05	0,43			<0,01	<0,01		0,07	0,02	<0,01	0,0002	0,0001	0,28
Ni36Cr20SiYZrTi	V1074	48	34,3	21,8	1,73	0,05	0,41			<0,01	<0,01		0,07	<0,01	0,06	0,0002	0,0001	0,50
Ni36Cr20SiLa	V1075	69	36,2	20,5	1,78	0,05	0,41			<0,01	0,13	0,0001	<0,01	<0,01	0,004	0,0025	0,0002	0,20
Ni36Cr20SEZrHf	V1076	57	35,1	20,7	1,80	0,05	0,43			0,09	0,03	0,03	<0,01	0,08	<0,01	0,0043	0,0004	0,32
Ni36Cr20SiY	V1090	33	35,6	20,1	1,70	0,05	0,42			<0,01	<0,01		0,05	<0,01	<0,01	0,001	0,0003	0,10
Ni36Cr20SiYZrHf	V1091	51	35,6	20,2	1,74	0,06	0,42			<0,01	<0,01		0,07	0,04	<0,01	0,0008	0,0003	0,33
Ni36Cr20SiYZrHf	V1092	48	35,7	20,2	1,73	0,07	0,41			<0,01	<0,01		0,05	0,029	<0,01	0,0006	0,0003	0,28
Ni36Cr20SiYZrHf	V1093	54	35,8	20,4	1,80	0,07	0,43			<0,01	<0,01		0,08	0,06	<0,01	0,001	0,0003	0,42

10

20

30

40

【表 5】

表4b: 続き: 比燃焼期間tb及び試験バッチ(Vで始まるバッチ番号)及び先行技術によるバッチ(T1~T8)の組成。全て質量%で表示。

バリエーション	バリエーション	Chg	Tb %	たるみ mm	KG $\mu$ m	C	N	P	S	Mo	B	Co	Nb	V	W	Fe	Cu
Cronifer III	Cronifer III	T1	24			0,036	0,047	0,011	0,002	0,04	0,001	0,05	<0,01	0,05	0,1	46,11	0,04
Cronifer III	Cronifer III	T2	35			0,047	0,043	0,01	0,002	0,03	0,001	0,08	<0,01	0,03	0,01	45,88	0,04
Ni40Cr20Si	Ni40Cr20Si	T3	72	4,5	25	0,023	0,065	0,008	<0,002	<0,01	0,001	0,03	0,003	0,02	0,01	35,17	0,01
Cronifer II	Cronifer II	T4	97			0,019	0,038	0,006	0,0013	0,03	0,004	0,04	<0,01	0,03		22,19	0,05
Cronifer II	Cronifer II	T5	106	5,2	20	0,012	0,050	0,005	0,0006	0,01	0,003	0,04	0,01	0,03		22,15	0,02
Cronifer II	Cronifer II	T6	122	5,4	22	0,016	0,046	0,005	0,0012	0,02	0,003	0,05	0,01	0,03		22,4	0,05
Cronifer II	Cronifer II	T7	128	4,8	22	0,014	0,048	0,005	0,0007	0,01	0,004	0,03	0,01	0,03		22,33	0,02
Ni36Cr20Si	Ni36Cr20Si	T8	53	6,2	22	0,034	0,031	0,002	0,0015	<0,01	0,002					40,26	<0,01
Ni36Cr20SiSE	SE	V771	56	3,7	11	0,055	0,050	0,002	0,001	<0,01	<0,001						
Ni36Cr20SiSE	SE Al	V772	61	4,0	11	0,054	0,070	0,002	0,0024	<0,01							
Ni36Cr20SiSE	SE Al	V773	58	5,0	11	0,057	0,070	0,002	0,0025	<0,01							
Ni36Cr20SiSEY	SE Y	V774	59	4,1	13	0,047	0,061	0,003	0,0022	0,001							
Ni36Cr20SiSEYHf	SE Y Hf	V775	46	3,6	16	0,046	0,066	0,002	0,0016	0,001		0,01					
Ni36Cr20SiSEZr	SE Zr	V776	59	3,9	16	0,044	0,057	0,002	0,0023	0,01	<0,001						
Ni36Cr20SiSEITiZr	SE Ti Zr	V777	68	2,8	13	0,071	0,055	0,002	0,0022	0,01							
Ni36Cr20SiSEZrHf	SE ZrHf	V1070	50	5,2	22	0,030	0,030	0,002	0,0015	<0,01	0,001	<0,01				40,52	<0,01
Ni36Cr20SiSEZrTi	SE ZrTi	V1071	49	6,0	19	0,026	0,032	0,002	0,0019	<0,01	0,001	<0,01				40,31	<0,01
Ni36Cr20SiY	Y	V1072	37	5,7	22	0,020	0,032	0,002	0,0012	<0,01	0,001	<0,01				40,71	<0,01
Ni36Cr20SiYZrHf	YZrHf	V1073	51	5,7	19	0,022	0,025	<0,002	0,0014	<0,01	0,001	<0,01				41,57	<0,01
Ni36Cr20SiYZrTi	YZrTi	V1074	48	5,7	19	0,020	0,020	0,002	0,0017	<0,01	0,001	<0,01				41,5	<0,01
Ni36Cr20SiLa	La	V1075	69	6,0	22	0,022	0,022	0,002	0,0024	<0,01	0,001	<0,01				41,81	<0,01
Ni36Cr20SiSEZrHf	SEZrHf	V1076	57	5,1	22	0,022	0,029		0,0014	<0,01	0,001	<0,01				41,52	<0,01
Ni36Cr20SiY	Y nN	V1090	33	6,1	26	0,021	0,006	<0,002	0,0018	<0,01	0,002	<0,01	<0,01	0,01		41,93	<0,01
Ni36Cr20SiYZrHf	YZrHf nN	V1091	51	8,5	16	0,021	0,006	<0,002	0,0018	<0,01	0,002	<0,01	<0,01	0,01		41,75	<0,01
Ni36Cr20SiYZrHf	YZrHf nC N	V1092	48	7,8	16	0,007	0,008	<0,002	0,0019	<0,01	0,002	<0,01	<0,01	0,01		41,74	<0,01
Ni36Cr20SiYZrHf	YZrHf nN hC	V1093	54	7,8	16	0,042	0,005	<0,002	0,0014	0,01	0,002	<0,01	<0,01	0,01		41,34	<0,01

10

20

30

40

【 図 1 】

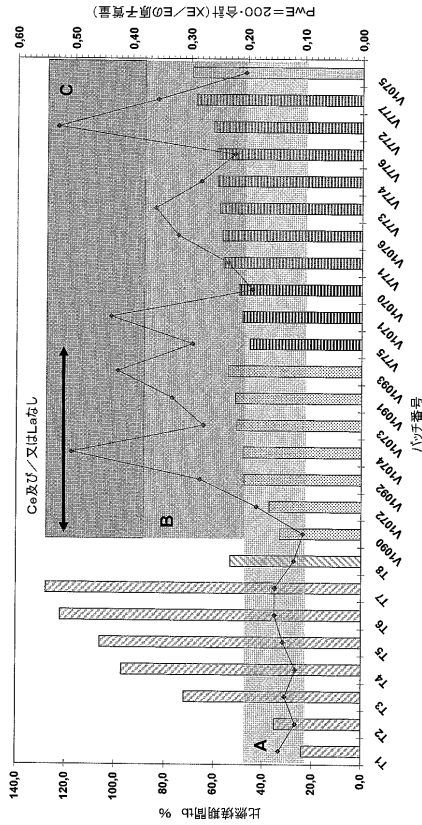


図1: 多様な合金についての比燃焼期間b及び相シフトPWEのグラフ。  
領域A: 有効元素の通常の含有量、領域B: 有効元素の可能な含有量、領域C: 有効元素の高すぎる含有量

【 図 2 】

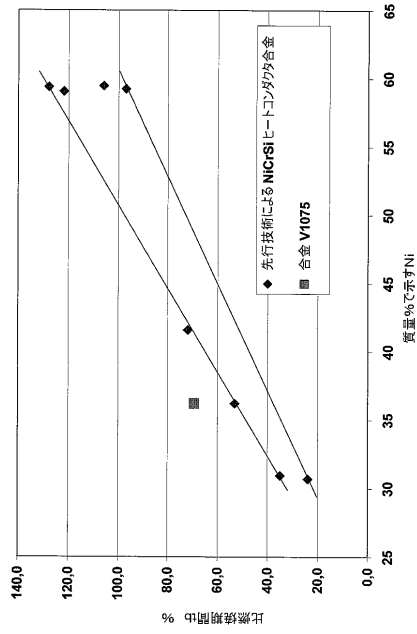


図2: ニッケル含有量に依存する比燃焼期間。2つの直線は散乱領域を示し、前記領域中にバウムマンシュタールの同様の添加物を有する先行技術による多様なバッチがある。試験合金V1075は上記の範囲を明らかに上回る。

【 図 3 】

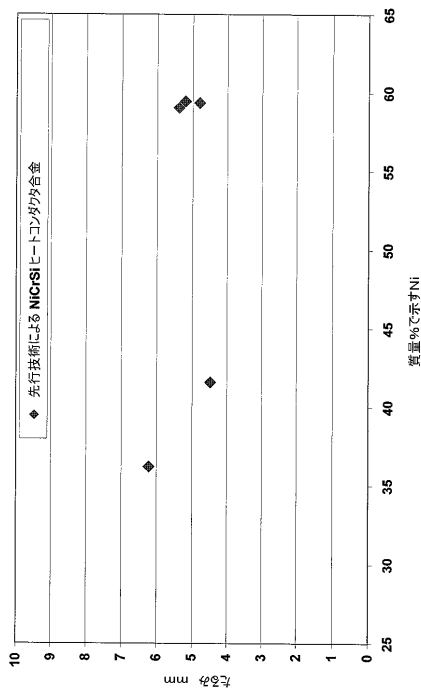


図3: ニッケル含有量に依存する先行技術による合金のため

【 図 4 】

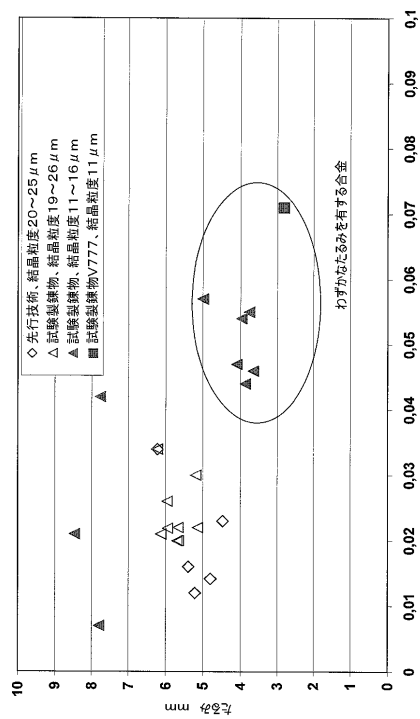


図4: 炭素含有量に依存する従来技術による合金及び試験合金のため

【図 5】

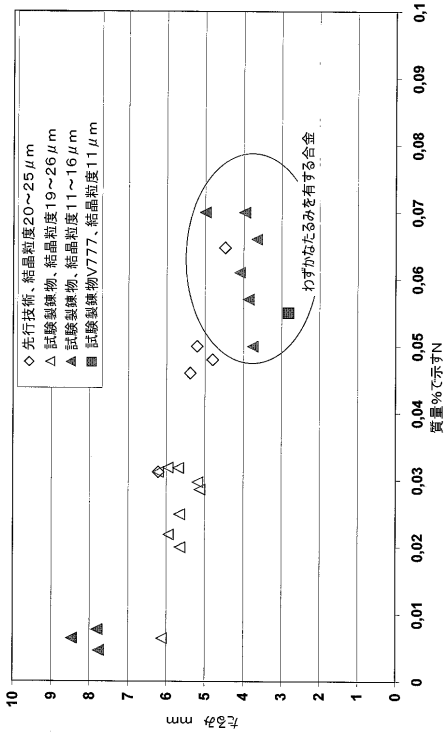


図5: 窒素含有量に依存する先行技術による合金及び試験合金のたまり

【図 6】

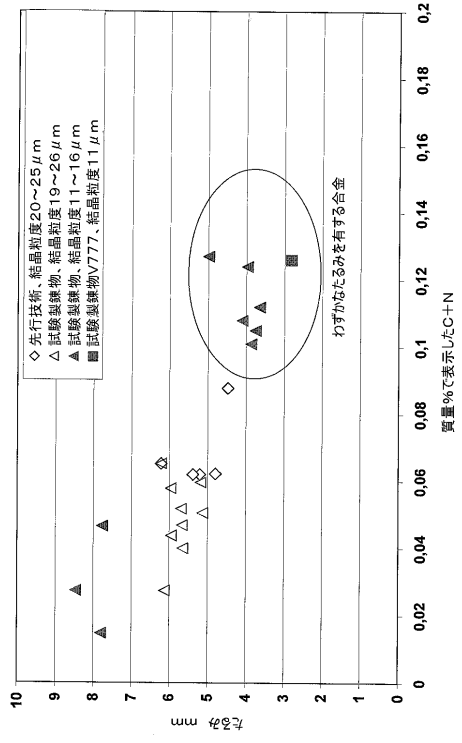


図6: 先行技術による合金及び試験合金の合計C+Nに依存するたまり

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/DE2008/000060
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C22C38/08 C22C38/34 C22C38/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 41 30 139 C1 (KRUPP-VDM AG, 5980 WERDOHL, DE) 6 August 1992 (1992-08-06) cited in the application column 1, line 51 - line 67 example A; table 1 claims	1-42
A	JP 56 163244 A (AICHI STEEL WORKS LTD) 15 December 1981 (1981-12-15) abstract page 3, column 9 - column 10; examples 9,J; table 1	1-42
A	US 6 623 869 B1 (NISHIYAMA YOSHITAKA [JP] ET AL) 23 September 2003 (2003-09-23) the whole document examples 12,17,20; tables 1,2	1-42
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *F* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the International search report
5 August 2008		18/08/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 eponl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Patton, Guy

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No  
 PCT/DE2008/000060

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003 138334 A (HITACHI METALS LTD) 14 May 2003 (2003-05-14) abstract page 6; examples 1-26; table 1	1-42
A	JP 06 330226 A (NIPPON STEEL CORP) 29 November 1994 (1994-11-29) abstract page 8; examples A-U; table 1	1-42
A	JP 06 248393 A (NIPPON STEEL CORP) 6 September 1994 (1994-09-06) abstract page 5; example N; table 1	1-42
A	JP 06 207235 A (SUMITOMO METAL IND) 26 July 1994 (1994-07-26) abstract page 6 - page 7; examples 1-30,A-Y; tables 1,2	1-42
A	DATABASE WPI Thomson Scientific, London, GB; AN 1975-83978W XP002491131 -& JP 50 109115 A (TOYO KOGYO CO) 28 August 1975 (1975-08-28) abstract	1-42

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2008/000060

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 4130139	C1	06-08-1992	AT 129292 T	15-11-1995
			AU 647661 B2	24-03-1994
			AU 2139292 A	18-03-1993
			BR 9203513 A	01-03-1994
			CA 2077021 A1	12-03-1993
			EP 0531775 A1	17-03-1993
			ES 2081007 T3	16-02-1996
			JP 5320795 A	03-12-1993
			ZA 9206458 A	04-03-1993
JP 56163244	A	15-12-1981	JP 1510792 C	09-08-1989
			JP 59029104 B	18-07-1984
US 6623869	B1	23-09-2003	CA 2420010 A1	17-02-2003
			CN 1463296 A	24-12-2003
			DK 1403392 T3	28-01-2008
			EP 1403392 A1	31-03-2004
			WO 02103072 A1	27-12-2002
			JP 3952861 B2	01-08-2007
			JP 2003073763 A	12-03-2003
JP 2003138334	A	14-05-2003	NONE	
JP 6330226	A	29-11-1994	NONE	
JP 6248393	A	06-09-1994	NONE	
JP 6207235	A	26-07-1994	JP 3271344 B2	02-04-2002
JP 50109115	A	28-08-1975	JP 1173831 C	28-10-1983
			JP 57042701 B	10-09-1982

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2008/000060

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
INV. C22C38/08 C22C38/34 C22C38/40		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RESEARCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C22C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beifr. Anspruch Nr.
A	DE 41 30 139 C1 (KRUPP-VDM AG, 5980 WERDOHL, DE) 6. August 1992 (1992-08-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 51 - Zeile 67 Beispiel A; Tabelle 1 Ansprüche	1-42
A	JP 56 163244 A (AICHI STEEL WORKS LTD) 15. Dezember 1981 (1981-12-15) Zusammenfassung Seite 3, Spalte 9 - Spalte 10; Beispiele 9,J; Tabelle 1	1-42
A	US 6 623 869 B1 (NISHIYAMA YOSHITAKA [JP] ET AL) 23. September 2003 (2003-09-23) das ganze Dokument Beispiele 12,17,20; Tabellen 1,2	1-42
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:		
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist		
*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachvollziehbar ist		
*8* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
5. August 2008		18/08/2008
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Patton, Guy

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2008/000060

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	JP 2003 138334 A (HITACHI METALS LTD) 14. Mai 2003 (2003-05-14) Zusammenfassung Seite 6; Beispiele 1-26; Tabelle 1	1-42
A	JP 06 330226 A (NIPPON STEEL CORP) 29. November 1994 (1994-11-29) Zusammenfassung Seite 8; Beispiele A-U; Tabelle 1	1-42
A	JP 06 248393 A (NIPPON STEEL CORP) 6. September 1994 (1994-09-06) Zusammenfassung Seite 5; Beispiel N; Tabelle 1	1-42
A	JP 06 207235 A (SUMITOMO METAL IND) 26. Juli 1994 (1994-07-26) Zusammenfassung Seite 6 - Seite 7; Beispiele 1-30, A-Y; Tabellen 1,2	1-42
A	DATABASE WPI Thomson Scientific, London, GB; AN 1975-83978W XP002491131 -& JP 50 109115 A (TOYO KOGYO CO) 28. August 1975 (1975-08-28) Zusammenfassung	1-42

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2008/000060

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4130139	C1	06-08-1992	AT 129292 T 15-11-1995
			AU 647661 B2 24-03-1994
			AU 2139292 A 18-03-1993
			BR 9203513 A 01-03-1994
			CA 2077021 A1 12-03-1993
			EP 0531775 A1 17-03-1993
			ES 2081007 T3 16-02-1996
			JP 5320795 A 03-12-1993
			ZA 9206458 A 04-03-1993
JP 56163244	A	15-12-1981	JP 1510792 C 09-08-1989
			JP 59029104 B 18-07-1984
US 6623869	B1	23-09-2003	CA 2420010 A1 17-02-2003
			CN 1463296 A 24-12-2003
			DK 1403392 T3 28-01-2008
			EP 1403392 A1 31-03-2004
			WO 02103072 A1 27-12-2002
			JP 3952861 B2 01-08-2007
			JP 2003073763 A 12-03-2003
JP 2003138334	A	14-05-2003	KEINE
JP 6330226	A	29-11-1994	KEINE
JP 6248393	A	06-09-1994	KEINE
JP 6207235	A	26-07-1994	JP 3271344 B2 02-04-2002
JP 50109115	A	28-08-1975	JP 1173831 C 28-10-1983
			JP 57042701 B 10-09-1982

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(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ッセ 49

(72)発明者 ユルゲン ヴェベルジーブ

ドイツ連邦共和国 ヴィッテン ヘルフカンブ 51